

**Komplexe von Zink, Cadmium,
Lanthan, Cer und Samarium mit
sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden**

Dem Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation
(D 386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Dirk Bentz
aus Landau

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. H. Sitzmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20.09.2005

Kaiserslautern 2005

Dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am 05.09.2005 als
Dissertation vorgelegt.

Dekan: Prof. H.-J. Krüger Ph.D.

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. H.-G. Kuball

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Thiel

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Sitzmann in der Zeit von August 2001 bis Mai 2005 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Sitzmann danke ich für die gute Betreuung, die stete Diskussionsbereitschaft und motivierende Begeisterungsfähigkeit sowie für das in mich gesetzte Vertrauen.

Abkürzungsverzeichnis

| | | |
|-----------------|---|---|
| Cp | : | Cyclopentadienyl- |
| Cp* | : | Pentamethylcyclopentadienyl- |
| Cp''' | : | Tri(<i>tert.</i> -butyl)cyclopentadienyl- |
| ⁴ Cp | : | Tetraisopropylcyclopentadienyl- |
| ⁵ Cp | : | Pentaisopropylcyclopentadienyl- |
| ⁱ Pr | : | Isopropyl- |
| Et | : | Ethyl- |
| Me | : | Methyl- |
| acac | : | Acetylacetonato- |
| Mes | : | 2,4,6-Trimethylphenyl- |
| DME | : | 1,2-Dimethoxyethan |
| TMS | : | Trimethylsilyl- |
| THF | : | Tetrahydrofuran |
| COT | : | Cyclooctatetraen |
| ^t Bu | : | <i>tert.</i> -Butyl- |
| RSA | : | Kristallstrukturanalyse |
| NMR | : | nuclear magnetic resonance |
| ppm | : | parts per million |
| RT | : | Raumtemperatur |
| Abb. | : | Abbildung |
| Tab. | : | Tabelle |
| FG | : | Molekülmasse |
| Gl. | : | Gleichung |
| py | : | koordiniertes Pyridin |
| TMEDA | : | Tetramethylethyldiamin |
| PMDETA | : | N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Cyclopentadienylkomplexe von Zink und Cadmium | 1 |
| 1.1 | Einleitung..... | 1 |
| 1.1.1 | Allgemeines..... | 1 |
| 1.1.2 | Cyclopentadienylkomplexe von Zink..... | 3 |
| 1.1.3 | Cyclopentadienylkomplexe von Cadmium..... | 6 |
| 1.2 | Eigene Ergebnisse | 10 |
| 1.2.1 | Zink(II)iodid (1) | 10 |
| 1.2.2 | Bis[tri(<i>tert.</i> -butyl)cyclopentadienyl]zink (2) | 11 |
| 1.2.3 | Cadmium(II)iodid THF-Addukt (3) | 16 |
| 1.2.4 | Bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)cadmium (4)..... | 17 |
| 1.2.5 | Bis[tri(<i>tert.</i> -butyl)cyclopentadienyl]cadmium (5)..... | 27 |
| 1.2.6 | Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cadmium (6) | 35 |
| 1.2.7 | Iodo[tri(<i>tert.</i> -butyl)cyclopentadienyl]cadmium (7)..... | 36 |
| 1.2.8 | Umsetzung mit Na ₃ Sb ₇ | 37 |
| 1.2.9 | (2,4,6-Trimethylphenyl)[tri(<i>tert.</i> -butyl)cyclopentadienyl]cadmium (8)..... | 38 |
| 2 | Sterisch anspruchsvolle Isopropylcyclopentadienyl-, Fulven- und Amido-Liganden.. | 44 |
| 2.1 | Allgemeiner Überblick | 44 |
| 2.2 | Isopropylsubstituierte Cyclopentadienyle | 47 |
| 2.2.1 | Einleitung | 47 |
| 2.2.2 | Modifizierte Darstellung von Tetraisopropylcyclopentadien | 50 |
| 2.2.3 | Lithium-pentaisopropylcyclopentadienid | 53 |
| 2.3 | Sterisch anspruchsvolle 6,6-Diphenylfulvene | 55 |
| 2.3.1 | Einleitung | 55 |
| 2.3.2 | Eigene Ergebnisse | 58 |
| 2.4 | Sterisch anspruchsvolle Amido-Liganden..... | 76 |
| 2.4.1 | Trimethylsilyl-diphenylmethyl-amin (14) | 77 |
| 2.4.2 | Lithium[trimethylsilyl-diphenylmethylamid] (15)..... | 78 |
| 3 | Komplexe von Lanthan, Cer und Samarium mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl- Liganden..... | 82 |
| 3.1 | Die Lanthanoide | 82 |
| 3.2 | Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidhalogenide..... | 84 |
| 3.3 | Bis(cyclopentadienyl)lanthanoide..... | 88 |
| 3.4 | Eigene Ergebnisse | 90 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 3.4.1 | Natrium-bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)-dichloro- bis(dimethoxyethan)samarat (16) | 90 |
| 3.4.2 | Bis[tri(<i>tert.</i> -butyl)cyclopentadienyl]samarium(III)iodid (17)..... | 96 |
| 3.4.3 | [(⁴ Cp ₂ Ce)(μ-Cl) ₂ Na(TMEDA) ₂] _∞ (18)..... | 103 |
| 3.4.4 | Lanthan(III)iodid – THF Addukt (19) | 109 |
| 3.4.5 | Bis[tri(<i>tert.</i> -butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (20)..... | 110 |
| 3.4.6 | Bis[tetraisopropylcyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (21)..... | 114 |
| 3.4.7 | Cyclooctatetraenyl-[tri(<i>tert.</i> -butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III) (22) | 118 |
| 4 | Zusammenfassung..... | 121 |
| 4.1 | Cyclopentadienylkomplexe von Zink und Cadmium..... | 121 |
| 4.2 | Sterisch anspruchsvolle Isopropylcyclopentadienyl- und Fulven-Liganden..... | 124 |
| 4.3 | Komplexe von Lanthan, Cer und Samarium mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl- Liganden..... | 126 |
| 5 | Experimenteller Teil..... | 130 |
| 5.1 | Arbeitstechniken und Geräte..... | 130 |
| 5.2 | Ausgangsverbindungen | 132 |
| 5.3 | Versuchsbeschreibungen | 133 |
| 5.3.1 | Darstellung von Zinkdijodid (1)..... | 133 |
| 5.3.2 | Bis[tri(<i>tert.</i> -butyl)cyclopentadienyl]zink (2) | 133 |
| 5.3.3 | Darstellung von Cadmium(II)iodid THF-Addukt (3)..... | 134 |
| 5.3.4 | Bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)cadmium (4)..... | 135 |
| 5.3.5 | Bis[tri(<i>tert.</i> -butyl)cyclopentadienyl]cadmium (5)..... | 135 |
| 5.3.6 | Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cadmium (6) | 136 |
| 5.3.7 | Iodo[tri(<i>tert.</i> -butyl)cyclopentadienyl]cadmium (7)..... | 137 |
| 5.3.8 | Umsetzung mit Na ₃ Sb ₇ | 137 |
| 5.3.9 | (2,4,6-Trimethylphenyl)[tri(<i>tert.</i> -butyl)cyclopentadienyl]cadmium (8)..... | 138 |
| 5.3.10 | Modifizierte Darstellung von Natrium-tetraisopropylcyclopentadienid..... | 139 |
| 5.3.11 | Lithium-pentaisopropylcyclopentadienid | 141 |
| 5.3.12 | 4,4'-Di(<i>tert.</i> -butyl)benzophenon (9)..... | 141 |
| 5.3.13 | 6, 6-Bis(para- <i>tert.</i> -butylphenyl)fulven (10) | 143 |
| 5.3.14 | Dikalium - 6, 6-bis(para- <i>tert.</i> -butylphenyl)fulven (11) | 144 |
| 5.3.15 | Di(para- <i>tert.</i> -butylphenyl)methylcyclopentadienyl-lithium (12) | 144 |
| 5.3.16 | Bis[di(para- <i>tert.</i> -butylphenyl)methylcyclopentadienyl]eisen (13)..... | 145 |
| 5.3.17 | Trimethylsilyl-diphenylmethyl-amin (14) | 146 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 5.3.18 | Lithium[trimethylsilyl-diphenylmethylamid] (15)..... | 147 |
| 5.3.19 | Natrium-bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)-dichloro bis(dimethoxyethan)samarat (16) | 147 |
| 5.3.20 | Bis[tri(<i>tert.</i> -butyl)cyclopentadienyl]samarium(III)iodid (17)..... | 148 |
| 5.3.21 | $[(^4\text{Cp}_2\text{Ce})(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{TMEDA})_2]_\infty$ (18)..... | 149 |
| 5.3.22 | Lanthantriodid THF Addukt (19)..... | 150 |
| 5.3.23 | Bis[tri(<i>tert.</i> -butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (20)..... | 150 |
| 5.3.24 | Bis[tetraisopropylcyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (21)..... | 151 |
| 5.3.25 | Cyclooctatetraenyl-[tri(<i>tert.</i> -butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III) (22) | 152 |
| 6 | Literaturverzeichnis..... | 153 |
| 7 | Anhang | 160 |
| 8 | Dank | 203 |
| 9 | Lebenslauf | 204 |

1 Cyclopentadienylkomplexe von Zink und Cadmium

1.1 Einleitung

1.1.1 Allgemeines

Traditionell werden Cyclopentadienylliganden mit Übergangsmetall-Komplexen in Zusammenhang gebracht. Typischerweise knüpfen Übergangsmetalle starke kovalente η^5 -Bindungen zu den Cp-Ringen. Demgegenüber zeigen Hauptgruppenmetalle eine deutlich größere Vielfalt an Bindungsmöglichkeiten mit dem fünfgliedrigen Cp-Liganden. Beobachtet werden Bindungsverhältnisse von symmetrischen η^5 - über fluktuierende η^X - bis hin zur reinen σ - Bindungen^[1].

Wegen ihrer Stellung im Periodensystem nehmen die Elemente der zweiten Nebengruppe in obiger Betrachtung eine besondere Stellung ein. Aufgrund der Elektronenkonfiguration $(n-1)d^{10}ns^2$ treten diese Metalle höchstens in der Oxidationsstufe +2 auf, was leicht an der hohen dritten Ionisierungsenergie, die zur Entfernung eines Elektrons aus der abgeschlossenen d-Unterschale aufgebracht werden muss, zu erkennen ist^[2]. Die Elemente der zweiten Nebengruppe bilden also nur Verbindungen mit vollbesetzter d-Schale und zeigen daher primär Eigenschaften eines Hauptgruppenelementes, weshalb ihre Chemie in Lehrbüchern oft in direktem Zusammenhang mit den Hauptgruppen behandelt wird^[3].

Metallorganische Verbindungen von Zink und Cadmium bieten ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten. Zinkorganyle spielen in der organischen Synthese eine immer wichtigere Rolle. Genannt seien hier nur beispielsweise die Reformatsky- oder die Simmons-Smith-Reaktion^[4]. Organocadmiumverbindungen haben in der Synthesechemie allerdings viel weniger Anwendung gefunden, was wohl an ihrer geringeren Reaktivität, thermischen und photochemischen Instabilität und an ihrer Toxizität liegt. Ein Anwendungsbeispiel ist die Darstellung eines Ketons aus einem Carbonsäurechlorid neben anderen funktionellen Gruppen, worauf später noch ausführlicher eingegangen werden wird.

Außerdem spielt Cadmium eine wichtige Rolle in der Halbleiterindustrie bei der Herstellung hochempfindlicher Photodetektoren. Dadurch besteht auf dem Gebiet der Gasphasenabscheidung unter üblichen MOCVD-Bedingungen^[5] ein großes Interesse an leicht flüchtigen metallorganischen Verbindungen mit ausreichender Stabilität und gerade hier sollten sterisch anspruchsvolle Cyclopentadienyle ein vielversprechendes Ligandsystem darstellen, welches stabile, monomere Cyclopentadienylkomplexe mit den entsprechenden gewünschten Eigenschaften liefern kann.

1.1.2 Cyclopentadienylkomplexe von Zink

In der Regel liegen Biscyclopentadienyl-Verbindungen der Übergangsmetalle als Sandwichkomplexe, ähnlich dem Ferrocen, vor. Demgegenüber zeigen Cyclopentadienylkomplexe der Hauptgruppenmetalle oftmals eine Tendenz zur Ausbildung von Koordinationspolymeren mit verbrückenden Cyclopentadienyleinheiten. Deshalb ist es gerade bei Zink, aufgrund der Grenzstellung zwischen Haupt- und Nebengruppen-Metall, besonders interessant, dessen Komplexchemie im Bezug auf Bindungsverhältnisse und Strukturen zu betrachten.

E.O. Fischer^[6], der das Bis(cyclopentadienyl)zink erstmals dargestellt hat, beschrieb diese Verbindung als einen ferrocenähnlichen Sandwichkomplex. Ergebnisse einer Kristallstrukturanalyse von Einkristallen des Cp_2Zn wurden erst 1985 publiziert^[7]. Es wurden Ketten von Zink-Atomen gefunden, die über Cyclopentadienyleinheiten miteinander verbunden sind und zusätzlich einen terminal gebundenen Cyclopentadienylring tragen. Dabei sind an das Zink weder die terminalen noch die verbrückenden Fünfringe rein σ -gebunden, was das Auftreten einiger recht kurzer Zink-Kohlenstoff-Abstände ($< 2,50 \text{ \AA}$) deutlich macht. Vielmehr wird eine „ $\mu^{2,5}$ “-Bindungssituation ähnlich dem CpZnMe ^[8] diskutiert.

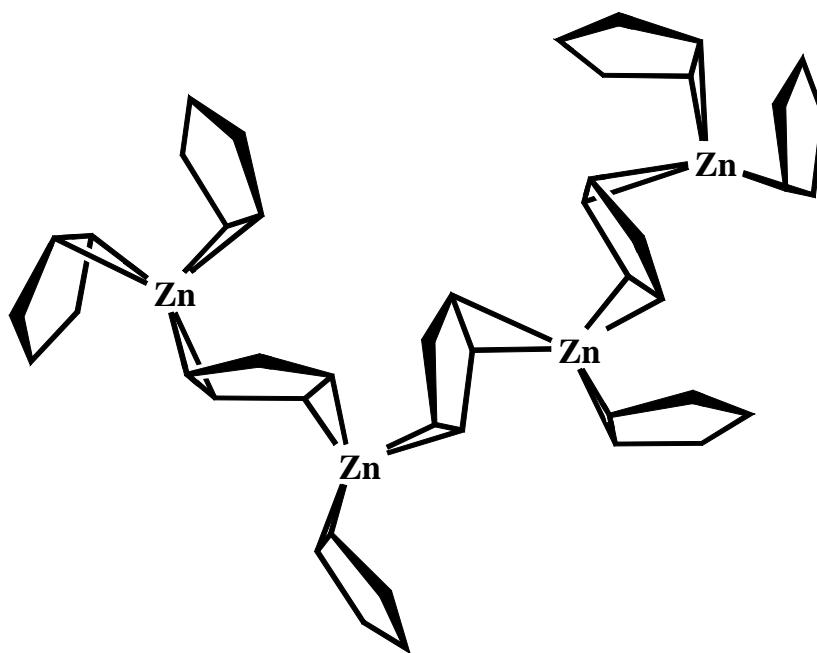


Abb. 1: Struktur von Cp_2Zn im Kristall^[7]. Die eingezeichneten Bindungen stehen für Zink-Kohlenstoffabstände $< 2,50 \text{ \AA}$.

Erst die Einführung von Substituenten am Fünfring, also die Erhöhung des sterischen Aufwandes, führt allmählich zu einem Übergang von polymeren hin zu monomeren Strukturen.

Schon Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zink liegt als leicht löslicher monomerer Komplex vor. Dieser Komplex zeigt sowohl in Gasphase^[9] als auch im Kristall^[10] keine symmetrische Sandwichstruktur, sondern eine fluktuierende Struktur ähnlich dem Beryllocen Cp_2Be mit einer $\eta^5 : \eta^1$ - Koordination um das Zentralmetall („slipped sandwich“). Auf diese Weise wird am Zn-Atom eine 18 Valenzelektronenkonfiguration erzeugt. In Lösung besitzt das Cp^*_2Zn nur ein $^1\text{H-NMR}$ -Signal, was auf eine rasche haptotrope Umlagerung zwischen dieser η^1 - und η^5 -Koordination hinweist. Solche η^1 - und η^5 -Konstellationen unterscheiden sich in vielen Fällen energetisch nur geringfügig (wenige $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

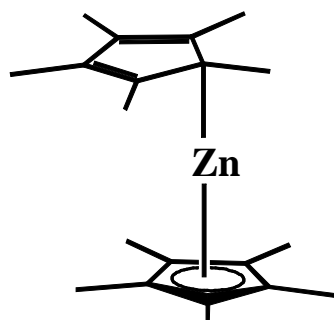


Abb. 2: η^1 -, η^5 -Koordination bei Cp^*_2Zn

Dieses Strukturmerkmal von Biscyclopentadienyl-Komplexen des Zinks wurde auch z.B. bei Bis(tetramethylphenylcyclopentadienyl)-^[10], Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-^[9], und Bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)zink^[11] gefunden.

In jüngster Zeit gelang es *Carmona et al.*, ein Decamethyldizinkocen darzustellen, welches formal vom $[\text{Zn-Zn}]^{2+}$ - Kation abgeleitet ist, also Zink in der Oxidationsstufe +I enthält^[12]. Während das $[\text{Hg}_2]^{2+}$ - Dikation schon sehr lange bekannt ist, treten Cadmium und Zink - außer bei hoher Temperatur in den gasförmigen Halogeniden Zn_2Cl_2 bzw. Cd_2Cl_2 ^[13] - fast ausschließlich in der Oxidationsstufe +II auf. Es gelang nun durch die Umsetzung von Cp^*Zn mit Diethylzink neben dem Halbsandwichkomplex das Decamethyldizinkocen darzustellen.

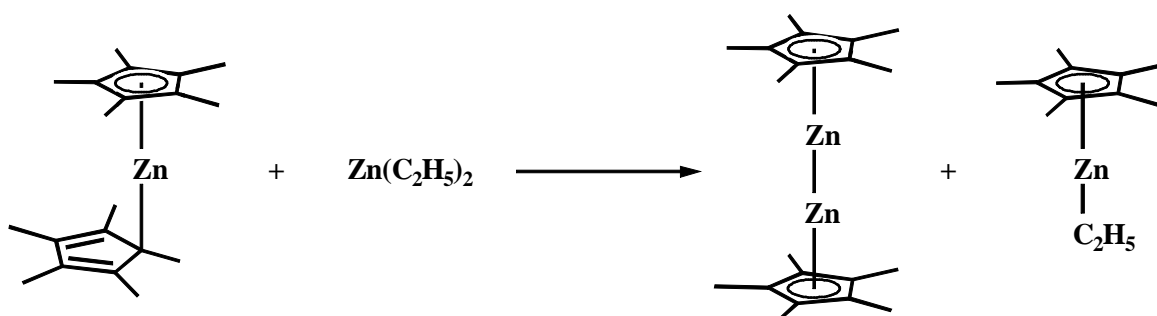


Abb. 3: Darstellung von Decamethyldizinkocen

Basierend auf diese Ergebnisse entwickelte die gleiche Arbeitsgruppe nur wenig später eine Synthese, die das Decamethyldizinkocen durch eine direkte Umsetzung von ZnCl_2 , KCp^* und KH in THF bei Raumtemperatur sogar im Gramm-Maßstab zugänglich macht^[14].

Unter sorgfältigem Luftausschluss ist dieser Komplex bei Raumtemperatur stabil und in gängigen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Im Gegensatz zu anderen Cyclopentadienylderivaten des Zinks sind bei Cp^*Zn_2 beide Cp-Einheiten symmetrisch, also η^5 - gebunden. Die $\text{Cp}^*\text{-Zn-Zn-Cp}^*$ Achse zeigt eine annähernd lineare Anordnung. Bemerkenswert ist auch der kurze Zn-Zn Abstand von 2,305 Å, was deutlich kürzer ist als der doppelte Metallradius des Zinks für eine Einfachbindung von 2,50 Å^[15]. Nachdem es gelang, einen Komplex mit Zn-Zn-Bindung darzustellen, sollte es möglich sein, auch entsprechende Derivate des Cadmiums zu realisieren, was theoretische Betrachtungen der Bindungsenergien dieser Systeme bestätigen^[16].

1.1.3 Cyclopentadienylkomplexe von Cadmium

Die ersten systematischen Untersuchungen von Cadmiumorganyleen wurden von Krause^[17] 1917 durchgeführt. In dieser Arbeit wurden Metallhalogenide mit Grignard-Verbindungen umgesetzt, um Dimethyl- und Diethylcadmium zu erhalten. Diese Methode ist sicher einer der meistgenutzten Zugangswege zu Organocadmiumverbindungen^[18].



Abb. 4: Darstellung von Cadmiumorganyleen mit Hilfe von Grignard-Reagenzien

Organocadmium-Reagenzien finden Anwendung in der organischen Synthese Anwendung z.B. bei der Darstellung von Ketonen aus Säurechloriden. Da die Cadmiumverbindungen weniger reaktiv sind als vergleichbare Lithium- oder Magnesium-Reagenzien, ermöglichen sie selektiv die Bildung eines Ketons, ohne dabei andere funktionelle Gruppen wie z.B. Ester-, Amid- und Nitrogruppen anzugreifen.

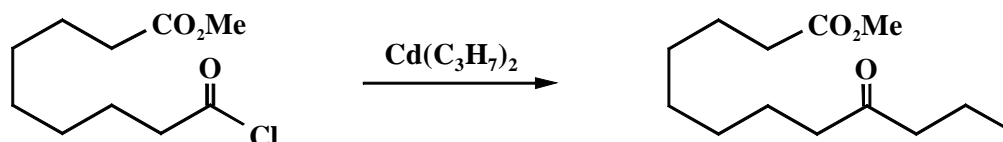


Abb. 5: Beispiel für die Umwandlung eines Säurechlorids in ein Keton mit Hilfe eines Cadmiumalkyls

Cyclopentadienylkomplexe des Cadmiums wurden erstmals von Lorberth 1969, also 18 Jahre nach der Entdeckung des Ferrocens^[19], dargestellt, was schon hier die schwierige Handhabung und Synthese dieser Cadmiumkomplexe verdeutlicht.

Zur Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)cadmium setzte Lorberth^[20] Bis(trimethylsilylamino)cadmium direkt mit Cyclopentadien um. Angaben zur Struktur des Cp_2Cd wurden in dieser Arbeit allerdings nicht gemacht. Trotzdem ist zu vermuten, dass das Bis(cyclopentadienyl)cadmium eine polymere Struktur aufweist, was durch die Unlöslichkeit dieses Komplexes in unpolaren Lösemitteln und einer Zersetzungstemperatur von $>250\text{ }^\circ\text{C}$ untermauert wird.

Erste Strukturinformationen über Cp_2Cd konnten erst durch den Zusatz von Donor-Liganden gewonnen werden. Neben den Komplexen $\text{Cp}_2\text{Cd}\cdot 2\text{py}$ ^[21] und $\text{Cp}_2\text{Cd}\cdot\text{PMDETA}$ ^[22], bei denen die Cyclopentadienyleinheiten η^1 - mit dem Cadmiumatom verbunden sind, konnte mit dem $\text{Cp}_2\text{Cd}\cdot\text{TMEDA}$ ^[22] erstmals eine π -Wechselwirkung durch das Auffinden einer η^2 -Bindung zwischen Ligand und Cadmium-Metall gefunden werden.

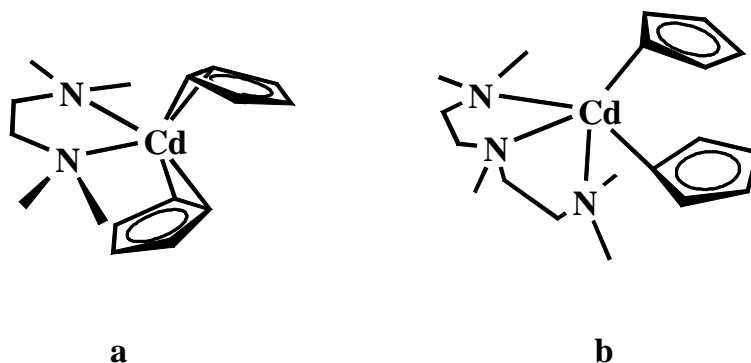


Abb. 6: Biscyclopentadienylcadmiumkomplex mit dem zweizähligen TMEDA-Ligand (a) und mit dem dreizähligen PMDETA-Ligand (b).

Die Darstellung des Decamethylcyclopentadienylcadmiums gelang Cummins und Schrock 1991^[23] auf folgendem Weg:

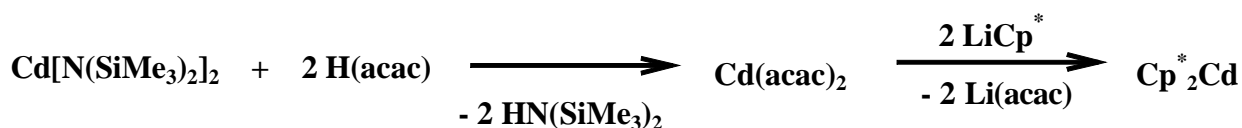


Abb. 7: Darstellung des Decamethylcyclopentadienylcadmiums nach Cummins und Schrock

Durch diese Vorgehensweise konnten sie fast vollständig vermeiden, dass es zur Kupplung der Cp-Liganden und zur Metallabscheidung kommt, was bei ähnlichen Umsetzungen bereits 1988 von Blom^[24] berichtet wurde.

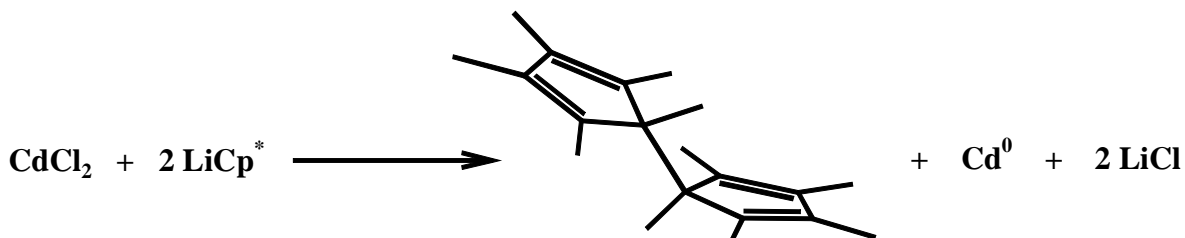


Abb. 8: Ligandkupplung beim Darstellungsversuch von Cp^*_2Cd

Das Cp^*_2Cd ist in Pentan sehr gut löslich. Es zeigt sich somit ein signifikanter Unterschied zum Löslichkeitsverhalten des schwerlöslichen Grundkörpers, was auf eine monomere Struktur schließen lässt. Allerdings konnten von dieser recht lichtempfindlichen Verbindung keine Einkristalle zur Strukturanalyse erhalten werden. Die Umsetzung des Cp^*_2Cd mit Bis(trimethylsilylamino)cadmium dagegen lieferte einen dimeren Komplex mit η^1 - gebundenen Cp^* -Einheiten, der mittels Kristallstrukturanalyse untersucht werden konnte.

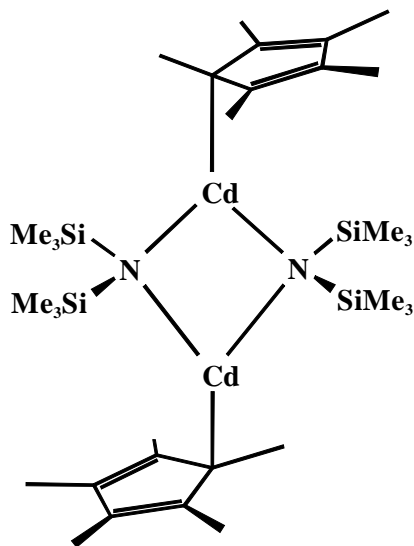


Abb. 9: Aufbau von $(\text{CdCp}^*[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2])_2$

Gerade Cadmium spielt in der Halbleitertechnik eine sehr wichtige Rolle. Eines der Hauptverfahren zur Herstellung von hochreinen Metallschichten wird als metallorganisch-chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) bezeichnet. Dieses Verfahren verlangt nach stabilen und doch leicht flüchtigen metallorganischen Verbindungen von hoher Reinheit.

Auf dem Gebiet der Komplexchemie des Cadmiums mit extrem sperrigen Cyclopentadienylliganden wurde bisher noch kaum gearbeitet. Aber gerade mit diesen Liganden sollte es möglich sein, Komplexe darzustellen, die leicht zugänglich sind und eine, bezüglich z.B. Löslichkeit, Konsistenz, Photolyseempfindlichkeit etc., einfachere Handhabbarkeit besitzen, um so möglicherweise eine Grundlage zur Entwicklung neuer Organocadmiumverbindungen für die MOCVD-Technik zu liefern. Zusätzlich sollte es durch die Optimierung der Eigenschaften möglich sein, diffraktometertaugliche Einkristalle zu erhalten, um so erstmals Strukturinformationen über donorfreie Metallocene des Cadmiums gewinnen zu können.

1.2 Eigene Ergebnisse

1.2.1 Zink(II)iodid (1)

Zur Synthese von Cyclopentadienylkomplexen des Zinks über Metathesereaktionen muss gewährleistet sein, dass das eingesetzte Zinksalz eine hohe Reinheit besitzt und vor allem absolut wasserfrei ist. Die in der Literatur bisher beschriebenen Methoden zur Darstellung von Zink(II)iodid beschreiten meist einen Weg über wässrige Umsetzungen mit sich daran anschließenden aufwendigen Trocknungsprozeduren^[25]. Da die Gefahr groß ist, dass solche Trocknungsprozeduren trotzdem Spuren von Wasser zurücklassen, erscheint es sinnvoll, von vorn herein auf Wasser zu verzichten.

Bei der hier angewendeten Darstellungsmethode spielt die Beschaffenheit des eingesetzten Zinkmetalls eine wichtige Rolle, denn selbst dünne Oxidschichten an der Metalloberfläche können eine Reaktion mit Iod vollständig unterbinden. Dies wird besonders daran deutlich, dass es auch nach mehreren Versuchen nicht möglich war, das Zinkiodid aus Zinkpulver darzustellen. Erst der Einsatz von kleinen Zinkstücken, deren Oxidschicht an der Oberfläche durch Rühren unter Schutzgasatmosphäre teilweise entfernt werden konnte, brachte Erfolg. Zu diesem so vorbereiteten Metall wird absolutiertes THF und Iod zugegeben und solange refluxiert, bis sich die Reaktionsmischung entfärbt hat.

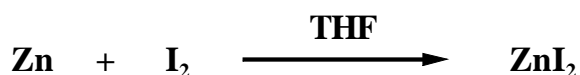


Abb. 10: Darstellung von Zink(II)iodid (1)

Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, das Zink in leichtem Überschuss einzusetzen, denn so wird eine Verunreinigung des Zink(II)iodids mit nicht umgesetztem Iod verhindert. Überschüssiges Zink lässt sich anschließend durch Filtration leicht entfernen. Es ist weiterhin darauf zu achten, dass das so erhaltene Zink(II)iodid vor Licht geschützt aufbewahrt wird, da es sich sonst leicht zersetzt.

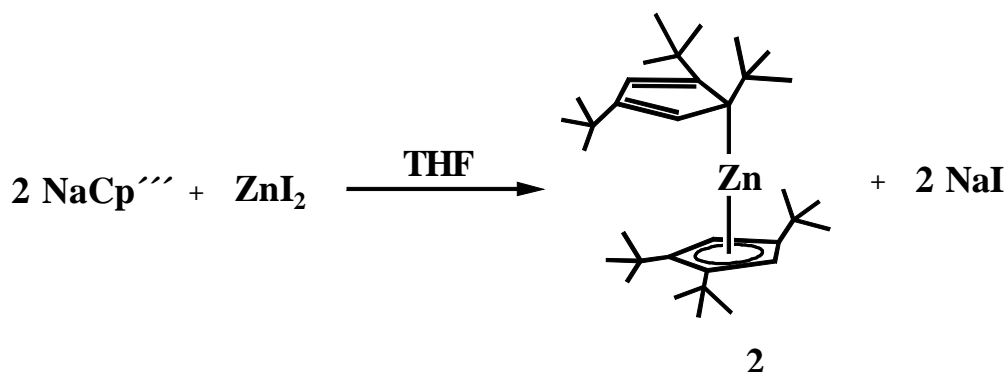
1.2.2 Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]zink (**2**)

Abb. 11: Darstellung von Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]zink (**2**)

Setzt man zwei Äquivalente Natrium-tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienid mit einem Äquivalent ZnI_2 in THF bei Raumtemperatur um, erhält man nach 12 Stunden Rühren und anschließender Extraktion mit Hexan das Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]zink (**2**) in guter Ausbeute.

Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]zink (**2**) ist auch in unpolaren Solventien sehr gut löslich und lässt sich durch langsames Abkühlen einer gesättigten THF-Lösung in Form von farblosen Kristallen gewinnen. Kleine Kristalle konnten ebenfalls durch Sublimation in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle in einem Sandbad bei 100 °C erhalten werden. Komplex **2** zeigt, wie auch das ${}^4\text{Cp}_2\text{Zn}^{[26]}$, hohe Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit. Man beobachtet an Luft eine rasche Zersetzung unter Gelbfärbung. Der Schmelzpunkt von **2** beträgt 126 °C, was mit dem Schmelzpunkt von ${}^4\text{Cp}_2\text{Zn}$ (123 – 125 °C) gut übereinstimmt.

NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten drei Signale. Die vier Ringprotonen treten als Singulett bei 6,38 ppm in Resonanz. Für die beiden *tert.*-Butylgruppen in 4 – und 4'-Position und für die beiden paarweise benachbarten *tert.*-Butylgruppen zeigt sich je ein Singulett bei 1,49 ppm und 1,38 ppm. Das gefundene Integralverhältnis von 4 : 18 : 36 bestätigt die Zuordnung.

Die hier beobachteten chemischen Verschiebungen weisen auf die besondere Bindungssituation des Zinkocens hin. Während bei Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]eisen, bei dem eine kovalente Bindungssituation vorherrscht, die Signale zu höherem Feld hin verschoben sind (Ring-H: 4,20 ppm, tBu-Gruppen: 1,34 ppm und 1,32 ppm)^[27], liegen die Werte des Zinkocens **2** eher im Bereich der ionisch aufgebauten Erdalkalimetalloene. Bei $\text{Cp}''_2\text{Ca}$ treten die Ringprotonen bei 6,03 ppm in Resonanz und die Signale für die ^1H -Butyl-Gruppen sind bei 1,48 ppm und 1,41 ppm zu finden^[28].

| ^1H – NMR (C ₆ D ₆ , RT) | | |
|---|---------|---|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| 6,38 | s, 4 H | Ring - <u>H</u> |
| 1,49 | s, 36 H | -C(<u>CH</u> ₃) ₃ |
| 1,38 | s, 18 H | -C(<u>CH</u> ₃) ₃ |

Tab. 1: ^1H – NMR – Daten von **2**

Für Komplex **2** wird in Lösung eine Struktur diskutiert, bei der die beiden Liganden in schnellem Wechsel jeweils zwischen η^1 - und η^5 - Koordination fluktuieren. Da im ^1H -NMR-Spektrum für die beiden Cp-Liganden nur ein Signalsatz gefunden wird, die Liganden also chemisch äquivalent sind, muss diese haptotrope Umlagerung im Vergleich zur NMR-Zeitskala rasch verlaufen. Im protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum findet man ebenfalls nur einen Signalsatz aus sieben Signalen, deren chemische Verschiebungen, - wie schon beim ^1H -NMR-Spektrum beobachtet - eher denen der Hexa(*tert.*-butyl)erdalkalimetalloene ähnlich sind^[28].

| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} - \text{NMR} (\text{C}_6\text{D}_6, \text{RT})$ | | |
|--|------|--|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| 134,6 | 2 C | Ring – <u>C</u> – ^t Bu |
| 132,0 | 4 C | Ring – <u>C</u> – ^t Bu |
| 108,7 | 4 C | Ring – <u>C</u> – H |
| 34,9 | 12 C | - C(<u>CH</u> ₃) ₃ |
| 34,1 | 4 C | - <u>C</u> (CH ₃) ₃ |
| 33,6 | 6 C | - C(<u>CH</u> ₃) ₃ |
| 32,5 | 2 C | - <u>C</u> (CH ₃) ₃ |

Tab. 2: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} - \text{NMR} - \text{Daten von } \mathbf{2}$

Kristallstrukturanalyse

Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus einer gesättigten THF-Lösung von **2** in der Glove-Box gelang es, für die Kristallstrukturanalyse taugliche Einkristalle zu erhalten. Das Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]zink (**2**) kristallisiert in der Raumgruppe P1, wobei sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle von **2** in einer Elementarzelle befinden. Die Elementarzelle hat die Zellkonstanten $a = 14,574(3) \text{ \AA}$, $b = 15,018(1) \text{ \AA}$, $c = 15,201(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,35(7)^\circ$, $\beta = 91,95(2)^\circ$ und $\gamma = 103,93(6)^\circ$.

In der Nähe des Zink-Atoms wurde allerdings Elektronendichte detektiert, deren Ursache bisher nicht geklärt werden konnte. Aus diesem Grund ließen die erhaltenen Strukturdaten keine weitere Verfeinerung zu, so dass im Folgenden eine Diskussion von Strukturdetails des Zink-Komplexes **2** nicht möglich ist. Trotzdem lassen sich Parallelen zum $^4\text{Cp}_2\text{Zn}^{[11]}$ erkennen.

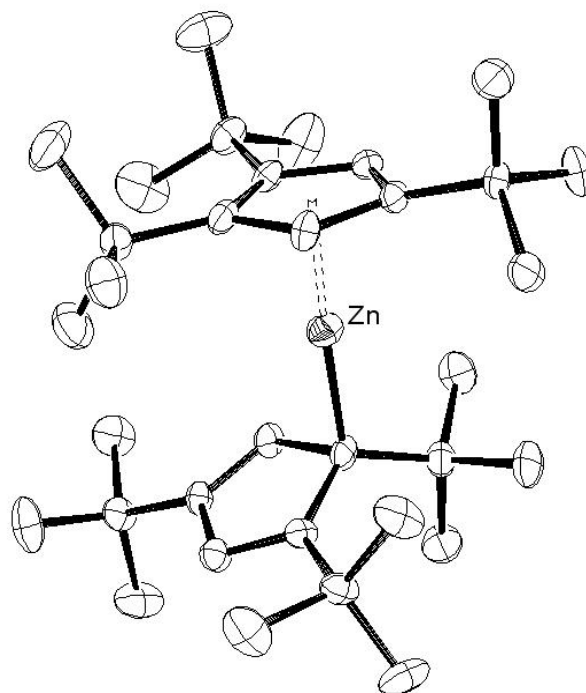


Abb. 12: *Struktur von 2 im Kristall*

Wie erwartet zeigt auch **2** keine symmetrische Sandwich-Struktur. Die Bindungsverhältnisse nehmen, wie bei Beryllocen und bei Zinkocenen, eher eine Zwischenstellung zwischen salzartiger und kovalenter Bindung ein. Die Koordination eines Cyclopentadienyl-Ringes weist eine η^1 -Haptizität auf, während der andere Ring nahezu η^5 -gebunden ist.

Der η^1 - / η^5 - Bindungssituation hat weiterhin noch eine Bedeutung für die Stabilität des Komplexes, denn auf diese Weise wird am Zink-Atom eine 18 Valenzelektronenkonfiguration erzeugt.

Die Zn - C - Bindung zum η^1 - koordinierten Cp-Ring ist kürzer als die entsprechende Bindung beim ${}^4\text{Cp}_2\text{Zn}$ von 2,223 Å und liegt interessanterweise im Bereich der Bindungslängen, die für die Zinkocene mit weniger sperrigen Cyclopentadienylliganden wie z.B. 2,04(6) Å bei Cp^*_2Zn beschrieben wurden^[10]. Der Vergleich der Bindungslängen der η^5 - gebundenen Cp-Einheit zeigt größere Ähnlichkeiten.

Der Zn-Cp_{zent} Abstand ist bei beiden Komplexen in der gleichen Größenordnung. Ebenfalls bemerkenswert ist, dass das Zink etwas aus der zentrosymmetrischen pentahapto-Koordination heraus in eine Ecke des Cp-Liganden verschoben ist, was zu einer großen Bandbreite an verschiedenen Zn-C Bindungslängen führt. Bei Cp''₂Zn (**2**) sind die Bindungslängen zu den C-Atomen des η⁵-koordinierten Fünfrings größer und der Effekt der Verschiebung des Zink-Atoms aus dem Ringzentrum heraus kleiner als beim Octaisopropylzinkocen. Die Bindungsverhältnisse sind demnach eher mit denen von (Me₄PhC₅)₂Zn vergleichbar^[10].

Dagegen ist bei Cp''₂Zn (**2**) die Alternanz der Bindungslängen im η¹-koordinierten Ring viel deutlicher ausgeprägt. Die C-C Abstände an den Positionen, an denen eine Doppelbindung lokalisiert ist, sind beim Octaisopropylzinkocen nur knapp 5 % kleiner als die anderen C-C-Abstände. Der Unterschied bei Hexa(*tert.*-butyl)zinkocen (**2**) ist aber mit knapp 10 % annähernd doppelt so groß.

Der Winkel, den die Ringebene und die η¹-C-Zn-Bindung einschließen ist ebenfalls beim Cp''₂Zn signifikant größer als beim ⁴Cp₂Zn, was auf einen ausgeprägteren sp³-Charakter an diesem Kohlenstoffatom schließen lässt.

1.2.3 Cadmium(II)iodid THF-Addukt (3)

Auch im Falle des Cadmiums sind bisher keine Herstellungsmethoden für Cadmiumiodid in nichtwässrigen Medien beschrieben. Die gebräuchlichste Methode war die Umsetzung von Cadmium und Iod in Wasser. Das so erzeugte Salz wurde anschließend über P_4O_{10} im Vakuum getrocknet sowie zur weiteren Aufreinigung unter Inertgas sublimiert^[29,30].

Wasserfreies Cadmium(II)iodid erhält man in sehr guter Ausbeute und vor allem in hoher Reinheit durch direkte Umsetzung von frisch geschnittenen Stücken Cadmiummetall mit Iod in trockenem THF.



Abb. 13: Darstellung von Cadmium(II)iodid (3)

Es wurde wiederum ein leichter Überschuss an Metall verwendet, um sicherzustellen, dass das Iod vollständig abreagiert. Durch Filtration der heißen THF-Lösung kann nicht umgesetztes Cadmium leicht abgetrennt werden.

Das gewünschte Cadmium(II)iodid kristallisiert beim Abkühlen der THF-Lösung in farblosen Nadeln aus und wird nach der Abtrennung von der Mutterlauge im Ölpumpenvakuum getrocknet. Anhand der Ergebnisse der Elementaranalyse zeigte sich, dass pro CdI_2 -Einheit ein Molekül THF koordiniert ist.

1.2.4 Bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)cadmium (4)

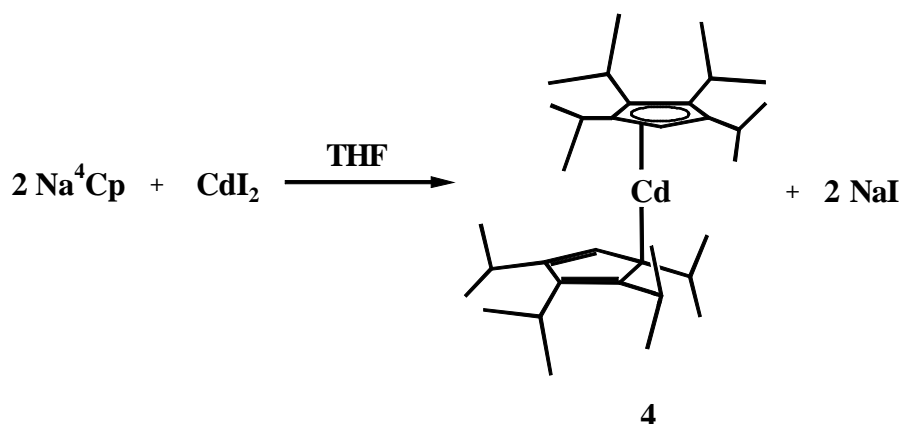


Abb. 14: Darstellung von Bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)cadmium (4)

Zur Darstellung von Bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)cadmium (4) setzt man zwei Äquivalente Natriumtetraisopropylcyclopentadienid mit einem Äquivalent $\text{CdI}_2 \cdot \text{THF}$ bei Raumtemperatur in THF um. Damit eine Zersetzung des Produktes bzw. Abscheidung von metallischem Cadmium verhindert wird, muss das Lösungsmittel schnell wieder entfernt werden. Nach nur zwei Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird daher bereits das THF entfernt und es folgt unmittelbar die Extraktion des gewünschten Produktes mit Hexan. Auf diese Weise lässt sich das luft- und hydrolyseempfindliche Bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)cadmium (4) in guten Ausbeuten als hellgelbes, voluminöses Pulver gewinnen.

Wird das Octaisopropylcadmocen 4 direktem Sonnenlicht ausgesetzt, zersetzt es sich innerhalb von ein bis zwei Tagen unter Metallabscheidung. Bei Laborbeleuchtung durch Leuchtstofflampen jedoch war auch über Wochen keine Photolyse erkennbar. Demnach zeigt ${}^4\text{Cp}_2\text{Cd}$ eine deutlich größere Lichtbeständigkeit als das $\text{Cp}^*\text{Cp}_2\text{Cd}$, welches sich schon komplett zersetzt, wenn es nur 30 Minuten einer normalen Raumbelichtung durch Leuchtstofflampen ausgesetzt wird^[23].

Cadmocen 4 ist auch in unpolaren Solventien sehr gut löslich; in chlorierten Lösungsmitteln erfolgt allerdings eine rasche Zersetzung des Komplexes. In Lösung zeigt dieser Komplex allerdings eine viel größere Empfindlichkeit als der Feststoff, denn selbst bei lichtgeschützter Aufbewahrung lassen sich schon nach drei bis vier Tagen deutliche Anzeichen von Zersetzung erkennen.

Der Schmelzpunkt des Cadmocens **4** beträgt 145 °C. Bei mehreren Sublimationsversuchen im Ölpumpenvakuum bzw. in evakuierten, abgeschmolzenen Glasampullen ab rund 100 °C war zu beobachten, dass innerhalb weniger Stunden eine Zersetzung des Komplexes eintritt. Dies führte dazu, dass durch Sublimation unter großen Substanzverlusten nur eine kleine Menge mikrokristallinen Materials gewonnen werden konnte.

Aus einer gesättigten Hexanlösung dagegen konnten bei Raumtemperatur Kristalle in für die Kristallstrukturanalyse ausreichender Größe erhalten werden, die jedoch hartnäckig verzwillingt waren.

NMR-Spektroskopie

Obwohl für beide Cp-Ringe unterschiedliche Koordinationsformen vorliegen, werden die beiden Liganden durch eine auf der NMR – Zeitskala rasche haptotrope Verschiebung äquivalent, wodurch nur ein Signalsatz zu erkennen ist. Das ¹H-NMR-Spektrum von Octaisopropylcadmocen **4** zeigt die erwarteten sieben gut aufgelösten Signale ähnlich den Spektren von Octaisopropylferrocen^[146] oder Octaisopropylcalcocen^[31,32].

Das Signal für das Ringproton findet sich bei 4,67 ppm und liegt somit recht genau zwischen den entsprechenden Signalen des Calcocens (5,84 ppm) und des Ferrocens (3,84 ppm). Dies lässt sich, wie in der Einleitung bereits kurz angedeutet, mit den Bindungsverhältnissen dieser Komplexe korrelieren. Während bei Ferrocen kovalente Bindungen zu finden sind, ist das Calcocen ionisch aufgebaut. Die Bindungsverhältnisse im Cadmocen dagegen nehmen eine Zwischenstellung ein, vergleichbar mit den Bindungsverhältnissen der Zinkocene, die in dieser Arbeit bereits kurz dargestellt wurden. Die Lage der Signale der übrigen Resonanzen bei den hier verglichenen Metallocenen unterscheidet sich dagegen nicht mehr so signifikant. Die Methinprotonen des Cadmocens treten jeweils als Multiplett bei 3,18 ppm und 3,05 ppm in Resonanz, während die Methylprotonen als vier Dubletts mit chemischen Verschiebungen von je 1,39 ppm, 1,37 ppm, 1,16 ppm und 1,04 ppm zu erkennen sind.

| ^1H – NMR (C_6D_6 , RT) | | | |
|---|-----------------------|------------------------|--|
| δ [ppm] | | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] | Zuordnung |
| 4,67 | s mit Satelliten, 2 H | | Ring – <u>H</u> |
| 3,18 | m, 4 H | | - <u>CH</u> (CH_3) ₂ |
| 3,05 | m, 4 H | | - <u>CH</u> (CH_3) ₂ |
| 1,39 | d, 12 H | 7,34 | - <u>CH</u> ₃ |
| 1,37 | d, 12 H | 7,33 | - <u>CH</u> ₃ |
| 1,16 | d, 12 H | 6,75 | - <u>CH</u> ₃ |
| 1,04 | d, 12 H | 6,75 | - <u>CH</u> ₃ |

Tab. 3: ^1H – NMR – Daten von **4** bei Raumtemperatur

Da Cadmium 12,75 %; bzw. 12.26 % der NMR-aktiven Isotope ^{111}Cd und ^{113}Cd enthält, die beide einen Kernspin von $-\frac{1}{2}$ aufweisen, sind um das ^1H -Signal der Ringprotonen deutlich die beiden Satelliten zu erkennen, die durch die Kopplung zum Cadmium hervorgerufen werden ($^2J_{\text{Cd,H}} = 86,9$ Hz). Dafür spricht auch das Integrationsverhältnis zwischen den beiden Satelliten und dem Ringprotonensignal von 16 % : 100 % : 15 %, was die relative Häufigkeit der beiden Cadmium – Isotope (^{111}Cd : 12,75 %; ^{113}Cd : 12.26 %) widerspiegelt. Eine Aufspaltung der Satelliten in je zwei Signale für die beiden Cadmium-Isotope ist nicht zu beobachten, jedoch kommt es zu einer deutlichen Signalverbreiterung (siehe folgende Abbildung).

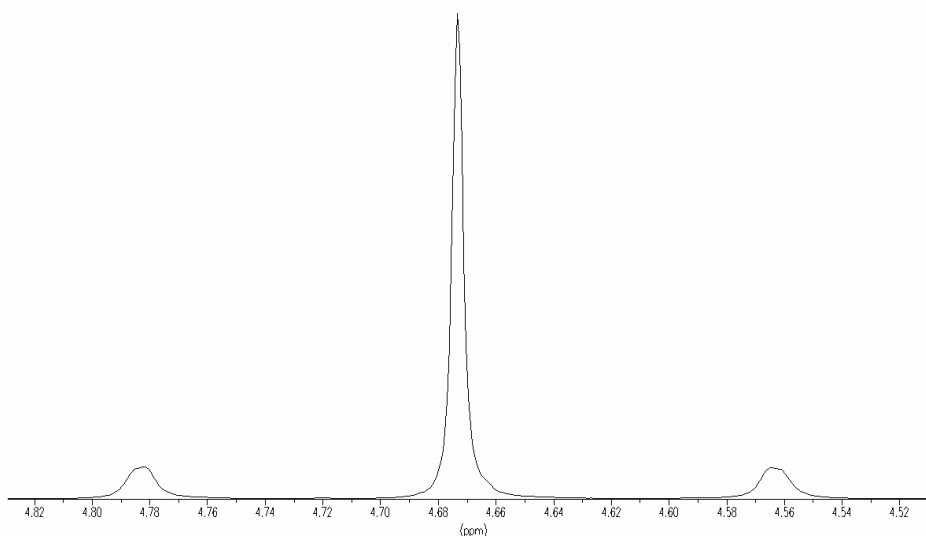


Abb. 15: ^1H -Signal der Ringprotonen von **4** mit ^{111}Cd / ^{113}Cd – Satelliten

Der im ^1H -NMR-Spektrum bereits gefundene Zusammenhang zwischen der Lage des Ringprotonensignals und den Bindungsverhältnissen im entsprechenden Komplex kann anhand der ^{13}C -Daten ebenfalls verdeutlicht werden. Die drei chemischen Verschiebungen der Ring-Kohlenstoffatome des Cadmocens **4** sind erneut zwischen den entsprechenden chemischen Verschiebungen des Ferrocens (kovalent) und des Calcocens (ionisch) angesiedelt. Das Signal des unsubstituierten Ringkohlenstoffs bei Octaisopropylferrocen ist allerdings noch weiter zu hohem Feld verschoben und tritt schon bei 59,4 ppm in Resonanz^[146]. Die übrigen sechs Signale für die Isopropylsubstituenten liegen im erwarteten Bereich. Die durch ein zweidimensionales HMQC-NMR-Experiment ermittelte C,H-Korrelation bestätigt die Signalzuordnung.

Aus der Größe der Wasserstoff bzw. Kohlenstoffkopplungen zu den NMR-aktiven Cadmiumisotopen lässt sich eine Vorstellung über die Bindungssituation der Cyclopentadienyl - Liganden entwickeln. Speziell die verhältnismäßig großen Kopplungskonstanten zu den unsubstituierten Ring-Kohlenstoffatomen bzw. Ringprotonen ($^1J_{\text{Cd,C}} = 150,0$ und $^2J_{\text{CdH}} = 86,9$ Hz) belegt die Nähe des Zentralmetalls zu dieser Position. An den Kohlenstoffatomen C(2) und C(3) sind dagegen keine Cd-C- Kopplungen zu erkennen.

| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} - \text{NMR} (\text{C}_6\text{D}_6, \text{RT})$ | | | |
|--|----------------------|-----------------------------|---|
| δ [ppm] | | $J_{\text{Cd,C}}$ [Hz] | Zuordnung |
| 134,4 | s mit Satelliten, 4C | $^1J_{\text{Cd,C}} = 16,6$ | Ring - <u>C</u> - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| 132,7 | s, 4 C | | Ring - <u>C</u> - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| 74,7 | s, 2 C | $^1J_{\text{Cd,C}} = 150,0$ | Ring - <u>C</u> - H |
| 29,0 | s, 4 C | | - <u>CH</u> $(\text{CH}_3)_2$ |
| 27,5 | s, 4 C | | - <u>CH</u> $(\text{CH}_3)_2$ |
| 27,4 | s mit Satelliten, 4C | $^3J_{\text{Cd,C}} = 9,3$ | - $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ |
| 24,4 | s mit Satelliten, 4C | $^3J_{\text{Cd,C}} = 13,9$ | - $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ |
| 24,2 | s mit Satelliten, 4C | $^3J_{\text{Cd,C}} = 11,1$ | - $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ |
| 23,9 | s mit Satelliten, 4C | $^3J_{\text{Cd,C}} = 14,8$ | - $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ |

Tab. 4: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} - \text{NMR} - \text{Daten von } \mathbf{4} \text{ bei Raumtemperatur}$

Das ^{113}Cd -NMR-Spektrum des Octaisopropylcadmocens **4** zeigt ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 188,59 ppm. Die Kopplung mit den beiden Ringprotonen von Komplex **4** erklärt die gefundene Signalaufspaltung. Auch wird hier die bereits im ^1H -NMR-Spektrum ermittelte Kopplung von $^2J_{\text{Cd,H}} = 87,1$ Hz wiedergefunden.

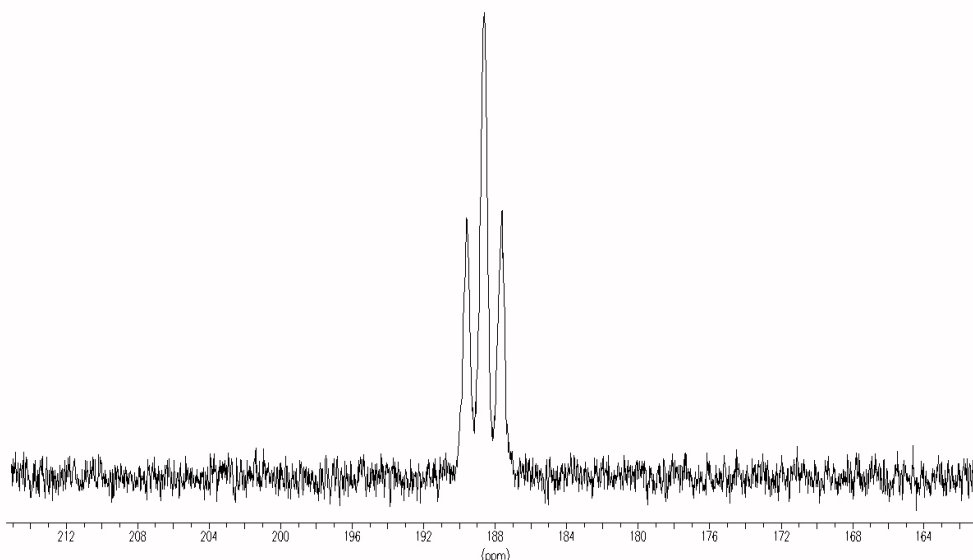


Abb. 16: ^{113}Cd -NMR-Spektrum von **4** bei Raumtemperatur, aufgenommen in *d*8-Toluol

Bei **4** handelt es sich um den ersten π -Komplex, der mittels ^{113}Cd -NMR-Spektroskopie untersucht wurde. Aber nicht alleine dadurch wird ein Vergleich der chemischen Verschiebung dieser Verbindung mit der anderer Cadmiumorganyle erschwert. Der Shift von ^{113}Cd Signalen bisher untersuchter Dialkyl- und Diaryl-Komplexe des Cadmiums liegt im Bereich von 0 ppm bis 300 ppm und ist extrem empfindlich gegenüber auch nur kleinen Substituenten-Effekten. Beispielsweise verursacht der Austausch der Methylgruppen im Dimethylcadmium durch Ethylgruppen bereits eine Hochfeldverschiebung um 100 ppm^[33].

¹H-NMR-Spektroskopie bei variabler Temperatur

Ein in Octadeuterotoluol aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum von **4** zeigt - analog zum in Hexadeuterobenzol gemessenen Spektrum – bei Raumtemperatur die sieben gut aufgelösten Signale. Bei Messungen bei verminderter Temperatur treten jedoch deutliche Veränderungen im Spektrum auf, wie sie auch schon für Octaisopropylferrocen^[146], -calcocen^[31], und -barocen^[31] beobachtet wurden.

Das Singulett für die beiden Ringprotonen spaltet sich sowohl beim Eisenkomplex als auch bei den Erdalkalikomplexen bei Herabsetzung der Temperatur auf, was auf das Auftreten von verschiedenen Rotameren durch die eingefrorene Rotation der Fünfringe um die Metall-Zentroid-Achse zurückgeführt wird. Abkühlung auf 195 K und schließlich auf 185 K führte bei **4** allerdings nicht zu einer Aufspaltung dieses Singuletts. Die Temperatur war demnach nicht ausreichend, um eine Dekoaleszenz des Ringprotonensignals hervorzurufen. Stattdessen ist lediglich eine Signalverbreiterung zu erkennen. Mit einem Gemisch aus CD₂Cl₂ und CDCl₃ sind Messungen bei tieferen Temperaturen möglich, allerdings zersetzt sich das Bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)cadmium (**4**) in diesen Lösungsmitteln unter Bildung eines farblosen Niederschlages.

Signifikante Unterschiede zwischen Cadmocen und Calcocen bezüglich des Ringprotonensignals werden auch beim temperaturabhängigen Signalshift deutlich. Die chemische Verschiebung dieser Protonen reicht beim Cadmiumkomplex von 4,76 ppm bei 298 K bis zu einer Hochfeldverschiebung von 3,96 ppm bei 185 K, also ca. 0,07 ppm / 10 °. Ganz im Gegensatz dazu wird beim Calcocen eine Verschiebung zu tiefem Feld (0,01 ppm / 10 °) gefunden^[31].

| Temperatur [K] | Chemische Verschiebung [ppm] |
|----------------|------------------------------|
| 265 | 4,551 |
| 255 | 4,476 |
| 245 | 4,401 |
| 235 | 4,326 |
| 225 | 4,249 |
| 215 | 4,174 |
| 205 | 4,092 |
| 195 | 4,014 |

Tab. 5: Shift des Ringprotonensignals von **4** bei verschiedenen Temperaturen

Die Signale der beiden Methinresonanzen verbreitern sich bei abnehmender Temperatur und verlieren bei 235 K ihre Feinkopplungen. Bei 215 K kommt es zur Koaleszenz dieser beiden Signale. Bei noch weiterer Absenkung der Temperatur spaltet sich der Peak bei höherem Feld in zwei Signale auf, die bei 185 K eine Trennung von 69 Hz, aber noch kein Tieftemperatur-Grenzspektrum, erreichen.

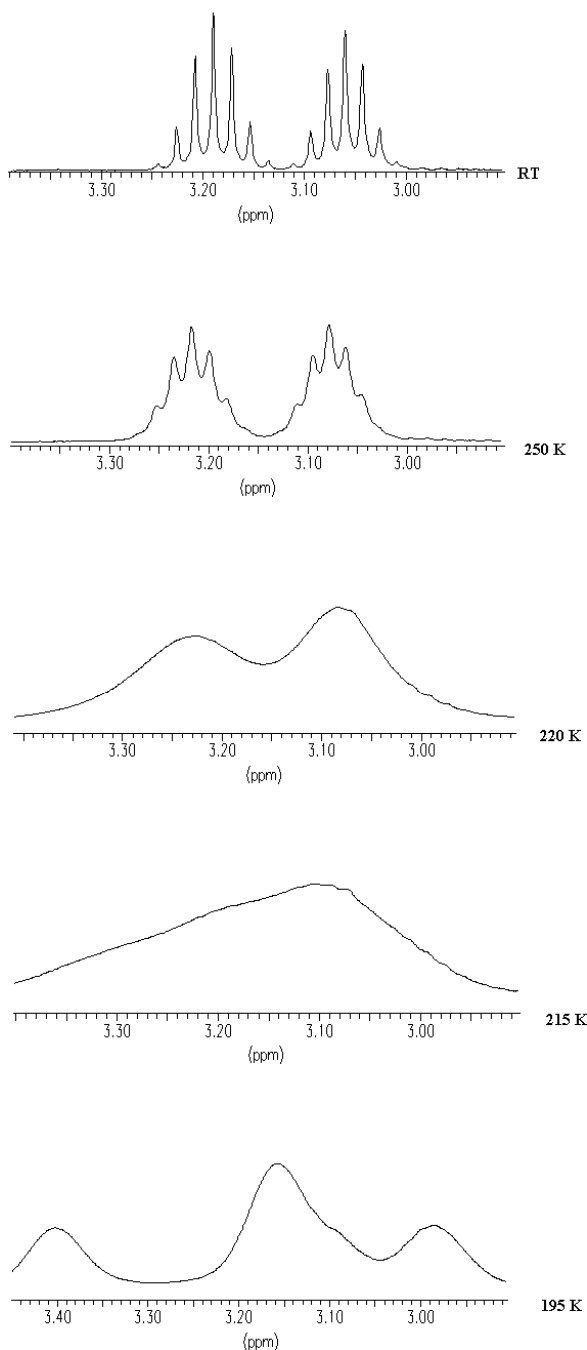


Abb. 17: Methinprotonensignal von **4** in Abhängigkeit von der Temperatur

Das temperaturabhängige Verhalten der Methylresonanzen ist sehr kompliziert aber generell lässt sich erneut eine Signalverbreiterung beim Abkühlen feststellen. Das Kopplungsmuster der vier Dubletts verschwindet bei verschiedenen Temperaturen. Koaleszenz wird bei 210 K erreicht, wo nur noch zwei breite Signale erkennbar sind. Schon bei 208 K beginnt das Signal bei tieferem Feld sich in zwei Peaks aufzuspalten. Bei noch weiterer Absenkung der Temperatur ist auch eine Aufspaltung und das Entstehen von Schultern des Signals bei höherem Feld zu finden. Ähnliches wurde auch bei ${}^4\text{Cp}_2\text{Ca}$ gefunden, wo bei 190 K sechs breite Signale auftraten, die noch zusätzliche Schultern aufwiesen, was das Vorhandensein von acht oder mehr Resonanzen nahe legt.

Die beobachteten Veränderungen in den NMR-Spektren resultieren zum einen aus der einfrierenden Ringrotation und zum anderen aus einer gehinderten Rotation der Isopropylgruppen. Diese Vorgänge laufen parallel ab und da kein Grenzspektrum erhalten wird, sind exakte Zuordnungen und Berechnungen mittels Eyring-Gleichung nicht möglich.

Kristallstrukturanalyse

Das Bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)cadmium (**4**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1. Die Elementarzelle hat die Zellkonstanten $a = 8.4614(19) \text{ \AA}$, $b = 9.543(2) \text{ \AA}$, $c = 11.470(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 109.24(2)^\circ$, $\beta = 109.48(3)^\circ$ und $\gamma = 97.19(3)^\circ$.

Wie schon bei zahlreichen anderen Metallocenen beobachtet, lieferte eine Kristallisation aus einer gesättigten Hexanlösung für das Cadmocen **4** ausschließlich stark verzwilligte Kristalle, die eine Verfeinerung der Kristallstrukturdaten nicht zuließen.

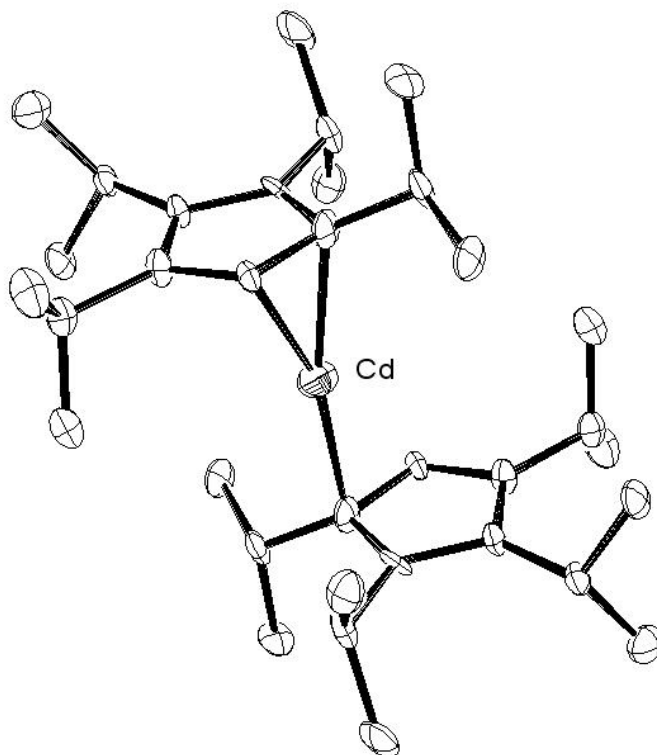


Abb. 18: Struktur von **4** im Kristall

Die Kristallstrukturanalyse zeigt eine Fehlordnung beim Cadmium, wodurch das Metall bezüglich eines Inversionszentrums an zwei symmetrieäquivalenten Positionen lokalisiert ist. Der besseren Übersicht halber ist nur eine Position dargestellt.

Wie bei Bis(cyclopentadienyl)komplexen der Zinks und des Cadmiums zumeist beobachtet, liegt auch hier keine symmetrische Sandwichstruktur vor. Eine Cyclopentadienyl-Einheit ist η^1 -koordiniert, während der andere Fünfring η^2 -gebunden ist.

Diese Struktur kann als Modell für eine eingeschränkte sigmatrope Metallwanderung entlang des Cyclopentadienyl-Liganden gesehen werden. Aufgrund von NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde bei Komplexen des Typs ${}^4\text{CpEX}_2$ (E = P, As; X = Cl, I) diskutiert^[35], dass das $-\text{EX}_2$ -Fragment zwischen C(1) und C(4) über das unsubstituierte C(5) oszilliert, dabei C(2) und C(3) nicht erreicht.

Ist das $-EX_2$ -Fragment mit einem sp^3 -Kohlenstoffatom verbunden, wird der entsprechende Isopropylsubstituent aus der Ringebeine herausgebogen. Wenn sich die $-EX_2$ -Einheit zu C(2) weiterbewegt, müsste nun dieser Substituent aus der Ringebeine herausgedrängt werden und die Isopropylgruppe an C(1) wieder in die Ringebeine zurückgleiten. Diese zusätzliche Energie, die aufgebracht werden muss, damit beide Substituenten aneinander vorbeigleiten können, beschränkt die sigmatrope Wanderung auf drei Kohlenstoffatome. Die hier dargestellte Kristallstruktur des 4Cp_2Cd kann daher als eine Momentaufnahme einer solchen oszillierenden sigmatropen Metallwanderung angesehen werden.

Im Gegensatz zu 4Cp_2Zn , wo für die Koordination der Fünfringe eine η^1 - und eine η^5 -Bindung gefunden wurde^[111], erkennt man bei 4Cp_2Cd eine η^1 - und eine η^2 - Bindung zu den Cyclopentadienylliganden. Der Abstand zwischen Cadmium und Kohlenstoff beträgt im Falle der η^1 - Koordination 2,27(2) Å, was, verglichen mit dem entsprechenden Zinkkomplex, bei dem ein Abstand von 2,223 Å gefunden wurde, geringfügig größer ist. Die Bindungslängen zwischen Metall und Kohlenstoff bei der η^2 - Bindung betragen 2,24(2) Å bzw. 2,35(2) Å. Diese Abstände sind deutlich kleiner als bei $Cp_2Cd \cdot TMEDA$ (2,426(6) Å und 2,453(8) Å)^[22], dem bisher einzigen Cyclopentadienylkomplex des Cadmiums, bei dem eine η^2 - Koordination gefunden wurde. Die übrigen Metall-Kohlenstoff Abstände sind alle größer als 2,67 Å.

Obwohl die Bindungsverhältnisse im Fünfring selbst aus der Überlagerung der beiden auftretenden Haptizitäten resultieren, lässt sich trotzdem an der Elektronenverteilung im Ring die η^1 - Bindungssituation erkennen. Neben drei fast gleichgroßen C/C-Abständen sind die beiden anderen, an denen die Doppelbindung lokalisiert ist, deutlich kleiner.

Auch die Winkel zwischen Metall und Ringebeine spiegeln die bereits beschriebenen Bindungsverhältnisse wider. Während sich der η^2 - gebundene Fünfring durch den höheren Einfluss von π - Wechselwirkungen zum Metall hin mit $79,6(7)^\circ$ abwinkelt, wird die andere Cp-Einheit sogar über den rechten Winkel hinaus mit $91,7(4)^\circ$ weggebogen. Dieser Effekt ist auch bei der entsprechenden η^1 - Bindung beim Cp''_2Cd (**5**) zu beobachten.

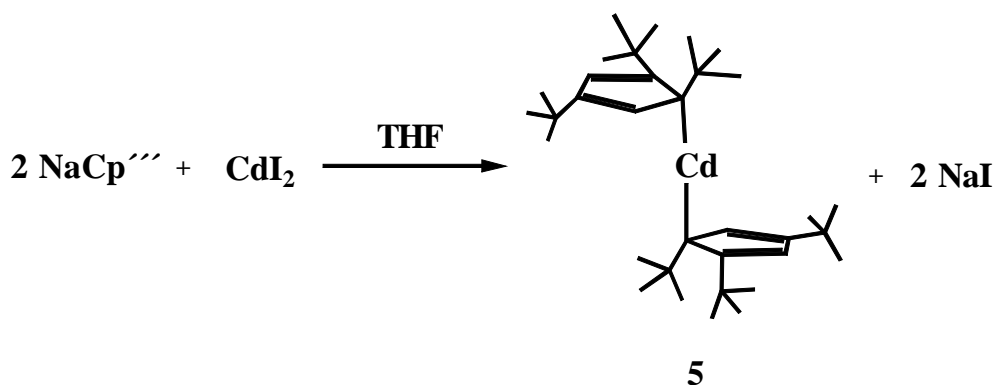
1.2.5 Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**5**)

Abb. 19: Darstellung von Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**5**)

Zur Darstellung von Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**5**) versetzt man eine konzentrierte THF-Lösung von einem Äquivalent $\text{CdI}_2 \cdot \text{THF}$ bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten festem Natrium-tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienid. Um eine Zersetzung des entstehenden Komplexes bzw. Abscheidung von metallischem Cadmium zu verhindern, wird danach sofort das THF entfernt und der Rückstand mit Hexan rasch extrahiert. Auf diese Weise lässt sich das luft- und hydrolyseempfindliche Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**5**) in 79 % Ausbeute als hellgelbes, mikrokristallines Pulver gewinnen.

Das $\text{Cp}'''_2\text{Cd}$ (**5**) ist in unpolaren Lösungsmitteln sehr gut löslich und kann bei normaler Raumbeleuchtung auch über Monate aufbewahrt werden. Photolyse war nur bei direkter Sonnenbestrahlung über mehrere Stunden zu beobachten. Das Cadmocen **5** besitzt eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit. An Luft dagegen zeigt sich eine bemerkenswerte Stabilität, da eine Zersetzung des Komplexes unter Graufärbung erst nach einer Minute zu beobachten ist.

Zusätzlich besitzt $\text{Cp}'''_2\text{Cd}$ (**5**) auch eine überraschend hohe thermische Stabilität. Es lässt sich bei 143 °C ohne Anzeichen von Zersetzung schmelzen und, ebenfalls ohne erkennbare Zersetzung, bei 100 °C im Sandbad in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle sublimieren, wobei innerhalb von 12 Stunden für die Kristallstrukturanalyse taugliche Einkristalle erhalten werden konnten.

Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**5**) ist nicht nur nach 50 Jahren Metallocenchemie das erste kristallographisch charakterisierte Cadmocen, es zeigt auch eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Licht und thermischer Belastung als alle bisher in der Literatur beschriebenen Cyclopentadienylkomplexe des Cadmiums. Die unterschiedliche thermische Stabilität der $\text{CdC}_{34}\text{H}_{58}$ Isomere ${}^4\text{Cp}_2\text{Cd}$ (**4**) und $\text{Cp}''''_2\text{Cd}$ (**5**) ist auf die Unterschiede in den sterischen Eigenschaften der beiden verwendeten Liganden zurückzuführen. Da sich $\text{Cp}''''_2\text{Cd}$ (**5**), zusätzlich zu seiner hohen Stabilität, auch bei sehr moderaten Temperaturen zersetzungsfrei sublimieren lässt, eröffnet dieser Komplex vielversprechende Perspektiven als Vorläufer von sterisch abgeschirmten Cadmiumorganen, welche möglicherweise in der Elektronikindustrie als Ausgangsverbindungen für MOCVD-Verfahren von Interesse sein könnten.

NMR-Spektroskopie

Aufgrund von sigmatropen Umlagerungen in Lösung zeigt das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wiederum nur einen Signalsatz für beide Cp-Liganden. Die vier Ringprotonen treten als Singulett bei 6,39 ppm in Resonanz. Für die *tert.*-Butylgruppen in 4 – und 4' - Position und für die beiden paarweise benachbarten *tert.*-Butylgruppen zeigt sich je ein Singulett bei 1,344 ppm und 1,341 ppm. Das gefundene Integralverhältnis von 4 : 18 : 36 bestätigt die Zuordnung.

Wie bereits bei Octaisopropylcadmocen **4** beobachtet, treten am auch Ringprotonensignal des Hexa(*tert.*-)butylcadmocens **5** Satelliten auf, die durch Kopplung mit den NMR-aktiven Cadmiumisotopen ${}^{111}\text{Cd}$ und ${}^{113}\text{Cd}$ hervorgerufen werden. Die Kopplungskonstante beträgt hier ${}^2J_{\text{Cd,H}} = 18,7$ Hz.

| ${}^1\text{H}$ – NMR (C_6D_6 , RT) | | |
|---|-----------------------|---|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| 6,39 | s mit Satelliten, 4 H | Ring - <u>H</u> |
| 1,344 | s, 36 H | -C(<u>CH</u> ₃) ₃ |
| 1,341 | s, 18 H | -C(<u>CH</u> ₃) ₃ |

Tab. 6: ${}^1\text{H}$ – NMR – Daten von **5** bei Raumtemperatur

Mit ${}^2J_{\text{Cd,H}} = 18,9 \text{ Hz}$ findet sich diese Kopplungskonstante auch im ${}^{113}\text{Cd}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **5** wieder. Die Aufspaltung des Signals, welches bei 100,79 ppm zu finden ist, ergibt sich durch die Kopplung mit den vier Ringprotonen.

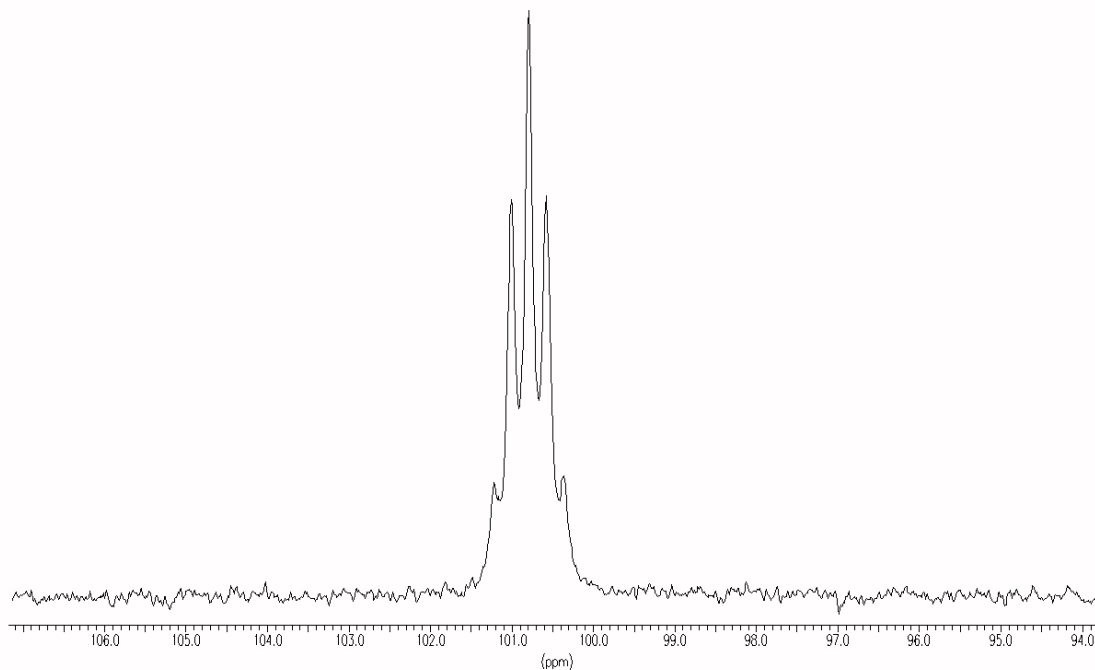


Abb. 20: ${}^{113}\text{Cd}$ -NMR-Spektrum von **5** bei Raumtemperatur, aufgenommen in *d*8-Toluol

Das protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**5**) zeigt wie erwartet drei Signale für die fünf ringbildenden Kohlenstoffatome sowie je zwei Signale für die beiden ^1Bu -Gruppen in 4- und 4'-Position und für die beiden paarweise benachbarten ^1Bu -Gruppen - analog zu den Hexa(*tert.*-butyl)metallocenen der Erdalkalimetalle^[28] oder des $\text{Cp}''_2\text{Zn}$ (**2**).

| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} - \text{NMR} (\text{C}_6\text{D}_6, \text{RT})$ | | | |
|--|------------------------|----------------------------|---|
| δ [ppm] | | $J_{\text{Cd,C}}$ [Hz] | Zuordnung |
| 139,0 | s mit Satelliten, 2 C | $^1J_{\text{Cd,C}} = 14,9$ | Ring – <u>C</u> – ^1Bu |
| 125,2 | s mit Satelliten, 4 C | $^1J_{\text{Cd,C}} = 95,2$ | Ring – <u>C</u> – ^1Bu |
| 113,3 | s mit Satelliten, 4 C | $^1J_{\text{Cd,C}} = 12,6$ | Ring – <u>C</u> – H |
| 34,3 | s mit Satelliten, 12 C | $^3J_{\text{Cd,C}} = 13,8$ | - C(<u>C</u> H_3) ₃ |
| 34,2 | s, 4 C | | - <u>C</u> (CH_3) ₃ |
| 32,2 | s, 2 C | | - <u>C</u> (CH_3) ₃ |
| 32,1 | s mit Satelliten, 6 C | $^3J_{\text{Cd,C}} = 9,2$ | - C(<u>C</u> H_3) ₃ |

Tab. 7: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} - \text{NMR} - \text{Daten von } \mathbf{5} \text{ bei Raumtemperatur}$

Die Kohlenstoff – Cadmium – Kopplung allerdings deutet auf eine Besonderheit bei der Metall – Cp – Bindung hin. Die $^1J_{\text{Cd,C}}$ Kopplungskonstanten für die beiden unsubstituierten Kohlenstoffatome C(3) / C(5) und für das dazwischen liegende substituierte Atom C(4) liegen in gleicher Größenordnung mit 12,6 Hz und 14,9 Hz, während die Cd, C – Kopplung für C(1) und C(2), die die beiden benachbarten ^1Bu – Gruppen der Cp – Liganden tragen, 95,2 Hz beträgt.

Die beobachteten Werte sprechen dafür, dass die *tert.*-Butylgruppen einen großen Einfluss auf die sigmatrope Wanderung des Cadmiums haben. Bei einer raschen und ungehinderten Rotation des Fünfringes über das Zentralmetall sollte für jedes der fünf ringbildenden Kohlenstoffatome eine ähnliche Kopplungskonstanten zu erwarten sein. Die beobachteten Werte sprechen allerdings für eine Oszillation des Cadmiums von C(1) nach C(2) über C(3) – C(5) und wieder zurück, während eine direkte Wanderung von C(1) nach C(2) nicht beobachtet wird. Somit stellen die C(1)- und die C(2)-Position die „Umkehrpunkte“ dieser oszillierenden Wanderung dar. Die daraus resultierende längere Verweilzeit des Metalls an diesen Positionen wird durch die verhältnismäßig große Cadmium-Kohlenstoff-Kopplung von $^1J_{\text{Cd,C}} = 95,2$ Hz dort widergespiegelt.

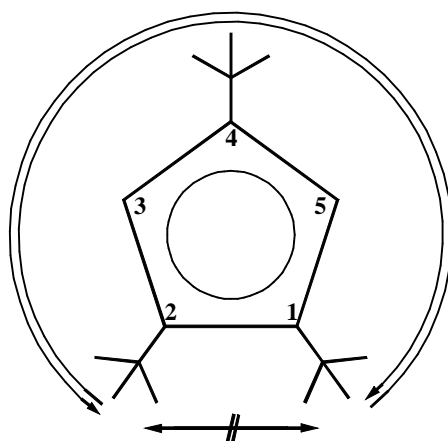


Abb. 21: Oszillation der Metallbindung entlang des Tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl - Liganden

Der direkte Weg von C(1) nach C(2) würde erfordern, dass sich die *tert.*-Butylgruppen am Kohlenstoff C(1) zurück in die Ringebene bewegen, während der entsprechende Alkylrest am C(2) – Kohlenstoff aus dieser Ebene herausklappt. Da die Aktivierungsbarriere für solch eine gleichzeitige Bewegung zweier sterisch aufwendiger *tert.*-Butylgruppen aneinander vorbei sehr hoch ist, kommt es anstelle einer direkten Wanderung von C(1) nach C(2) zu einer Oszillation über den Umweg über die Kohlenstoffatome C(3), C(4) und C(5).

Solch eine eingeschränkte sigmatrope Wanderung wird auch an Tetraisopropylcyclopentadienyl - Komplexen Typs ${}^4\text{CpEX}_2$ (E = P, As; X = Cl, Br) beobachtet, wobei hier durch die höhere Zahl an Substituenten eine Oszillation nur über drei Kohlenstoffatome auftritt^[35].

Kristallstrukturanalyse

Durch Sublimation in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle bei 100°C konnten innerhalb von 12 Stunden Einkristalle erhalten werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

Das Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**5**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle hat die Zellkonstanten $a = 8,9989(5) \text{ \AA}$, $b = 11,6066(9) \text{ \AA}$, $c = 15,7313(10) \text{ \AA}$ und $\beta = 98,804(7)^\circ$.

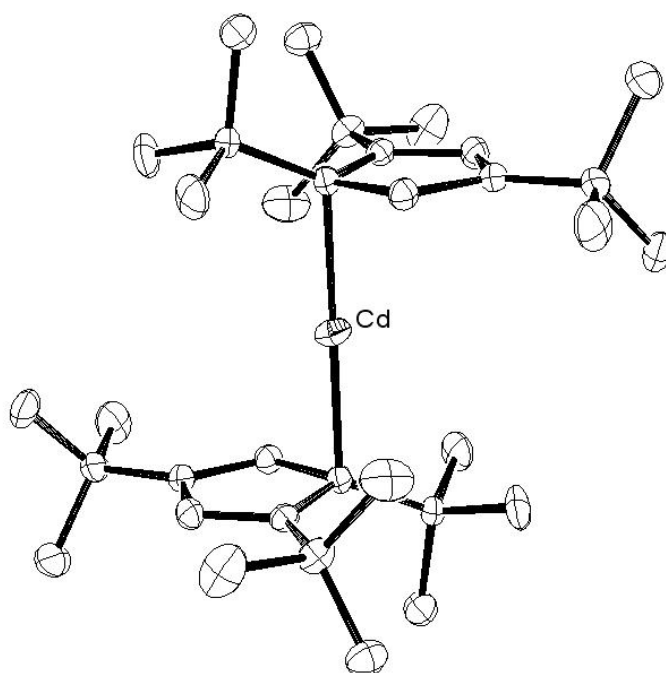


Abb. 22: Struktur von **5** im Kristall

Die Struktur von **5** besitzt eine große Ähnlichkeit zu Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]quecksilber^[34]. Beide Komplexe zeigen das Zentralmetall monohapto an den Tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienylring gebunden sowie eine lineare Kohlenstoff – Metall – Kohlenstoff Anordnung. Entsprechend ist das Cadmiumatom von **5** auf dem Inversionszentrum des Moleküls positioniert.

Der Cadmium – Kohlenstoff – Abstand ist mit 2,201(2) Å kürzer als bei den in der Einleitung bereits vorgestellten Donor-Komplexen von Bis(cyclopentadienyl)-cadmium^[21,22], bei denen die Abstände größer als 2,3 Å waren; er ist aber länger als beim entsprechenden Cp''₂Hg (2,153(3) Å). Die Alternanz der Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen innerhalb des Fünfringes weisen auf einen Dien-Charakter und somit auf eine überwiegend kovalente Metall – Kohlenstoff σ – Wechselwirkung hin. Neben zwei kurzen C/C – Bindungen, hervorgerufen durch den Doppelbindungscharakter, fällt noch eine relativ lange C/C – Bindung von 1,499(3) Å auf. Dieser Abstand entsteht durch die sterisch anspruchsvollen ^tBu-Gruppen, die jeweils an den beiden betrachteten Kohlenstoffatomen gebunden sind.

Aber nicht nur die lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen innerhalb des Fünfringes bzw. die η^1 -Koordination sondern die Geometrie zwischen Ligand und Metall selbst zeigt starke Analogien zu Cyclopentadienylkomplexe von Hauptgruppenmetallen wie z.B. ⁴CpAsCl₂^[35]. Bei diesem Arsenkomplex ist das Cp-Fragment ebenfalls annähernd im rechten Winkel in Richtung Metall geneigt (86,9°). Eine ähnliche, wenn auch stärker ausgeprägte Flexion besitzt der hier betrachtete Cadmiumkomplex mit 92,5°.

Wie Schrock et al^[23] diskutierten, entsteht diese Abwinkelung der Ringebene hin zum Metall dadurch, dass eine zusätzliche π - Donorbindung vom Cyclopentadienylring zum Cadmiummetall eine Rolle spielt. Die dominierende Wechselwirkung stellt eine σ - Bindung dar. Zusätzlich besitzt aber das HOMO des durch die σ -Bindung generierten Dien – Fragments die korrekte Symmetrie, um mit dem unbesetzten p_x-Orbital des Metalls eine Donorwechselwirkung auszubilden, die das Dien an das Metall zieht.

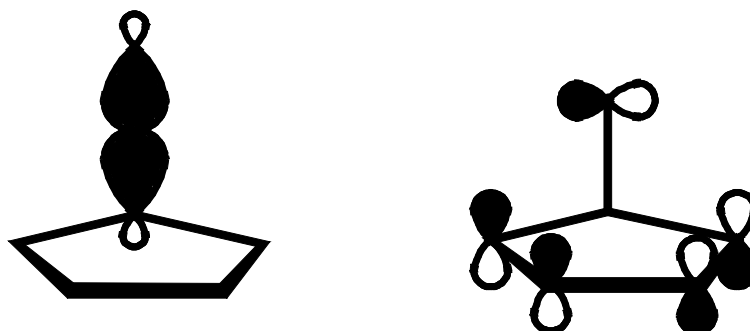


Abb. 23: Beschreibung der Bindung zwischen Cadmium und Cyclopentadienylring:
 links: σ - Bindung zwischen Metall und η^1 gebundener Ring
 rechts: p_x-Orbital des Metalls und HOMO des Diens

Interessanterweise bildet sich die Bindung zum Cp-Liganden stets zu einem substituierten Kohlenstoffatom des Fünfringes aus. Wahrscheinlich wird auf diese Weise der sterische Zwang zweier benachbarter ^tButyl-Gruppen verkleinert, indem es einer der Gruppen so ermöglicht wird, aus der Ringebene etwas herauszuklappen.

Analog zum entsprechenden Quecksilber-Komplex zeigt der Blick entlang der Kohlenstoff – Metall – Kohlenstoff – Achse eine sehr interessante Anordnung der Cyclopentadienyl – Liganden. Die Symmetrie des Komplexes bewirkt, dass jeweils eine Seite der Fünfringe genau aufeinander liegt und so die sterische Abstoßung zwischen den Alkylgruppen weiter verringert werden kann.

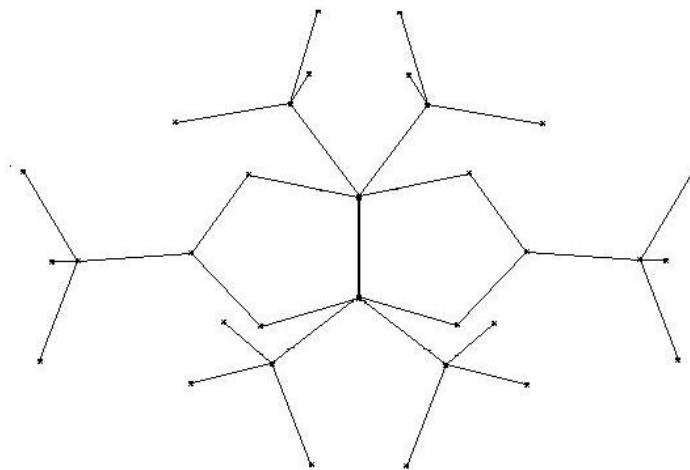


Abb. 24: *Struktur von Komplex 5, Blick entlang der C(1) – Cd – C(1)#1 Achse*

1.2.6 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cadmium (6)

Die gesammelten Erfahrungen aus den bisherigen Cadmocensynthesen erleichterten auch den Zugang zum Decamethylcadmocen **6**.

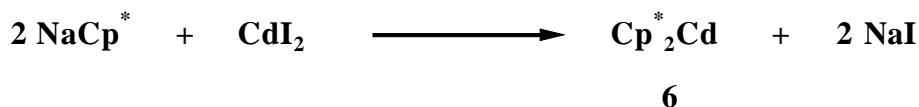


Abb. 25: Darstellung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cadmium (**6**)

Schrock et al stellte aus $\text{Cd}(\text{acac})_2$ und LiCp^* den Komplex **6** mit wachsartiger Konsistenz her^[23]. Die Umsetzung von CdI_2 mit NaCp^* mit minimaler Reaktionszeit und anschließender Extraktion mit Hexan jedoch ergibt das Cp_2^*Cd (**6**) als orangen Feststoff in sehr guter Ausbeute und Reinheit ohne dass während der Reaktion eine signifikante Graufärbung sprich Metallabscheidung zu beobachten ist. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war - auch ohne vorausgegangene Aufreinigung - keine nennenswerte Verunreinigung zu erkennen, denn entsprechend der Literatur traten nur die Methylprotonen als Singulett bei 1,87 ppm in Resonanz. Zudem war **6** gegenüber Licht deutlich stabiler als von Schrock beschrieben. Bei Raumtemperatur und normaler Raumbeleuchtung war der Komplex als Feststoff über mehrere Stunden handhabbar, bis sich erste Anzeichen von Photolyse durch Graufärbung gezeigt haben.

1.2.7 Iodo[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (7)

Die Umsetzung von $\text{CdI}_2 \cdot \text{THF}$ mit einem Äquivalent Natrium-tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienid ergibt bei analoger Vorgehensweise wie bei der Synthese von **5**, nur mit Diethylether statt Hexan als Extraktionsmittel, in knapp 50 % Ausbeute den Halbsandwichkomplex **7** als hellgelbes Pulver.

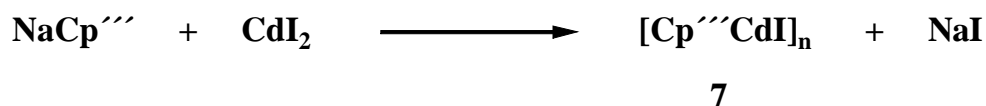


Abb. 26: Darstellung von Iodo[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (7)

Die Elementaranalyse bestätigt die angegebene Zusammensetzung der Verbindung. Die Zersetzungstemperatur von 160 °C spricht ebenfalls für das Vorliegen eines Halbsandwichkomplexes. Allerdings muss von einem Polymer ausgegangen werden, was sich aus folgenden Beobachtungen schlussfolgern lässt:

Das nach der Diethyletherextraktion erhaltene Pulver ist sowohl in Toluol als auch in THF zu schlecht löslich, um daran NMR-spektroskopische Untersuchungen vornehmen zu können. Auch der Versuch, mehr Substanz durch Temperaturerhöhung in Lösung bringen zu können scheiterte daran, dass sich z.B. in einer THF Suspension ab ca. 50 °C das Pulver zu einer kompakten Masse zusammenballt, die dann überhaupt keine erkennbare Löslichkeit mehr aufweist.

1.2.8 Umsetzung mit Na₃Sb₇

In Hinblick auf die erfolgreiche Darstellung des Decamethyldizinkocens durch Carmona^[12] sollte eine Cadmium – Cadmium – Bindung realisiert werden. Es wäre auch sehr interessant, den Einfluss sterisch sehr aufwendiger Cyclopentadienylliganden auf die Eigenschaften solch eines Komplexes im Vergleich zur Pentamethylcyclopentadien-Verbindung von Carmona zu betrachten.

Die Darstellung des Zweikernkomplexes soll durch Reduktion des Halbsandwichkomplexes **7** mit der antimonhaltigen Zintl-Phase Na₃Sb₇ erfolgen. Die Umsetzung wird in Hexan durchgeführt, um unerwünschte Reaktionen mit dem Lösungsmittel wie z.B. Bildung von Hydridokomplexen durch H – Abstraktion an THF zu vermeiden. Nach anschließender Aufarbeitung konnte aus Hexan ein hellgelbes Produkt kristallisiert werden, welches sich sowohl durch NMR – spektroskopische Untersuchungen als auch durch Kristallstrukturanalyse eindeutig als Hexa(*tert.*-)butylcadmocen (**5**) identifizieren ließ.

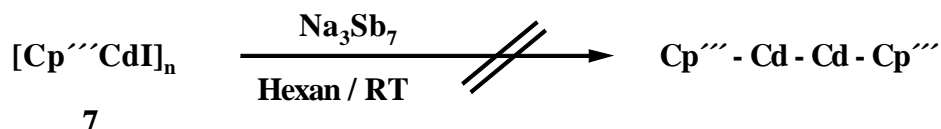


Abb. 27: Darstellungsversuch von Hexa(*tert.*-)butyldicadmocen

Da durch NMR-Spektroskopie neben dem entstandenen Cp^{'''}₂Cd auch in der Mutterlauge keine signifikantes Auftreten von gekuppeltem Liganden zu finden war, sowie das Cp^{'''}₂Cd in guter Ausbeute glatt erhalten wurde, kann vermutet werden, dass das Dicadmocen intermediär aufgetreten ist. Bei diesen Reaktionsbedingungen war es allerdings nicht beständig, sondern ist in Cp^{'''}₂Cd und in Cd⁰ zerfallen.

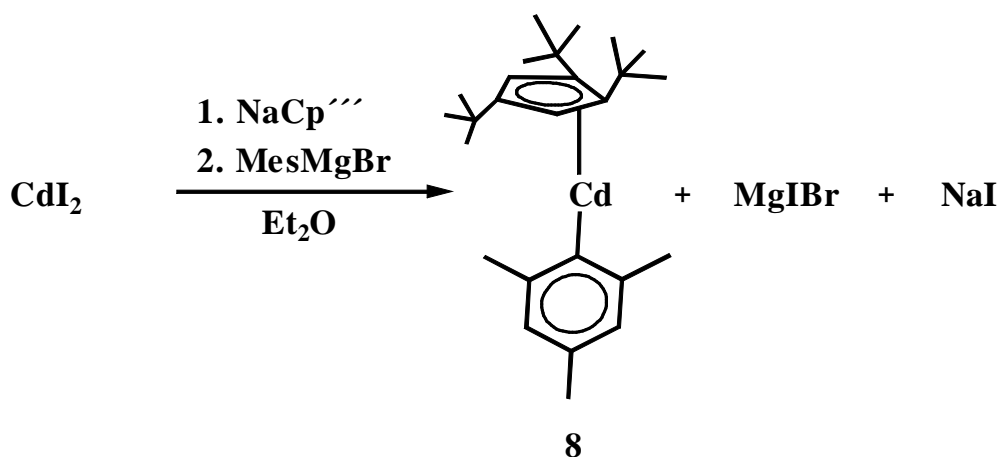
1.2.9 (2,4,6-Trimethylphenyl)[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**8**)

Abb. 28: Darstellung von (2,4,6-Trimethylphenyl)[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**8**)

Die Darstellung von (2,4,6-Trimethylphenyl)[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**8**) erfolgt direkt aus Komplex **7**, der im Reaktionsgemisch erzeugt und sofort weiter umgesetzt wird, indem man zuerst je ein Äquivalent $\text{CdI}_2 \cdot \text{THF}$ und Natrium-tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienid in Diethylether zur Reaktion bringt. Die anschließende Zugabe von 1,1 Äquivalenten $\text{MesMgBr} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ liefert nach kurzer Reaktionszeit bei Raumtemperatur und Extraktion mit Hexan Komplex **8** als mikrokristallines, farbloses Pulver.

Das (2,4,6-Trimethylphenyl)[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**8**) ist extrem luft- und hydrolyseempfindlich. Zur Aufbewahrung sollte es vor Licht geschützt werden, denn bei normaler Laborbeleuchtung durch Leuchtstofflampen war schon nach wenigen Stunden eine Zersetzung des Komplexes anhand einer Gelbfärbung zu erkennen. Komplex **8** ist in allen gängigen polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Mit halogenierten Solventien beobachtet man allerdings die Entstehung eines farblosen, schwerlöslichen Niederschlages unter Zersetzung der Verbindung.

Trotz der hohen Empfindlichkeit besitzt der Cadmium-Komplex sehr interessante thermische Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt bei nur 105 °C. Durch Sublimation in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle bei 90 °C im Sandbad gelang es, innerhalb von sechs Stunden diffraktometertaugliche Kristalle zu gewinnen, jedoch begleitet von der Zersetzung eines nicht unerheblichen Teils des eingesetzten Materials.

Eine Sublimation an einem dynamischen Vakuum sollte bei noch niedrigeren Temperaturen erfolgreich sein, allerdings standen während der Anfertigung dieser Arbeit die technischen Voraussetzungen dafür nicht zur Verfügung. Eine zusätzliche Aufreinigung des Komplexes **8** ist allerdings nicht zwingend erforderlich, da anhand des ^1H -NMR-Spektrums des direkt aus der Synthese erhaltenen Pulvers keinerlei Verunreinigung zu erkennen war.

NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum von (2,4,6-Trimethylphenyl)[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**8**) zeigt für den Cp-Liganden die erwarteten drei Signale. Die beiden Ringprotonen treten als Singulett bei 6,50 ppm in Resonanz. Für die *tert.*-Butylgruppe in 4-Position und für die beiden benachbarten *tert.*-Butylgruppen zeigt sich je ein Singulett bei 1,49 ppm und 1,32 ppm. Das gefundene Integralverhältnis von 2 : 18 : 9 bestätigt die Zuordnung.

Wie bereits bei Octaisopropylcadmocen **4** und bei Hexa(*tert.*-)butylcadmocen **5** beobachtet, treten um das Ringprotonensignal des MesCdCp $'''$ Satelliten auf, die durch Kopplung mit NMR-aktiven Cadmiumisotopen hervorgerufen werden. Die Kopplungskonstante von $^2J_{\text{Cd,H}} = 14,3$ Hz ist nur geringfügig kleiner als die zuvor bei Komplex **5** ermittelte Kopplungskonstante von $^2J_{\text{Cd,H}} = 18,7$ Hz.

Weitere drei Signale liefert das Mesitylfragment der Verbindung **8**. Die beiden Ringprotonen treten bei 6,82 ppm in Resonanz. Die Protonen der Methylgruppen in ortho-Stellung liefern ein Singulett bei 2,39 ppm, während die Methylgruppe in para-Stellung bei 2,17 ppm zu erkennen ist. Auch hier wird die Zuordnung durch ein Integralverhältnis von 2 : 6 : 3 bestätigt.

| $^1\text{H} - \text{NMR}$ (C_6D_6 , RT) | | |
|--|-----------------------|---|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| 6,82 | s, 2 H | Mes-Ring - <u>H</u> |
| 6,50 | s mit Satelliten, 2 H | Cp-Ring - <u>H</u> |
| 2,39 | s, 6 H | Mes - <u>CH</u> ₃ |
| 2,17 | s, 3 H | Mes - <u>CH</u> ₃ |
| 1,49 | s, 18 H | -C(<u>CH</u> ₃) ₃ |
| 1,32 | s, 9 H | -C(<u>CH</u> ₃) ₃ |

Tab. 8: $^1\text{H} - \text{NMR}$ – Daten von **8** bei Raumtemperatur

Das protonenkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von (2,4,6-Trimethylphenyl)[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**8**) zeigt für den Tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl-Liganden die erwarteten Signale, die allesamt, verglichen mit dem Sandwichkomplex **5**, etwas zu tieferem Feld hin verschoben sind. So kommt es dazu, dass gerade das Signal des alkylsubstituierten Ringkohlenstoffs vom Lösemittelsignal überlagert wird, welches bei Komplex **5** eine hohe Kopplungskonstante zu Cadmium aufgewiesen hat. Es ist deshalb bei Verbindung **8** anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums nicht möglich, Analogien zu **5** bezüglich der Koordination des fünfgliedrigen Ringes aufzuzeigen. Die übrigen Kopplungskonstanten der Cd,C-Kopplung liegen innerhalb einer Größenordnung, wie sie bereits bei den anderen hier beschriebenen Cadmium-Sandwichkomplexen gefunden wurden.

Beim Mesitylfragment sind Satelliten um das Signal des direkt mit dem Cadmium verbundenen Kohlenstoffatoms des Sechsrings nicht zu erkennen, was auf die geringe Intensität dieses Signals im NMR-Spektrum zurückzuführen ist. Die chemische Verschiebung dieses ipso-Kohlenstoffatoms von 160,1 ppm liegt in ähnlicher Größenordnung wie ein von Edelman beschriebener Cadmiumkomplex^[36] (155,8 ppm), der den 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-Liganden trägt. Während das Signal für die unsubstituierten Kohlenstoffatome des Sechsrings in meta-Stellung ebenfalls vom Lösemittelsignal überlagert ist, liegen die übrigen fünf Resonanzen des Mesitylfragmentes im erwarteten Bereich.

| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} - \text{NMR}$ (C_6D_6 , RT) | | | |
|---|-----------------------|----------------------------|--|
| δ [ppm] | | $J_{\text{Cd,C}}$ [Hz] | Zuordnung |
| 160,1 | s mit Satelliten, 1 C | | Mes-Ring – $\underline{\text{C}}$ - Cd |
| 153,8 | s, 2 C | | Mes-Ring ortho – $\underline{\text{C}}$ - Me |
| 144,50 | s mit Satelliten, 2 C | $^1J_{\text{Cd,C}} = 14,6$ | Cp-Ring – $\underline{\text{C}}$ - ^tBu |
| 132,7 | s, 1 C | | Mes-Ring para – $\underline{\text{C}}$ - Me |
| von Lösungsmittelsignal überlagert | | | Cp-Ring – $\underline{\text{C}}$ - ^tBu |
| von Lösungsmittelsignal überlagert | | | Mes-Ring – $\underline{\text{C}}$ - H |
| 120,0 | s mit Satelliten, 2 C | $^1J_{\text{Cd,C}} = 13,2$ | Cp-Ring – $\underline{\text{C}}$ - H |
| 35,1 | s mit Satelliten, 6 C | $^3J_{\text{Cd,C}} = 15,9$ | - $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ |
| 34,5 | s, 2 C | | - $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ |
| 33,2 | s, 2 C | | Mes- ortho – $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ |
| 30,6 | s, 1 C | | Mes- para – CH_3 |
| 30,4 | s mit Satelliten, 3 C | $^2J_{\text{Cd,C}} = 9,7$ | - $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ |
| 29,7 | s, 1 C | | - $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ |

Tab. 9: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} - \text{NMR}$ – Daten von **8** bei Raumtemperatur

Kristallstrukturanalyse

Das (2,4,6-Trimethylphenyl)[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**8**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle hat die Zellkonstanten $a = 9.3746(10)$ Å, $b = 29.012(3)$ Å, $c = 9.1034(10)$ und $\beta = 98.721(12)^\circ$.

Durch Sublimation in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle bei 90°C konnten innerhalb von sechs Stunden Einkristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Trotzdem konnte wegen geringer Intensitäten der Reflexe kein optimaler Datensatz erhalten werden. Dies wurde durch die sehr große Empfindlichkeit von Komplex **8** verursacht, der schon während des Montierens des Kristalls auf dem Diffraktometerkopf erste Anzeichen von Zersetzung zeigte.

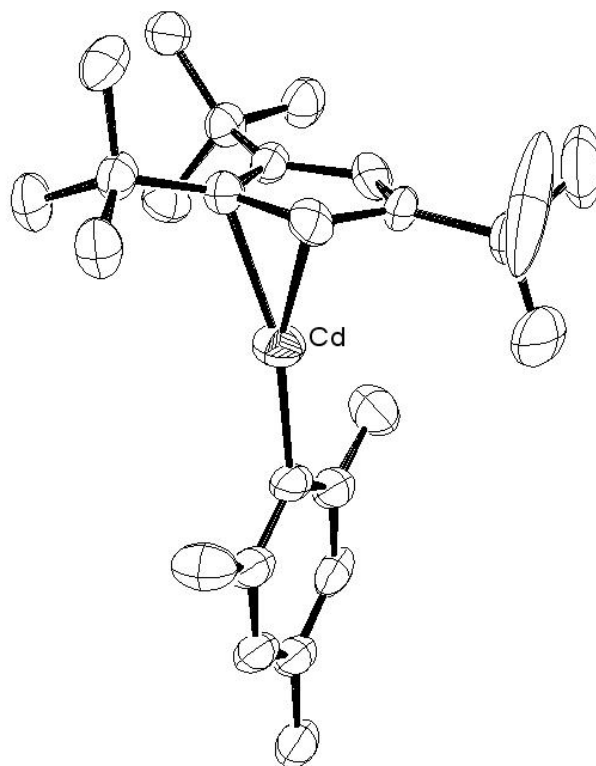


Abb. 29: Struktur von **8** im Kristall

Das (2,4,6-Trimethylphenyl)[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**8**) ist der erste charakterisierte Cyclopentadienylkomplex des Cadmiums, der einen Arylliganden trägt.

Der Cp-Ligand ist an das Zentralmetall η^2 -koordiniert. Die beiden relevanten Kohlenstoff – Cadmium Abstände betragen 2,323(14) Å und 2,374(10) Å. Diese Abstände sind etwas größer als die, die bei Octaisopropylcadmocen (2,24(2) Å bzw. 2,35 Å) gefunden wurden, jedoch immer noch deutlich kleiner als bei $\text{Cp}_2\text{Cd} \cdot \text{TMEDA}^{[22]}$, wo ebenfalls eine η^2 -Koordination der Cp-Einheit vorliegt. Die unterschiedlichen Bindungslängen der η^2 -Bindung verdeutlicht auch die Neigung des Cp-Ringes um 20,2° und zwar so, dass die sperrigere Seite, die die beiden benachbarten *tert.*-Butylgruppen trägt, weiter vom Zentralmetall entfernt ist. Zusätzlich erkennt man eine relativ starke π – Wechselwirkung zwischen Metall und Cyclopentadienylfragment, denn die Ringebene ist deutlich zum Cadmiumatom hin geneigt. Der Winkel beträgt nur 75,0° und ist somit noch kleiner als der entsprechende Winkel bei Octaisopropylcadmocen **4** mit 79,6°.

Wie schon bei Komplex **5** gesehen, ist bei der Bindung des Cp^{'''}-Liganden mit dem Zentralmetall stets das Kohlenstoffatom des Fünfringes involviert, welches eine der beiden benachbarten *tert.*-Butylgruppen trägt. Die betroffene Gruppe neigt sich so um 15,4° aus der Ringebene heraus, um der sterischen Abstoßung des benachbarten Substituenten ausweichen zu können.

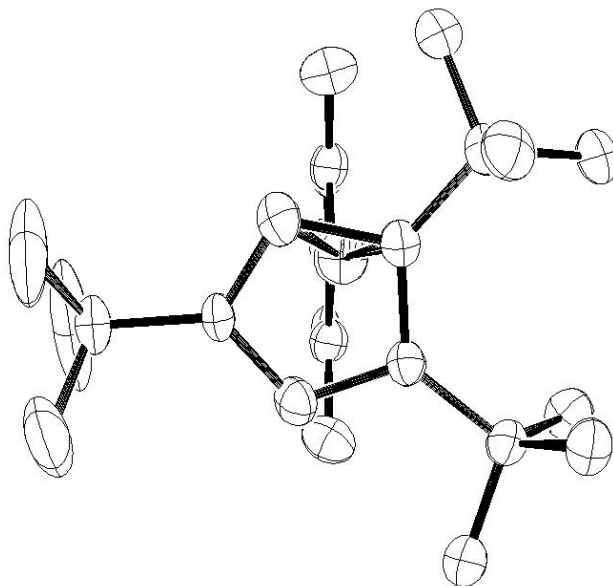


Abb. 30: Struktur von **8**, Blick entlang der Cp^{'''} - Cd – Mes – Achse

Der Blick auf Komplex **8** vom Cp-Liganden aus entlang der Cp-Metall-Mesityl Achse zeigt die nahezu lineare Koordination des Metalls mit 169°. Aus dieser Perspektive ist auch gut zu erkennen, wie sich das Mesitylfragment in die Lücke zwischen den *tert.*-Butylgruppen orientiert hat, um die sterische Abstoßung weiter zu verringern.

Die Länge der Bindung zwischen Cadmium und Aryl-Kohlenstoff ist deutlich kürzer als die Tris(trifluormethyl)phenyl Bindung von 2,184 Å^[36] und beträgt 2,113(13) Å.

2 Sterisch anspruchsvolle Isopropylcyclopentadienyl-, Fulven- und Amido-Liganden

2.1 Allgemeiner Überblick

Der Cyclopentadienylligand besitzt eine fundamentale Bedeutung in der Organometallchemie, was nicht zuletzt auf dessen Möglichkeit beruht, durch teilweise oder vollständige Substitution der Wasserstoffatome die Ligandeigenschaften zu steuern. Dies wiederum lässt eine gezielte Manipulation der chemischen und physikalischen Eigenschaften der resultierenden Komplexe zu^[37,38]. Alleine schon der erhöhte sterische Aufwand bei Pentamethylcyclopentadienylmetallocenen führte – im Vergleich zu ihren unsubstituierten Analoga – zu einer besseren Löslichkeit, einer geringeren Neigung zur Ausbildung von Koordinationspolymeren sowie zu höherer thermischer Stabilität.

Vor diesem Hintergrund wird klar, dass ein reges Interesse an alkylsubstituierten Cyclopentadienylen besteht, die einen noch größeren sterischen Aufwand besitzen. Da gerade in jüngster Zeit gezeigt wurde, welch großes Potential maßgeschneiderte Cyclopentadienylliganden in der stereospezifischen Katalyse^[39] oder in der Synthese von Komplexen mit interessanten magnetischen Eigenschaften^[40] bieten, werden in der Arbeitsgruppe *Sitzmann* nicht nur weitere substituierte Cyclopentadienyle dargestellt, sondern auch die Synthesen von schon bekannten Cyclopentadienylsystemen möglichst verbessert, um den Zugang zu diesen häufig verwendeten und in Multigramm-Mengen benötigten Liganden noch effektiver zu gestalten, sowie daraus auch Erkenntnisse zu gewinnen, die sich auf andere Ligandsynthesen übertragen lassen.

Sterisch sehr voluminöse Reste versprechen auch bei Fulvenen überaus interessante Ergebnisse im Zusammenhang mit der elektronischen Struktur bzw. der damit einhergehenden magnetischen Eigenschaften von Komplexen dieses Systems. Nicht zuletzt durch die wichtige Rolle, die Übergangsmetall – ansa – Metallocene in der homogenen Katalyse und hier besonders bei der Ziegler – Natta – Olefinpolymerisation^[41] spielen, lag die Zielsetzung vorangegangener Untersuchungen der Fulvensysteme darin, durch eine reduktive Kupplung des Fulvens solch eine ansa – Brücke zu generieren^[42,43,44].

Diese reduktive Kupplung kann auf eine Vielzahl von mono- bzw. disubstituierten Fulvenen unter Verwendung verschiedener Metalle ausgedehnt werden^[45,43,46]. Exemplarisch dargestellt sei hier nur die Synthese von ansa - Metallocenen aus 6,6-Dimethylfulven mit metallischem Samarium bzw. Ytterbium durch *Edelmann*^[47].

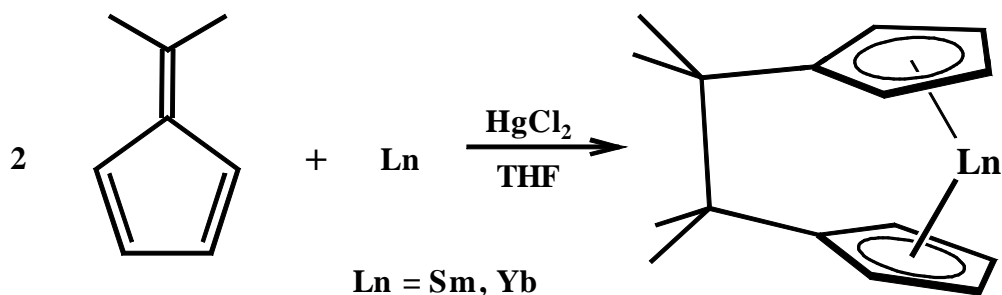


Abb. 31: Reduktive Kupplung von 6,6-Dimethylfulven mit elementarem Samarium bzw. Ytterbium^[47].

Durch die Einführung von sehr voluminös substituierten aromatischen Resten am Fulven werden die Bemühungen der Arbeitsgruppe *Sitzmann* fortgesetzt, einen Weg zu finden, das Ausbilden der ansa - Verknüpfung zu unterbinden. Stattdessen soll durch entsprechende Wahl des Substituenten versucht werden, nach einem Elektronentransfer vom elektropositiven Metall auf das Fulven, das intermediär gebildete Radikalanion zu stabilisieren.

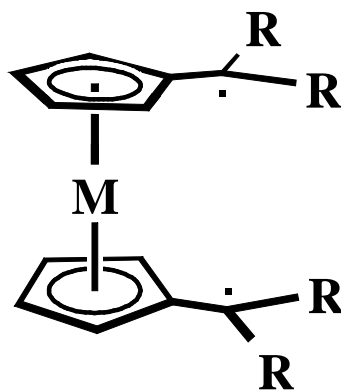


Abb. 32: Modellvorstellung eines diradikalischen Metallocens

Ein weiterer Aspekt des Einflusses sterisch anspruchsvoller Liganden wurde in einer Kooperation mit *H. Sachdev*, Universität Saarbrücken, beleuchtet. Der Schwerpunkt lag dort in der Synthese neuer, sterisch aufwendig substituierter Amine. Alkalimetallsalze solcher Amine finden nicht nur großes Interesse in der Organischen Chemie im Bereich der asymmetrischen Synthese, denn es werden dort immer vielfältigere Reaktanden benötigt, die mit ihren sterisch voluminösen Resten chirale Übergangszustände bilden. Auch in der Organometallchemie bietet sich ein breites Anwendungsspektrum. Als Komplexligand versprechen sie nicht nur neue strukturelle Erkenntnisse, sondern zeigen auch ein großes Potential bei der Darstellung maßgeschneiderter potentiell katalytisch aktiver Komplexe.

2.2 Isopropylsubstituierte Cyclopentadienyle

2.2.1 Einleitung

Schon seit einigen Jahren wird in der Organometallchemie der Cyclopentadienyle versucht, durch Erhöhung des sterischen Aufwandes der Liganden das Zentralmetall gleichsam „abzuschirmen“, es also kinetisch zu stabilisieren, was natürlich einen sehr großen Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der entsprechenden Komplexe hat. Um diese Abschirmung zu verdeutlichen, sei exemplarisch das Octaphenyluranocen herausgegriffen, welches in siedendem THF über Stunden beständig und sogar luftstabil ist^[48].

Mittlerweile haben mehrfach substituierte Cyclopentadienyle das gesamte Periodensystem der Elemente erobert^[49,50]. Dies ist neben den interessanten strukturellen Erkenntnissen nicht zuletzt auf das breite Anwendungsspektrum dieser Komplexverbindungen z.B. in der MOCVD-Technik^[51] oder als Katalysator in der organischen Synthese^[51,52], Olefinpolymerisation^[53,54,55,56,57] etc. zurückzuführen.

Zurzeit werden zudem in der Arbeitsgruppe *Sitzmann* in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Ernst* / Technische Chemie maßgeschneiderte alkylierte Metallocene als Template für neuartige Zeolith-Katalysatoren entwickelt.

Mono-Cyclopentadienyl-Verbindungen der Seltenen Erden zeigen eine große Reaktivität bei katalytischen Anwendungen^[58], wobei sterisch besonders anspruchsvollen Cyclopentadienylliganden eine besondere Bedeutung zukommt. Durch sie ist es nämlich möglich, sehr gut lösliche, monomere Komplexe darzustellen, welche weniger zur Koordination von Alkalihalogeniden oder Lösungsmitteln neigen. Durch dieses große aktuelle Interesse an sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylen stellt eine permanente Syntheseoptimierung somit eine wichtige Aufgabe dar.

Während aromatische Fünfringe mit bis zu drei Isopropylgruppen schon recht lange bekannt waren^[59], gelang die Tetra- und Pentasubstitution erstmals *Sitzmann*^[60,61,146] ausgehend von Diisopropylcyclopentadien durch wiederholte Deprotonierung und Alkylierung mit 2-Brompropan.

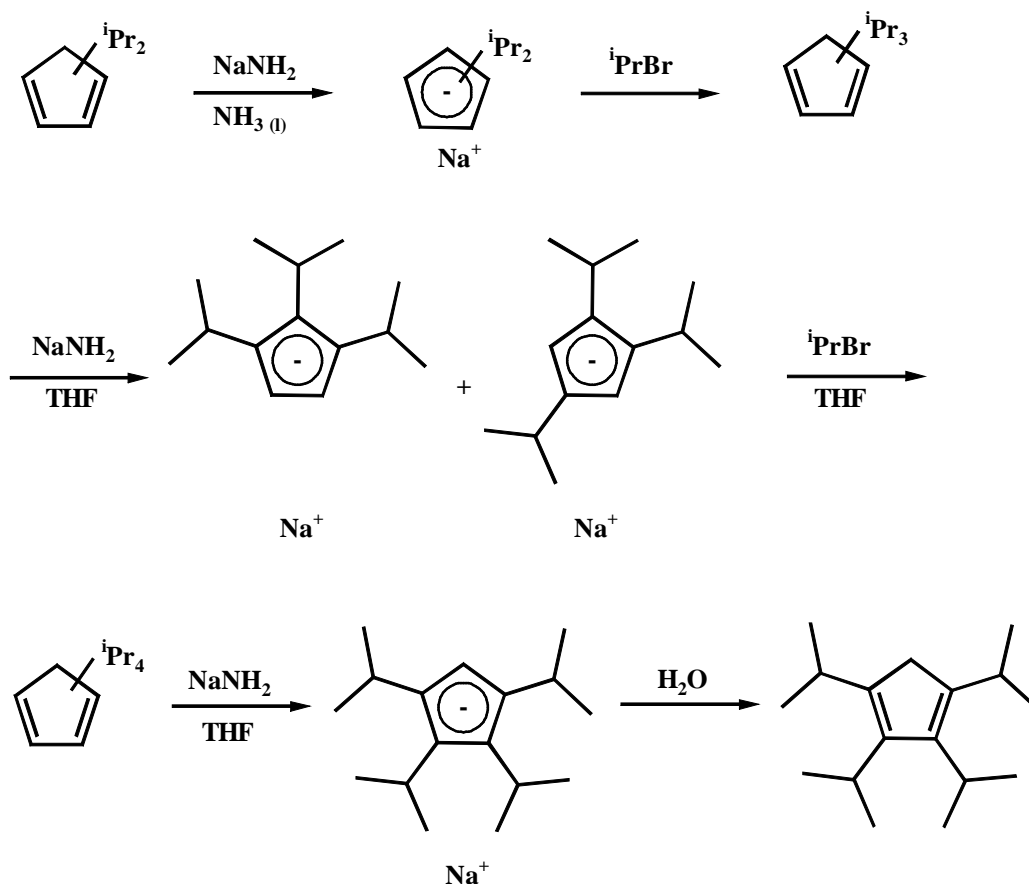


Abb. 33: Darstellung von 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadien nach Sitzmann

Obwohl die verschiedenen Metallierungs- und Alkylierungssequenzen sehr glatt verlaufen, wird das Produktbild auf der Stufe des Tetraisopropylcyclopentadiens durch das Auftreten unerwünschter geminal dialkylierter Isomere kompliziert.

Eine Darstellungsmethode des H^4Cp mit Hilfe eines Phasentransferkatalysators beschreibt Hanusa^[31]. Hierbei wird monomeres HCp in wässriger Kalilauge unter Anwesenheit eines großen Überschusses an 2-Brompropan und des Phasentransferkatalysators Adogen464[®] alkyliert. Die Synthese soll ein Gemisch aus Tri- und Tetraisopropylcyclopentadien liefern. Nach Metallierung, Reinigung des Salzes und anschließender Hydrolyse erhält man nach Hanusa das H^4Cp durch Kristallisation in einer Gesamtausbeute von 14 %.

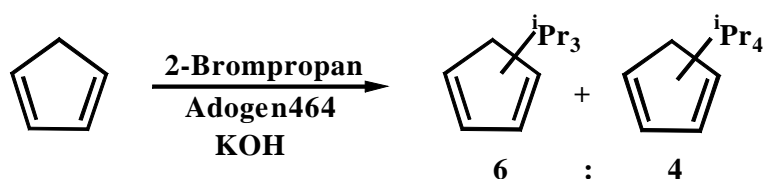


Abb. 34: Darstellung der Tri- und Tetraisopropylcyclopentadien-Isomere durch Phasentransferkatalyse nach Hanusa.

1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadien wurde erstmals 1989 von *Sitzmann*^[60] als Schlusspunkt einer sukzessiven Alkylierung, ausgehend von Cyclopentadien, synthetisiert. Es entsteht bei der Umsetzung von Natrium-tetraisopropylcyclopentadienid mit 2-Brompropan in flüssigem Ammoniak in Ausbeuten von 11 bzw. 5 %. Das azide Isomer lässt sich durch Deprotonierung aber in das Metallsalz überführen und so aus dem Produktgemisch abtrennen. Als Hauptprodukt fällt allerdings das geminal dialkylierte Isomer 1,2,3,5,5-Pentaisopropylcyclopentadien an.

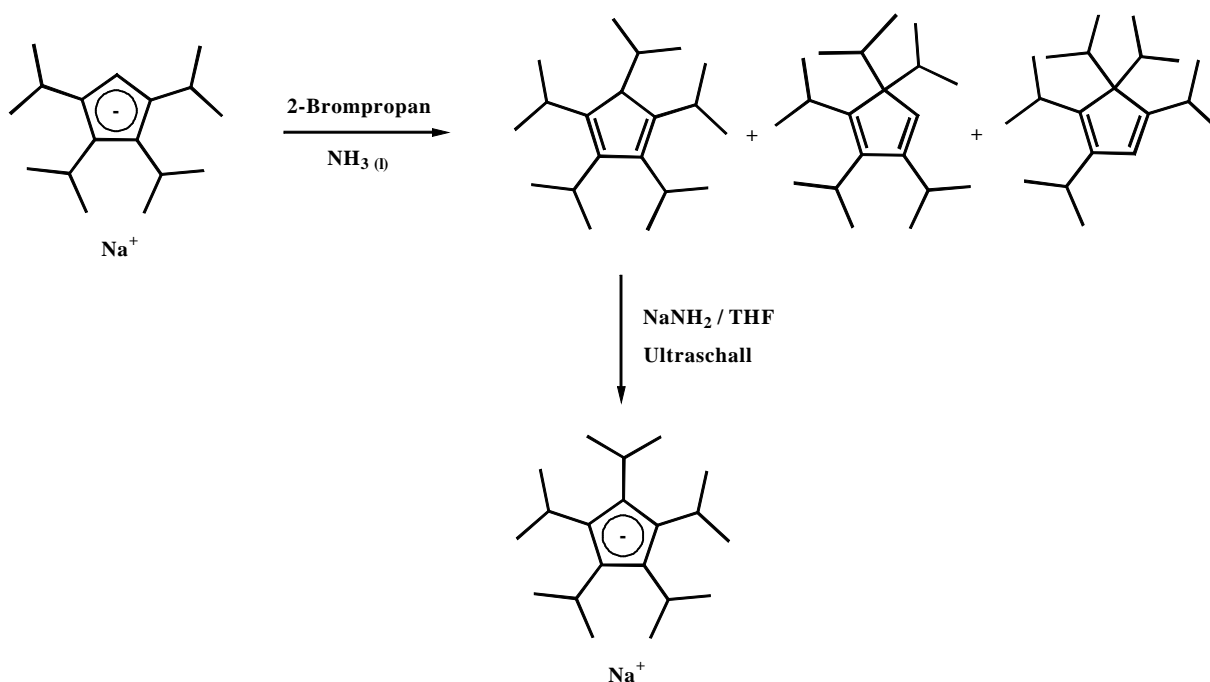


Abb. 35: Erste Synthese von Natrium-pentaisopropylcyclopentadienid

Mittlerweile wurde von *Sitzmann* eine Methode zur selektiven Einführung der Isopropylgruppe in die 5-Position des 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienylsystems entwickelt, die den Pentaisopropylliganden über eine Fulven-Route in guten Ausbeuten liefert^[62,63].

2.2.2 Modifizierte Darstellung von Tetraisopropylcyclopentadien

Seit einiger Zeit hat sich im der Arbeitsgruppe *Sitzmann* neben der NMR-Spektroskopie die Gaschromatographie als Standardanalysemethode im Rahmen der Ligandsynthese etabliert. Sie stellt eine wertvolle, zuverlässige und vor allem auch schnelle Methode dar, um z.B. den Verlauf einer Alkylierung und den Erfolg der sich daran anschließenden Destillation zu überwachen. Um die Gaschromatographie zur Reaktionskontrolle nutzen zu können, mussten zuvor die Retentionszeiten der verschiedenen in der Synthese involvierten Komponenten ermittelt werden^[64].

| Retentionszeit [min] | Zuordnung | Bemerkungen |
|----------------------|---|---|
| 7,8 | Monoisopropylcyclopentadien | |
| 8,9 | Diisopropylcyclopentadien 1,3-Isomer | |
| 9,5 | Diisopropylcyclopentadien 1,2-Isomer | in Spuren |
| 12,3 | 1,2,3- Triisopropylcyclopentadien | unter 3 % der Gesamtmenge an trisubstituiertem Cyclopentadien |
| 12,9 | 1,2,4- Triisopropylcyclopentadien | |
| 15,1 bis 15,5 | geminal dialkylierte Produkte | mehrere Signale, teilweise nicht aufgelöst Hauptbestandteil bei 15,5 min |
| 16,3 | 1,2,3,4- Tetraisopropylcyclopentadien | |
| 17,1 bis 17,7 | geminal dialkylierte Produkte | mehrere Signale, teilweise nicht aufgelöst |

Tab. 10: Retentionszeiten der Mono-, Di-, Tri- und Tetraisopropylcyclopentadiene^[64]

Die Zuordnung der Signale erfolgte nicht nur durch die Erstellung zahlreicher Chromatogramme von verschiedenen Cyclopentadienyl-Alkylierungsstufen und Destillationsfraktionen von selbst durchgeführten Synthesen. Es konnte auch auf bereits im Arbeitskreis vorhandene hochreine Chargen isopropylsubstituierter Cyclopentadienyle zurückgegriffen werden wie z.B. die durch mehrfache fraktionierende Kristallisation der Natriumsalze gewonnenen annähernd isomerenreinen 1,2,4- und 1,2,3-Triisopropylcyclopentadiene.

Wie bereits erwähnt, beschreibt *Hanusa* einen Weg zum H^4Cp als Eintopfreaktion mit Hilfe des Phasentransferkatalysators Adogen464^{©[31]}. Allerdings stellte *Dezember* 1996 schon fest, dass das Problem der unselektiven Alkylierung auch durch Anwendung der Phasentransferkatalyse nicht gelöst werden kann und lediglich Triisopropylcyclopentadien in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten wird^[65,66]. In Anlehnung an die Phasentransfer-Verfahren wurden auch selbst mehrere Alkylierungen durchgeführt. Da es durch die Gaschromatographie möglich ist, den Reaktionsfortschritt direkt aus der laufenden Synthese heraus zu verfolgen, gelang es durch Abwandlung der Literaturvorschrift, die Synthese entscheidend effektiver und wirtschaftlicher zu gestalten. Jedoch war es (im Gegensatz zu *Hanusa*) nicht möglich, einen höheren Alkylierungsgrad als das Triisopropylcyclopentadien zu erhalten. Nach gaschromatographischen Untersuchungen entstand das vierfach alkylierte Produkt allerdings maximal zu 2 % neben den niedriger substituierten Spezies. Die von *Hanusa* beschriebene Synthese ließ sich demnach in unserem Versuch nicht reproduzieren.

Wie gerade erwähnt, verhalf die Reaktionskontrolle durch Gaschromatographie dazu, die Phasentransferkatalyse so zu modifizieren, dass sie nun eine einfache und effiziente Darstellungsmethode von Triisopropylcyclopentadien darstellt. Es wurde festgestellt, dass das Auftreten unerwünschter Nebenprodukte durch portionsweises Zugabe eines kleineren Überschusses an Alkylierungsmittel verringert werden kann. Um dennoch eine hohe Ausbeute zu erhalten, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Reaktionszeit zu verlängern sowie das Volumen und die Konzentration der Base zu erhöhen. Zudem hat gerade bei der Phasentransferkatalyse das permanente und vor allem intensive Durchmischen der Reaktionspartner einen erheblichen Einfluss auf den Reaktionserfolg.

Mit diesen Maßnahmen ist es möglich, ein Gemisch zu gewinnen, welches nach gaschromatographischen Untersuchungen nur 10 % unerwünschte Nebenprodukte wie z.B. geminal dialkylierte Spezies oder monosubstituiertes Produkt enthält. Die übrigen 90 % bestehen aus H^2Cp und H^3Cp im Verhältnis 2 : 8. Die anschließende destillative Trennung des Gemisches sollte im vollen Ölpumpenvakuum erfolgen, denn die nur begrenzte thermische Stabilität der isopropylsubstituierten Cyclopentadiene erfordert es, die Destillation rasch und bei möglichst geringer Temperatur durchzuführen. Das H^3Cp wird danach einer Deprotonierung unterzogen, während das abgetrennte H^2Cp erneut als Edukt für spätere Phasentransfer-Ansätze eingesetzt werden kann.

Der nächste Alkylierungsschritt erfolgt in THF mit Natriumamid als Base analog der Vorschrift nach *Sitzmann*^[61]. Nach wässriger Aufarbeitung entsteht so ein gaschromatographisch untersuchtes Gemisch aus 10 % H³Cp Edukt, 25 % geminal dialkylierter vierfachsubstituierter Isomere und 65 % des CH-aziden 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadiens. Die dreifach alkylierten Spezies werden erneut destillativ abgetrennt. Die daran anschließende Metallierung des 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadiens durch Natriumamid erfolgt wieder analog der Vorschrift von *Sitzmann*^[61] und ergibt eine Ausbeute von 86 % Natriumsalz bezüglich des eingesetzten CH-aziden H⁴Cp's.

Die hier vorgestellte Syntheseweg ist also nichts anderes, als eine Kombination der beiden beschriebenen Wege zum Tetaisopropylcyclopentadienid-Salz, nämlich der Phasentransferkatalyse und der wiederholten Deprotonierung und Alkylierung, mit einer Gesamtausbeute von 29 %. Gegenüber der reinen Phasentransferkatalyse kann so die Ausbeute deutlich gesteigert werden. Zudem führt diese Kombination, im Vergleich zur schrittweisen Deprotonierung und Alkylierung, zu einer Arbeitersparnis und zur Umgehung des Einsatzes von flüssigem Ammoniak unter nur geringen Abstrichen an der Ausbeute. Zusätzlich stehen die abgetrennten Fraktionen an H²Cp und H³Cp für spätere Ligandsynthesen als Edukte wieder zur Verfügung.

Dazu erlaubt eine Kontrolle mittels Gaschromatographie nicht nur eine hohe Reinheit der Zwischenprodukte, sondern auch eine exakte Dosierung der im letzten Alkylierungsschritt eingesetzten Base, was das gewünschte Natrium-tetraisopropylcyclopentadienid frei von unerwünschtem Natriumamid-Überschuss liefert. Dies stellt eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Komplexbildung mit diesem Liganden dar und erspart die sonst notwendige Extraktionsprozedur.

2.2.3 Lithium-pentaisopropylcyclopentadienid

Durch Umsetzung von geminal dialkylierten Pentaisopropylcyclopentadien-Isomeren mit n-Butyllithium im Ultraschallbad wurde ein neuer Zugangsweg zu Lithium-pentaisopropylcyclopentadienid gefunden.

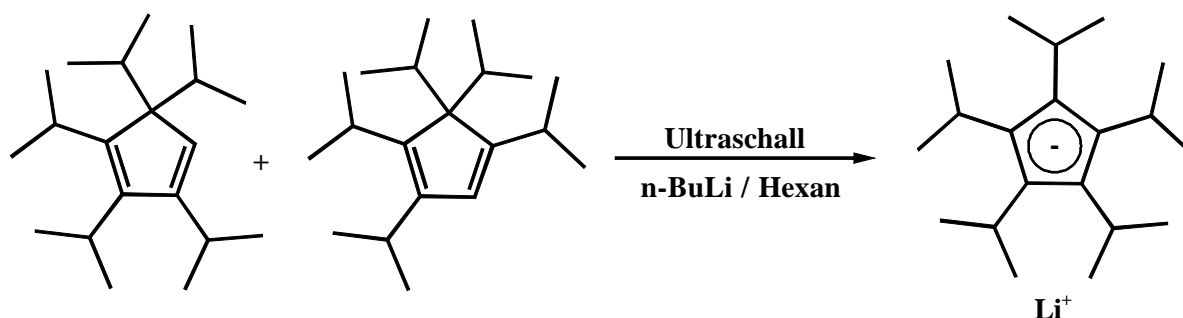


Abb. 36: Darstellung von Lithium-pentaisopropylcyclopentadienid

Eine konzentrierte Hexan-Lösung des Isomerengemisches wird mit einem Überschuss von n-BuLi in einem Druckschlenkrohr über eine Woche im Ultraschallbad behandelt.

Der Ultraschallenergie scheint einen Isopropylgruppenshift zu initiieren, wodurch eine CH-azide Spezies erzeugt wird. Diese CH-azide Verbindung wird durch das vorhandene n-Butyllithium sofort deprotoniert und fällt als farbloser Niederschlag aus der Reaktionslösung aus. Das entstehende Lithiumsalz ist durch die Behandlung mit Ultraschall extrem fein und voluminös. Trotzdem gelingt durch Zentrifugation eine Abtrennung des gewünschten Produktes, welches in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten werden kann.

Eine gaschromatographische Untersuchung einer hydrolysierten Probe des Lithium-Salzes bestätigt das Vorliegen nur einer einzigen Cyclopentadien-Spezies. Das ursprünglich eingesetzte Isomerengemisch wurde auch gaschromatographisch untersucht, um sicherzustellen, dass tatsächlich das CH-azide 1,2,3,4,5-Pentaisopropyl-Isomer im Reaktionsgemisch entstand und nicht von vornherein schon darin enthalten war

Im Zuge einer Umsetzung des Lithium-pentaisopropylcyclopentadienids mit Cer(III)chlorid konnten aus einer gesättigten DME-Lösung Einkristalle gewonnen werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

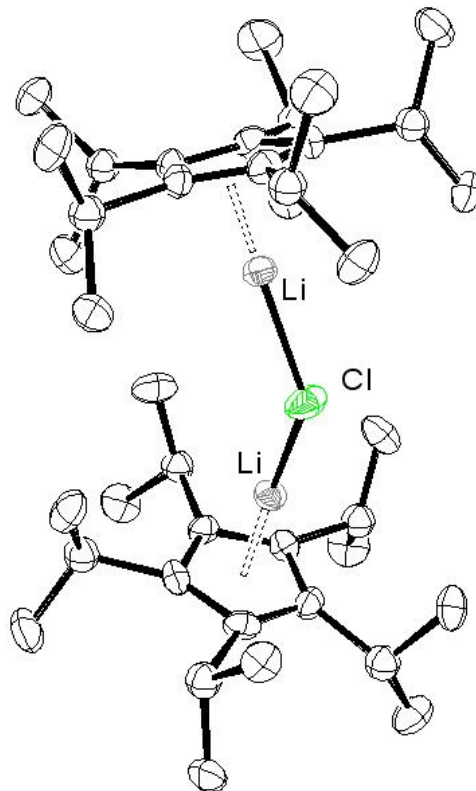


Abb. 37: Struktur von Lithium-pentaisopropylcyclopentadienid mit koordiniertem LiCl (das von DME koordinierte Li^+ -Gegenion ist aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt)

Die Beschaffenheit des Einkristalls war allerdings nicht optimal, weshalb die Strukturdaten nicht verfeinert werden konnten. Aber alleine die Betrachtung der Konnektivität der Verbindung ist sehr lohnenswert, zumal bisher noch keinerlei Strukturinformationen über Pentaisopropylcyclopentadienylsalze vorliegen.

Zwei Li^5Cp – Einheiten sind an ein Cl^- Anion koordiniert. Die $^5\text{CpLi}$ -Fragmente stellen so interessante Komplexliganden für Anionen dar.

Das Li^+ Gegenion dazu (aus Übersichtlichkeitsgründen oben nicht dargestellt) wird von Lösemittelmolekülen koordiniert. Dieser Halbsandwich zeigt eine formale Ähnlichkeit zu dem von *Atwood* beschriebenen Bis(trimethylaluminium)-Komplex $[\text{F}(\text{AlMe}_3)_2]^-$ des Fluorid-Ions^[67].

2.3 Sterisch anspruchsvolle 6,6-Diphenylfulvene

2.3.1 Einleitung

Wie bereits erwähnt, lag die primäre Zielsetzung vorangegangener Untersuchungen über Fulvensysteme in der Organometallchemie darin, durch eine reduktive Kopplung eine ansa-Brücke zu generieren. Unbeachtet dagegen blieb der Versuch der Stabilisierung der intermediär gebildeten Radikalanionen (durch Elektronenübergang vom elektropositiven Metall auf das Fulven). Komplexe, die solche Liganden beinhalten, sollten sich als magnetisch hoch interessante Metallocenspezies herausstellen (siehe **Abb. 32: Modellvorstellung eines diradikalischen Metallocens**).

Bei der Darstellung des ansa-Calcocens $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Ca}(\text{thf})_2$ wies das entstehende unverbrückte Calcocen darauf hin, dass neben der reduktiven Kopplung häufig Nebenreaktionen auftreten müssen^[43, 45].

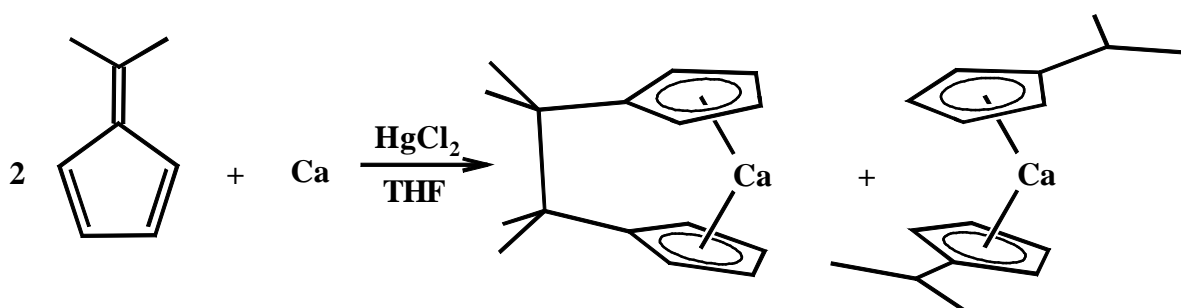


Abb. 38: Bis(isopropylcyclopentadienyl)calcium als Nebenprodukt bei der ansa-Calcocen Synthese

Es zeigte sich, dass die Bildung der Dicyclopentadienyldianionen $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]^{2-}$ stark vom Redoxpotential des Metalls abhängt. Als Ursache dafür wird eine Weiterreduktion des Radikalanions **b** zum Dianion **c** und nachfolgende Protonierung durch z.B. 6,6-Dimethylfulven zum Isopropylcyclopentadienylanion **d** angesehen^[42].

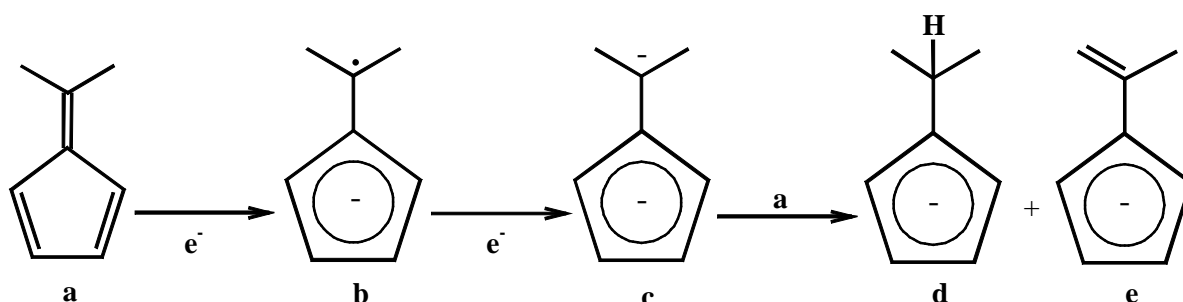


Abb. 39: Nebenreaktion des Radikalanions **b** mit 6,6-Dimethylfulven.

Elektrochemische Untersuchungen zu diesen und ähnlichen Reduktionsprozessen ergaben, dass die Potentiale zur Bildung eines Dianions allerdings nur leicht negativer sind, als es für die Bildung des Monoanions der Fall ist^[68].

Zur erfolgreichen Stabilisierung des Radikalanions spielen noch weitere Faktoren eine Rolle. Das eingesetzte Fulven sollte in der 6,6'-Position nur durch quartäre Kohlenstoffatome substituiert sein, um eine Protonenübertragung auf das während der Reaktion gebildete Radikalanion zu vermeiden. Auch bei der Wahl der eingesetzten Lösungsmittel ist dies zu berücksichtigen, um z.B. eine H-Abstraktion bei THF zu verhindern.

Ein ungepaartes Elektron lässt sich nicht nur durch eine Resonanzdelokalisierung beträchtlich stabilisieren^[69,70]. Reaktivität und Lebensdauer von Radikalen werden auch durch sterische Effekte entscheidend beeinflusst, denn große Substituenten in unmittelbarer Nähe zum ungepaarten Elektron behindern dessen Annäherung an einen Reaktionspartner und senken somit die Reaktivität des Radikals^[71].

Diese beiden Aspekte werden beim Triphenylmethyl-Radikal von Gomberg verwirklicht^[72], welches sogar stabil genug ist, um in Lösung bei Raumtemperatur mit seinem Dimeren im Gleichgewicht vorzuliegen.

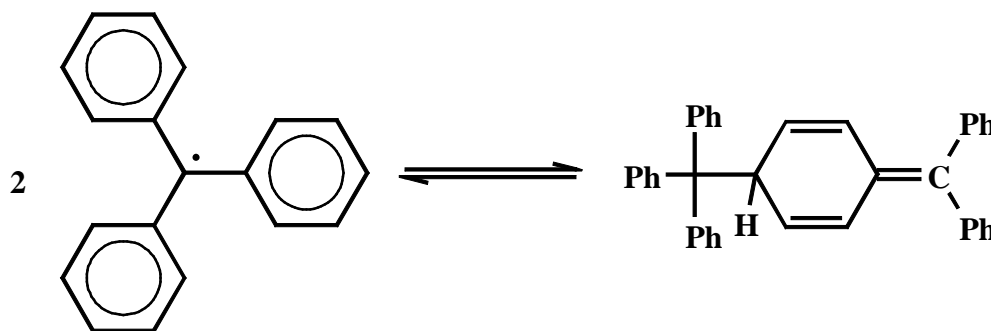


Abb. 40: Gleichgewicht des Triphenylmethylradikals mit seinem Dimer

Zwar ist dieses Radikal resonanzstabilisiert, jedoch ist als Hauptgrund für die Unterdrückung der Dimerisierung eindeutig die sterische Behinderung zu sehen^[73,74].

Aus diesen Vorüberlegungen heraus setzte *O. Schmitt* das 6,6-Diphenylfulven, dessen Konstitution sehr der des Triphenylmethylradikals ähnelt, als potentielles Synton zur Synthese eines radikalischen Metallocens ein^[75]. Tatsächlich ließen sich mit diesem Ligandensystem interessante Ergebnisse gewinnen.

O. Schmitt stellte durch Direktsynthese von 6,6-Diphenylfulven mit elementarem Europium und Strontium Komplexe des Typs $[(C_5H_4(CPh_2))_2M(thf)_2]$ dar, die in Lösung paramagnetische Eigenschaften besitzen.

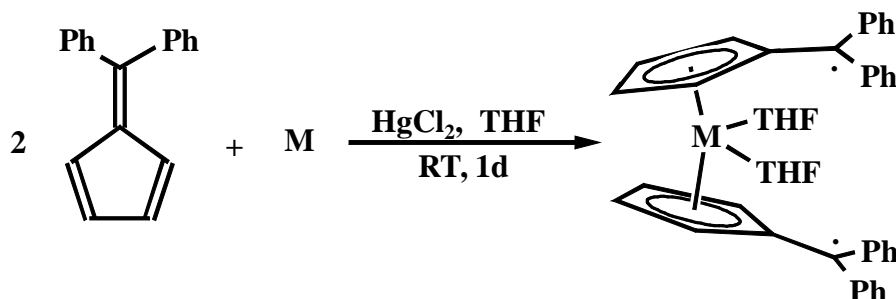


Abb. 41: Synthese von $[(C_5H_4(CPh_2))_2M(thf)_2]$, $M=Eu, Sr$

NMR-spektroskopische Befunde wiesen die entstandenen Komplexe eindeutig als paramagnetische Verbindungen aus. Da sowohl elementares Strontium als auch $Sr(II)$ -Ionen sowie alle anderen zur Synthese eingesetzten Verbindungen diamagnetisch sind, muss der zu beobachtende Paramagnetismus als Folge der Anwesenheit von ungepaarten Elektronen angesehen werden. Im Falle eines (durch Protonenübertragung) Benzhydryl-substituierten Metallocens wären in Lösung keine paramagnetischen Eigenschaften zu erkennen. Diese Ergebnisse zusammen mit Erkenntnissen aus der ESR-Spektroskopie weisen eindeutig auf einen diradikalischen Charakter hin. Allerdings war es durch das Löslichkeitsverhalten und die thermischen Eigenschaften dieser Verbindungen nicht möglich, Kristalle zur Strukturanalyse zu erhalten. Die Komplexe waren nur in polaren Lösungsmitteln wie z.B. THF löslich. In unpolaren Lösungsmitteln und sogar in Diethylether zeigten sie keine erkennbare Löslichkeit. Weiterhin unklar war, ob zwischen den radikalischen Metallocenen intermolekulare Dimerisierung auftritt oder ob das Gleichgewicht ausschließlich auf der Seite der radikalischen Form liegt.

Aus dieser Problematik heraus sollte nun an der para-Position des Phenylsubstituenten des 6,6-Diphenylfulvens ein zusätzlicher sperriger Rest eingeführt werden. Dieser soll nicht nur die intermolekulare Dimerisierung unterbinden, sondern so auch einen positiven Einfluss auf die Löslichkeit der diradikalischen Komplexe ausüben.

2.3.2 Eigene Ergebnisse

2.3.2.1 6,6-Bis(para-*tert.*-butylphenyl)fulven (10)

a) Darstellung des Ketons **9**

Bezüglich der Stabilisierung eines Radikalanions konnte anhand des 6,6-Diphenylfulven-Systems sehr vielversprechende Ergebnisse gewonnen werden^[75]. Durch die schwere Löslichkeit der Metallkomplexe dieses Systems wurde vermutet, dass intermolekulare Dimerisierung bzw. sogar Oligomerisierung auftritt. Um dies zu unterdrücken soll nun in para-Stellung des Phenylsubstituenten ein sperriger *tert.*-Butylrest eingeführt werden. Es gilt daher, eine Synthese des bisher noch nicht beschriebenen 6,6-Bis(para-*tert.*-butylphenyl)fulvens zu entwickeln, die dieses Fulven in hoher Reinheit effizient im Multigramm-Maßstab zugänglich macht.

Zuerst wird ein *tert.*-Butyl-substituiertes Benzophenon dargestellt, welches später in das Fulven umgewandelt wird. Zur Synthese des 4,4'-Di-*tert.*-butylbenzophenons (**9**) kann auf Literaturvorschriften zurückgegriffen werden^[76], die allerdings deutlich modifiziert werden müssen, um die gewünschte optimale Ausbeute zu erreichen.

Zunächst erfolgt die Herstellung des Säurechlorides durch die Umsetzung der 4-*tert.*-Butylbenzoesäure mit Thionylchlorid. Nach zwölfstündigem Refluxieren wird das nicht umgesetzte Thionylchlorid entfernt und die zurückbleibende gelbe, ölige Substanz destillativ aufgereinigt. Dieser abschließende Reinigungsschritt stellt eine Ergänzung zur Originalvorschrift dar, denn nur so führten die weiteren Reaktionen zum erwünschten Ergebnis. Zurück bleibt eine klare, farblose Flüssigkeit in quantitativer Ausbeute.

Um nun das Keton **9** zu erhalten, schließt sich eine Friedel-Crafts-Acylierung an:

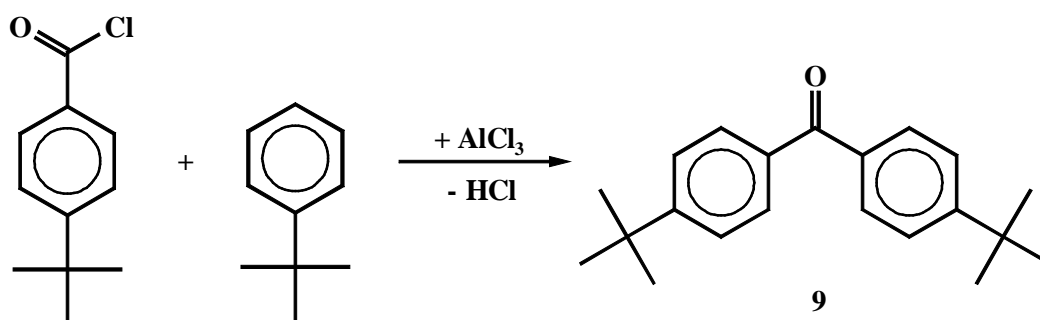


Abb. 42: Darstellung von 4,4'-Di-*tert.*-butylbenzophenon (**9**)

Zu vorher über Natrium getrocknetem *tert.*-Butylbenzol und Aluminiumchlorid wird bei Raumtemperatur langsam das 4-*tert.*-Butylbenzoesäurechlorid zugetropft. Dabei hat sich gezeigt, dass das eingesetzte Aluminiumchlorid, entgegen der Vorschrift nach Gibson et al.^[76], zum Gelingen der Reaktion zuvor nicht sublimiert werden sollte. Während der Reaktion ändert sich unter heftiger HCl-Entwicklung die Farbe der Reaktionsmischung über gelb nach rotbraun und bleibt schließlich schwarz. Zu der noch warmen Reaktionsmischung wird zur hydrolytischen Spaltung des Keton-Aluminiumchlorid-Komplexes eine Eis-HCl-Mischung gegossen, wobei das Keton als hellgrüner Niederschlag ausfällt. Nach weiteren Aufarbeitungsschritten erhält man das hellgelbe 4,4'-Di-*tert.*-butylbenzophenon (**9**) in guten Ausbeuten.

Das Keton **9** löst sich gut in Toluol, jedoch nur mäßig in Hexan, in Ethanol ist es kaum löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 133 °C.

NMR-Spektroskopie

Sowohl das ¹H- als auch das protonenkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum zeigen die erwarteten Signale für ein *tert.*-Butyl substituiertes Benzophenon.

| ¹ H – NMR (C ₆ D ₆ , RT) | | | |
|---|---------|---|-----------------------------------|
| δ [ppm] | | Zuordnung | ³ J _{HH} [Hz] |
| 1,35 | s, 18 H | -C(<u>CH</u> ₃) ₃ | - |
| 7,48 | d, 4 H | meta – <u>CH</u> | 8,48 |
| 7,75 | d, 4 H | ortho – <u>CH</u> | 8,52 |

Tab. 11: ¹H-NMR-Daten von **9** bei Raumtemperatur

| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} - \text{NMR} (\text{C}_6\text{D}_6, \text{RT})$ | | |
|--|-----|---|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| 196,3 | 1 C | $-\underline{\text{C}}\text{O}$ |
| 156,0 | 2 C | Phenyl: $-\underline{\text{C}}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ |
| 135,3 | 2 C | Phenyl: $-\underline{\text{C}}-\text{CO}-$ |
| 130,2 | 4 C | Phenyl: $-\underline{\text{C}}\text{H}$ |
| 125,3 | 4 C | Phenyl: $-\underline{\text{C}}\text{H}$ |
| 35,2 | 2 C | $-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ |
| 31,3 | 6 C | $-\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ |

Tab. 12: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} - \text{NMR} - \text{Daten von } \mathbf{9} \text{ bei Raumtemperatur}$

IR-Spektroskopie

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie gelingt es, mögliche Verunreinigungen des Ketons **9** durch Edukte schnell festzustellen.

Die charakteristischen Edukt-Banden der C-Cl bzw. C-OH – Gruppen werden nicht gefunden, stattdessen zeigen sich die erwarteten Valenzschwingungen der C-H und C=O Gruppen.

| IR-Spektrum | | |
|----------------------------|--------|------------------|
| Bande [cm^{-1}] | Gruppe | Bemerkung |
| 2953-2833 | C-H | Valenzschwingung |
| 1697-1550 | C=O | Valenzschwingung |

Tab. 13: *IR-Spektrum von 9 (RT, Lösungsmittel Hexan)*

b) Darstellung des Fulvens **10**

Die Darstellung des 6,6-Bis(para-*tert.*-butylphenyl)fulvens (**10**) erfolgt durch Umsetzung des Ketons **9** mit monomerem Cyclopentadien, wobei Natriumethanolat als Base dient.

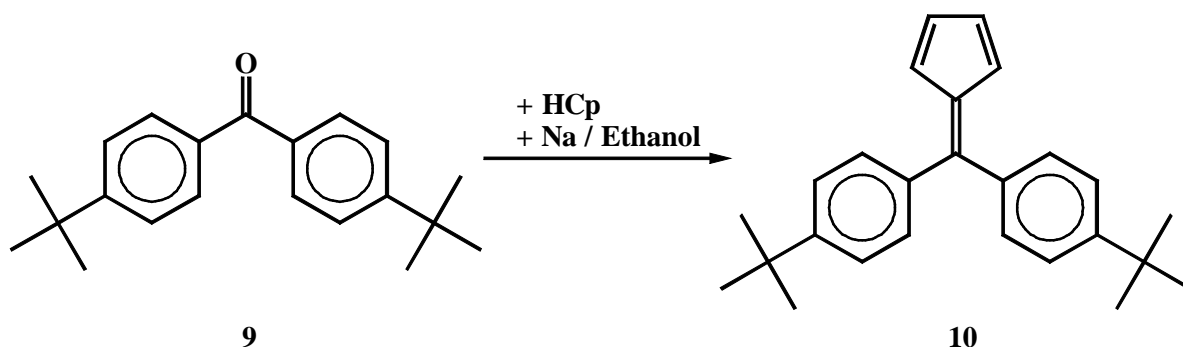


Abb. 43: Darstellung von 6,6-Bis(para-*tert.*-butylphenyl)fulven (**10**)

In Anlehnung an die Literaturvorschrift zur Synthese des 6,6-Diethylfulvens^[77], bei der man eine Lösung aus 3 g Natrium in 40 ml absolutem Alkohol herstellt, erfolgt die Darstellung von **10** mit technischem Ethanol, da es nur so zu der gewünschten Reaktion kommt.

Zu einer Lösung von *in situ* hergestellten Natriumethanolat wird monomeres Cyclopentadien und 4,4'-Di-*tert.*-butylbenzophenon (**9**), gelöst in möglichst wenig Toluol, zutropft. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionsmischung von rot nach dunkelbraun. Nach zweistündiger Reaktionszeit und anschließender Aufarbeitung kann man ein rotbraunes Pulver isolieren.

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass eine Reinigungsmethode gefunden werden musste. Nach zahlreichen Kristallisationsversuchen in verschiedenen Lösungsmitteln wurde entweder der gewünschte Reinigungseffekt nicht erzielt oder es kam durch zu gute Löslichkeit zu erheblichen Ausbeuteverlusten. Da aber eine Synthese entwickelt werden sollte, die das Fulven im Multigramm-Maßstab zugänglich macht, wurde nach anderen Möglichkeiten der Aufreinigung gesucht.

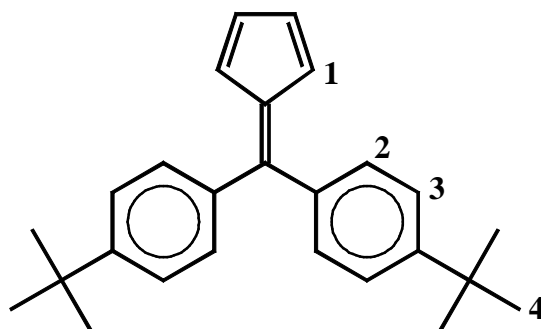
Dünnschichtchromatographischen Untersuchungen machten deutlich, dass eine Abtrennung unerwünschter Nebenprodukte mittels Säulenchromatographie erfolgversprechend sein wird. Nachdem durch die leuchtend orange Färbung des Fulvens **10** die Trenneigenschaften gut beobachtet werden können, war die Entwicklung einer optimalen Kombination aus Säulengeometrie und Flussmittel möglich, die das Aufreinigen auch größerer Substanzmengen erlaubt.

Eine Säule mit einem Querschnitt von 4 cm wurde 15 cm hoch mit Kieselgel befüllt, ca. 5 g des zu reinigenden Fulvens **10** als hochkonzentrierte PE-Lösung aufgebracht und auch mittels PE eluiert. Die braunen Verunreinigungen zeigen unter diesen Bedingungen keine merkliche Wanderungstendenz und verbleiben im Säulenmaterial. Mit dieser Methode ist es möglich, 23 g Fulven **10** innerhalb weniger Stunden zu reinigen.

6,6-Bis(para-*tert.*-butylphenyl)pentafulven (**10**) löst sich ausgesprochen gut in Petrolether, Hexan, Toluol sowie Diethylether und besitzt eine Schmelztemperatur von 146 °C.

NMR-Spektroskopie

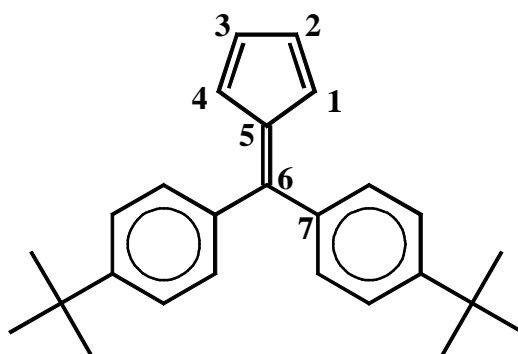
Das ¹H-NMR-Spektrum von 6,6-Bis(para-*tert.*-butylphenyl)pentafulven (**10**) zeigt die erwarteten vier Signale. Die Protonen der sechs Methylgruppen treten als Singulett bei 1,19 ppm in Resonanz, während die Signale der Aryl-Protonen jeweils als Dublett bei 7,22 ppm und 7,37 ppm zu finden sind. Ein weiteres Dublett bei 6,64 ppm wird durch die Wasserstoffatome am Fulvensystem hervorgerufen.



| $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , RT) | | | |
|---|---------|------------------------|--------------------------------|
| δ [ppm] | | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] | Zuordnung |
| 7,37 | d, 4 H | 8,20 | Ring – CH (3) |
| 7,22 | d, 4 H | 8,20 | Ring – CH (2) |
| 6,64 | d, 4 H | 13,24 | Fünfring – CH (1) |
| 1,19 | s, 18 H | – | $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (4) |

Tab. 14: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **10** bei Raumtemperatur

Im protonenkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **10** sind zwei Signale für die *tert.*-Butylgruppen zu erkennen. Die unsubstituierten Kohlenstoffatome der beiden äquivalenten Arylsysteme treten bei 132,5 ppm bzw. 125,0 ppm und das *tert.*-Butyl-substituierte Kohlenstoffatom bei 139,3 ppm in Resonanz. Die größte chemische Verschiebung zu tiefem Feld von 152,1 ppm ist dem C-Atom zuzuordnen, welches die beiden Arylsysteme mit dem Fünfring verbindet. Das daran doppelt gebundene Atom liefert ein Signal bei 144,4 ppm, während die übrigen vier Glieder des Fünfringes paarweise bei 124,9 ppm und 132,4 ppm in Resonanz treten. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe der $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten des 6,6-Diphenylfulvens^[78]. Die chemischen Verschiebungen beider Verbindungen liegen in gleicher Größenordnung.



| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6 , RT) | | |
|--|-----|---|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| 152,1 | 1 C | Fulven C (6) |
| 151,8 | 2 C | Phenyl – C (7) |
| 144,4 | 1 C | Fulven C (5) |
| 139,3 | 2 C | Phenyl – <u>C</u> – $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ |
| 132,5 | 4 C | Phenyl – C (o) |
| 132,4 | 2 C | Fulven C. (2/3) |
| 125,0 | 4 C | Phenyl - C (p) |
| 124,9 | 2 C | Fulven C (1/4) |
| 34,6 | 2 C | - <u>C</u> (CH_3) $_3$ |
| 31,3 | 6 C | - C(<u>CH</u>) $_3$ |

Tab. 15: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – NMR – Daten von **10** bei Raumtemperatur

Massenspektrometrie

Im Massenspektrum des Fulvens **10** ist der Molekülpeak bei 341,9 g/mol zu erkennen. Neben diesem Molekülpeak stechen noch zwei weitere Peaks hervor, einmal der Basispeak bei 284,9 g/mol, der durch die Abspaltung einer *tert.*-Butylgruppe entsteht, und ein Signal bei 265 g/mol, das durch Abspaltung einer C₆H₅-Einheit zustande kommt.

| Fragment | m/z in g/mol | I in % |
|---|--------------|--------|
| [M] ⁺ | 341,9 | 51,09 |
| [M -Me] ⁺ | 326,9 | 4,06 |
| [M - ^t Bu] ⁺ | 284,9 | 100,00 |
| [M -Phenyl] ⁺ | 265,0 | 50,42 |
| [M - ^t Bu -2Me] ⁺ | 254,9 | 8,32 |
| [M -2 ^t Bu] ⁺ | 228,9 | 3,22 |

Tab. 16: Ausgewählte massenspektrometrische Fragmente von

6,6-Bis(para-tert.-butylphenyl)fulven (10); EI 70 eV; 1 mA; 200 °C QT.

Kristallstrukturanalyse

Durch Sublimation in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle konnten orangerote Kristalle gewonnen werden, die sich für eine strukturanalytische Untersuchung mittels Röntgenbeugung eigneten. Die Qualität des Einkristalls war jedoch nicht ausreichend, um einen Datensatz zu erhalten, der eine Strukturverfeinerung zugelassen hätte. Trotzdem lassen sich einige generelle Strukturmerkmale durch den Vergleich mit dem Aufbau des 6,6-Diphenylfulvens herausarbeiten, dessen Struktur 1997 veröffentlicht wurde^[79].

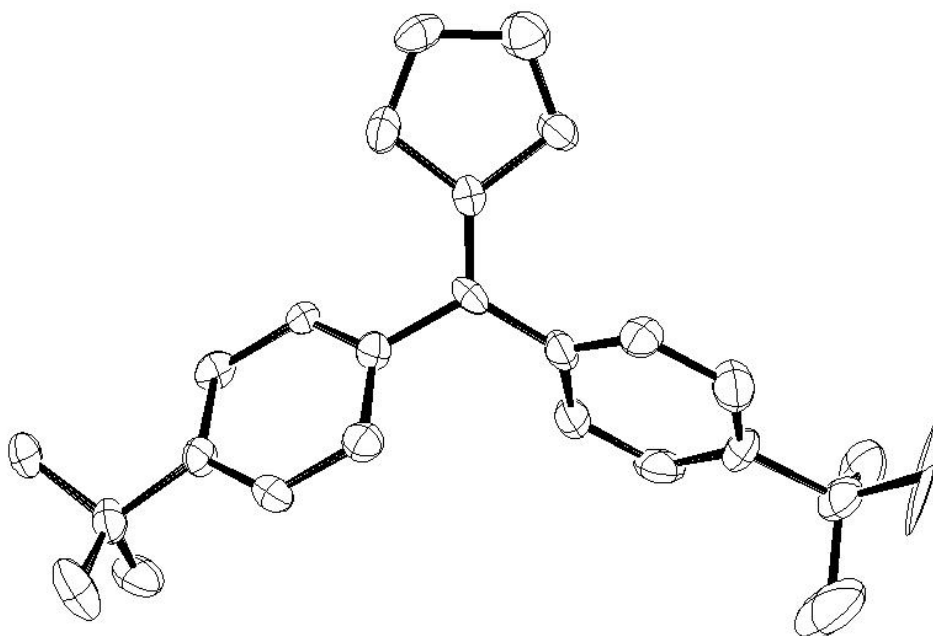


Abb. 44: Struktur von (**10**) im Kristall

Sowohl das 6,6-Diphenylfulven als auch das *tert.*-Butyl-substituierte Derivat **10** besitzen jeweils zwei Moleküle in einer Elementarzelle, die sich primär durch den Winkel, den die beiden Sechsringer einschließen, unterscheiden. Wie bereits erwähnt, erlaubt jedoch die Qualität des Datensatzes an dieser Stelle keine detaillierte Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel.

2.3.2.2 Dikalium-Salz des 6,6-Bis(para-tert.-butylphenyl)fulvens (11)

Um die Vorgänge bei der direkten Umsetzung eines Metalls mit dem neuen Fulvensystem **10** näher zu beleuchten, also die Elektronenübertragung vom Metall auf das Fulven zu betrachten, wurden Umsetzungen mit verschiedenen Alkalimetallen durchgeführt. Die praktische Durchführung dieser Reaktionen stellte sich jedoch als präparativ recht anspruchsvoll heraus und es bedurfte einiges an Anstrengung, um einen reproduzierbaren und praktikablen Zugang zu den Metallsalzen des Fulvens **10** zu erarbeiten. Wichtig war auch die Wahl der eingesetzten Lösemittel, da eine H-Abstraktion oder andere Interaktionen der Reaktionspartner mit dem Lösungsmittel auf jeden Fall vermieden werden mussten. Aus diesem Grund wurde ausschließlich mit Hexan gearbeitet.

a) orientierende Versuche

Die ersten Versuche der Metallierung des Fulvensystems **10** wurden, analog der Erdalkalimetall-Umsetzungen von *O. Schmitt*^[75], mit Natrium-Metall durchgeführt, welches zuvor mit Quecksilber(II)chlorid in Hexan aktiviert wurde. Die bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktionen lieferten nach Aufarbeitung nur Ausbeuten an Metallsalz deutlich unter 10 %. Eine Erhöhung der Reaktionszeit und/oder Reaktionstemperatur führte zu einer extrem feinen Verteilung des gewünschten Produktes in der Reaktionsmischung, wodurch eine Abtrennung und Aufreinigung sehr schwierig und nur unter großen Ausbeuteverlusten möglich war. Trotz mehrerer Versuche, die Reaktionsbedingungen zu optimieren, gelang es nicht, die Ausbeute des dunkelroten Natrium-Salzes über 15 % hinaus zu steigern.

Als weiteres Alkalimetall wurde Lithium in Betracht gezogen. Durch die geringe Dichte des Metalls bezüglich des bei der Reaktion verwendeten Lösungsmittels sollte zusätzlich eine Abtrennung von nicht umgesetztem Metall aus der Reaktionsmischung leichter möglich sein. Erst, nachdem durch eine geschickte Reaktionsführung gewährleistet war, dass die an der Flüssigkeitsoberfläche schwimmenden Lithium-Stücke mechanisch aktiviert wurden, war überhaupt eine Reaktion zu beobachten. Allerdings entstand stets eine braune Masse gallertartiger Konsistenz.

Nachdem diese Masse keinerlei Luft- bzw. Hydrolyseempfindlichkeit zeigte, sowie mittels Flammenfärbung darin auch kein Lithium festgestellt werden konnte, wurde sie nicht weiter untersucht. Zusammen mit der gallertartigen Konsistenz des Materials war davon auszugehen, dass es sich nur um ein organisches Polymer handelte.

b) Umsetzung mit Kaliummetall

Nachdem festgestellt wurde, dass sich wegen der hohen Reaktivität von Kaliummetall eine Aktivierung mit Quecksilber(II)chlorid erübrigt, und das gewünschte Produkt Eigenschaften besitzt, die eine effektive Aufarbeitung erleichtern, wurde folgender Reaktionsweg erarbeitet:

6,6-Bis(para-*tert.*-butylphenyl)fulven (**10**) wird mit zwei Äquivalenten Kalium in Hexan zur Reaktion gebracht. Nach mehreren Tagen Rühren bei Raumtemperatur fällt aus der orangen Lösung langsam ein feinverteilter, rotbrauner Feststoff aus. Dieser Feststoff wird abzentrifugiert und mehrmals mit Hexan gewaschen, bis die Waschlösung farblos ist. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man ein dunkles, rotbraunes Pulver, das unlöslich in THF ist. In DME bildet es eine intensiv violette Lösung. Außerdem besitzt das Kaliumsalz **11** eine sehr hohe Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit; z.B. tritt an Luft unter Rauchentwicklung sofort eine hellbraune Verfärbung auf.

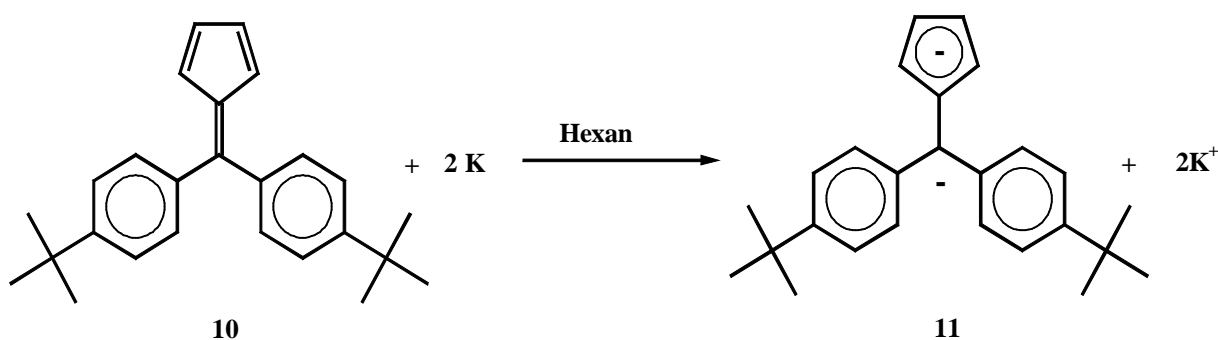


Abb. 45: Darstellung von 6,6-Bis(para-*tert.*-butylphenyl)fulven-Dikaliumsalz (**11**)

Jedoch erschwert die extreme Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit sowie das Löslichkeitsverhalten die Charakterisierung des Materials.

Es wurden auch Versuche mit nur einem Äquivalent Kalium durchgeführt. Es zeigte sich dabei, dass lediglich weniger Fulven umgesetzt, trotzdem aber stets das gleiche Produkt isoliert wurde.

c) Charakterisierung des 6,6-Bis(para-*tert.*-butylphenyl)fulven-Dikaliumsalzes (**11**)

Da das Dikalium-Salz **11** selbst in THF keine erkennbare Löslichkeit aufweist, konnten bisher keine NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden. Trotzdem soll die Frage geklärt werden, ob das Radikalanion oder das Dianion vorliegt.

titrimetrische Kaliumbestimmung:

Erste wertvolle Ergebnisse liefert eine titrimetrische Kaliumbestimmung. Hierbei wird das Kaliumsalz hydrolysiert und das hierbei entstehende Kaliumhydroxid durch eine Säure/Base-Titration mit Salzsäure bestimmt. Für das Dikaliumsalz wird ein Kaliumgehalt von 18,59 % berechnet. Die Titration liefert einen Gehalt von 18,08 %, was eindeutig zeigt, dass nicht das Radikalanion sondern das Dianion entstanden sein muss.

UV-Spektroskopie:

Einen weiteren Hinweis für das Vorliegen eines Dikalium-Salzes gibt die UV-Spektroskopie.

Das in DME aufgenommene UV-Spektrum von 6,6-Bis(para-*tert.*-butylphenyl)pentafulven (**10**) im Bereich von 200 nm bis 1000 nm zeigt zwei breite Absorptionsbanden mit Maxima bei 246 nm und 337 nm.

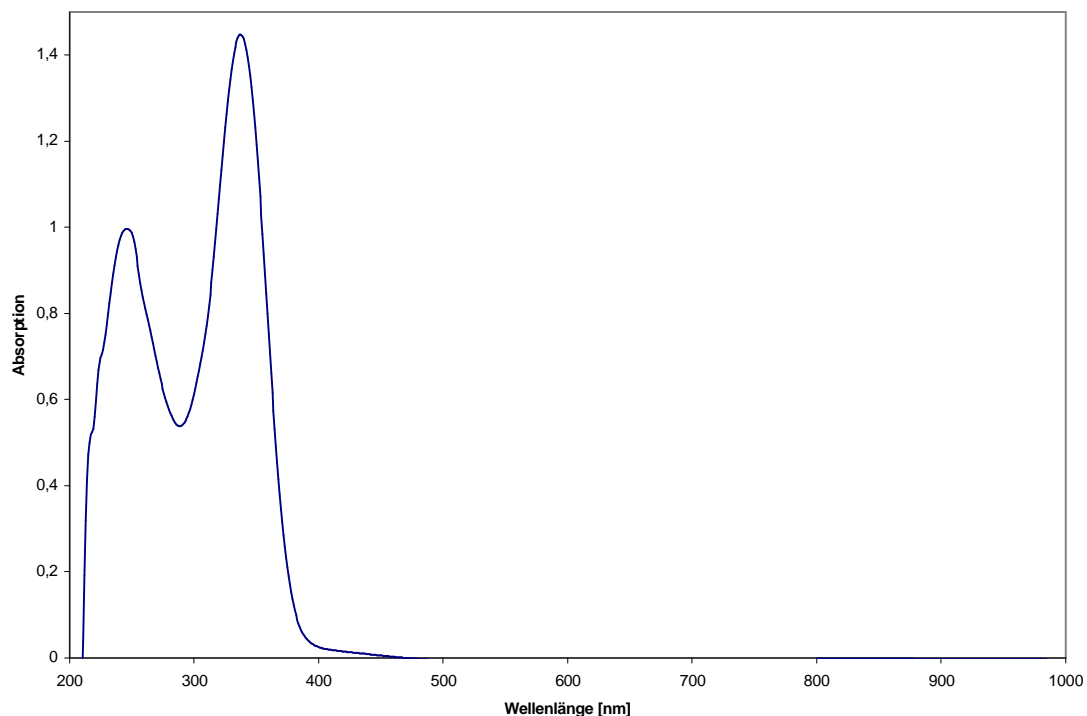


Abb. 46: UV/Vis-Spektrum von 6,6-Bis(*para-tert.-butylphenyl*)pentafulven (**10**) in DME

Im Vergleich dazu liegen die Absorptionsmaxima im Spektrum des Dikaliumsalzes **11** – aufgenommen unter gleichen Bedingungen – bei 230 nm und 293 nm, d.h. zu kleineren Wellenlängen hin verschoben. Tatsächlich deutet die Abnahme der Wellenlänge auf eine abnehmende Konjugation des Moleküls hin. Ausgedehnte π -Systeme erfordern zur elektronischen Anregung weniger energiereiche Strahlung also eine größere Wellenlänge. Das freie Fulven **10** mit seinem konjugierten System verliert beim Übergang zum Dianion eine Doppelbindung, so dass sich das konjugierte System nur noch über fünf statt über sechs Kohlenstoffatome erstreckt. Je weniger Doppelbindungen nun konjugiert sind, desto kleiner wird die Wellenlänge für die Absorption sein.

Derivatisierung:

Letzte Sicherheit über das Vorliegen eines Dianions liefert die Derivatisierung des Salzes mit anschließender Untersuchung der Produkte mit einem Gaschromatographen, dem als Detektor ein Massenspektrometer nachgeschaltet ist.

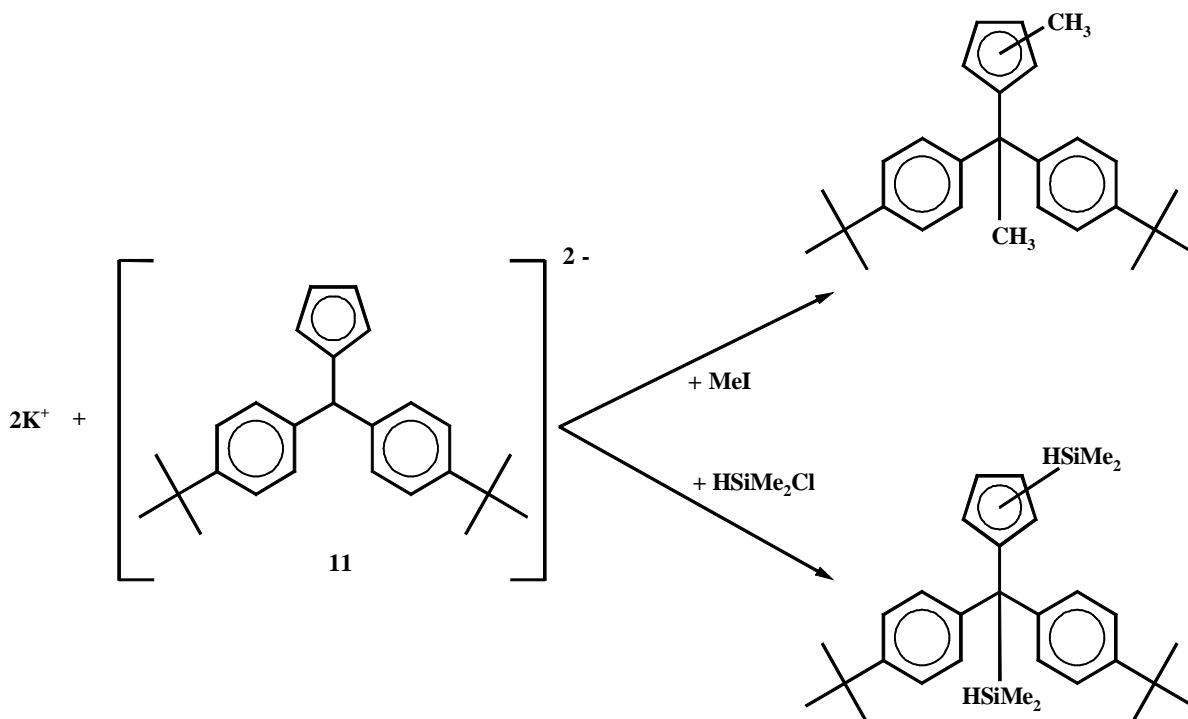


Abb. 47: Derivatisierung des 6,6-Bis(para-tert.-butylphenyl)fulven-Dikaliumsalzes (**11**)

Das Kaliumsalz **11** wird sowohl mit Methyljodid als auch mit Dimethylchlorsilan umgesetzt. Durch Untersuchung der Produktbilder der beiden Umsetzungen durch GC/MS kann anhand der Molpeaks nachgewiesen werden, dass die Masse des Fulvensystems um jeweils zwei Gruppen (Methyl- bzw. Dimethylsilyl-) größer geworden ist, also ursprünglich das Dianion vorgelegen hat.

d) Fazit

Es zeigt sich hier, wie bereits in der Einleitung kurz angedeutet, dass die Potentiale zur Bildung eines Dianions nur leicht negativer sind, als die zur Bildung des Monoanions. Die Dianion-Bildung lässt sich vermutlich durch mildere Reduktionsreagentien vermeiden, weshalb elektrochemische Untersuchungen dieses Systems notwendig sind. Auch sollte es möglich sein, den Potentialunterschied zwischen Mono- und Dianion durch eine geschickte Wahl des Substituenten zu vergrößern, wobei nicht nur sterische sondern auch elektronische Aspekte zu berücksichtigen sind.

Die Einführung einer Arylaminogruppe und somit die Erhöhung der Polarität innerhalb des Fulvensystems sollte einen großen Einfluss auf die Redoxpotentiale haben und so u.U. die Potentialdifferenz zwischen Mono- und Dianion-Bildung erhöhen. Das von *Rau* und *Behrens* beschriebene 6,6-Bis(para-dimethylaminophenyl)fulven^[80] ist eine Verbindung, die bei Direktsynthese mit verschiedenen Metallen interessante Ergebnisse liefern wird, denn die Aminophenylreste dieses Moleküls sind in der Lage, eine positive Ladung am exocyclischen Fulvenkohlenstoff durch Mesomerie zu stabilisieren.

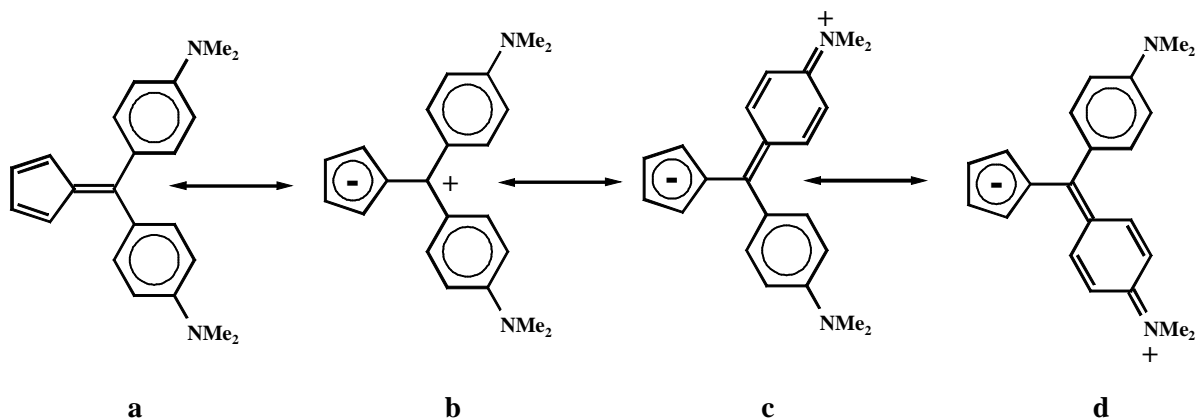


Abb. 48: Mesomere Grenzformen von 6,6-Bis(dimethylaminophenyl)fulven

Die Bindungslängen, die laut Kristallstrukturanalyse in diesem Fulven zu finden sind, bestätigen die Grenzformeln c und d.

2.3.2.3 Alternative Synthesestrategie über Bis[di(*para-tert.*-butylphenyl)methylcyclopentadienyl]eisen (13)

Statt der Direktsynthese eines Metalls mit dem Fulven zur Generierung eines diradikalischen Metallocens wird eine weitere Synthesestrategie verfolgt.

Das Radikal soll direkt am Komplex mit Hilfe einer starken Base und anschließender Oxidation erzeugt werden. Ausgehend vom *tert.*-Butyl substituierten Diphenylfulven **10** sieht der Reaktionsweg folgendermaßen aus:

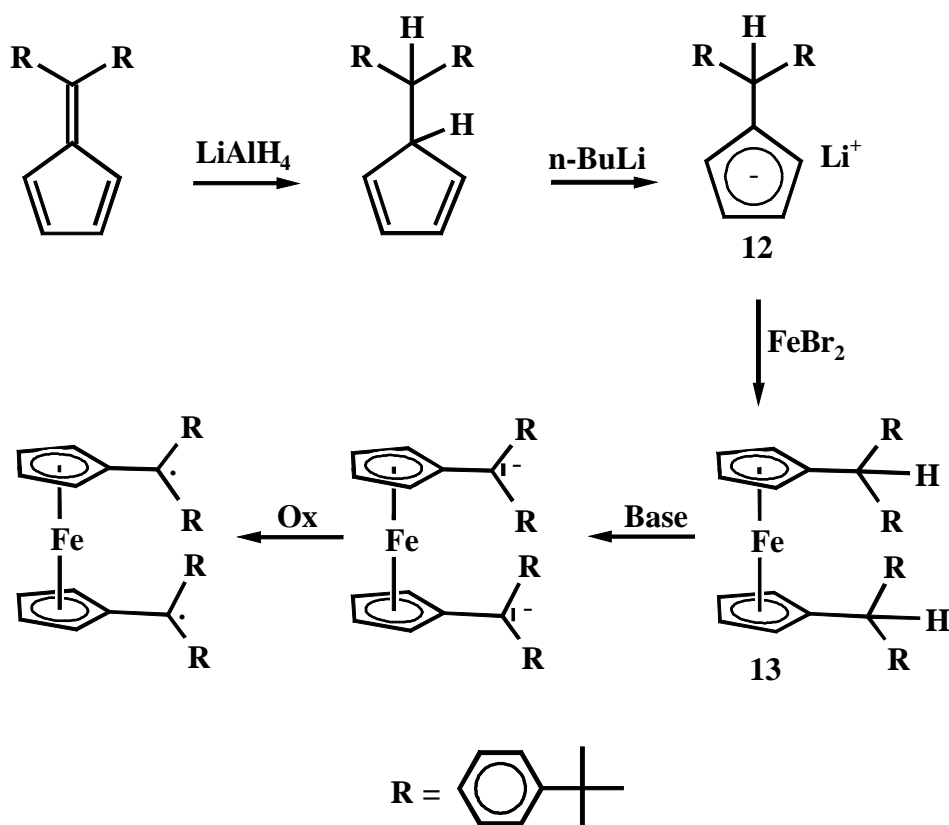


Abb. 49: Alternative Synthesestrategie zu einem diradikalischen Metallocen

a) Di(para-tert.-butylphenyl)methylcyclopentadienyl-lithium (12)

Zuerst erfolgt die Hydrierung des Arylfulvens **10** mit LiAlH_4 in Toluol. Bei der anschließenden Aufarbeitung ist darauf zu achten, dass das Lösungsmittel nicht unter zusätzlicher Wärmezufuhr im Ölpumpenvakuum entfernt wird, um einer Dimerisierung des substituierten Cyclopentadiens vorzubeugen. Zurück bleibt ein hellgelber Feststoff, der direkt in den nächsten Reaktionsschritt eingesetzt werden kann.

Die Metallierung des Cyclopentadiens erfolgt in Diethylether mit $n\text{-BuLi}$, wobei man nach Aufarbeitung das Lithium-Salz **12** als farbloses Pulver in 55 % Ausbeute erhält.

b) Bis[di(para-tert.-butylphenyl)methylcyclopentadienyl]eisen (13)

Das Ferrocen **13** wird durch die Umsetzung von $\text{FeBr}_2 \cdot 2\text{DME}$ mit zwei Äquivalenten Lithiumsalz **12** in DME dargestellt.

Das hellgelbe Ferrocen **13** ist gut in polaren aber nur mäßig in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan löslich. Bei 207°C zersetzt sich der Komplex. In unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampullen ist es möglich, bei 150°C durch Sublimation Kristalle zu erhalten. Diese Kristalle wachsen in Form langer, sehr dünner Nadeln, wie es bei Ferrocenen häufig beobachtet wird und waren deshalb bisher nicht für eine Kristallstrukturanalyse geeignet.

NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum von **13** zeigt die erwarteten fünf Signale, die in dem für substituierte Ferrocene typischen Bereich liegen.

| ^1H – NMR (C_6D_6 , RT) | | | |
|---|---------|------------------------|---|
| δ [ppm] | | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] | Zuordnung |
| 7,25 | d, 8 H | 9,53 | Phenyl – <u>H</u> (m) |
| 7,20 | d, 8 H | 13,36 | Phenyl – <u>H</u> (o) |
| 4,99 | s, 2 H | | - <u>CH</u> |
| 4,00 | d, 8 H | 3,02 | Cp – <u>H</u> |
| 1,22 | s, 36 H | | -C(<u>CH</u> ₃) ₃ |

Tab. 17: ^1H -NMR-Daten von **13** bei Raumtemperatur

Auch das protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von **13** zeigt die typischen Signale für ein monosubstituiertes Ferrocen.

| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6 , RT) | | |
|--|------|--|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| 148,8 | 4 C | Phenyl – <u>C</u> – Cp |
| 143,0 | 4 C | Phenyl – <u>C</u> - ^t Bu |
| 129,0 | 8 C | Phenyl – <u>C</u> (o) |
| 125,2 | 8 C | Phenyl – <u>C</u> (p) |
| 92,7 | 2 C | Cp – <u>C</u> subst. |
| 70,2 | 4 C | Cp - <u>C</u> . (2/3) |
| 68,7 | 4 C | Cp - <u>C</u> (1/4) |
| 51,3 | 2 C | - <u>CH</u> |
| 34,4 | 4 C | - <u>C</u> (CH ₃) ₃ |
| 31,5 | 12 C | - C(<u>CH</u> ₃) ₃ |

Tab. 18: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – NMR – Daten von **13** bei Raumtemperatur

2.4 Sterisch anspruchsvolle Amido-Liganden

Seit der ersten Kristallstrukturanalyse eines Lithiumamids durch Atwood 1978^[81] sind diese Verbindungen von großem strukturemchemischen Interesse, da sie zur Ausbildung von vielen verschiedenartigen Koordinationspolymeren neigen. Durch sterische Faktoren oder der Anwesenheit von Donorlösemitteln beeinflusst, reicht die Bandbreite von kleinen Ringstrukturen bis hin zu sehr großen polymeren Aggregaten in Leiterstruktur^[82].

Amidokomplexe spielen auch eine wichtige Rolle in der Lanthanoidchemie. Nach der erfolgreichen Darstellung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexe des Typs $[\text{Cp}^*_2\text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2]$ [$\text{Ln} = \text{Y}^{[83]}$, $\text{La}^{[84]}$, $\text{Ce}^{[85,86]}$, $\text{Nd}^{[86,87]}$, $\text{Sm}^{[86]}$] und den interessanten Ergebnissen von *O. Schmitt*^[75] durch Umsetzungen von Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidhalogeniden mit Bis(trimethylsilyl)amiden war es lohnenswert, erste Erfahrungen auf dem Gebiet der Synthese sterisch aufwendiger Silylamidliganden zu sammeln.

Nicht zuletzt, weil bereits Bis(trimethylsilyl)-Komplexe in der Hydroaminierung von Olefinen und der intramolekularen Hydroaminierungs/Zyklisierungs-Reaktion^[88] ihre katalytischen Fähigkeiten bewiesen haben, sind Amido-Liganden, zusammen mit sterisch aufwendig substituierten Cyclopentadienylen, in der Lanthanoidchemie, von besonderem Interesse. In Kooperation mit *H. Sachdev* (Universität Saarbrücken), der auf dem Gebiet der Silylamide schon länger arbeitet^[89], entstanden folgende Ergebnisse.

2.4.1 Trimethylsilyl-diphenylmethyl-amin (**14**)

Abb. 50: Darstellung von Trimethylsilyl-diphenylmethyl-amin (**14**)

Als Ausgangsprodukt wird α -Aminodiphenylmethan verwendet, welches zuerst mit n-BuLi deprotoniert wird. Im zweiten Schritt wird zum Reaktionsgemisch langsam Trimethylchlorsilan zugetropft, wobei voluminöses, farbloses Lithiumchlorid ausfällt. Nach Vakuumdestillation erhält man **14** als hellgelbe Flüssigkeit in guten Ausbeuten.

NMR-Spektroskopie

Neben den erwarteten Signalen für die Methylgruppen und die Phenylprotonen zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **14** sowohl für das α -CH als auch für das -NH jeweils ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 9,9 Hz bzw. 9,5 Hz. Die Beobachtung einer vicinalen $^1\text{H}^1\text{H}$ -Kopplung bei einem Amin ist auf die sterisch anspruchsvollen Phenylreste zurückzuführen. Dabei ist es am günstigsten, wenn der TMS-Rest möglichst weit weg von diesen Phenylringen angeordnet ist. Dies ist bei einer sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffs der Fall, denn dann sind seine Reste trigonal planar angeordnet. Die beiden koppelnden Protonen stehen in dieser Konformation transoid zueinander. Nach der Karplus-Kurve sind bei solchen Winkeln ^3J -Kopplungen von 9,5 Hz bis 15 Hz möglich, was die gemessenen hohen Werte erklärt.

| $^1\text{H} - \text{NMR}$ (CDCl_3 , RT) | | | |
|---|---------|------------------------|-----------------------------|
| δ [ppm] | | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] | Zuordnung |
| 7,3 – 7,80 | m, 10 H | | Phenyl – <u>H</u> |
| 5,43 | d, 1 H | 9,9 | - <u>CH</u> |
| 1,48 | d, 1 H | 9,5 | - <u>NH</u> |
| 0,33 | s, 9 H | | -(<u>CH</u> ₃) |

Tab. 19: ^1H -NMR-Daten von **14** bei Raumtemperatur

| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} - \text{NMR}$ (CDCl_3 , RT) | | |
|--|------|--------------------------|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| 147,1 | 2 C | ipso - Phenyl – <u>C</u> |
| 126,4 – 128,5 | 10 C | Phenyl – <u>C</u> |
| 60,0 | 2 C | - <u>CH</u> |
| 0,4 | 6 C | - <u>CH</u> ₃ |

Tab. 20: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} - \text{NMR} - \text{Daten}$ von **14** bei Raumtemperatur

2.4.2 Lithium[trimethylsilyl-diphenylmethyamid] (**15**)

Die Metallierung von Trimethylsilyl-diphenylmethyl-amin (**14**) wird in n-Butyllithium in einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan/THF 1:1 durchgeführt.

Das Lithiumsalz **15** ist gut in polaren aber auch recht leicht in unpolaren Lösungsmitteln löslich, da das Löslichkeitsverhalten solcher Metallierungsprodukte stark davon abhängt, ob die Metallierung in Gegenwart eines Donorlösungsmittels durchgeführt wird. Das Lösungsmittel ist in der Lage, an die Lithiumzentren zu koordinieren und so die Ausbildung ausgedehnter Koordinationspolymere zu verhindern, die sonst schwer löslich wären^[82]. Der für ein Dimer recht hohe Schmelzpunkt von 164 °C lässt auf einen starken Zusammenhalt der $[\text{RR}'\text{NLi}]$ -Einheiten untereinander und innerhalb des Kristallverbandes schließen.

NMR-Spektroskopie

Beim Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Amins **14** mit dem Lithium-Salz **15** fällt auf, dass durch die Deprotonierung an der Amino-Gruppe das Signal des entsprechenden Amin-Wasserstoffs nicht mehr auftritt. Durch das Fehlen dieses Protons entsteht auch keine Kopplung zum $-\text{CH}$, wodurch dieses Proton nun noch als Singulett in Resonanz tritt. Zusätzliche Signale des Lösungsmittels THF, die leicht zu höherem Feld verschoben sind, sprechen für ein koordiniertes THF-Molekül.

| ^1H – NMR (C_6D_6 , RT) | | |
|---|---------|--|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| 7,3 – 7,27 | m, 10 H | Phenyl – $\underline{\text{H}}$ |
| 5,45 | s, 1 H | - $\underline{\text{CH}}$ |
| 3,68 | t, 4 H | THF: α - $\underline{\text{H}}$ |
| 1,40 | m, 4 H | THF: β - $\underline{\text{H}}$ |
| 0,09 | s, 9 H | - $\underline{\text{CH}_3}$ |

Tab. 21: ^1H -NMR-Daten von **15** bei Raumtemperatur

Das protonenkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von Lithium[Trimethylsilyl-diphenylmethylamid] (**15**) zeigt die erwarteten Signale und bestätigt die Informationen des ^1H -NMR-Spektrums.

| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6 , RT) | | |
|--|------|---|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| 150,4 | 2 C | ipso - Phenyl – $\underline{\text{C}}$ |
| 126,2 – 129,0 | 10 C | Phenyl – $\underline{\text{C}}$ |
| 68,6 | 2 C | THF: α - $\underline{\text{CH}_2}$ |
| 66,2 | 1 C | - $\underline{\text{CH}}$ |
| 25,5 | 2 C | THF: β - $\underline{\text{CH}_2}$ |
| 2,7 | 6 C | - $\underline{\text{CH}_3}$ |

Tab. 22: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – NMR – Daten von **15** bei Raumtemperatur

Kristallstrukturanalyse

Das Züchten diffraktometertauglicher Kristalle gelang durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung von **15** in einem Lösungsmittelgemisch Hexan : THF (2:1) auf - 35 °C.

Das Lithium[trimethylsilyl-diphenylmethyamid] (**15**) kristallisiert als Dimer in der triklinen Raumgruppe P1 . Die Elementarzelle hat die Zellkonstanten $a = 10.1405(16) \text{ \AA}$, $b = 10.0993(16) \text{ \AA}$, $c = 10.7543(15)$, $\alpha = 90,862(18)^\circ$, $\beta = 100.272(18)^\circ$ und $\gamma = 115,358(17)^\circ$.

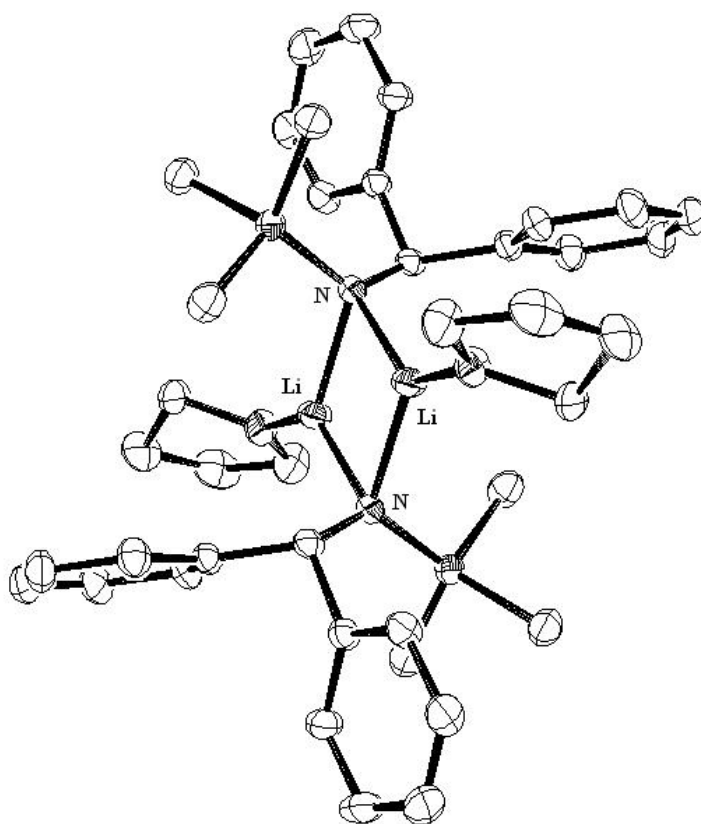


Abb. 51: *Struktur von 15 im Kristall*

Die Kristallstruktur zeigt das als Dimer angeordnete Lithiumamid **15** mit terminal koordiniertem THF. Jeweils zwei Moleküle pro Elementarzelle bilden ein unabhängiges Dimer, welches über ein Inversionszentrum verfügt. Jedes Lithiumatom ist trigonal planar mit zwei Stickstoffatomen und einem Sauerstoffatom koordiniert. Die Li-N Bindungslängen betragen $2,030(7) \text{ \AA}$ bzw. $2,061(7) \text{ \AA}$. Die Li-O Bindung ist mit $1,935(6) \text{ \AA}$ etwas kürzer.

Ebenfalls planar gebaut ist die Li_2N_2 – Einheit im Zentrum des Dimers, in dem die Atome in einer leicht verzerrten Raute angeordnet sind. Der typische Bindungswinkel am Stickstoffatom ($\text{Li-N-Li}\#1$) von $72,8(3)^\circ$ führt zu einem sehr geringen $\text{Li-Li}\#1$ Abstand von $2,428(12)$ Å. Die Reste am Stickstoffatom sind, um dem sterischen Zwang auszuweichen, transoid angeordnet.

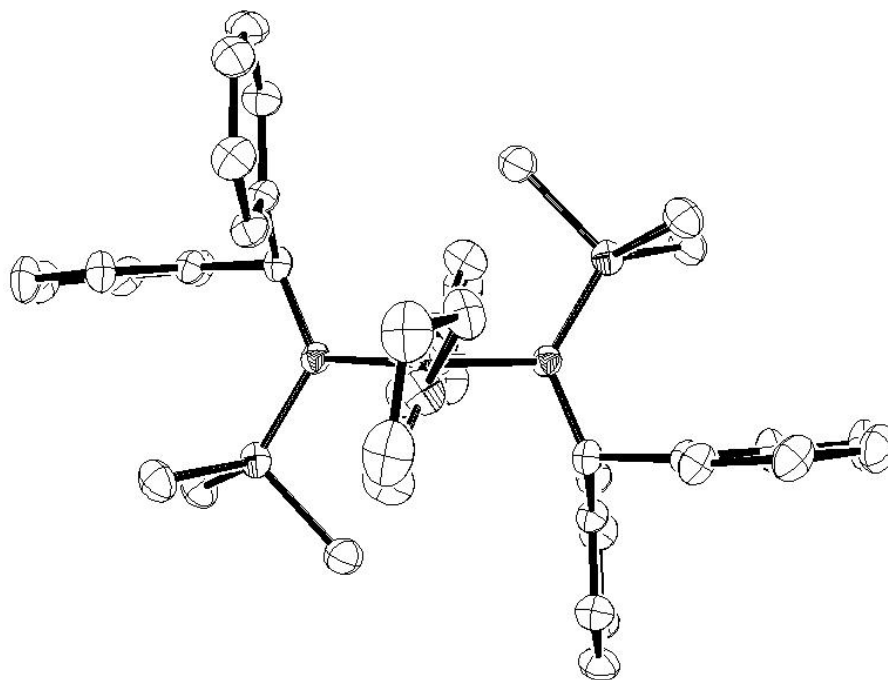


Abb. 52: Struktur von **15** – Seitenansicht

An der Seitenansicht von Verbindung **15** (Li_2N_2 -Zentrum senkrecht zur Papierebene) kann man gut die Anordnung der übrigen Reste erkennen. Die THF-Moleküle sowie zwei der vier Phenylreste sind in zueinander parallelen Ebenen angeordnet, die senkrecht zur Li_2N_2 -Ebene stehen. Die anderen beiden Phenylreste stehen dagegen parallel zum Li_2N_2 -Zentrum. Dadurch wird genügend Platz für die sperrigen Silylgruppen geschaffen.

3 Komplexe von Lanthan, Cer und Samarium mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden

3.1 Die Lanthanoide

Unter den Lanthanoiden (früher: Lanthanide) versteht man die 14 auf das Lanthan folgenden Elemente (58 – 71), die meist noch in die frühen Lanthanoide Cer bis Gadolinium und die späten Lanthanoide Terbium bis Lutetium unterteilt werden.

Allgemein bieten die Seltenenerdmetalle einzigartige Möglichkeiten, da sich innerhalb der Elemente stufenweise Eigenschaften ändern, die für eine Vielzahl von katalytischen Umwandlungen entscheidend sind. Die Lewis-Säurestärke (für dreiwertige Kationen) z.B. steigt von Lanthan zu Lutetium kontinuierlich an, während es sich mit dem Ionenradius gerade umgekehrt verhält. Diese Abstufung beruht auf der sog. „Lanthanoiden - Kontraktion“, die durch die nur schwache Abschirmung der anziehenden Wirkung der Kernladung auf die Außenelektronen durch die 4f – Elektronen hervorgerufen wird^[90]. Auf diese Weise werden die Außenelektronen durch die in Richtung $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^{3+}$ steigende effektive Kernladungszahl zunehmend stärker und damit kernnäher gebunden.

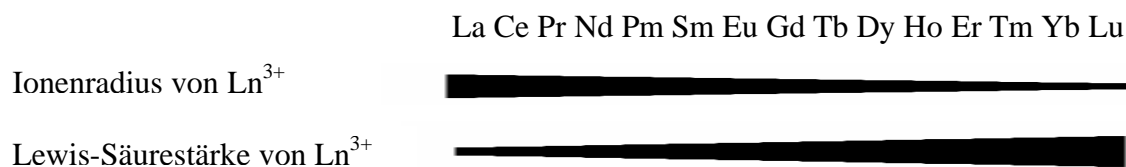


Abb. 53: Trends bei Ln^{3+} -Kationen bezüglich Lewis- Säurestärke und Ionenradius^[91]

Eine wichtige Triebfeder in der Weiterentwicklung der Organolanthanoidchemie war und ist die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Komplexstabilität und koordinativer Absättigung des Zentralmetalls, da Komplexe mit sterisch abgeschirmten Metallzentren in der Regel stabil und gut löslich sind.

Trotz der rasanten Entwicklung der Organometallchemie der Lanthanoide in den letzten Jahren, hat sich der überwiegende Teil der Arbeiten auf die späten Lanthanoide konzentriert^[92], denn durch ihren kleineren Ionenradius ist die Absättigung der Koordinationssphäre einfacher zu erreichen. Aus diesem Grund soll in der vorliegenden Arbeit ein Schwerpunkt auf die frühen Lanthanoide gesetzt werden.

Ein weiterer wichtiger Unterschied zu Übergangsmetallen besteht in der Uniformität der zugänglichen Oxidationsstufen. Die Chemie der Lanthanoide zeichnet sich dadurch aus, dass im überwiegenden Teil der Verbindungen das Zentralmetall die Oxidationsstufe +3 einnimmt. Diese Oxidationsstufe mit der allgemeinen Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 1 - 14$) ist in allen Verbindungen jeweils der stabilste Zustand.

Dies führt (zusammen mit der Lanthaniden-Kontraktion) dazu, dass sich lanthanoidspezifische Reaktionen wie das „Durchstimmen“ der Selektivität und der Aktivität durch den Ionenradius bei gleicher Ligandenhülle in der homogenen Katalyse ideal durchführen lassen^[93]. Trotz der hohen Stabilität der Oxidationsstufe +3 hat sich mittlerweile in der Organometallchemie der Elemente Samarium, Europium und Ytterbium auch die Oxidationsstufe +2 etabliert. Bei Europium und Ytterbium wird diese Oxidationsstufe durch Erreichen einer halb- bzw. vollbesetzten f-Schale stabilisiert.

3.2 Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidhalogenide

Die wichtigsten Edukte zur Darstellung der in der Katalyse häufig eingesetzten und sehr aktiven Bis(cyclopentadienyl)lanthanoid(III)metallocenderivate sind die Bis(cyclopentadienyl)-lanthanoidhalogenide. Beispielsweise wurde die Darstellung und Charakterisierung von Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-X})_2\text{ML}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{L} = \text{THF}, \text{Et}_2\text{O}, \text{DME}$) bereits in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben. Sie sind wohl die häufigsten Cp-Derivate der Lanthanoide^[94].

Dubeck^[95] berichtete 1963 über die Synthese einer Reihe von Chlorobis(cyclopentadienyl)-lanthanoid-Verbindungen durch Metathese der wasserfreien Trichloride mit Natriumcyclopentadienid bzw. der Komproportionierung zwischen LnCl_3 und den entsprechenden Tris(cyclopentadienyl)-Verbindungen.

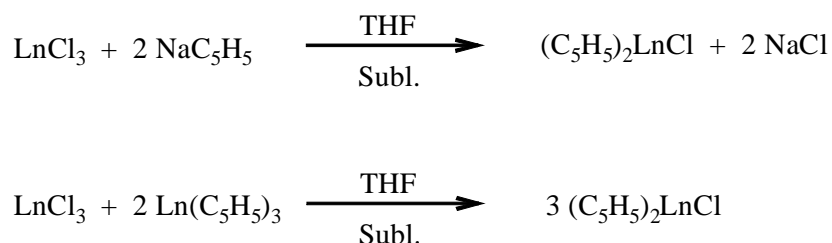


Abb. 54: Darstellungsmethoden für Chlorobis(cyclopentadienyl)lanthanoide^[95].

Diese Verbindungen liegen nur als Lösungsmitteladdukte monomer vor. Mit Ausnahme der Lanthanoide mit großen Ln^{3+} -Ionenradien (La^{3+} bis Nd^{3+}) konnten alle Derivate durch eine nachfolgende Sublimation THF – frei erhalten werden, wobei die ausgebildeten Strukturen von der Größe des Zentralions abhängen^[96].

Insbesondere bei den Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidhalogeniden hatte die Einführung des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden durch *Andersen*^[97], *Watson*^[98], *Evans* und *Wayda*^[99] großen Einfluss auf die weitere Entwicklung und Anwendungsmöglichkeiten solcher Komplexe.

Im Gegensatz zu Hauptgruppen- und d-Block- Metallen sind die Einsatzmöglichkeiten von Lanthanoidkomplexen in katalytischen Anwendungen verhältnismäßig wenig systematisch ausgelotet, obwohl in der neueren Literatur mehrfach dokumentiert worden ist, dass die Seltenen Erden wegen ihrer hohen Lewis-Acidität, ihrer niedrigen Toxizität und zumindest teilweise wegen ihrer leichten Verfügbarkeit neuartige Möglichkeiten bei der Knüpfung von C-H-, C-C-, C-B-, C-Si-, C-O-, C-N- und C-P-Bindungen bieten^[100].

Die Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidhalogenide sind wichtige Edukte zur Synthese von Cyclopentadienylkomplexen mit weiteren σ - gebundenen Liganden. Beispielsweise haben die Metallocene des Typs $[\text{Cp}^*_2\text{LnX}]_n$ ($n = 1,2$; $X = \text{H, Me, CH}(\text{SiMe}_3)_2, \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) eine wichtige Rolle in der Entwicklung der Organometallchemie der Seltenerdmetalle gespielt. Sie finden als Katalysator u.a. Anwendung in der Hydrierung^[101], der Hydroborierung^[102], der Hydrosilylierung^[103,104], der (cyclisierenden) Hydroaminierung^[105], der Hydrophosphinierung^[106] und der Hydrostannylierung^[107].

Folgender Zyklus soll exemplarisch die einzelnen Vorgänge einer solchen katalytischen Umsetzung am Beispiel der organolanthanoid-katalysierten Hydroaminierung von Alkinen verdeutlichen^[108]. Der eingesetzte Lanthanoid-Komplex sollte eher als „Präkatalysator“ bezeichnet werden, denn, wie es häufig auch in anderen Fällen zu beobachten ist, ist die Bildung der tatsächlich katalytisch aktiven Spezies dem Zyklus vorgelagert.

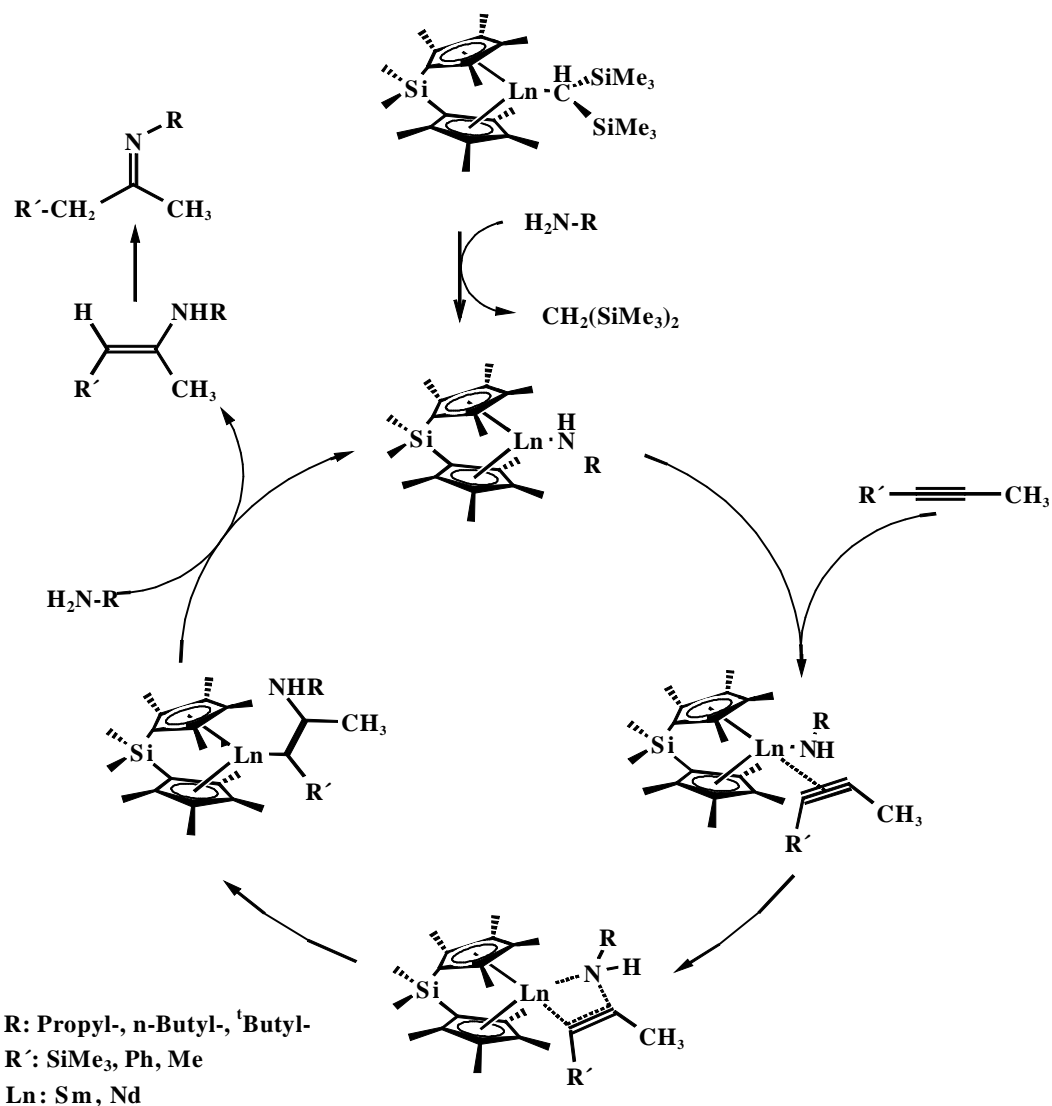


Abb. 55: Katalysezyklus einer organolanthanoid-katalysierten Hydroaminierung nach Li und Marks^[108]

Obwohl auch Lanthanoidkomplexe mit O- oder N-Donorliganden gute Perspektiven in katalytischen Anwendungen versprechen, sind Cyclopentadienylkomplexe weiterhin von großer Bedeutung, da ihr katalytisches Potential bei weitem noch nicht ausgeschöpft ist. Aus diesem Grund liegt ein besonderer Schwerpunkt der Arbeiten von *Sitzmann* auf dem Gebiet der Halogenidkomplexe der Lanthanoide mit extrem sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden^[109,110,111,112], da solche Komplexe eine besonders vielversprechende Klasse von Edukten für die Synthese von Lanthanoidalkylen, -hydriden und -amiden, die wegen ihrer katalytischen Aktivität von besonderem Interesse sind, darstellt.

Zum Beispiel gelang unter Verwendung der sterisch extrem anspruchsvollen Tri(*tert.*-butyl)- bzw. Tetraisopropylcyclopentadienylliganden mit den Trichloriden von Ytterbium und Thulium die quantitative Darstellung pentanlöslicher Mono-Cyclopentadienyl-Verbindungen ohne zusätzlich koordiniertes Alkalihalogenid oder Donorlösungsmittel. Dieses Verhalten ist für Dichlorocyclopentadienyllanthanoide bislang einzigartig und lässt eine sehr interessante Folgechemie erwarten. Vom DME-Addukt des Dichlorotetraisopropylcyclopentadienylytterbiums konnten diffraktometertaugliche Kristalle erhalten werden^[110].

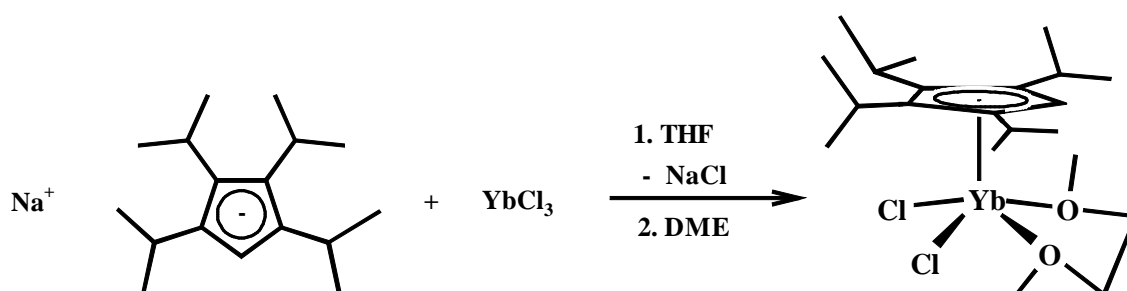


Abb. 56: Darstellung von $[(C_5H^iPr_4)Yb(dme)(Cl)_2]$

Umsetzung dieses Liganden mit $LaCl_3$ und $NdCl_3$ und anschließende Extraktion mit Diethylether ergab dimere Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[(C_5HR_4)_2LnCl_2Na(OEt_2)]$ ($R = CHMe_2$; $Ln = Nd, La$), die eine sehr bemerkenswerte Faltblattstruktur besitzen.

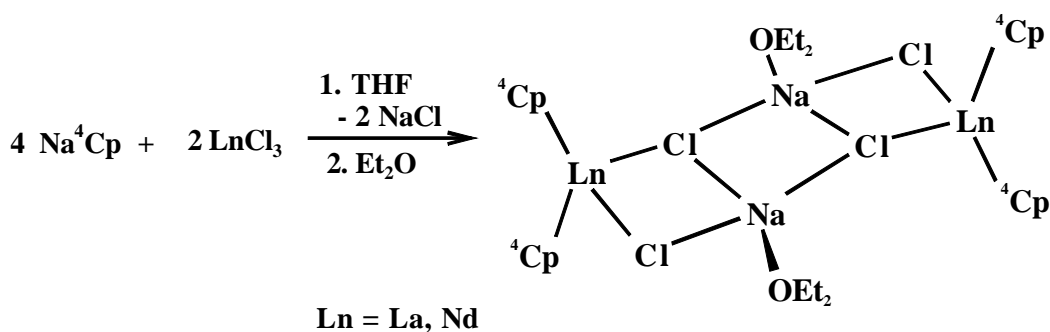


Abb. 57: Darstellung von $C_5H(CHMe_2)_4)_2LnCl_2Na(OEt_2)]$

Bisher sind in der Literatur fast ausschließlich Chlorid-Komplexe beschrieben worden und das Hauptaugenmerk war auf die Auswirkungen des Ionenradius des Zentralmetalls auf Reaktivität und Strukturmerkmale der entsprechenden Komplexe gerichtet. Durch die Einführung des Iodids soll im Folgenden der Untersuchung des Einflusses des eingesetzten Halogenids besondere Beachtung geschenkt werden.

3.3 Bis(cyclopentadienyl)lanthanoide

Die Lanthanocen(II)-Komplexe von Samarium, Europium und Ytterbium gehören zu den ältesten bekannten Seltenerdverbindungen. *Fischer* konnte 1964 in flüssigem Ammoniak mit Cyclopentadien $(C_5H_5)_2Eu$ und $(C_5H_5)_2Yb$ darstellen und durch anschließende Sublimation lösungsmittelfrei erhalten^[113].

Der mit Abstand wichtigste Zugangsweg zu Lanthanocen(II)-Verbindungen ist allerdings die von *Kagan*^[114] beschriebene Metathese-Reaktion zwischen SmI_2 und Natriumcyclopentadienid, die sich auch recht einfach auf substituierte Cyclopentadienyle übertragen lässt.

Inzwischen sind auch eine ganze Reihe von Sm(II)-Komplexen bekannt^[115,116,117]. Ein besonders prominenter Vertreter unter den Decamethyllanthanocenen(II) ist das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)samarium von *Evans*, welches durch Sublimation im Hochvakuum recht leicht von Donorlösemitteln befreit werden kann^[118,119]. Überraschend waren die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse der donorfreien Decamethylmetallocene von Samarium, Europium^[119] und Ytterbium^[120], die, ähnlich der entsprechenden Komplexe der schweren Erdalkalimetalle, gewinkelt sind.

Durch den Einsatz des extrem sperrigen Pentaisopropylcyclopentadienyl-Liganden gelang es *Sitzmann*^[109] jedoch durch Umsetzung von Europiummetall mit dem Pentaisopropylcyclopentadienyl-Radikal ein zentrosymmetrisches Seltenerd-Metalocen mit parallel angeordneten Fünfringen darzustellen.

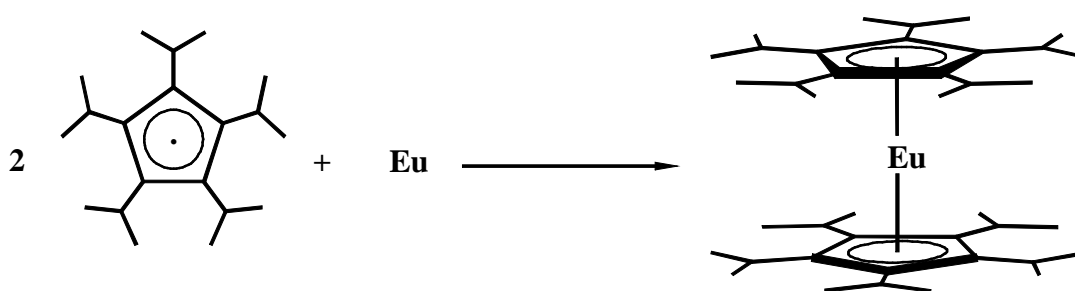


Abb. 58: Darstellung von Decaisopropyleuropocen

Aus der Tatsache heraus, dass bisher nur mit drei der 14 Lanthanoide in Lösung eine gut handhabbare Chemie mit zweiwertigen Lanthanoiden möglich ist, wurde intensiv an der Reduktionschemie gerade dieser Metalle gearbeitet^[116,121,122].

Das Sm(III) / Sm(II) – Redox-Paar besitzt ein Standardpotential von -1,55 V. Die Potentiale der beiden anderen Metalle sind deutlich kleiner (Eu(III) / Eu(II): -0,35 V; Yb(III) / Yb(II): -1,15 V)^[123]. Aus diesem Grund hat vorrangig die Redox-Chemie von Sm(II) in vielen verschiedenen Bereichen der Organometallchemie der Lanthanoide Einzug gehalten^[124]. Beispielsweise wird das $\text{SmI}_2(\text{THF})_x$ in der organische Synthese bei zahlreichen Umsetzungen als Reduktionsmittel eingesetzt^[125,52]. Auch das bereits erwähnte Metallocen $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ und der entsprechende unsolvatisierte Komplex Cp^*_2Sm finden sowohl in der anorganischen Synthesechemie^[126,127] als auch in der Katalyse von Polymerisationsvorgängen^[128,129] Anwendung.

Eine weitere sehr interessante Reaktion dieser Metallocene ist die von *Evans et al.* gefundene Aktivierung von Distickstoff^[130].

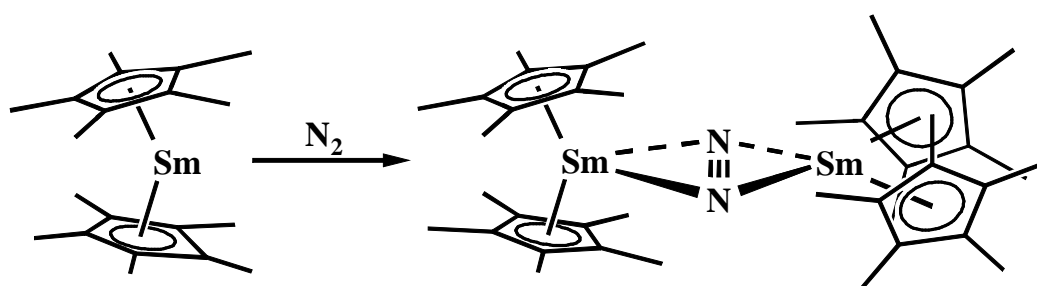


Abb. 59: Aktivierung von Distickstoff durch Decamethylsamarocen^[130]

Vor diesem Hintergrund sollen erste Untersuchungen zur Reduktionschemie von divalenten Samarocenen durchgeführt werden, die im Vergleich zum Pentamethylcyclopentadienyl-System noch deutlich aufwendiger substituierte Cyclopentadienyle tragen. Weiterhin werden anhand der Oxidation solcher Samarocene wie z.B. des $\text{Cp}''_2\text{Sm}$ ^[109] neue Zugangsmöglichkeiten zu Lanthanoid(III)-Komplexen betrachtet.

3.4 Eigene Ergebnisse

3.4.1 Natrium-bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)-dichloro-bis(dimethoxyethan)samarat (**16**)

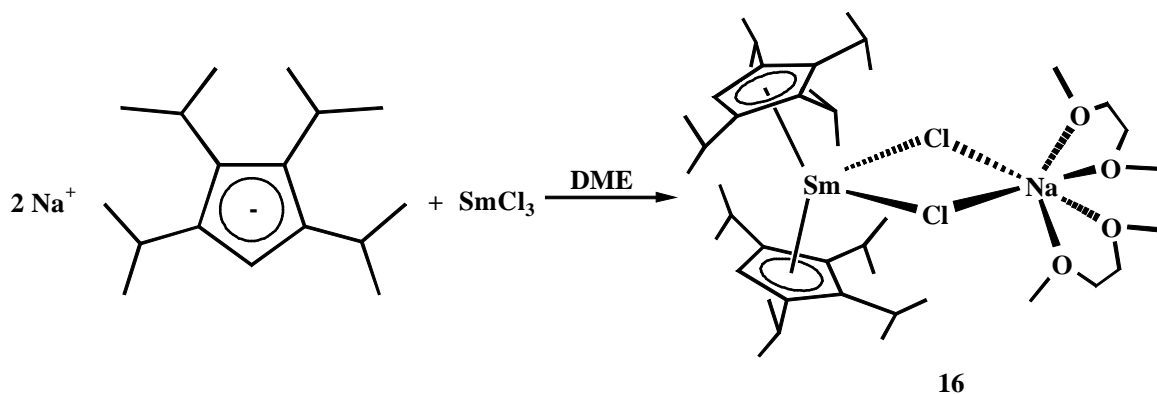


Abb. 60: Darstellung von Natrium-bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)-dichloro-bis(dimethoxyethan)-samarat (**16**)

Zur Darstellung von Natrium-bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)-dichloro-bis(dimethoxyethan)-samarat (**16**) werden zwei Äquivalente Natrium-tetraisopropylcyclopentadienid mit einem Äquivalent $\text{SmCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$ bei Raumtemperatur in DME umgesetzt. Nach Extraktion mit Pentan lässt sich das gewünschte Produkt als oranges, mikrokristallines Pulver durch Einengen und Abkühlen dieser Pentanlösung in guter Ausbeute gewinnen.

Das Natriumsamarat **16** ist auch in unpolaren organischen Lösemitteln gut löslich. An Luft zersetzt es sich unter Schwarzfärbung sofort. Diese hohe Empfindlichkeit ist wohl die Hauptursache für die unbefriedigenden elementaranalytischen Ergebnisse, weshalb zusätzlich der Chloridgehalt titrimetrisch bestimmt wurde. Wie für Komplexe dieser Art meist beobachtet wird^[131], tritt auch bei Verbindung **16** eine Zersetzung bei recht hoher Temperatur (185 °C) auf.

NMR-Spektroskopie

Der Sm(III)-Kern ist paramagnetisch, weshalb es im NMR-Experiment mit Sm(III)-Komplexen zu Hoch- und Tieffeldverschiebungen kommt. Im Falle von Verbindung **16** findet man Signale von 12,78 ppm bis – 2,22 ppm, allerdings nur mit geringer Signalverbreiterung und in sehr geringer Intensität gegenüber den diamagnetischen Signalen, die durch Spuren von Hydrolyse, andere Lösemittel etc. hervorgerufen werden. Somit ist eine Signalüberlagerung im diamagnetischen Bereich nicht auszuschließen, wodurch möglicherweise nicht jedes Produktsignal gefunden wird. Eine Signalzuordnung ist deshalb unter diesen Voraussetzungen nicht möglich.

| ^1H – NMR (C_6D_6 , RT) | |
|---|------------------|
| δ [ppm] | $\nu_{1/2}$ [Hz] |
| 12,62 | 15 |
| 10,53 | 11 |
| 9,55 | 97 |
| - 2,22 | 22 |

Tab. 23: ^1H -NMR-Signale von **16** (außerhalb des diamagnetischen Bereiches) bei RT

Massenspektrometrie

Im Massenspektrum von Verbindung **16** konnte der Molekülpeak des Komplexes auch bei unterschiedlichen Meßtemperaturen nicht detektiert werden. Erkennbar sind je ein Signal für das $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{SmCl}]^+$ - Fragment mit sehr geringer Intensität und für das koordinierte Lösungsmittel DME. Sehr dominierend dagegen sind die Signale des typischen Fragmentierungsmusters des Tetrakispropylcyclopentadienyl-Liganden.

| Fragment | m/z in g/mol | I in % |
|--|--------------|--------|
| $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{SmCl}]^+$ | 652,4 | 1,10 |
| $[\text{M}-\text{}^4\text{Cp}]^+$ | 498,6 | 15,00 |
| $[\text{}^4\text{Cp}_2]^+$ | 466,2 | 17,77 |
| $[\text{}^4\text{CpSmCl}]^+$ | 419,1 | 3,94 |
| $[\text{}^4\text{Cp}]^+$ | 234,2 | 75,41 |
| $[\text{}^4\text{Cp}-\text{Me}]^+$ | 219,1 | 100,00 |
| $[\text{}^4\text{Cp}-\text{}^i\text{Pr}]^+$ | 191,1 | 60,51 |
| $[\text{}^4\text{Cp}-2\text{}^i\text{Pr}]^+$ | 149,1 | 79,31 |
| $[\text{}^4\text{Cp}-3\text{}^i\text{Pr}]^+$ | 107,0 | 90,55 |
| $[\text{DME}]^+$ | 90,0 | 26,57 |
| $[\text{}^i\text{Pr}]^+$ | 43,0 | 56,74 |

Tab. 24: Ausgewählte massenspektrometrische Fragmente von Natrium-bis(tetrakispropylcyclopentadienyl)-dichloro-bis(dimethoxyethan)-samarat (**16**); EI 70 eV; 1 mA; 200 °C QT.

Kristallstrukturanalyse

Das Natrium-bis(tetrakispropylcyclopentadienyl)-dichloro-bis(dimethoxyethan)samarat (**16**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle hat die Zellkonstanten $a = 12.6251(13)$ Å, $b = 15.9950(13)$ Å, $c = 24.079(4)$ Å und $\beta = 100.451(16)^\circ$.

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation aus einer gesättigten DME – Lösung erhalten werden.

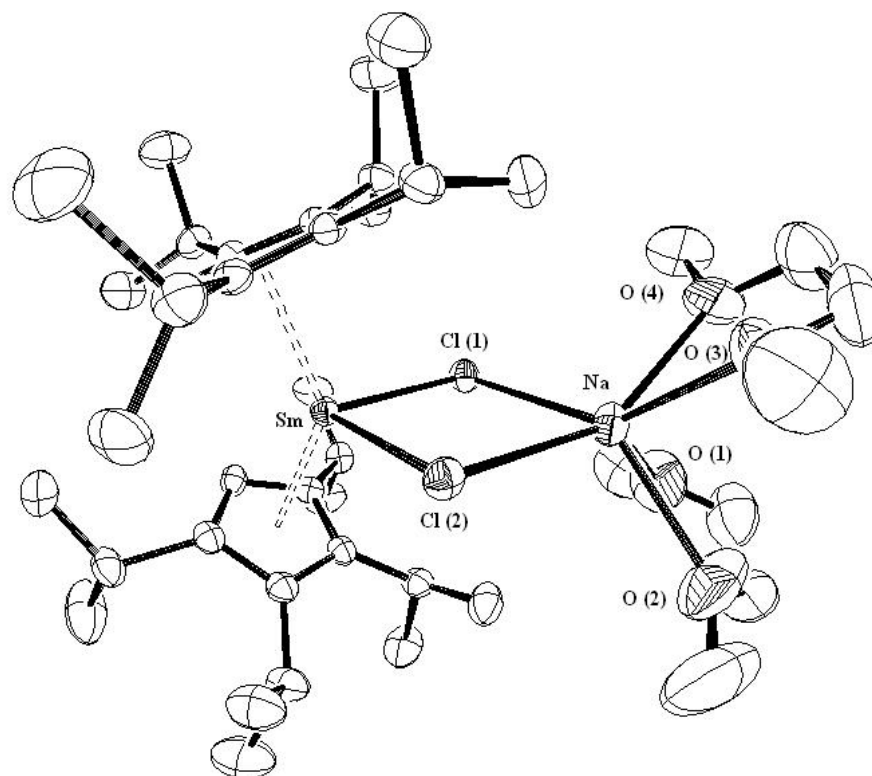


Abb. 61: Struktur von **16** im Kristall

Obwohl schon 1981 *Andersen* und *Tilley* das Natrium-bis(pentamethylcyclopentadienyl)-dichlorosamarat(III) sowohl mit koordiniertem Diäthylether als auch mit TMEDA beschrieben haben^[87], ist Verbindung **16** das erste Natriumsamarat mit sterisch sehr aufwendigen Cp-Liganden, welches kristallographisch charakterisiert werden konnte.

16 ist ein NaCl-Addukt des Bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)samariumchlorids, an welches zwei Moleküle des Donorlösungsmittels DME koordiniert sind. Das Samariumatom ist in einem verzerrten Tetraeder platziert, der von den Centroiden der Fünfringe und den beiden verbrückenden Chloratomen gebildet wird. Der Abstand zwischen Samarium und den Centroiden beträgt 2,533(4) Å bzw. 2,501(5) Å und zeigt somit keine signifikante Abweichung von den entsprechenden Bindungslängen, die bei Octaisopropylsamarocen(II) (2,51 Å) oder sogar bei Decamethylsamarocen gefunden wurden^[132]. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen, die bei zweiwertigen Lanthanoid-Metallocenen gemacht wurde. Dort führte z.B. der formale Austausch des Cp*-Liganden gegen den ⁴Cp-Liganden bei Europocenen trotz des höheren sterischen Aufwandes nicht zu einer Aufweitung des Metall-Cp-Bindungsabstandes^[119,109].

Dagegen ist der $\text{Cp}_{\text{zent}}\text{-Sm-Cp}_{\text{zent}}$ Winkel bei Komplex **16** mit $136,89^\circ$ größer, als die Winkel, die üblicherweise bei Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Fragmenten von Lanthanoid(III)-Kationen wie beispielsweise $134,9(7)^\circ$ für $\text{Cp}^*_2\text{Pr}(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{DME})_2$ ^[131] und $134,4^\circ$ für $\text{Cp}^*_2\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[101] gefunden werden, was wohl auf sterische Einflüsse des ^4Cp -Liganden zurückzuführen ist. Der größte $\text{Cp}_{\text{zent}}\text{-Ln-Cp}_{\text{zent}}$ Winkel bei BisCp-Komplexen dieser Art mit $140,4^\circ$ wurde allerdings bei dem Neodymkomplex $[\{^4\text{Cp}_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})(\mu_3\text{-Cl})\text{Na}(\text{OEt}_2)\}_2]$ ^[110] beobachtet.

Die Sm – Cl Abstände sind bei Verbindung **16** nahezu gleich groß ($2,6827(14)$ Å bzw. $2,6873(14)$ Å) und somit etwas kürzer, als bei $\text{Cp}^*_2\text{Pr}(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{DME})_2$ ($2,728(8)$ Å; $2,732(5)$ Å) oder bei $[\{^4\text{Cp}_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})(\mu_3\text{-Cl})\text{Na}(\text{OEt}_2)\}_2]$ mit $2,72$ Å und $2,78$ Å. Die Bindungslängen zwischen den Chloratomen und Natrium liegen dagegen mit $2,840(3)$ Å und $2,853(9)$ Å in der erwarteten Größenordnung.

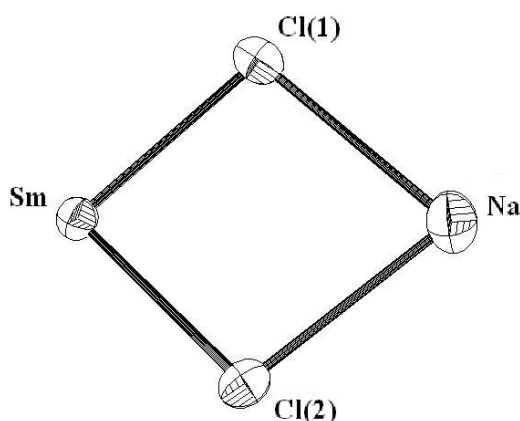


Abb. 62: Struktur von **16** im Kristall, Aufsicht auf die $\text{Sm}(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}$ -Einheit

Im Natriumsamarat **16** bilden die beiden Metallatome mit den Chloratomen einen ebenen Vierring, wobei hier der Na – Sm Abstand mit $4,189$ Å auffällig größer ist, als bei den hier bereits erwähnten Neodym und dem Praseodym-Komplexen mit $4,124(1)$ Å bzw. $4,025(9)$ Å), was (im Vergleich zu eben diesen Neodym und Praseodym-Komplexen) mit einer Aufweitung des Sm-Cl(1)-Na ($98,53(6)^\circ$) und des Sm-Cl(2)-Na-Winkels ($98,31(6)^\circ$) sowie einer Verkleinerung der Cl(1)-Metall-Cl(2)-Winkel (Na: $78,69(5)^\circ$; Sm: $84,45(4)^\circ$) einhergeht.

Betrachtet man die Strukturparameter der $\text{Sm}(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}$ -Einheit wird deutlich, dass sie keine quadratische Form besitzt, sondern verzerrt ist - das Natriumion gleichsam aus dem Viereck herausragt. Dies ist wahrscheinlich auf sterische Effekte zwischen den ^4Cp -Fragmenten und den beiden koordinierenden DME-Molekülen zurückzuführen, denn im Falle von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Komplexen strebt dieses $\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{M}$ -Element eine annähernd quadratische Geometrie an^[131]. Die sterischen Zwänge zwischen den alkylierten Cyclopentadienylen und den DME-Molekülen sind vermutlich auch die Ursache für die großen Unterschiede in den Na-O-Abständen. Beide DME-Moleküle sind so um das Natrium angeordnet, dass eine Methoxy-Gruppe einer Isopropylgruppe des Fünfringes deutlich näher ist als die andere, was zu einem Unterschied in den Na-O-Bindungslängen von fast 0,1 Å bei demselben DME-Molekül führt (Na-O(1): 2,498(6) Å; Na-O(2): 2,402(6) Å; Na-O(3): 2,414(7) Å; Na-O(4): 2,461(7) Å).

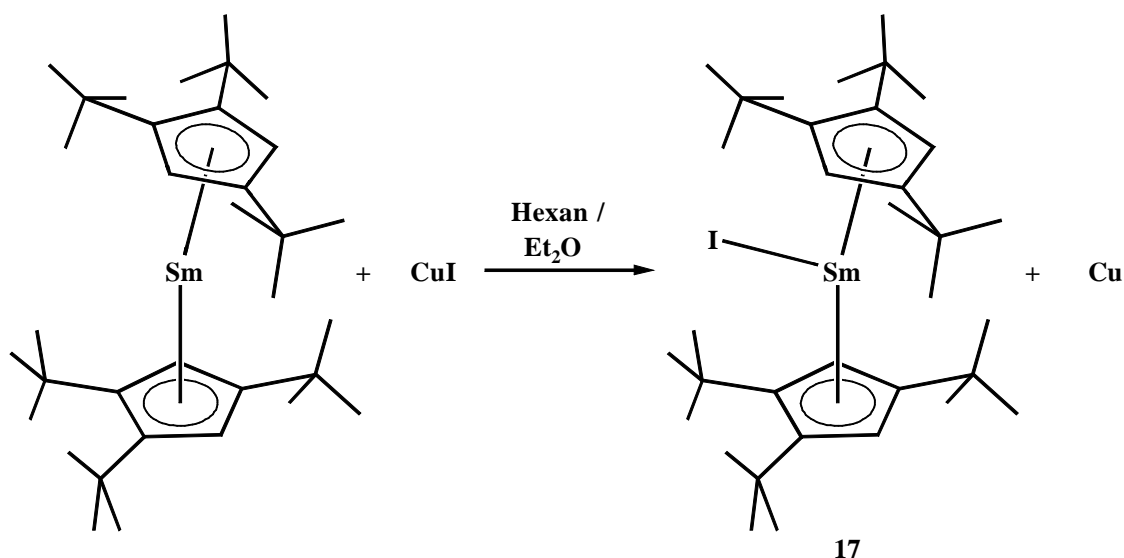
3.4.2 Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]samarium(III)iodid (**17**)

Abb. 63: Darstellung von Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]samarium(III)iodid (**17**)

Die Umsetzung von Hexa(*tert.*-butyl)samarocen mit Kupfer(I)iodid in einem Lösungsmittelgemisch Hexan/Diethylether im Verhältnis 2:1 bei Raumtemperatur ergibt nach der Aufarbeitung das Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]samarium(III)iodid (**17**) ein oranges Pulver in sehr guter Ausbeute.

Es vollzieht sich hier eine klassische Redox-Reaktion. Das $\text{Sm}^{2+} / \text{Sm}^{3+}$ - System besitzt ein Standardpotential von $-1,55 \text{ V}^{[123]}$. In der Spannungsreihe weiter unten findet sich das Redox-Paar Cu / Cu^+ mit einem Potential von $+0,52 \text{ V}^{[133]}$. Deshalb kommt es zu einer Reduktion des Kupfer-Kations und zu einer Oxidation von Sm^{2+} zu Sm^{3+} .

Verbindung **17** ist in allen gängigen polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Die gute Abschirmung des Zentralmetalls durch den sterisch aufwendigen Cp'''-Liganden und das große Halogenid I^- ist vermutlich für die relativ hohe Stabilität des Komplexes **17** verantwortlich, der sich an Luft erst nach mehr als einer Minute zersetzt. Bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ gelingt es, das Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]samarium(III)iodid (**17**) in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle einer Langzeitsublimation zu unterziehen, wodurch nach acht Wochen diffraktometertaugliche Einkristalle erhalten werden konnten. Bei $146 \text{ }^\circ\text{C}$ jedoch zersetzt sich das orange Pulver von **17** zu einem braunen Öl.

Wie später beim analogen Lanthankomplex **20** noch näher erläutert werden wird, bietet die Einführung eines Iodids gegenüber dem viel häufiger verwendeten Chlorid zahlreiche Vorteile. Die Größe des Iodids im Zusammenspiel mit den sehr voluminösen Cp-Liganden bewirkt, dass keine Salzadduktbildung oder eine Koordination von Donorlösungsmitteln auftritt, wie beispielsweise im zuvor beschriebenen Natriumbis(tetraisopropylcyclopentadienyl)-dichloro-bis(dimethoxyethan)-samarat (**16**). Nicht allein die kristallographische Untersuchung, die von sublimiertem Material ausgeht, sondern vor allem auch massenspektrometrische und elementaranalytische Untersuchungen bestätigten dies. Zudem sollte das Iodid im Vergleich zum Chlorid auch eine bessere Abgangsgruppe darstellen, was Verbindung **17** zu einem interessanten Edukt für weitere Derivatisierungsreaktionen macht. Gerade um als Edukt Anwendung zu finden, ist die effiziente Zugänglichkeit eines Komplexes von besonderer Bedeutung. Hier stellt die Redox-Reaktion mit einem Kupfer(I)-Salz – nicht nur im Bezug auf eine gute Ausbeute sondern auch auf die leichte Aufreinigung des Produktes durch die einfache Abtrennbarkeit des entstehenden metallischen Kupfers – eine sehr angenehme Darstellungsmethode dar. Neben der hier beschriebenen Oxidation des Sm^{2+} gelingt auch die Synthese des Hexa(*tert.*-butyl)samarocens in einer sehr guten Ausbeute von fast 80 %^[28]. Direktsynthesen aus Ln(III)-Salzen und Natriumcyclopentadieniden mittels Metathese haben dagegen in sehr vielen Fällen Ausbeuten unter 40 %, wobei das Ausgangsmaterial im unlöslichen Rückstand, der bei der Aufarbeitung abgetrennt wird, verloren geht.

NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum von Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]samarium(III)iodid (**17**) findet man, hervorgerufen durch den paramagnetischen Sm^{3+} -Kern, außerhalb des diamagnetischen Bereiches drei verbreiterte Signale, die zur Charakterisierung des Komplexes nur wenig geeignet sind und unter Vorbehalt den beiden magnetisch unterschiedlichen Gruppen von Methylprotonen und den Ringprotonen zugeordnet werden.

| ^1H – NMR (C_6D_6 , RT) | | | |
|---|-------------|------------------|-------------------------------------|
| δ [ppm] | | $\nu_{1/2}$ [Hz] | Zuordnung |
| 24,61 | br, s, 18 H | 172 | -C(CH $\underline{\text{H}}$) $_3$ |
| 16,61 | br, s, 4 H | 149 | Ring – $\underline{\text{H}}$ |
| -6,85 | br, s, 36 H | 21 | -C(CH $\underline{\text{H}}$) $_3$ |

Tab. 25: ^1H -NMR-Daten von **17** bei Raumtemperatur

Massenspektrometrie

Im Massenspektrum von **17** ist der Molekülpeak relativ intensitätsschwach, jedoch stimmt die berechnete Isotopenverteilung mit der gefundenen gut überein. Das am häufigsten auftretende metallhaltige Fragment mit einer Intensität von 95,16 % entsteht durch die Abspaltung eines Cyclopentadienyl – Liganden. Mit 100 % Intensität wird der Peak der *tert.*-Butylgruppen gefunden.

| Fragment | m/z in g/mol | I in % |
|---------------------------|--------------|--------|
| $[M]^+$ | 744,6 | 11,21 |
| $[M - I]^+$ | 617,9 | 24,13 |
| $[M - Cp''']^+$ | 511,7 | 95,16 |
| $[M - Cp'''' - I - Me]^+$ | 368,9 | 40,76 |
| $[^tBu]^+$ | 57,1 | 100,00 |

Tab. 26: Ausgewählte massenspektrometrische Fragmente von Bis[tri(*tert.*- butyl) cyclopentadienyl]samarium(III)iodid (**17**); EI 70 eV; 1 mA; 200 °C QT.

| Gef. Isotopenverteilg. für $[M]^+$ | Ber. Isotopenverteilg. für $[M]^+$ |
|------------------------------------|------------------------------------|
| 736,6 (9) | 737,3 (11) |
| 739,6 (52) | 740,3 (54) |
| 741,6 (72) | 742,3 (71) |
| 744,6 (100) <i>rel.</i> | 745,3 (100) |
| 746,6 (95) | 747,3 (95) |
| 747,6 (31) | 748,3 (32) |

Tab. 27: Gefundene und berechnete Isotopenverteilung des Molekülpeaks von **17**

Kristallstrukturanalyse

Das Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]samarium(III)iodid (**17**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1. Die Elementarzelle hat die Zellkonstanten $a = 9.455(3) \text{ \AA}$, $b = 10.341(3) \text{ \AA}$, $c = 17.413(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 82,91(3)^\circ$, $\beta = 100.451(16)^\circ$ und $\gamma = 83,88(3)^\circ$.

Durch eine Langzeit-Vakuumsublimation über acht Wochen in einer abgeschmolzenen Glasampulle im Sandbad bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ gelang es, für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu züchten.

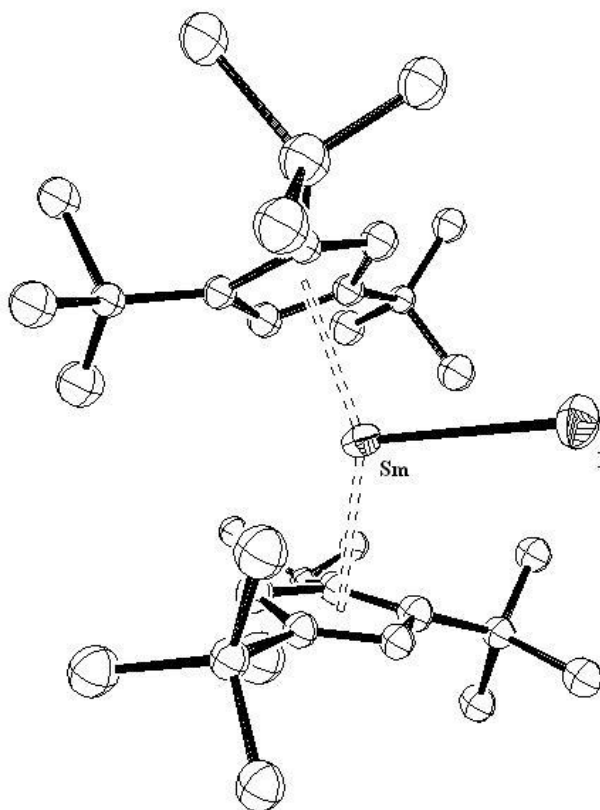


Abb. 64: Struktur von **17** im Kristall

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass Komplex **17** als ein monomeres Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidhalogenid des Samariums vorliegt, an dem keine Donorlösungsmittel koordiniert sind. Welchen Einfluss die Oxidation des Metallzentrums und damit verbunden die Einführung eines Iodids auf die Bindungsgeometrie der Cyclopentadienyl – Liganden hat, wird durch den Vergleich mit $\text{Cp}''''_2\text{Sm}^{[28]}$ besonders deutlich.

Bei Komplex **17** liegen die Metall-Ringkohlenstoff-Abstände im Bereich von 2,646 Å bis 2,850 Å. Der sich daraus ergebende mittlere Sm – C – Abstand beträgt 2,708 Å. An $\text{Cp}''''_2\text{Sm}$ wird mit 2,79 Å ein um knapp 3 % größerer Wert gemessen, jedoch variieren die Metall - Ringkohlenstoff – Abstände nicht in diesem Maße (2,765 Å bis 2,863 Å), was auf den fehlenden sterischen Zwang zurückzuführen ist, den das Iodid in Verbindung **17** auf die Cp-Liganden ausübt. Dies kann man auch bei der Gegenüberstellung der $\text{Cp}_{\text{zent}} - \text{Sm} - \text{Cp}_{\text{zent}}$ - Winkel der beiden Komplexe beobachten. Während bei der Sm(II)-Spezies ein Winkel von 163° gefunden wird, misst der entsprechende Winkel in **17** nur noch $147,73^\circ$. Ein noch kleinerer Winkel von 136° tritt bei $\text{Cp}^*_2\text{SmI}(\text{THF})^{[134]}$ auf, was sicherlich auf den geringeren sterischen Aufwand des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zurückzuführen ist. Die entscheidend stärkere Abwinkelung der Cyclopentadienyl-Liganden im Iodid **17** im Vergleich zum donorfreien Hexa(*tert.*-butyl)samarocen(II) führt auch zu einer Veränderung der Stellung der Liganden zueinander. Während bei $\text{Cp}''''_2\text{Sm}$ eine ekliptische Anordnung zu beobachten ist, bei der eine *tert.*-Butylgruppe eines Fünfringes exakt über einer *tert.*-Butylgruppe des anderen Ringes liegt, zeigt der Blick entlang der $\text{Cp}_{\text{zent}} - \text{Sm} - \text{Cp}_{\text{zent}}$ - Achse bei Verbindung **17** interessanterweise eine gestaffelte Anordnung, die den durch die stärkere Abwinkelung hervorgerufenen größeren sterischen Zwang zwischen den *tert.*-Butylgruppen der beiden Cp-Ringe verringern hilft.

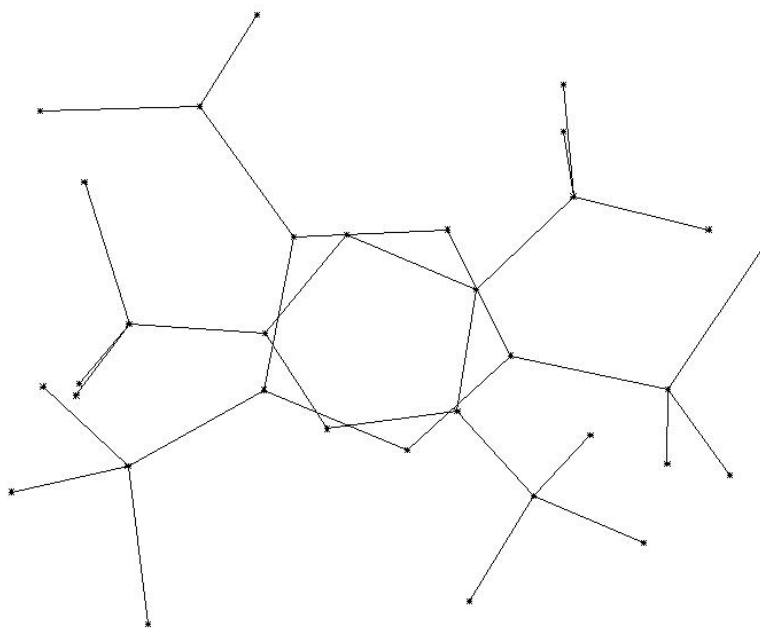


Abb. 65: Struktur von **17** im Kristall – Anordnung der Cyclopentadienyl-Liganden

Überhaupt bewegen sich die bisher für $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{X})(\text{Y})$ gefundenen Winkel ausschließlich zwischen 131° und 138° ^[117]. Demgegenüber demonstrieren die Tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienylliganden in dem hier besprochenen Komplex **17**, dass sie trotz des Platzbedarfs des voluminösen Iodids durch ihre Sterik eine so starke Abwinkelung nicht zulassen.

Wie erwartet, wirken sich Einflüsse der verschiedenen Cyclopentadienyl-Liganden kaum auf die Länge der Sm – I - Bindung aus. Während man an $\text{Cp}^*_2\text{SmI}(\text{THF})$ eine Sm – I - Bindungslänge von 3,043 Å beobachtet, werden für Komplex **17** 2,996 Å gefunden.

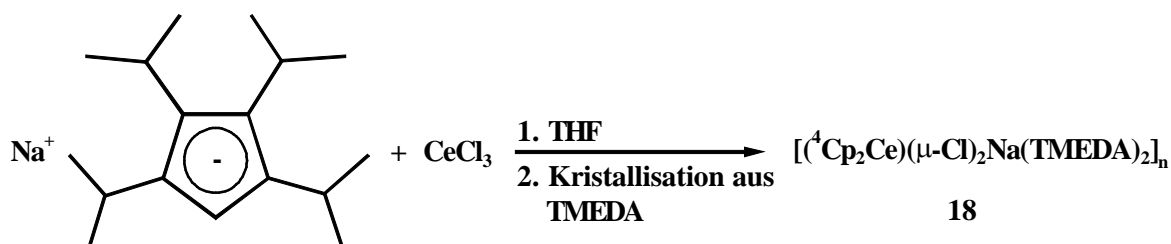
3.4.3 [⁴Cp₂Ce)(μ-Cl)₂Na(TMEDA)₂]_∞ (18)

Abb. 66: Darstellung von [⁴Cp₂Ce)(μ-Cl)₂Na(TMEDA)₂]_∞ (18)

Die Umsetzung von einem Äquivalent CeCl₃ · 1,5 THF mit einem Äquivalent Natrium-tetraisopropylcyclopentadienid in THF im Ultraschallbad und anschließende Extraktion mit Toluol ergibt neben sehr viel farblosem unlöslichem Rückstand ein hellrotes Pulver in guten Ausbeuten. Dieses Pulver ist in Toluol mäßig und in polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich. Es besitzt eine extrem hohe Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit, was sich durch sofortige Verfärbung nach grau/schwarz bemerkbar macht. Aufgrund der Empfindlichkeit und des hohen Salzgehaltes konnte leider keine vernünftige und reproduzierbare C,H-Analyse angefertigt werden, weshalb eine vollständige Aufklärung der genauen Zusammensetzung dieses Cer-Komplexes bisher nicht möglich war. Durch die mäßige Löslichkeit ist ebenfalls vom Vorliegen eines Polymers, welches sowohl NaCl als auch koordiniertes THF enthält, auszugehen. Ähnliches Verhalten wurde bei der Darstellung von Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexen des Cers von Evans beobachtet^[135]. Im Rahmen der Synthese von „Cp^{*}₂CeCl“ – Verbindungen wurde dort ein enger Zusammenhang zwischen der Art der Darstellung, des verwendeten Alkalimetalles, der Kristallisationsmethode etc. und dem tatsächlich erhaltenen Produkt gefunden. Durch Verlust des Lösungsmittels tritt zudem bei den Cp^{*}-Komplexen oft eine dreidimensionale Polymerisierung ein, die unlösliches Material liefert.

Der bei der Darstellung von Verbindung **18** eingesetzte Tetraisopropylcyclopentadienyl-Ligand hat somit ein weiteres Mal bewiesen, welchen großen Einfluss er durch seinen sterischen Aufwand auf den Polymerisierungsgrad und somit auf die Löslichkeit eines Komplexes ausüben kann. Weitere Untersuchungen an dieser Cer-Verbindung wurden so erst möglich. Beispielsweise gelang es durch Kristallisation aus einer konzentrierten TMEDA – Lösung, diffraktometertaugliche Einkristalle zu züchten, die eine kristallographische Charakterisierung zugelassen haben.

Jedoch konnte selbst von diesem kristallisierten Material keine zufriedenstellende C,H,N – Analyse erhalten werden, was wohl erneut auf die extrem hohe Empfindlichkeit und den erheblichen Salzgehalt der Verbindung **18** zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wurde zusätzlich der Chloridgehalt titrimetrisch bestimmt.

NMR-Spektroskopie

Bedingt durch den paramagnetischen Charakter des Ce^{3+} sind im ^1H -NMR-Spektrum die Signale von Komplex **18** stark verbreitert und teilweise von sehr geringer Intensität. Zudem werden NMR – Messungen durch eine nicht all zu gute Löslichkeit des Komplexes in C_6D_6 erschwert. Daher ist auch davon auszugehen, dass nicht alle Resonanzen im Spektrum erkennbar sind. In folgender Tabelle werden die bei Raumtemperatur gefundenen Signale von Komplex **18** genannt. Eine Signalzuordnung ist unter den genannten Umständen nicht möglich.

| ^1H – NMR (C_6D_6 , RT) | |
|---|------------------|
| δ [ppm] | $\nu_{1/2}$ [Hz] |
| 9,38 | 28 |
| 4,66 | 96 |
| - 1,16 | 311 |
| - 3,51 | 222 |
| - 13,73 | 37 |

Tab. 28: ^1H -NMR-Daten von **18** bei Raumtemperatur

Massenspektrometrie

Das Massenspektrum von **18** wird deutlich vom typischen Zerfallsmuster des Tetrakispropylcyclopentadienyl-Liganden bestimmt. Trotzdem sind zahlreiche metallhaltige Fragmente zu erkennen.

| Fragment | m/z in g/mol | I in % |
|--|--------------|--------|
| $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{CeCl}]^+$ | 640,8 | 0,06 |
| $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Ce}]^+$ | 606,1 | 0,10 |
| $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Ce} - 2 \text{}^i\text{Pr}]^+$ | 520,1 | 0,46 |
| $[\text{}^4\text{CpCeCl}]^+$ | 407,9 | 1,88 |
| $[\text{}^4\text{CpCeCl} - 2 \text{Me}]^+$ | 377,2 | 0,72 |
| $[\text{}^4\text{Cp} - \text{Me}]^+$ | 219,1 | 100 |

Tab. 29: Ausgewählte massenspektrometrische Fragmente von

$[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Ce}(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{TMEDA})_2]_\infty$ (**18**); EI 70 eV; 1 mA; 200 °C QT.

Kristallstrukturanalyse

Das Züchten diffraktometertauglicher Kristalle gelang aus einer konzentrierten TMEDA - Lösung bei Raumtemperatur. Das $[(^4\text{Cp}_2\text{Ce})(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{TMEDA})_2]_\infty$ (**18**) kristallisiert als gelbe Quader in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$. Die Elementarzelle hat die Zellkonstanten $a = b = 18.7950(9)$ Å und $c = 29.9286(19)$ Å.

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass Komplex **18** als Polymer mit zick – zack – förmiger Kettenstruktur vorliegt, welches aus einzelnen $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{CeCl}_2\text{Na}(\text{TMEDA})_2]$ – Einheiten zusammengesetzt ist.

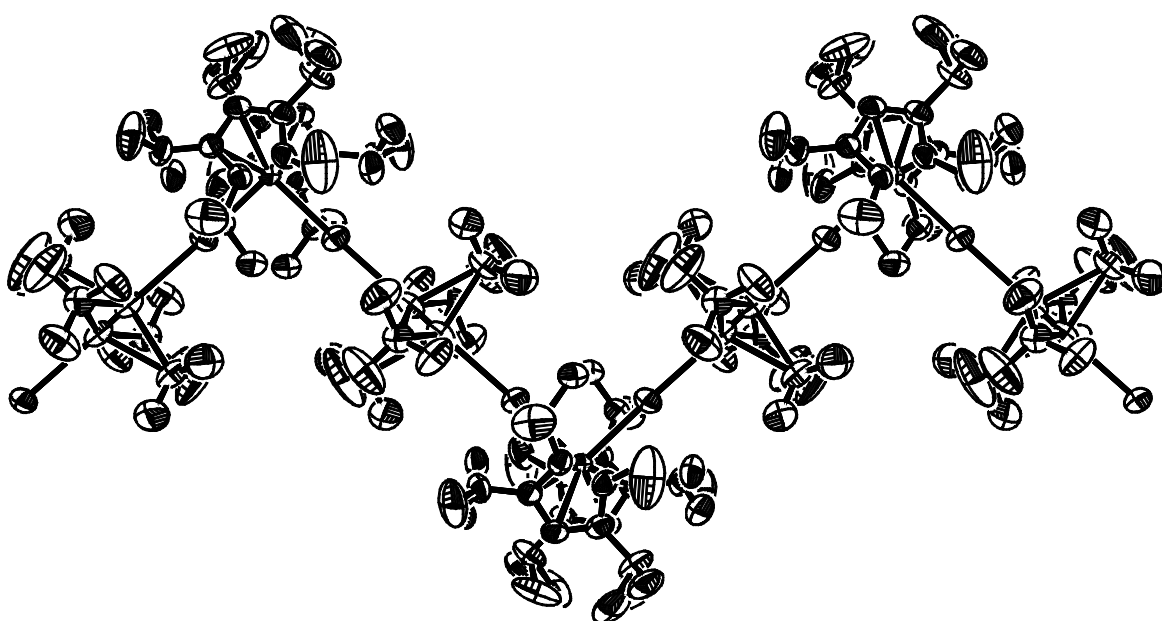


Abb. 67: Kettenstruktur der Cer-Verbindung **18** im Kristall

Eine vergleichbare Polymerbildung beschreibt *Evans* im Falle des $[\text{Cp}^*_2\text{CeCl}_2\text{K}(\text{THF})]^{[135]}$, welches eine Leiterstruktur ausbildet. Ein Vergleich der Strukturparameter einer einzelnen Baueinheit von **18** mit dem monomeren $[\text{Cp}^*_2\text{Ce}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]^{[136]}$ zeigt ebenfalls große Ähnlichkeiten, was auf einen nur geringen Einfluss der Polymerbildung auf die Bindungsgeometrie hinweist.

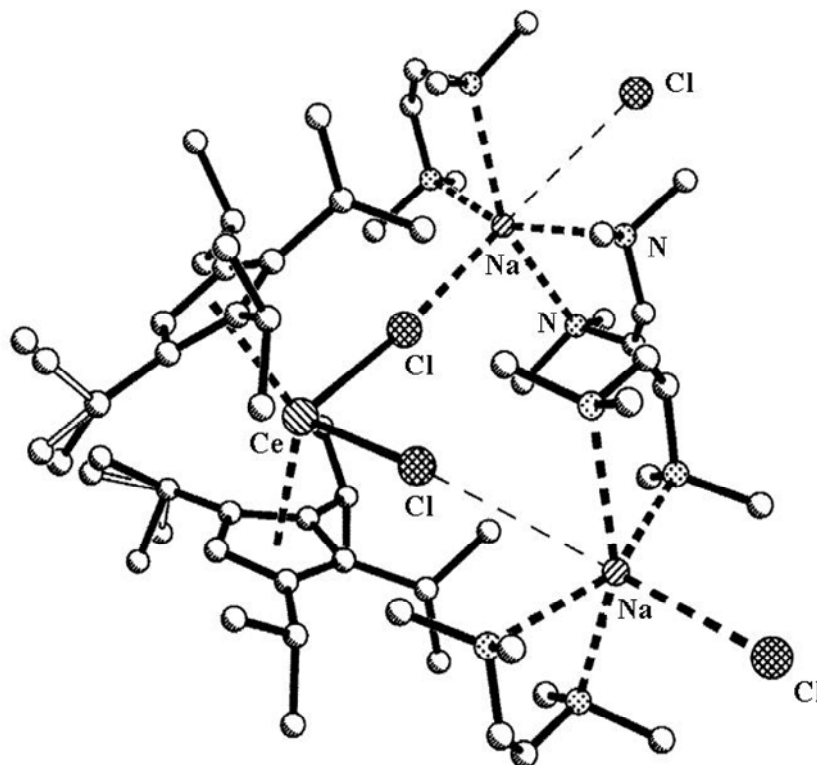


Abb. 68: Struktur einer Baueinheit von **18** im Kristall

In Verbindung **18** ist das Zentralmetall innerhalb eines verzerrten Tetraeders platziert, der von zwei Chloratomen und den beiden Ringzentroiden aufgespannt wird. Die Bindungslänge Lanthanoid - Ringzentroid beträgt 2,585 Å. Die Bindungslängen zwischen Metall und den Kohlenstoffatomen des Fünfringes liegen in einem Bereich zwischen 2,786(3) Å und 2,930(4) Å. Die mittlere Bindungslänge aller fünf Bindungen beträgt 2,852 Å. Die entsprechende Bindungslänge bei $[\text{Cp}^*_2\text{Ce}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]$ liegt in ähnlicher Größenordnung und beträgt 2,84(4) Å. Beim polymeren $[\text{Cp}^*_2\text{CeCl}_2\text{K}(\text{THF})]$ dagegen werden nur 2,79(2) Å gefunden.

Die Betrachtung der Bindungswinkel, in die das Zentralmetall einbezogen ist, ergibt unter den hier miteinander in Beziehung gesetzten Komplexen keine signifikanten Unterschiede. Der $\text{Cp}_{\text{zent}} - \text{Ce} - \text{Cp}_{\text{zent}}$ - Winkel von **18** beträgt 137° und ist somit nur 1° größer als im polymeren Diethyletheraddukt von *Evans*. Der Winkel zwischen Lanthanoid, verbrückendem Halogenid und koordiniertem Alkalimetall beträgt bei (**18**) $96,37^\circ$ und liegt, wohl bedingt durch die Ionenradien der verschiedenen Alkalimetalle, zwischen $89(1)^\circ$ beim Lithiumaddukt und $98,3(1)^\circ$ beim Kaliumaddukt.

Einen Unterschied von 6° findet man bei der Gegenüberstellung der Cl – Ce – Cl – Winkel ($86,52(8)^\circ$ bei $[\text{Cp}^*_2\text{CeCl}_2\text{K}(\text{THF})]$; $92,68(4)^\circ$ bei Verbindung **18**). Die Bindungen zwischen Lanthanoid und den Chloratomen sind bei beiden polymer vorliegenden Komplexen ähnlich ((**18**): $2,7719(9) \text{ \AA}$ bzw. $2,7720(9) \text{ \AA}$; $[\text{Cp}^*_2\text{CeCl}_2\text{K}(\text{THF})]$: $2,776(2) \text{ \AA}$ bzw. $2,778(3) \text{ \AA}$). Bei dem als monomer vorliegenden Lithiumaddukt beobachtet man dagegen eine Bindungslänge von $2,812(1) \text{ \AA}$.

Die Koordinationssphäre des Alkalimetalls kann bei Komplex **18** als ein verzerrtes Oktaeder angesehen werden. Die zweizähligen TMEDA – Liganden verhindern jedoch, dass sich zwischen den axial angeordneten Stickstoffatomen ein 90° Winkel ausbilden kann. Stattdessen findet man innerhalb eines TMEDA – Liganden einen N – Na – N – Winkel von $73,54(15)^\circ$, während zwischen zwei unabhängigen Stickstoffatomen Winkel von $100,03(16)^\circ$ bzw. $100,48(16)^\circ$ auftreten. Der Abstand zum Chlorid beträgt $3,014(3) \text{ \AA}$, was, trotz verschiedener Alkalimetalle und somit verschiedenen Ionenradien, erneut sehr ähnlich zu den gefundenen Abständen von $3,081(3) \text{ \AA}$ bzw. $3,077(3) \text{ \AA}$ beim Kaliumaddukt von *Evans* ist.

3.4.4 Lanthan(III)iodid – THF Addukt (19)

Die Organometallchemie der Lanthanoid-Halogenide ist größtenteils eine Chemie der Chloride, was nicht zuletzt auf die gute präparative und kommerzielle Zugänglichkeit der wasserfreien Lanthanoidchloride zurückzuführen ist. Speziell zur Darstellung von wasserfreien, hochreinen Lanthanoidiodiden sind bisher nur wenige Methoden beschrieben, die zudem präparativ sehr aufwendig sind oder durch die Verwendung von wasserhaltigen Edukten meist keine absolut wasserfreien Salze liefern. Zusätzlich soll das Salz von Lösemittelmolekülen koordiniert sein, um seine Löslichkeit im Reaktionsmedium und somit seine Reaktivität zu steigern. Die bisher meist angewendeten Synthesewege waren die Umsetzung von La_2O_3 mit einem großen Überschuss an NH_4I bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ ^[137] oder das Einleiten von gasförmigem Iodwasserstoff in ein Gemisch aus Lanthanacetat und Benzol^[138].

Eine äußerst effiziente Darstellungsart von Lanthan(III)iodid konnte in Anlehnung an die Arbeiten von *Clark et al.* über Herstellung von Neodym(III)iodid entwickelt werden. *Clark* stellt durch Umsetzung von Neodym-Metall mit elementarem Iod in Isopropanol zuerst das $\text{NdI}_3(\text{}^i\text{PrOH})_4$ her^[139]. Durch Refluxieren in THF gelingt es danach vollständig, den Alkohol durch THF zu substituieren, was durch IR-Spektroskopie bestätigt wurde^[140].

Durch kleine Modifikationen in der Reaktionsführung konnte diese Synthesestrategie auf die Darstellung des Lanthantriiodid – THF-Adduktes ausgedehnt werden.

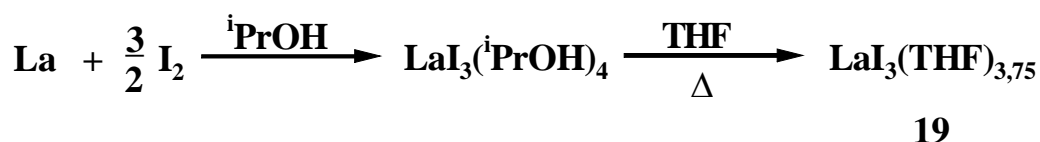


Abb. 69: Darstellung von Lanthan(III)iodid – THF Addukt (19)

Der Gehalt an koordiniertem Lösemittel wurde mit Hilfe elementaranalytischer Methoden bestimmt und liegt mit 3,75 THF-Moleküle pro LaI_3 -Einheit in gleicher Größenordnung, wie die Zahl koordinierter THF-Moleküle, die im Falle des Iodids von Nd^{3+} , welches einen nur wenig kleineren Ionenradius besitzt als das La^{3+} , beobachtet wurde^[92].

3.4.5 Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (20)

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist der Einfluss sperriger Cyclopentadienyle auf die Chemie der Bis(cyclopentadienyl)chloride der frühen Lanthanoide von besonderem Interesse^[110], denn Liganden wie z.B. das Tetrakispropylcyclopentadienid oder das Tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienid sollten sperrig genug sein, um eine Koordination von Donorlösungsmitteln oder Alkalimetallsalzen zu verhindern. So gelang es, die lösungsmittelfreien, monomeren Lanthanoidmetallocene ${}^4\text{Cp}_2\text{LnCl}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) darzustellen^[112]. Allerdings ist der Zugang zu ${}^4\text{Cp}_2\text{LaCl}$ präparativ nicht unproblematisch, da dieser Komplex eine honigartige Konsistenz aufweist und nur unter optimalen Bedingungen sowie erst nach längerer Lagerung fest wird. Jedoch sind gerade Lanthan Komplexe hinsichtlich des Diamagnetismus des dreiwertigen La^{3+} -Kations als Ausgangsverbindung für weitere Derivatisierung von besonderem Interesse, denn sie ermöglichen eine NMR-spektroskopische Charakterisierung. Es stellt somit eine wichtige Aufgabe dar, einen präparativ gut zugänglichen und einfacher handhabbaren unkoordinierten Bis(cyclopentadienyl)lanthanhalogenid-Komplex zu finden. Durch die Einführung von Iodid statt Chlorid soll nicht nur der Einfluss eines voluminöseren Halogenids auf die Komplexeigenschaften untersucht werden sondern das Iodid sollte auch eine bessere Abgangsgruppe sein, was weitere Derivatisierungsreaktionen erleichtern würde.

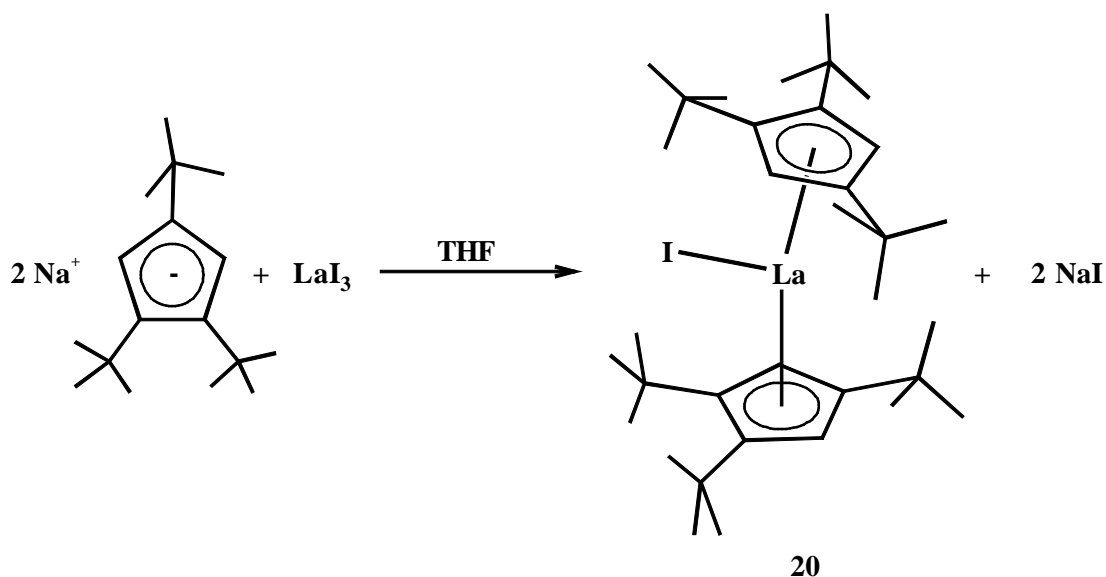


Abb. 70: Darstellung von Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (**20**)

Zur Darstellung von Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (**20**) setzt man zwei Äquivalente Natrium-tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienid mit einem Äquivalent $\text{LaI}_3 \cdot 3,75 \text{ THF}$ (**19**) bei Raumtemperatur in THF um. Nach einer Extraktion mit Hexan lässt sich das gewünschte Produkt als hellbeiges, mikrokristallines Pulver in einer Ausbeute von knapp 41 % gewinnen.

Das $\text{Cp}^{\text{tBu}}_2\text{LaI}$ (**20**) ist in allen gängigen polaren organischen Lösungsmitteln sehr gut, in unpolaren Lösungsmitteln immer noch gut löslich. Verbindung **20** ist extrem luft- und hydrolyseempfindlich. An Luft zersetzt es sich unter Gelbfärbung sofort. Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften ergab, dass sich der Komplex **20** bei 93°C zersetzt. Unter Inertgas bzw. in der Glove-Box ist eine Lagerung problemlos auch über längere Zeit möglich. Selbst nach mehreren Monaten war keine signifikante Veränderung des hellbeigen, fast farblosen Pulvers zu erkennen.

Die Ergebnisse der C, H - Analyse sowie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass das $\text{Cp}^{\text{tBu}}_2\text{LaI}$ (**20**) weder Donorlösungsmittel noch Alkalimetallsalze koordiniert. Zusammen mit der pulvrigen Konsistenz und der guten Zugänglichkeit ist es mit dem Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (**20**) gelungen, einen Komplex darzustellen, der die anfangs beschriebenen Anforderungen an ein Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidhalogenid erfüllt und es als Edukt für weitere Derivatisierungen sehr interessant macht.

NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum von Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (**20**) zeigt für die beiden *tert.*-Butylgruppen in 4 – und 4' – Position und für die beiden paarweise benachbarten *tert.*-Butylgruppen je ein Singulett bei 1,51 ppm und 1,20 ppm. Die vier Ringprotonen sind bei Raumtemperatur nicht eindeutig detektierbar. Im Spektrum sind sie allenfalls als sehr breites Signal zu erkennen, welches sich kaum aus der Baseline heraushebt. Dies mag darin begründet sein, dass durch sterische Einflüsse die Rotation der Cp-Ringe behindert ist und so die Koaleszenztemperatur im Bereich der Raumtemperatur liegt.

| ^1H – NMR (C_6D_6 , RT) | | |
|---|---------|---|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| bei RT nicht detektierbar | | Ring - <u>H</u> |
| 1,51 | s, 36 H | -C(<u>CH</u> ₃) ₃ |
| 1,20 | s, 18 H | -C(<u>CH</u> ₃) ₃ |

Tab. 30: ^1H – NMR – Daten von **20** bei Raumtemperatur

Wenn die Rotationsbehinderung die Ursache für das Fehlen eines scharfen Ringprotonensignals ist, sollte eine Messung bei höherer Temperatur dieses Signal wieder deutlicher sichtbar werden lassen. Ein bei 370 K aufgenommenes NMR-Spektrum liefert deshalb alle drei Resonanzen, die für ein Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]-Komplex dieser Art erwartet werden.

| ^1H – NMR (d8-Toluol, 370 K) | | |
|---------------------------------------|---------|---|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| 6,64 | s, 4 H | Ring - <u>H</u> |
| 1,49 | s, 36 H | -C(<u>CH</u> ₃) ₃ |
| 1,22 | s, 18 H | -C(<u>CH</u> ₃) ₃ |

Tab. 31: ^1H – NMR – Daten von **20** bei 370 K

Im protonenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum findet man wie erwartet einen Satz aus sieben Signalen für einen η^5 -koordinierten Tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl-Liganden.

| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6 , RT) | | |
|--|------|--|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| 138,0 | 2 C | Ring – <u>C</u> – ^tBu |
| 126,7 | 4 C | Ring – <u>C</u> – ^tBu |
| 114,0 | 4 C | Ring – <u>C</u> – H |
| 34,2 | 12 C | - C(<u>CH</u> ₃) ₃ |
| 33,2 | 4 C | - <u>C</u> (CH ₃) ₃ |
| 32,4 | 6 C | - C(<u>CH</u> ₃) ₃ |
| 31,8 | 2 C | - <u>C</u> (CH ₃) ₃ |

Tab. 32: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – NMR – Daten von **20** bei Raumtemperatur

Massenspektrometrie

Im Massenspektrum von Verbindung **20** kann der Molekülpeak nur mit extrem geringer Intensität detektiert werden, was durch die zuvor schon festgestellte verhältnismäßig geringe thermische Stabilität und Empfindlichkeit des Komplexes nicht verwunderlich ist. Die Intensitäten der Peaks der Ligand-Fragmente und dessen typisches Fragmentierungsmuster sind dagegen deutlich dominierend.

| Fragment | m/z in g/mol | I in % |
|------------------------------------|--------------|--------|
| $[\text{M}]^+$ | 732,0 | 0,38 |
| $[\text{M} - \text{I}]^+$ | 605,1 | 0,66 |
| $[\text{M} - \text{Cp}''']^+$ | 499,0 | 3,87 |
| $[\text{Cp}''' - ^t\text{Bu}]^+$ | 178,1 | 24,04 |
| $[\text{Cp}''' - 2 ^t\text{Bu}]^+$ | 121,2 | 7,21 |
| $[^t\text{Bu}]^+$ | 57,1 | 70,96 |
| $[^t\text{Bu} - 2 \text{Me}]^+$ | 27,0 | 100 |

Tab. 33: Ausgewählte massenspektrometrische Fragmente von Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III)iodid(**20**); EI 70 eV; 1 mA; 200 °C QT.

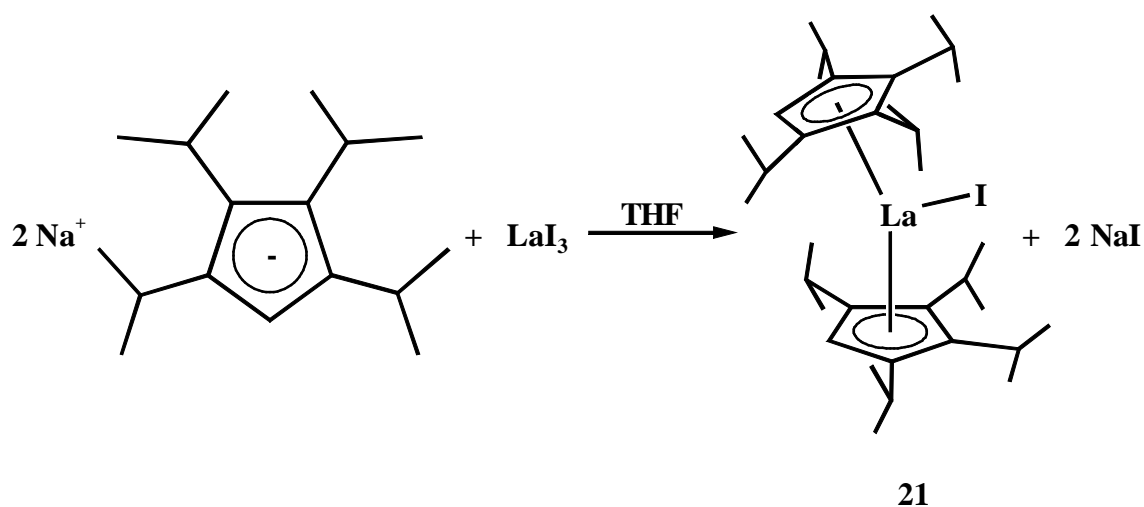
3.4.6 Bis[tetraisopropylcyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (**21**)

Abb. 71: Darstellung von Bis[tetraisopropylcyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (**21**)

Zur Darstellung von Bis[tetraisopropylcyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (**21**) setzt man zwei Äquivalente Natriumtetraisopropylcyclopentadienid mit einem Äquivalent $\text{LaI}_3 \cdot 3,75 \text{ THF}$ (**19**) bei Raumtemperatur in THF um. Nach einer Extraktion mit Hexan lässt sich das gewünschte Produkt als hellgelbes Pulver in guter Ausbeute (66 %) gewinnen.

Sowohl in seinen thermischen Eigenschaften (Zersetzung bei 98 °C) als auch in der Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse bzw. Sauerstoff zeigt Verbindung **21** kaum Unterschiede zum zuvor betrachteten Komplex **20**. Trotzdem sollte dem Octaisopropylderivat **21** zukünftig eine noch größere Bedeutung als Edukt für weitere Substitutionsreaktionen zukommen, bietet er doch nicht nur eine bessere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, sondern lässt sich auch in deutlich besseren Ausbeuten als das Hexa(*tert.*-butyl)derivat **20** darstellen.

NMR-Spektroskopie

Der Komplex **21** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum den für einen η^5 -koordinierten Tetraisopropylcyclopentadienyl-Liganden typischen Satz von sieben Signalen. Die Ringprotonen treten bei tiefem Feld ($\delta = 6,31$ ppm) in Resonanz, während man für die Methinprotonen jeweils ein Multiplett bei 3,52 ppm und bei 3,04 ppm findet. Die vier Sätze von paarweise diastereotopen Methylgruppen verursachen durch die Kopplung mit den Methinprotonen jeweils ein Dublett bei 1,51 ppm, 1,37 ppm, 1,24 ppm und bei 1,07 ppm.

| ^1H – NMR (C_6D_6 , RT) | | | |
|---|---------|------------------------|--|
| δ [ppm] | | $^3J_{\text{HH}}$ [Hz] | Zuordnung |
| 6,31 | s, 2 H | | Ring – <u>H</u> |
| 3,52 | m, 4 H | | - <u>CH</u> (CH_3) ₂ |
| 3,04 | m, 4 H | | - <u>CH</u> (CH_3) ₂ |
| 1,51 | d, 12 H | 7,04 | - <u>CH</u> ₃ |
| 1,37 | d, 12 H | 6,66 | - <u>CH</u> ₃ |
| 1,24 | d, 12 H | 7,04 | - <u>CH</u> ₃ |
| 1,07 | d, 12 H | 6,65 | - <u>CH</u> ₃ |

Tab. 34: ^1H – NMR – Daten von **21** bei Raumtemperatur

Die Lage der einzelnen Signale zeigt wie erwartet große Analogien zu den NMR-spektroskopischen Ergebnissen, die beim Chlorid-Vertreter $^4\text{Cp}_2\text{LaCl}$ beobachtet werden^[112]. Während die chemische Verschiebung der Methin- und Methyl-Protonen bei beiden Komplexen fast identisch ist, ist der Einfluss des Halogenids auf die Ringprotonen schon deutlicher zu erkennen. Die Substitution des Chlorids durch Iodid führt zu einer Verschiebung zu tieferem Feld um 0,13 ppm.

Auch das protonenkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von **21** besitzt erwartungsgemäß eine große Ähnlichkeit zum Spektrum des Chloridderivates. Die acht quartären Ring-Kohlenstoffatome treten bei 136,0 ppm und 135,5 ppm in Resonanz, während die beiden unsubstituierten Ring-C eine chemische Verschiebung von 106,7 ppm aufweisen. Die acht Methin-Kohlenstoffatome der Isopropyl-Substituenten sind bei 27,7 ppm und 27,5 ppm zu erkennen, während die 16 Methyl-C bei 26,6 ppm, 25,2 ppm, 24,1 ppm und 23,5 ppm in Resonanz treten.

| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – NMR (C_6D_6 , RT) | | |
|--|-----|--|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| 136,0 | 4 C | Ring – <u>C</u> - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| 135,5 | 4 C | Ring – <u>C</u> - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| 106,7 | 2 C | Ring – <u>C</u> - H |
| 27,7 | 4 C | - <u>CH</u> $(\text{CH}_3)_2$ |
| 27,5 | 4 C | - <u>CH</u> $(\text{CH}_3)_2$ |
| 26,6 | 4 C | - CH (<u>CH</u>) $_2$ |
| 25,2 | 4 C | - CH (<u>CH</u>) $_2$ |
| 24,1 | 4 C | - CH (<u>CH</u>) $_2$ |
| 23,5 | 4 C | - CH (<u>CH</u>) $_2$ |

Tab. 35: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – NMR – Daten von **21** bei Raumtemperatur

Massenspektrometrie

Auch im Massenspektrum von Verbindung **21** besitzen der Molekülpeak und alle metallhaltigen Fragmente nur sehr geringe Intensitäten. Vorherrschend sind erneut die Signale, die durch den typischen Zerfall des Tetraisopropylcyclopentadienyl-Liganden entstehen.

| Fragment | m/z in g/mol | I in % |
|--------------------------------------|--------------|--------|
| $[M]^+$ | 731,4 | 1,54 |
| $[M-I]^+$ | 604,7 | 1,26 |
| $[M-{}^4\text{Cp}]^+$ | 498,6 | 15,00 |
| $[{}^4\text{Cp}_2]^+$ | 466,2 | 12,13 |
| $[{}^4\text{Cp}]^+$ | 234,2 | 83,66 |
| $[{}^4\text{Cp}-\text{Me}]^+$ | 219,1 | 100,00 |
| $[{}^4\text{Cp}-{}^i\text{Pr}]^+$ | 191,1 | 50,81 |
| $[{}^4\text{Cp}-2\ {}^i\text{Pr}]^+$ | 149,1 | 55,87 |
| $[{}^4\text{Cp}-3\ {}^i\text{Pr}]^+$ | 107,0 | 75,23 |
| $[{}^i\text{Pr}]^+$ | 43,0 | 65,33 |

Tab. 36: Ausgewählte massenspektrometrische Fragmente von Bis[tetraisopropylcyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (**21**); EI 70 eV; 1 mA; 200 °C QT.

3.4.7 Cyclooctatetraenyl-[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III) (**22**)

Wegen Ihrer Größe und wohl auch wegen der Verfügbarkeit von f – Orbitalen geeigneter Symmetrie bilden Lanthanoide zahlreiche Komplexe mit dem planaren aromatischen Cyclooctatetraen – Dianion ($C_8H_8^{2-}$), welches 10 π - Elektronen besitzt^[141].

Nach der ersten Synthese von neutralen Sandwichkomplexen mit gemischten Ringgrößen des allgemeinen Typs $(C_8H_8)Ln(C_5H_5)$ durch *Jamerson* 1974^[142] wurden weitere Verbindungen dieser Art durch Metathesereaktionen dargestellt^[92].

Jedoch erst durch die Einführung des Pentamethylcyclopentadienyl – Liganden ist es gelungen, Komplexe mit zufriedenstellender Löslichkeit zu erhalten, die zudem wegen ihrer Flüchtigkeit auch Interesse daran geweckt haben, ihre Einsatzmöglichkeiten in der MOCVD – Technik auszuloten. Vor diesem Hintergrund soll der Einfluß eines sterisch noch aufwendigeren Cyclopentadienyl-Liganden auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften solcher COT – Komplexe untersucht sowie erste Erfahrungen mit Verbindung **20** als Edukt gesammelt werden.

Cyclooctatetraenyl-[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]lanthan (**22**) wird durch die Umsetzung äquimolarer Mengen von Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (**20**) mit Na_2COT in Diethylether bei Raumtemperatur dargestellt. Eine anschließende Extraktion mit Hexan ergibt das Produkt **22** als hellgelbes Pulver.

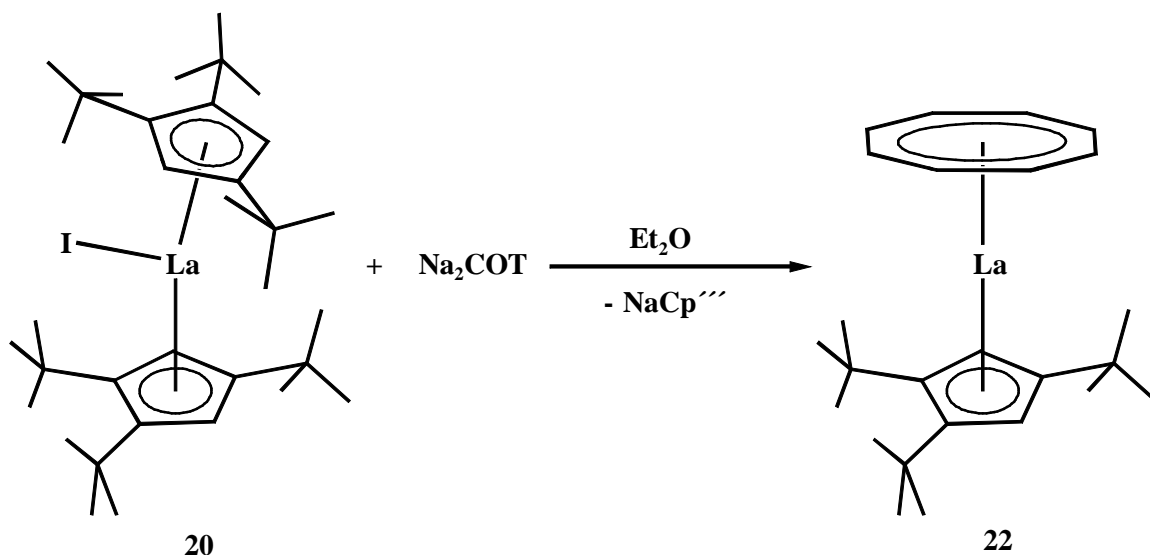


Abb. 72: Darstellung von Cyclooctatetraenyl-[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]-lanthan(III) (**22**)

Bezüglich der hohen Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit ist Komplex **22** dem Pentamethylderivat $\text{Cp}^*\text{LaCOT}^{[143,144]}$ recht ähnlich. Bei Kontakt mit Luft macht sich diese große Empfindlichkeit durch eine sofortige Verfärbung der Verbindung von hellgelb nach dunkelbraun bemerkbar. Dies ist sicher auch ein Hauptgrund dafür, dass keine zufriedenstellende C,H-Analytik dieser Verbindung erhalten werden konnte. Es zeigt sich allerdings, dass der Cp''' -Ligand der Verbindung **22** eine entscheidend bessere Löslichkeit verleiht. Im Gegensatz zu extrem schwer löslichen Cp - und nur mäßig löslichen Cp^* -Derivat, besitzt das $\text{Cp}'''\text{LaCOT}$ (**22**) sogar in Hexan eine zufriedenstellende Löslichkeit. Ein weiterer positiver Effekt des Tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl-Liganden ist im Zusammenhang mit der Koordination von Lösemitteln zu beobachten. Während das Cp^*LaCOT bereitwillig Donorlösemittel koordiniert, ist dies bei **22** anhand der NMR-Spektroskopie sowie der C, H-Analyse nicht zu beobachten. Bei 95° zersetzt sich Verbindung **22** unter Gelbfärbung und Freisetzung von COT. In einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle bei 85° im Sandbad ist es gelungen, Kristalle zu züchten, die allerdings bisher keine ausreichende Größe für eine Kristallstrukturanalyse hatten.

NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum von Cyclooctatetraenyl-[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]-lanthan(III) (**22**) zeigt die erwarteten vier Signale. Es fällt auf, dass sich die chemische Verschiebung der Resonanzen der Methyl-Protonen im Vergleich zum Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (**20**) kaum verändert hat. Die Cp-Ringprotonen sind etwas zu tieferem Feld verschoben, jedoch können die Signallagen beider Verbindungen nicht direkt miteinander verglichen werden, da die entsprechenden Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen wurden. Sie treten in Verbindung **22** bei 6,69 ppm in Resonanz. Das Signal für die acht COT – Protonen ist bei 6,45 ppm zu erkennen und ist somit, verglichen zu 6,36 ppm bei $\text{C}_8\text{H}_8\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{THF})_x^{[144]}$, um knapp 0,1 ppm zu tieferem Feld hin verschoben. Weitere Resonanzen, die auf koordinierte Lösungsmittel hindeuten, sind nicht festzustellen. Das gefundene Integralverhältnis bestätigt die Zuordnung.

| $^1\text{H} - \text{NMR}$ (C_6D_6 , RT) | | |
|--|---------|---|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| 6,69 | s, 2 H | Cp - Ring - <u>H</u> |
| 6,45 | s, 8 H | COT - Ring - <u>H</u> |
| 1,51 | s, 18 H | -C(<u>CH</u> ₃) ₃ |
| 1,21 | s, 9 H | -C(<u>CH</u> ₃) ₃ |

Tab. 37: $^1\text{H} - \text{NMR}$ – Daten von **22** bei Raumtemperatur

Im protonenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von **22** findet man wie erwartet einen Satz aus sieben Signalen für einen η^5 -koordinierten Tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl-Liganden. Zusätzlich erkennt man bei 98,2 ppm ein Signal für die Kohlenstoffatome des koordinierten Achtringes. Die entsprechenden Kohlenstoffatome im Cp* - Derivat $\text{C}_8\text{H}_8\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{THF})_x$ ^[144] treten bei 97,5 ppm in Resonanz.

| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} - \text{NMR}$ (C_6D_6 , RT) | | |
|---|-----|--|
| δ [ppm] | | Zuordnung |
| 138,3 | 1 C | Ring – <u>C</u> - ^t Bu |
| 127,3 | 2 C | Ring – <u>C</u> - ^t Bu |
| 111,5 | 2 C | Ring – <u>C</u> - H |
| 98,2 | 8 C | COT – <u>C</u> |
| 34,4 | 6 C | - C(<u>CH</u> ₃) ₃ |
| 33,7 | 2 C | - <u>C</u> (CH ₃) ₃ |
| 32,2 | 3 C | - C(<u>CH</u> ₃) ₃ |
| 30,5 | 1 C | - <u>C</u> (CH ₃) ₃ |

Tab. 38: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} - \text{NMR}$ – Daten von **22** bei Raumtemperatur

4 Zusammenfassung

4.1 Cyclopentadienylkomplexe von Zink und Cadmium

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, die wasserfreien Diiodide von Cadmium und Zink direkt aus den Elementen herzustellen. Entgegen den zuvor in der Literatur beschriebenen Darstellungswegen wird dabei komplett auf Wasser verzichtet und (außer Lösungsmittel) keine weiteren Reagenzien verwendet, weshalb die gewonnenen Salze von sehr hoher Reinheit sind.

Durch Metathese gelang es danach aus Cadmiumdiiodid und zwei Äquivalenten Natrium-tetraisopropylcyclopentadienid bzw. Natrium-tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienid folgende Metallocene herzustellen und zu charakterisieren.

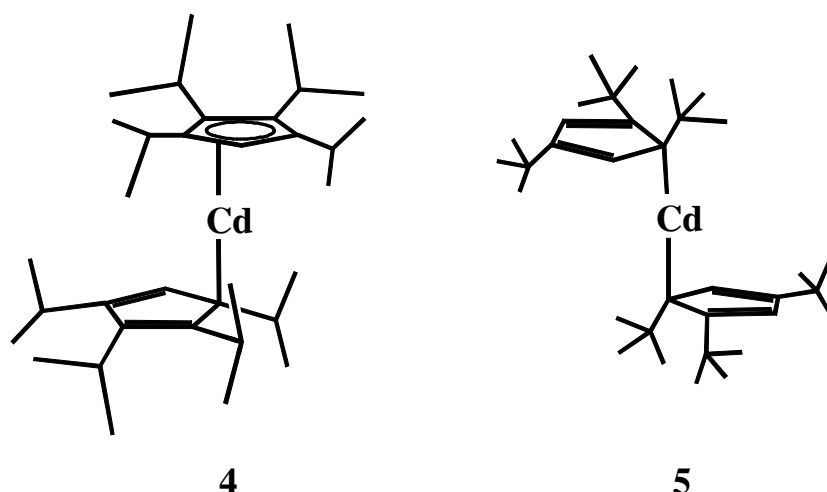


Abb. 73: *Bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)cadmium (4) und Bis[tri(tert.-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (5)*

Bisher beschriebene Cyclopentadienylkomplexe des Cadmiums lagen stets als Polymere vor und waren aufgrund ihrer hohen Lichtempfindlichkeit nur schwer handhabbar. Die Einführung der sehr sperrig substituierten Tetraisopropylcyclopentadienyl- und Tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl-Liganden ermöglicht nun erstmals die Synthese von monomeren und einfach handhabbaren Cadmocenen. Durch geschickte Reaktionsführung gelang es, diese Komplexe in guten Ausbeuten zugänglich zu machen. Zusätzlich zeichneten sich die Cadmocene **4** und **5** durch gute Sublimierbarkeit, Lichtbeständigkeit und Löslichkeit aus.

Im Kristall ist beim Hexa(*tert.*-butyl)cadmocen **5** das Zentralmetall jeweils monohapto an die Tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienylringe gebunden.

Gleichsam als Momentaufnahme einer sigmatropen Wanderung eines Cadmium-Atoms von einem Ring-Kohlenstoff zu einem benachbarten Kohlenstoffatom kann die Kristallstruktur des Bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)cadmium (**4**) angesehen werden. Die Cyclopentadienyl-Liganden sind an das Zentralmetall über ein (η^1) bzw. zwei Kohlenstoffatome (η^2) koordiniert.

Von den Cadmocenen **4** und **5** konnten ^{113}Cd -NMR-Spektren aufgenommen werden, die eine Kopplung des Cadmiums zu den zwei bzw. vier Ringprotonen der Cyclopentadienyl-Liganden zeigen, was die jeweilige Signalaufspaltung belegte.

Weiterhin ist es gelungen, durch die Umsetzung von Cadmiumiodid mit Natrium-tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienid und dem Grignard - Reagenz Mesitylmagnesiumbromid den ersten kristallstrukturanalytisch charakterisierten Cyclopentadienylkomplex des Cadmiums herzustellen, der einen Aryl-Liganden trägt.

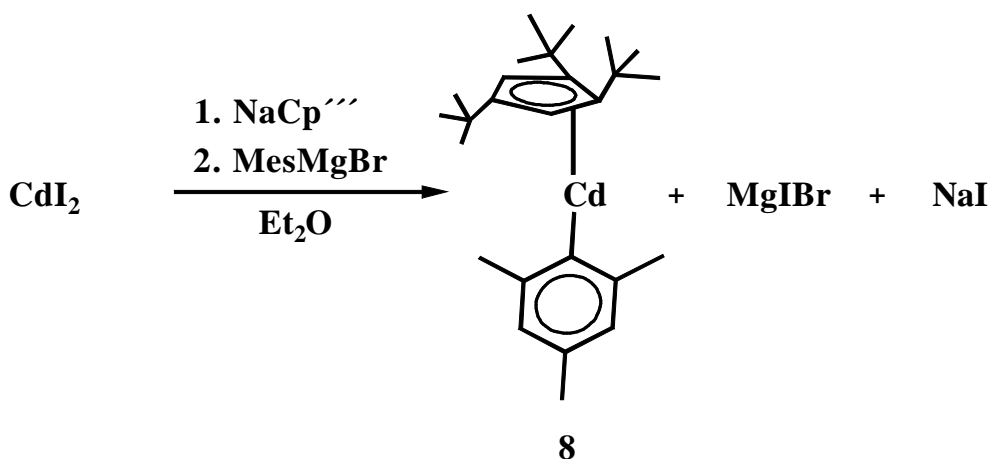


Abb. 74: Darstellung von (2,4,6-Trimethylphenyl)[tri(*tert.*-butyl)-cyclopentadienyl]cadmium (**8**)

Der Fünfring ist über zwei Kohlenstoffatome (η^2) an das Zentralmetall gebunden. Der Winkel zwischen der durch Cadmium und den beiden C-Atomen des Cp-Liganden aufgespannten Fläche und der Cadmium-C(ipso)-Bindung beträgt 169° .

Eine Derivatisierung des Halbsandwichs mit weiteren substituierten Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogeniden ist auf diesem Weg denkbar.

Das (2,4,6-Trimethylphenyl)[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**8**) ist unter reduziertem Druck schon bei 90 °C sublimierbar. Deshalb sollte es durch eine geschickte Wahl der Liganden möglich sein, Cadmiumkomplexe mit maßgeschneiderten thermischen Eigenschaften herzustellen. Gerade auf dem Gebiet der Gasphasenabscheidung unter üblichen MOCVD-Bedingungen besteht ein großes Interesse an leicht flüchtigen metallorganischen Verbindungen ausreichender Stabilität.

Das durch Metathese von Zinkiodid und zwei Äquivalenten Natrium-tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienid hergestellte Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]zink (**2**) liegt ebenfalls als Monomer vor. Die Kristallstrukturanalyse von **2** zeigt zu den Liganden eine η^1 - / η^5 - Bindungssituation, wodurch am Zinkatom eine 18 Valenzelektronenkonfiguration erzeugt wird.

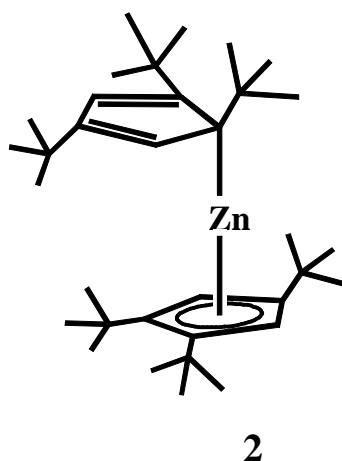


Abb. 75: Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]zink (**2**)

4.2 Sterisch anspruchsvolle Isopropylcyclopentadienyl- und Fulven-Liganden

Durch die Kombination zweier Alkylierungsmethoden, nämlich der Phasentransferkatalyse und einer anschließenden Metallierung/Alkylierung, konnte eine effektive Synthesvariante für Tetraisopropylcyclopentadien entwickelt werden.

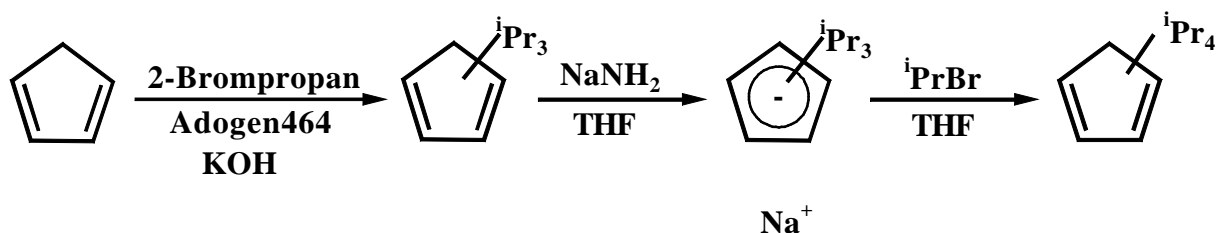


Abb. 76: Darstellung von Tetraisopropylcyclopentadien

Gegenüber der sukzessiven Metallierung und Alkylierung (ausgehend von HCp) konnte so bei der Ligandsynthese unter nur geringer Ausbeuteeinbuße die Verwendung von flüssigem Ammoniak vermieden und eine deutliche Arbeitersparnis erreicht werden.

Die bei der Weiterentwicklung der Tetraisopropylcyclopentadien - Synthese gewonnen Erkenntnisse konnten auf die Herstellung anderer Cyclopentadienylliganden übertragen werden. So gelang es bereits, auf analoge Weise Cyclopentyl- oder Cyclohexyl-Reste einzuführen.

Weiterhin konnte durch Behandlung von geminal dialkylierten Pentaisopropylcyclopentadien-Isomeren, die bei der Metallierung/Alkylierung leicht entstehen, mit n-Butyllithium im Ultraschallbad ein neuer Zugang zu Lithium-pentaisopropylcyclopentadienid durch die Verschiebung einer Alkylgruppe gefunden werden.

Eine Kristallstrukturanalyse dieses Salzes zeigt ein von zwei ${}^5\text{CpLi}$ -Einheiten koordiniertes Chlorid-Ion.

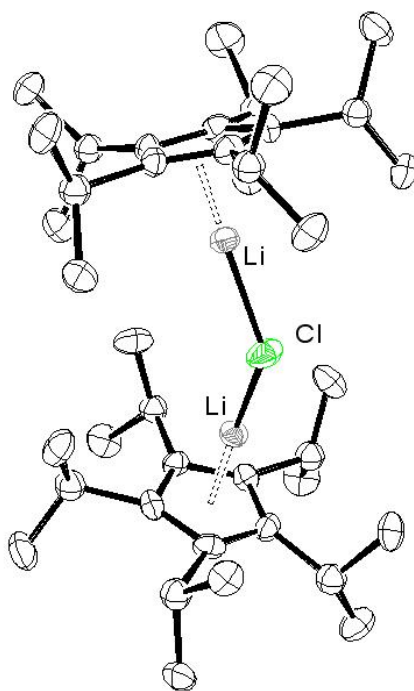


Abb. 77: Struktur von Lithium-pentaisopropylcyclopentadienid mit koordiniertem LiCl (das von DME koordinierte Li⁺-Gegenion ist aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt)

Nachdem aus vorangegangenen Arbeiten mit dem 6,6-Diphenylfulven vielversprechende Ergebnisse zur Stabilisierung eines Radikalanions bzw. zur Herstellung eines diradikalischen Metallocens vorlagen, dort jedoch intermolekularer Dimerisierung bzw. sogar Oligomerisierung auftrat, wurde die Synthese eines Diphenylfulvens entwickelt, welches in para-Position durch eine *tert.*-Butylgruppe abgeschirmt ist.

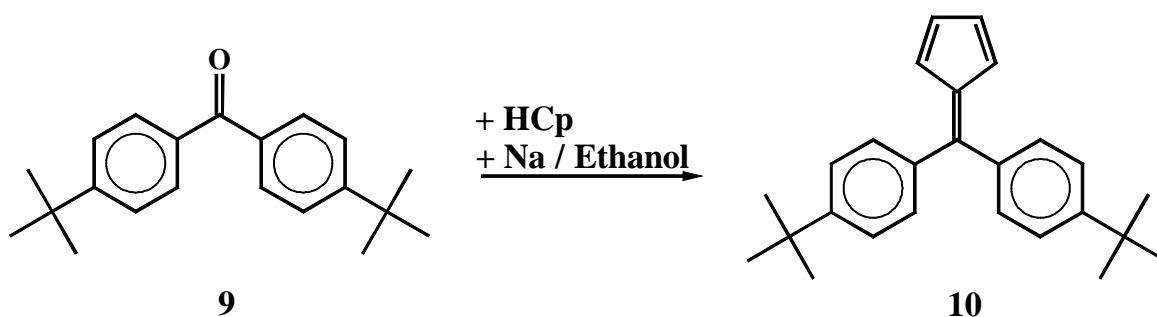


Abb. 78: Darstellung von 6,6-Bis(para-*tert.*-butylphenyl)fulven (**10**)

Umsetzungen des Fulvens **10** mit Kalium ergaben nicht das gewünschte Radikalanion sondern ein Dikaliumsalz **11**. Aus diesem Grund wurde eine andere Synthesestrategie verfolgt, bei der das Radikal direkt am Komplex erzeugt werden sollte. Zunächst wurde das Fulven **10** hydriert und metalliert, um anschließend durch Metathese das Ferrocen **13** herzustellen. Bemühungen, das Methin-Proton mit Hilfe einer starken Base zu entfernen und den Komplex anschließend zu einem Radikal zu oxidieren, sind Gegenstand aktueller Untersuchungen.

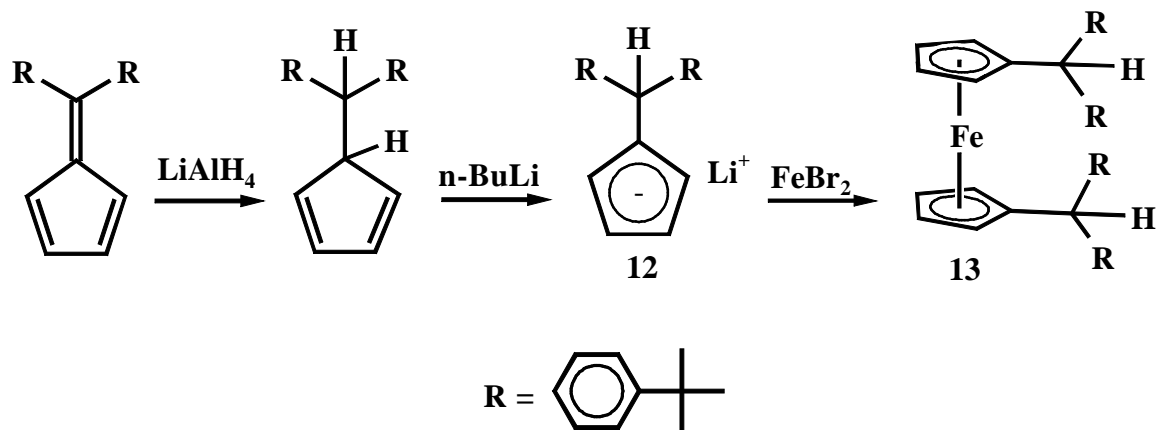


Abb. 79: Darstellung von Bis[di(para-tert.-butylphenyl)methylcyclopentadienyl]eisen (**13**)

4.3 Komplexe von Lanthan, Cer und Samarium mit sperrigen Alkylcyclopentadienyl-Liganden

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten Natrium-tetraisopropylcyclopentadienid mit einem Äquivalent $\text{SmCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$ liefert mit dem Natrium-bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)-dichloro-bis(dimethoxyethan)-samarat (**16**) das erste Natriumsamarat mit sterisch aufwendig substituierten Cp-Liganden, welches kristallographisch charakterisiert werden konnte.

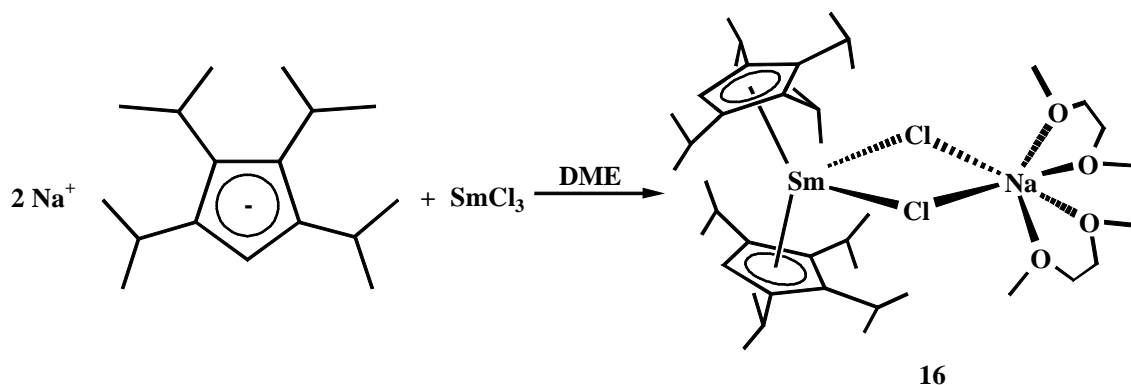


Abb. 80: Darstellung von Natrium-bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)-dichloro-bis(dimethoxyethan)-samarat (**16**)

Das monomere Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]samarium(III)iodid (**17**) dagegen wurde durch eine Oxidation von Hexa(*tert.*-butyl)samarocen mit CuI hergestellt. Das voluminöse Iodid im Zusammenspiel mit den sterisch aufwendigen Cyclopentadienylliganden bewirkt, dass im Gegensatz zu Komplex **16** weder eine Salzadduktbildung noch eine Koordination von Donorlösungsmitteln zu beobachten ist.

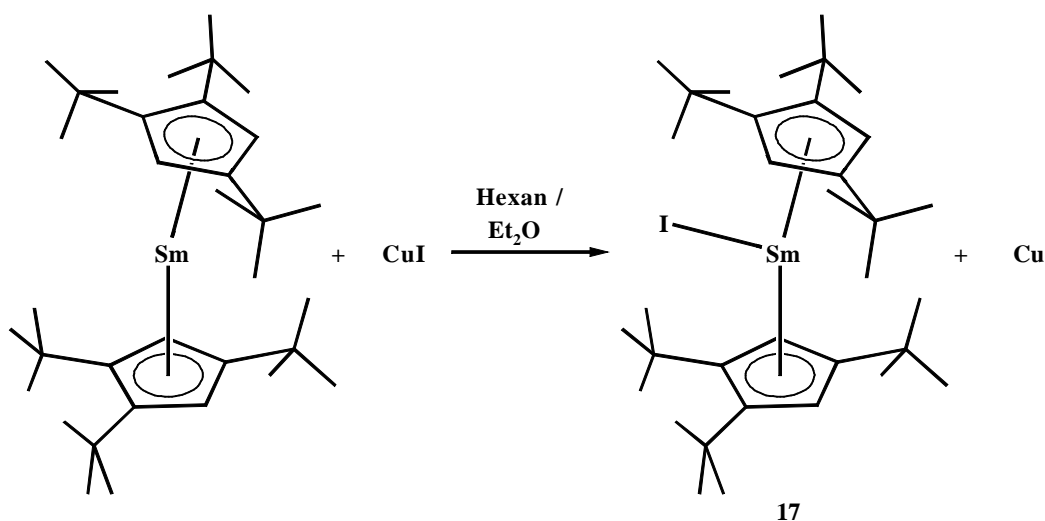


Abb. 81: Darstellung von Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]samarium(III)iodid (**17**)

Gegenüber der Metathese von Ligand-Salz und einem dreiwertigen Lanthanoidhalogenid hat sich diese Redox-Reaktion bezüglich der Ausbeute als eine sehr effiziente Zugangsmöglichkeit zu Biscyclopentadienyl-Halogenidkomplexen des Samariums herausgestellt.

Eine Umsetzung äquimolarer Mengen von Natrium-tetraisopropylcyclopentadienid mit $\text{CeCl}_3 \cdot 1,5 \text{ THF}$ und anschließende Kristallisation aus TMEDA ergab den polymeren Komplex $[(^4\text{Cp}_2\text{Ce})(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{TMEDA})_2]_\infty$ (**18**). Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass Komplex **18** als Polymer mit zick – zack – förmiger Kettenstruktur vorliegt, welches aus einzelnen $[(^4\text{Cp}_2\text{CeCl}_2\text{Na}(\text{TMEDA})_2)]$ – Einheiten zusammengesetzt ist.

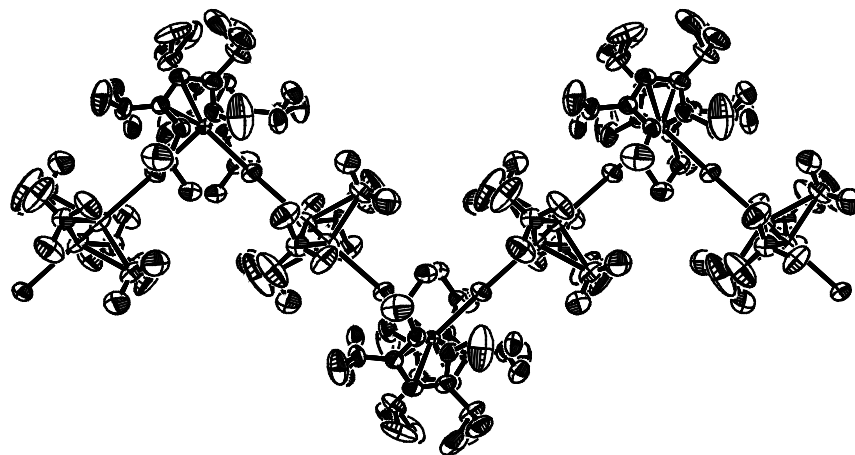


Abb. 82: Kettenstruktur der Cer-Verbindung **18** im Kristall

Unter kleinen Veränderungen in der Reaktionsführung konnte die Herstellungsmethode von Neodym(III)iodid aus Neodym-Metall mit elementarem Iod in Isopropanol und anschließender Behandlung mit THF nach *Clark et al.*^[140] auf Lanthan übertragen werden. Die Umsetzung des so erhaltenen $\text{LaI}_3 \cdot 3,75 \text{ THF}$ mit zwei Äquivalenten Natrium-tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienid bzw. Natrium-tetraisopropylcyclopentadienid lieferte die Komplexe **20** und **21**.

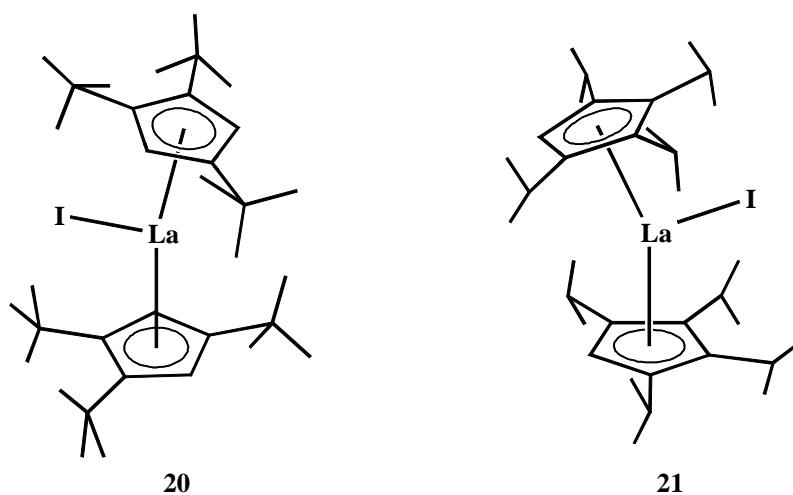


Abb. 83: Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (**20**) und Bis[tetraisopropylcyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (**21**)

Der präparative Umgang mit dem bereits bekannten Chlorid-Analogen ${}^4\text{Cp}_2\text{LaCl}$ war wegen seiner honigartigen Konsistenz schwierig. Mit der Darstellung der alkalisalz- und donorlösungsmittelfreien Iodid-Komplexe **20** und **21** gelang es, gut zugängliche und bequem handhabbare Edukte zur weiteren Derivatisierung zu erhalten.

Eine erste erfolgreiche Umsetzung des Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III)iodids (**20**) mit einem Äquivalent Na_2COT ergab Cyclooctatetraenyl-[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III) (**22**).

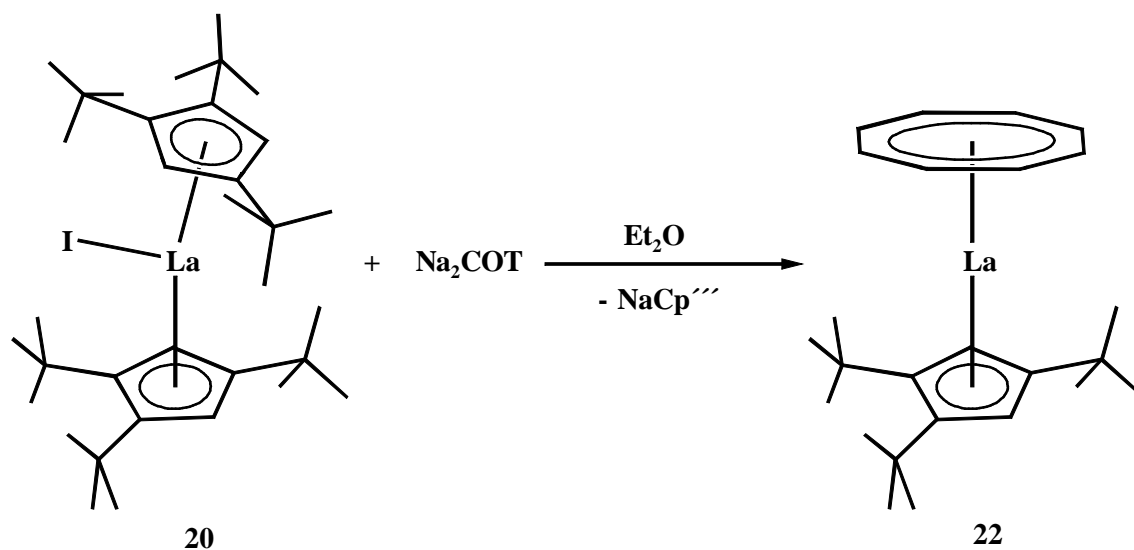


Abb. 84: Darstellung von Cyclooctatetraenyl-[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]-lanthan(III) (**22**)

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechniken und Geräte

Die präparativen Arbeiten wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch absolutiert (THF, 1,2-Dimethoxyethan, Hexan: Kalium; Petroleumbenzin, n-Pentan, Diethylether: Natrium/Kaliumlegierung; Toluol: Natrium) und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

Die Elementaranalysen wurden mit einem CHN-Analyzer 240 des Herstellers Perkin-Elmer durchgeführt.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte diente ein *Büchi-SMP-20*. Dazu wurden die zu untersuchenden Substanzen unter Schutzgasatmosphäre in einer Glaskapillare unter leichtem Unterdruck abgeschmolzen. Zum Erhitzen der Proben wurde Rotitherm-H-Öl mit einem Temperaturbereich von 0°C bis 250°C verwendet.

Die Kristallstrukturanalysen fertigte Herr Dr. G. Wolmershäuser auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer an. Genauere Angaben finden sich im Anhang zu den jeweiligen Strukturen.

Die Kernresonanzspektren wurden an dem FT-NMR-Gerät AMX 400 (Meßfrequenz: ^{113}Cd : 88,80 MHz, ^1H : 400,13 MHz und ^{13}C : 100,62 MHz) gemessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt nach der δ -Skala in ppm. Die Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung der Vorzeichen in Hertz (Hz) angegeben. Als interner Standard dienten Lösungsmittelsignale (C_6D_6 : 7,16 ppm (^1H), 128,0 ppm (^{13}C); d8-THF: 3,54 ppm (^1H), 67,4 ppm (^{13}C); d8-Toluol: 2,09 ppm (^1H), 20,04 ppm (^{13}C)). Bei den ^{113}Cd -Messungen diente als externer Standard eine 0,1 molare Lösung von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ in D_2O (49 ppm). Die verwendeten Lösungsmittel und Messtemperaturen sind den jeweiligen Tabellen zu entnehmen. Die Signalmultiplizitäten werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), und m (Multipllett).

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer *MAT 90* des Herstellers Finnigan von Frau Dr. G. Hornung aufgenommen.

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte an einem *16 PC FT-IR-Gerät* der Firma Perkin-Elmer. Die zu untersuchenden Verbindungen wurden als Lösung in NaCl-Küvetten der Schichtdicke 0,2 mm bei RT gegen das reine Lösungsmittel (Hexan) vermessen

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Shimadzu GC-17A Gaschromatographen durchgeführt, der mit einem Flammenionisationsdetektor ausgestattet war. Als Trennsäule kam eine Beta-Dex 325 Säule von Supelco (30 m, 0,32 mm ID, 0,25 µm Film) zum Einsatz.

Die untersuchten Substanzen bzw. Substanzgemische wurden stets als ca. 10 %ige Pentanlösung vermessen, wobei 1 µl bis 1,5 µl Flüssigkeit eingespritzt wurden.

Sämtliche Chromatogramme wurden mit folgenden Geräteparametern aufgenommen:

Injektortemperatur: 200 °C

Detektortemperatur: 250 °C

Säulen-Temperaturprogramm:

Starttemperatur: 100 °C

sofortiger Heizbeginn mit einer Heizrate von 5 °C pro Minute.

Die nach 20 Minuten erreichte Temperatur von 200 °C wird danach noch 25 Minuten konstant gehalten.

5.2 Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt:

- Tri(*tert.*-butyl)cyclopentadien^[145]
- Natrium-tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienid^[146]
- Natriumpentamethylcyclopentadienid^[147]
- Mesitylmagnesiumbromid Diethylether Addukt^[148]
- SmI₂^[149,150,151]
- Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]samarium(II)^[28,109]
- Na₃Sb₇^[152]
- FeBr₂ · 2 DME^[65]
- SmCl₃ · 2 THF^[153,154,64]
- CeCl₃ · 1 THF^[155,156,153]
- Na₂COT: Wurde durch Umsetzung von COT mit Natrium-Metall in THF hergestellt.

5.3 Versuchsbeschreibungen

5.3.1 Darstellung von Zinkdiiodid (1)

2,09 g (32 mmol) Zinkgranalien werden eine Stunde unter Schutzgas gerührt, um die Metalloberfläche zu aktivieren. Anschließend werden nacheinander 200 ml THF und 7,95 g (31,3 mmol) I₂ zugegeben und solange unter Rückfluss erwärmt, bis die Reaktionsmischung farblos wird. Unlösliche Bestandteile werden danach durch Filtration der noch warmen Lösung abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man das gewünschte Produkt als farbloses Pulver, welches vor Licht geschützt aufbewahrt werden sollte. Die C, H - Analyse ergab, dass am Salz kein Lösemittel koordiniert ist.

Ansatz: 7,95 g (31,3 mmol) I₂
 2,09 g (32,0 mmol) Zink
Ausbeute: 9,54 g (29,9 mmol, 94,83 %)

5.3.2 Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]zink (2)

320 mg (1 mmol) ZnI₂ werden in ca. 20 ml THF gelöst. Dazu werden bei Raumtemperatur 512 mg (2 mmol) NaCp''' zugegeben, wonach sich sofort eine farblose Lösung ergibt. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird darauf mit 20 ml Hexan aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert. Dieser Rückstand wird noch zweimal mit Hexan extrahiert und danach die Hexanlösungen vereinigt. Anschließend wird das Extraktionsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, wodurch man das gewünschte Produkt als farbloses, mikrokristallines Pulver isoliert.

Ansatz: 320 mg (1 mmol) ZnI_2
 512 mg (2 mmol) NaCp''''
 Ausbeute: 399 mg (0,75 mmol, 75,00 %)
 Schmelzpunkt: 126 °C

CHN: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Zn}$ (FG: 532,21)

| | C | H |
|-------|---------|---------|
| Ber.: | 76,73 % | 10,98 % |
| Gef.: | 74,83 % | 11,25 % |

5.3.3 Darstellung von Cadmium(II)iodid THF-Addukt (3)

8 g (31,5 mmol) I_2 werden in 150 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung werden 4,00 g (35,6 mmol) kleine, frisch geschnittene Cd-Stücke zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rückfluß gerührt und anschließend warm abfiltriert. Bei Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert das Produkt in feinen, farblosen Nadeln aus der Lösung aus. Nach abdekantieren der Mutterlauge wird das Salz im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ansatz: 8,00 g (31,5 mmol) I_2
 4,00 g (35,6 mmol) Cadmium
 Ausbeute: 12,30 g (28,1 mmol, 89,02 %)

Zusammensetzung: $\text{C}_4\text{CdH}_8\text{I}_2\text{O}$ (FG: 438,33)

| | C | H |
|-------|---------|--------|
| Ber.: | 10,96 % | 1,84 % |
| Gef.: | 11,09 % | 2,00 % |

5.3.4 Bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)cadmium (4)

438 mg (1 mmol) $\text{CdI}_2 \cdot \text{THF}$ werden in ca. 20 ml THF gelöst. Dazu werden bei Raumtemperatur 512 mg (2 mmol) Na^4Cp zugegeben, wonach sich sofort eine hellgelbe Lösung ergibt. Das Lösungsmittel wird umgehend im Ölpumpenvakuum entfernt und 25 ml Hexan zugegeben. Nach Abzentrifugieren der unlöslichen Bestandteile und Entfernen des Extraktionsmittels im Ölpumpenvakuum lässt sich das gewünschte Produkt als hellgelbes mikrokristallines Pulver isolieren.

Ansatz: 438 mg (1 mmol) $\text{CdI}_2 \cdot \text{THF}$

512 mg (2 mmol) Na^4Cp

Ausbeute: 432 mg (0,75 mmol, 74,58 %)

Schmelzpunkt: 145 °C

CHN: $\text{C}_{34}\text{CdH}_{58}$ (FG: 579,24)

| | C | H |
|-------|---------|---------|
| Ber.: | 70,50 % | 10,09 % |
| Gef.: | 69,94 % | 10,01 % |

5.3.5 Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (5)

438 mg (1 mmol) $\text{CdI}_2 \cdot \text{THF}$ werden in ca. 20 ml THF gelöst. Dazu werden bei Raumtemperatur 512 mg (2 mmol) NaCp''' zugegeben, wonach sich sofort eine hellgelbe Lösung ergibt. Das Lösungsmittel wird umgehend im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird danach mit 25 ml Hexan aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert. Anschließend wird das Hexan im Ölpumpenvakuum entfernt. Man isoliert so das gewünschte Produkt als hellgelbes mikrokristallines Pulver.

Ansatz: 438 mg (1 mmol) $\text{CdI}_2 \cdot \text{THF}$
 512 mg (2 mmol) NaCp^{***}
 Ausbeute: 456 mg (0,78 mmol, 78,00 %)
 Schmelzpunkt: 143 °C

CHN: $\text{C}_{34}\text{CdH}_{58}$ (FG: 579,24)

| | C | H |
|-------|---------|---------|
| Ber.: | 70,50 % | 10,09 % |
| Gef.: | 70,21 % | 10,08 % |

5.3.6 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cadmium (6)

438 mg (1 mmol) $\text{CdI}_2 \cdot \text{THF}$ werden in ca. 15 ml THF gelöst. Dazu werden bei Raumtemperatur 316 mg (2 mmol) NaCp^* gegeben, wonach sich eine hellorange Lösung ergibt. Das Lösungsmittel wird sofort im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand danach mit Hexan extrahiert. Anschließend wird das Hexan im Ölpumpenvakuum entfernt. Man isoliert so das gewünschte Produkt als gelboranges Pulver.

Ansatz: 0,438 g (1 mmol) $\text{CdI}_2 \cdot \text{THF}$
 0,316 g (2 mmol) NaCp^*
 Ausbeute: 0,312 g (0,78 mmol, 81,49 %)
 Schmelzpunkt: 127 °C

5.3.7 Iodo[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (7)

1,31 g (3 mmol) $\text{CdI}_2 \cdot \text{THF}$ werden in ca. 40 ml THF gelöst. Dazu werden bei Raumtemperatur 0,77 g (3 mmol) festes $\text{NaCp}^{\prime\prime\prime}$ zugegeben, wonach sich unmittelbar eine hellgelbe Lösung ergibt. Das Lösungsmittel wird sofort im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird danach dreimal mit je 25 ml Toluol extrahiert. Anschließend werden die vereinigten Toluolphasen im Ölpumpenvakuum vollständig eingengt, wodurch man das gewünschte Produkt als hellgelbes mikrokristallines Pulver erhält.

Ansatz: 1,31 g (3 mmol) $\text{CdI}_2 \cdot \text{THF}$
 0,77 g (3 mmol) $\text{NaCp}^{\prime\prime\prime}$
 Ausbeute: 1,15 g (2,43 mmol, 81,16 %)
 Schmelzpunkt: 160 °C (Zersetzung)

CHN: $\text{C}_{17}\text{CdH}_{29}\text{I}$ (FG: 472.73)

| | C | H |
|-------|---------|--------|
| Ber.: | 43,19 % | 6,18 % |
| Gef.: | 41,39 % | 5,64 % |

5.3.8 Umsetzung mit Na_3Sb_7

850 mg (0,9 mmol) Na_3Sb_7 werden in ca. 20 ml Hexan suspendiert und unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit 340 mg (0,72 mmol) festem $\text{Cp}^{\prime\prime\prime}\text{CdI}$ (7) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde werden die unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert und der schwarze Rückstand dreimal mit ca. 10 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten klaren Hexanphasen werden im Ölpumpenvakuum stark eingengt und leicht erwärmt. Über Nacht bildeten sich so farblose Kristalle von $\text{Cp}^{\prime\prime\prime}_2\text{Cd}$. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge konnten letztendlich 102 mg (0,18 mmol) Hexa(*tert.*-)butylcadmocen (5) gewonnen werden.

Ansatz: 850 mg (0,9 mmol) Na₃Sb₇
 340 mg (0,72 mmol) **7**
 Ausbeute: 102 mg (0,18 mmol, 50,05 %)

5.3.9 (2,4,6-Trimethylphenyl)[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]cadmium (**8**)

Zu einer Suspension von 438 mg (1 mmol) CdI₂ · THF in ca. 20 ml Diethylether werden nacheinander 256 mg (1 mmol) NaCp^{'''} und 325 mg (1,1 mmol) MesMgBr · Et₂O jeweils als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur weitere drei Minuten gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand mit Hexan aufgenommen und unlösliche Bestandteile durch Zentrifugieren abgetrennt. Nach vollständigem Einengen des Hexans wird das gewünschte Produkt als farbloses Pulver erhalten.

Ansatz: 438 mg (1 mmol) CdI₂ · THF
 256 mg (1 mmol) NaCp^{'''}
 325 mg (1,1 mmol) MesMgBr · Et₂O
 Ausbeute: 199 mg (0,43 mmol, 42,79 %)
 Schmelzpunkt: 105 °C

CHN: C₂₆CdH₄₀ (FG: 465.01)

| | C | H |
|-------|---------|--------|
| Ber.: | 67,16 % | 8,67 % |
| Gef.: | 63,46 % | 8,37 % |

5.3.10 Modifizierte Darstellung von Natrium-tetraisopropylcyclopentadienid

5.3.10.1 Phasentransferkatalyse zum H³Cp

(Modifizierte Literaturvorschrift^[31])

Es werden 2 l einer 60 %igen wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung vorgelegt, die bei Raumtemperatur mit 20 g Adogen 464[®] und 80 ml (1 mol) frisch gecracktem Cyclopentadien versetzt wird. In drei Portionen á 1 mol werden unter mechanischem Rühren insgesamt 370 g (3 mol) 2-Brompropan innerhalb von 12 Stunden zugegeben. Danach wird die Reaktionsmischung weitere zwei Tage bei 60 °C intensiv gerührt. Anschließend werden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Hexan extrahiert und die organische Phase mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄, entfernt man leichtflüchtige Komponenten wie z. B. Lösemittel oder 2-Brompropan am Rotationsverdampfer. Die sich anschließende fraktionierende Destillation im vollen Ölpumpenvakuum ergibt 139 g (723 mmol) Triisopropylcyclopentadien-Isomerengemisch in 72 % Ausbeute.

| | |
|-----------|--|
| Ansatz: | 80 ml (1 mol) HCp |
| | 20 g Adogen 464 [®] |
| | 370 g (3 mol) 2-Brompropan |
| Ausbeute: | 139 g (0,7 mol, 72,00 %) H ³ Cp |

5.3.10.2 Natrium-tetraisopropylcyclopentadienid

(Vorgehen analog zur Literaturvorschrift^[61])

Zu einer Suspension von 12 g (0,31 mol) Natriumamid in 500 ml THF werden unter Rühren 58 g (0,30 mol) H³Cp bei Raumtemperatur zugegeben. Danach wird die Reaktionsmischung über Nacht refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden innerhalb von 60 min 37 g (0,3 mol) 2-Brompropan zugetropft und darauf der Ansatz weitere zwei Stunden zum Sieden erhitzt.

5.3.11 Lithium-pentaisopropylcyclopentadienid

In einem Druckschlenkrohr werden 10 g (36 mmol) Pentaisopropylcyclopentadien-Isomerengemisch in ca. 20 ml Hexan gelöst. Zu dieser Lösung werden 20 ml (32 mmol) n-Butyllithium (1,6 molaren Hexan-Lösung) zugegeben. Schon nach wenigen Stunden im Ultraschallbad ist erster farbloser Niederschlag zu erkennen; nach einer Woche entsteht eine undurchsichtige Suspension. Das Lithium-Salz wird durch Zentrifugation abgetrennt und dreimal mit ca. 10 ml Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 2,3 g (8 mmol) farbloses, voluminöses Pulver.

Ansatz: 10 g (36 mmol) Pentaisopropylcyclopentadienyl-Isomerengemisch
 20 ml (32 mmol) n-BuLi
Ausbeute: 2,3 g (6 mol, 22.62 %) Li⁵Cp

5.3.12 4,4'-Di(*tert.*-butyl)benzophenon (9)

5.3.12.1 Darstellung des Säurechlorids

Zu 50 g (0,28 mol) 4-*tert.*-Butylbenzoesäure werden 150 ml (2 mol) Thionylchlorid gegeben und 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Danach wird das überschüssige Thionylchlorid im Ölpumpenvakuum entfernt, wobei eine dunkelgelbe Lösung zurückbleibt, die durch Vakuumdestillation (volles Ölpumpenvakuum, 52 °C) weiter aufgereinigt wird. Man erhält so das Säurechlorid als farbloses Destillat.

Ansatz: 50 g (0,28 mol) 4-*tert.*-Butylbenzoesäure
 150 ml (2 mol) Thionylchlorid
Ausbeute: 54 g (0,25 mol; 89 %) 4-*tert.*-Butylbenzoesäurechlorid

5.3.12.2 Darstellung des Ketons 9

28,6 g (0,13 mol) 4-*tert.*-Butylbenzoesäurechlorid werden innerhalb von 45 Minuten zu einer Suspension von 49 ml (0,32 mol) über Natrium getrocknetem und frisch destilliertem *tert.*-Butylbenzol und 33,5 g (0,25 mol) Aluminiumchlorid, das ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wird, getropft. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach rotbraun. Nach vierstündigem Rühren bei 80 °C, wobei eine heftige HCl-Entwicklung zu beobachten ist, färbt sich die Reaktionsmischung schwarz. Zu dem noch warmen Reaktionsgemisch werden vorsichtig 100 ml einer Mischung aus Eiswasser und verdünnter Salzsäure 3:1 gegeben. Dabei fällt ein hellgrüner Niederschlag aus, der abfiltriert und mit verd. HCl gewaschen wird. Der Feststoff wird in Toluol gelöst, mit Wasser und mit 5 %iger NaOH-Lösung mehrfach gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels entsteht ein hellgelber, kristalliner Feststoff, welcher aus Toluol umkristallisiert wird.

Ansatz: 28,6 g (0,13 mol) 4-*tert.*-Butylbenzoesäurechlorid
 49 ml (0,32 mol) *tert.*-Butylbenzol
 33,5 g (0,25 mol) AlCl₃
 Ausbeute: 22,2 g (0,08 mol; 61,54 %) 4,4'-Di(*tert.*-butyl)benzophenon (**9**)
 Schmelzpunkt: 133 °C

CHN: C₂₁H₂₆O (FG: 294,44 g/mol)

| | C | H |
|-------|---------|--------|
| Ber.: | 85,66 % | 8,90 % |
| Gef.: | 85,82 % | 8,99 % |

5.3.13 6, 6-Bis(para-tert.-butylphenyl)fulven (10)

4,8 g (208 mmol) Natrium werden in 65 ml techn. Ethanol (95 %, nicht getrocknet) gelöst. Diese Ethanolatlösung wird auf 40 °C erwärmt und langsam 12 ml (145 mmol) monomeres Cyclopentadien und danach 22,2 g (75 mmol) 4,4'-Di-tert.-butylbenzophenon (9) als konzentrierte Toluollösung zugetropft. Danach lässt man die Reaktionslösung noch 2 h bei 40 °C reagieren, wobei sich die vorher farblose Reaktionslösung rotbraun färbt. Anschließend wird diese auf eine Eiswasser/Ether-Mischung gegossen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase noch zweimal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit jeweils 250 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel entsteht ein braunroter Feststoff, der mit wenig Petrolether aufgenommen und über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt wird. Dazu wird eine Säule mit einem Querschnitt von 4 cm 15 cm hoch mit Kieselgel befüllt. Das Rohprodukt wird in Portionen á 5 g aufgeteilt, jeweils als hochkonzentrierte Petroletherlösung auf die Säule aufgetragen und ebenfalls mit Petrolether eluiert. Die braunen Verunreinigungen bleiben dabei gut sichtbar am Säulenanfang zurück und zeigen unter diesen Bedingungen keine merkliche Wanderungstendenz. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen orange-roten Feststoff.

Ansatz: 4,8 g (208 mmol) Natrium
 12 ml (145 mmol) HCp
 22,20 g (75 mmol) 4,4'-Di-tert.-butylbenzophenon
 Ausbeute: 21,49 g (63 mmol, 83,65 %)
 Schmelzpunkt: 146 °C

CHN: C₂₆H₃₀ (FG: 342.52)

| | C | H |
|-------|---------|--------|
| Ber.: | 91,17 % | 8,83 % |
| Gef.: | 90,86 % | 8,96 % |

5.3.14 Dikalium - 6, 6-bis(para-tert.-butylphenyl)fulven (11)

1,02 g (3 mmol) 6,6-Bis(para-tert.-butylphenyl)fulven (**10**) werden in 25 ml Hexan gelöst und 240 mg (6 mmol) Kaliumstücke zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei aus der orangen Lösung allmählich ein feinverteilter, rotbrauner Feststoff ausfällt. Dieser Feststoff wird abzentrifugiert und mehrmals mit Hexan gewaschen, bis die Waschlösung farblos ist. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man ein dunkles, rotbraunes Pulver.

Ansatz: 1,02 g (3 mmol) 6,6-Bis(para-tert.-butylphenyl)fulven (**10**)

240 mg (6 mmol) Kalium

Ausbeute: 1,13 g (2,7 mmol; 89,53 %)

Schmelzpunkt: 182 °C (Zersetzung)

CHN: C₂₆H₃₀K₂ (FG: 420,72)

| | C | H |
|-------|---------|--------|
| Ber.: | 74,23 % | 7,19 % |
| Gef.: | 70,82 % | 6,88 % |

5.3.15 Di(para-tert.-butylphenyl)methylcyclopentadienyl-lithium (12)**5.3.15.1 Hydrierung**

1,02 g (3 mmol) 6,6-Bis(para-tert.-butylphenyl)fulven (**10**) werden in 30 ml Toluol gelöst. Dazu werden 150 mg (4 mmol) frisch aus Diethylether umkristallisiertes LiAlH₄ gegeben. Die Reaktionsmischung wird danach über Nacht bei 65°C im Druckschlenkrohr gerührt, wobei die orange Suspension farblos wird. Diese Suspension wird vorsichtig auf eine Mischung aus verdünnter Schwefelsäure und Eis gegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit Toluol extrahiert und danach die vereinigten organischen Phasen mit Natriumcarbonat getrocknet.

Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum entfernt, wobei die Lösung dabei von außen nicht erwärmt werden darf, um einer Dimerisierung des Cyclopentadiens vorzubeugen. Man gewinnt so einen hellgelben Feststoff, der direkt im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt werden kann.

5.3.15.2 Metallierung

Das Produkt der vorangegangenen Reduktion wird in 50 ml Diethylether gelöst. Die Lösung wird im Eisbad abgekühlt und danach 2 ml einer 1,6 molaren Lösung von n-BuLi in Hexan (entspricht 3,2 mmol n-BuLi) gegeben. Nach 10 Minuten Rühren wird das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur auftauen gelassen, wobei sich die zuerst gelbe Lösung in eine orange, undurchsichtige Suspension verwandelt.

Nach Entfernen des Diethylethers im Ölpumpenvakuum wird das Lithiumsalz **12** mit Pentan aufgeschlämmt, abfiltriert und mehrfach mit Pentan gewaschen. So wird das gewünschte Produkt als farbloses Pulver gewonnen.

Ansatz: 1,02 g (3 mmol) 6,6-Bis(para-*tert.*-butylphenyl)fulven (**10**)
 150 mg (4 mmol) LiAlH₄
 2 ml n-BuLi als 1,6 molare Hexanlösung
 (entspricht 3,2 mmol n-BuLi)
Ausbeute: 577 mg (1,65 mmol; 55,00 %)

5.3.16 Bis[di(para-*tert.*-butylphenyl)methylcyclopentadienyl]eisen (**13**)

350 mg (1 mmol) Lithiumsalz **12** werden in 25 ml DME aufgenommen und mit 192 mg (0,5 mmol) FeBr₂ · 2 DME versetzt.

Nach zwei Tagen Rühren im Druckschlenkrohr bei 65 °C wird das Lösungsmittel entfernt und die Reaktionsmischung mit viel Hexan extrahiert. Nach Abkühlen der stark eingeeengten Extraktionslösung kristallisiert das Ferrocen **13** in hellgelben feinen Nadeln aus.

Ansatz: 350 mg (1 mmol) Lithiumsalz (**12**)
 192 mg (0,5 mmol) FeBr₂ · 2 DME
 Ausbeute: 185 mg (0,5 mmol; 50,00 %)
 Schmelzpunkt: 207 °C (Zersetzung)

CHN: C₅₂H₆₂Fe (FG: 742,89)

| | C | H |
|-------|---------|--------|
| Ber.: | 84,07 % | 8,41 % |
| Gef.: | 85,82 % | 8,99 % |

5.3.17 Trimethylsilyl-diphenylmethyl-amin (**14**)

In einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan/THF (2:1) werden 10 ml (56 mmol) α -Amino-diphenylmethan vorgelegt. Im ersten Reaktionsschritt werden dazu unter Rühren 33,4 ml einer 1,6 molaren Lösung von n-BuLi in Hexan (entspricht 53 mmol n-BuLi) innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Danach werden über den gleichen Zeitraum 7,1 ml (56 mmol) Trimethylchlorsilan, gelöst in ca. 20 ml Hexan, zugegeben, was unter Erwärmung der Reaktionsmischung zur Bildung einer grossen Menge voluminösen farblosen Niederschlags von LiCl führt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die unlöslichen Bestandteile abgetrennt und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Danach wird der Rückstand im Vakuum über eine Vigreuxkolonne destilliert (80-84 °C bei 10⁻³ bar), wodurch man das Amin als hellgelbe Flüssigkeit erhält.

Ansatz: 10 ml (56 mmol) α -Amino-diphenylmethan
 33,4 ml 1,6 molare Lösung n-BuLi in Hexan
 (entspricht 53 mmol n-BuLi)
 7,1 ml (56 mmol) Trimethylchlorsilan
 Ausbeute: 10,5g (41,1 mmol; 77,56 %)

5.3.18 Lithium[trimethylsilyl-diphenylmethylamid] (15)

Zu einer Lösung von 6,8 g (27 mmol; 7,4 ml) Trimethylsilyl-diphenylmethyl-amin (**14**) in 80 ml eines Gemisches aus Hexan und THF (2:1) werden 16,6 ml einer 1,6 molaren Lösung von n-BuLi in Hexan (entspricht 27 mmol n-BuLi) innerhalb von 30 Minuten unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 90 Minuten unter Rückfluss erhitzt und anschließend eingengt. Der entstandene farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, zweimal mit Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält das lithiierte Amin **15** als farblosen Feststoff.

Ansatz: 6,8 g (27 mmol) Trimethylsilyl-diphenylmethyl-amin (**14**)
 16,6 ml 1,6 molare Lösung n-BuLi in Hexan
 (entspricht 27 mmol n-BuLi)

Ausbeute: 6,2 g (19 mmol; 69,26 %)

Schmelzpunkt: 163 - 165 °C

CHN: C₂₀H₂₈LiNOSi (FG: 333,46)

| | C | H | N |
|-------|---------|--------|------|
| Ber.: | 72,03 % | 8,46 % | 4,20 |
| Gef.: | 70,82 % | 8,36 % | 4,12 |

5.3.19 Natrium-bis(tetraisopropylcyclopentadienyl)-dichloro bis(dimethoxyethan)samarat (16)

In 20 ml DME werden 802 mg (2 mmol) SmCl₃ · 2 THF suspendiert und 1,03 g (4 mmol) festes Natriumtetraisopropylcyclopentadienid portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung verfärbt sich dabei sofort orange und wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erfolgt eine Extraktion mit Pentan. Nach Einengen der Lösung auf 10 ml und Abkühlen auf -20 °C erhält man das gewünschte Produkt als mikrokristallines oranges Pulver.

Ansatz: 802 mg (2 mmol) $\text{SmCl}_3 \cdot 2\text{THF}$
 1,03 g (4 mmol) Na^4Cp
 Ausbeute: 1,05 g (1,18 mmol; 59,00 %)
 Schmelzpunkt: 115 °C (Zersetzung)

CHN: $\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{Cl}_2\text{NaO}_4\text{Sm}$ (FG: 891,28)

| | C | H | Cl |
|-------|---------|--------|--------|
| Ber.: | 56,59 % | 8,82 % | 7,96 % |
| Gef.: | 52,71 % | 7,95 % | 7,42 % |

(Probe zeigte bei Probenzubereitung schon deutliche Zersetzung)

5.3.20 Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]samarium(III)iodid (17)

309 mg (0,5 mmol) $\text{Cp}''''_2\text{Sm}$ werden in 30 ml Lösungsmittelgemisch Hexan/Diethylether 2:1 vorgelegt. Nach Zugabe von 95 mg CuI wird die dunkle Suspension bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt. Danach wird die Suspension auf 2/3 eingengt (also quasi der eingesetzte Diethylether entfernt) und die unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert. Man erhält so eine klare, leuchtend orange Hexanlösung. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels erhält man 315 mg Produkt als dunkelorange Pulver.

Ansatz: 309 mg (0,5 mmol) $\text{Cp}''''_2\text{Sm}$
 95 mg (0,5 mmol) CuI
 Ausbeute: 315 mg (0,42 mmol, 84,66 %)
 Schmelzpunkt: 146 °C (Zersetzung)

CHN: $C_{34}H_{58}ISm$ (FG: 744.10)

| | C | H |
|-------|---------|--------|
| Ber.: | 54,88 % | 7,86 % |
| Gef.: | 54,57 % | 7,84 % |

5.3.21 $[(^4Cp)_2Ce](\mu-Cl)_2Na(TMEDA)_2]_{\infty}$ (18)

1,23 g (4,8 mmol) festes Na^4Cp wird zu einer Suspension von 1,42 g (4,5 mmol) $CeCl_3 \cdot THF$ in ca. 20 ml THF gegeben und anschließend fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung noch weitere 12 Stunden im Ultraschallbad behandelt wurde, wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Die fünfmalige Extraktion des Rückstandes mit je 10 ml Toluol und anschließender Entfernung des Extraktionsmittels ergibt 1,45 g hellroter Feststoff.

Folgende Analytik wurde an Material durchgeführt, welches durch Kristallisation dieses Feststoffes aus einer konzentrierten TMEDA – Lösung gewonnen wurde.

Ansatz: 1,42 g (4,5 mmol) $CeCl_3 \cdot THF$

1,23 g (4,8 mmol) Na^4Cp

Schmelzpunkt: 125 °C (Zersetzung)

CHN: $C_{46}H_{90}CeCl_2N_4Na$ (FG: 933.26)

| | C | H | N | Cl |
|-------|---------|--------|--------|--------|
| Ber.: | 59,20 % | 9,72 % | 6,00 % | 7,60 % |
| Gef.: | 52,34 % | 8,64 % | 5,48 % | 7,05 % |

5.3.22 Lanthantriiodid THF Addukt (19)

In einem Druckschlenkrohr werden zu 3,48 g (25,1 mmol) Lanthanchips in 100 ml frisch über Natrium getrocknetem Isopropylalkohol unter Eiskühlung 9,54 g (75,2 mmol) I₂ portionsweise innerhalb einer Stunde zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rühren auftauen gelassen und danach nochmals 48 Stunden bei 40°C gerührt, bis das Metall vollständig umgesetzt ist. Der Isopropylalkohol wird anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand dreimal mit je 75 ml Toluol gewaschen, danach in 200 ml THF suspendiert und 2 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension gefiltert und der Filterkuchen noch einmal mit 25 ml THF und zweimal mit je 25 ml Hexan gewaschen. Nach 4 Stunden Trocknen im Ölpumpenvakuum wird das Salz als farbloses Pulver erhalten.

Ansatz: 9,54 g (75,2 mmol) Iod

3,48 g (25,1 mmol) Lanthan

Ausbeute: 13,77 g (17,0 mmol, 68,02 %) LaI₃ · 3,75 THF

Zusammensetzung: C₁₅LaH₃₀I₃O_{3,75} (FG: 790,02)

| | C | H |
|-------|---------|--------|
| Ber.: | 22,81 % | 3,83 % |
| Gef.: | 22,98 % | 3,86 % |

5.3.23 Bis[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (20)

5,8 g (6,4 mmol) LaI₃ · 3,75 THF werden in 60ml THF vorgelegt und dazu unter Rühren portionsweise 3,3 g (12,9 mmol) NaCp''' zugegeben. Nach wenigen Minuten entsteht aus der Suspension eine hellgelbe Lösung, die weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand dreimal mit je 15 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanphasen werden im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene eingengt, wodurch sich 1,91 g (2,61 mmol) hellbeiges Pulver gewinnen lassen.

Ansatz: 5,8 g (6,4 mmol) $\text{LaI}_3 \cdot 3.75 \text{ THF}$

3,3 g (12,9 mmol) $\text{NaCp}^{\prime\prime\prime}$

Ausbeute: 1,91 g (2,6 mmol, 40,59 %)

Schmelzpunkt: 93 °C (Zersetzung)

CHN: $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{ILa}$ (FG: 732,64)

| | C | H |
|-------|---------|--------|
| Ber.: | 55,74 % | 7,98 % |
| Gef.: | 53,58 % | 8,01 % |

5.3.24 Bis[tetraisopropylcyclopentadienyl]lanthan(III)iodid (21)

335 mg (0,5 mmol) $\text{LaI}_3 \cdot 3.75 \text{ THF}$ werden in 20 ml THF vorgelegt und dazu unter Rühren 256 mg (1 mmol) festes Na^4Cp portionsweise zugegeben. Die braune Suspension wird weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich langsam aufhellt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Hexan extrahiert. 242 mg (0,33 mmol) ${}^4\text{Cp}_2\text{LaI}$ lassen sich so als hellgelbes Pulver gewinnen.

Ansatz: 335 mg (0,5 mmol) $\text{LaI}_3 \cdot 3.75 \text{ THF}$

256 mg (1 mmol) Na^4Cp

Ausbeute: 242 mg (2,61 mmol, 66,06 %)

Schmelzpunkt: 98 °C (Zersetzung)

CHN: $C_{34}H_{58}La$ (FG: 732,64)

| | C | H |
|-------|---------|--------|
| Ber.: | 55,74 % | 7,98 % |
| Gef.: | 54,74 % | 7,94 % |

5.3.25 Cyclooctatetraenyl-[tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl]lanthan(III) (22)

75 mg (0,5 mmol) festes Na_2COT werden zu einer Lösung von 360 mg (0,49 mmol) Cp^*LaI (**20**) in Diethylether zugegeben und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird danach im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 10 ml Hexan extrahiert. Das vollständige Einengen der vereinigten Hexanextrakte liefert 153 mg (0,32 mmol) des gewünschten Produktes als hellgelbes Pulver.

Ansatz: 360 mg (0,49 mmol) Cp^*LaI
 75 mg (0,50 mmol) Na_2COT
 Ausbeute: 177 mg (0,32 mmol, 65,53 %)
 Schmelzpunkt: 95 °C Zersetzung

CHN: $C_{25}H_{37}La$ (FG: 476,47)

| | C | H |
|-------|---------|--------|
| Ber.: | 63,00 % | 7,83 % |
| Gef.: | 59,78 % | 8,01 % |

6 Literaturverzeichnis

- ¹ P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969-996.
- ² E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Walter de Gruyter Berlin **1990**, S. 662.
- ³ C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Auflage, Teubner Stuttgart **1990**, S. 22 ff.
- ⁴ T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der organischen Chemie*, 2. Auflage, Teubner Stuttgart **1995**, S. 265 ff und S. 288 ff.
- ⁵ F. T. Edelmann, Y.K. Gun'Ko, *Comments Inorg. Chem.* **1997**, 19, 153-184.
- ⁶ E.O. Fischer, H.P. Hoffmann, A. Treiber, *Z. Naturforsch.* **1969**, 14b, 599-605.
- ⁷ J. Boersma, P.H.M. Budzelaar, G.J.M. v. d. Kerk, A.L. Spek, A.J.M. Duisenberg, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 281, 123-130.
- ⁸ T. Aoyagi, H.M.N. Shearerm, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 146, C29.
- ⁹ J. Boersma, P.H.M. Budzelaar, R. Blom, A. Haaland, H.V. Volden, B. Fischer, J. Weidlein, *Acta Chem. Scan.* **1986**, A 40, 113-120.
- ¹⁰ J. Boersma, B. Fischer, P. Wijkens, G. v. Koten, W. J.J. Smeets, A.L. Spek, P.H.M. Budzelaar, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 376, 223-233.
- ¹¹ T.P. Hanusa, D.J. Burkey, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 165-173.
- ¹² E. Carmona, I. Resa, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, 305, 1136-1138.
- ¹³ Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter Berlin **1995**, S. 1371.
- ¹⁴ D. d. Rio, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1244-1247.
- ¹⁵ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3th Edition, Cornell Univ. Press New York **1960**, chap. 7.
- ¹⁶ H.S. Kang, *J. Phys. Chem.* **2005**, 109, 4342-43-51.
- ¹⁷ E. Krause, *Chem. Ber.* **1917**, 50, 1813-1815.
- ¹⁸ J.R. Sanders, E.C. Ashby, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 25, 277-286.
- ¹⁹ E.O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 377-388.
- ²⁰ J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.* **1969**, 19, 189-190.
- ²¹ J. Boersma, B. Fischer, W. J.J. Smeets, A.L. Spek, G.P.M. v. Meer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 322, C37-C40.

- ²² D. Barr, A.J. Edwards, P.R. Raithby, M. Rennie, K.L. Verhorevoort, D.S. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 175-179.
- ²³ C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1991**, 10, 3781-3785
- ²⁴ R. Blom, *Acta Chem. Scand.* **1988**, 445, A42.
- ²⁵ G. Brauer, M. Herrmann, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Georg Thieme Stuttgart/New York **1997**, Vol. 5 S. 122 f.
- ²⁶ D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 165-173.
- ²⁷ J. Ertl, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2004**.
- ²⁸ H. Sitzmann, F. Weber, M. Schultz, C. Sofield, R.A. Anderson, *Organometallics* **2002**, 21, 3139-3146.
- ²⁹ W. Biltz, C. Mau, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1925**, 148, 170-172.
- ³⁰ E. Cohen, A.L.T. Moesveld, *Z. Phys. Chem.* **1920**, 94, 471-474.
- ³¹ R.A. Williams, K.F. Tesh, T.P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4843-4851.
- ³² F. Weber, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **2001**
- ³³ A.D. Cardin, P.D. Ellis, J.D. Odom, J.W. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1672-1679.
- ³⁴ H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 109 – 112.
- ³⁵ H. Sitzmann, Y. Ehleiter, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 923 – 930.
- ³⁶ F.T. Edelmann, S. Brooker, N. Bertel, D. Stalke, M. Noltemeyer, H.W. Roesky, G.M. Sheldrick, *Organometallics* **1992**, 11, 192-195.
- ³⁷ P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 1-17.
- ³⁸ C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 291-393.
- ³⁹ C. Färber, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2005**.
- ⁴⁰ M. Wallasch, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2-4.
- ⁴¹ F.T. Edelmann, *Metallocenes: synthesis reactivity applications – Kap. 2 Lanthanocenes*, Vol. 1, S. 55ff, Wiley-VCH Weinheim **1998** (Autoren: A. Togni, R.L. Haltermann).
- ⁴² H. Schwemlein, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, 69-73.
- ⁴³ M. Rieckhoff, U. Pieper, D. Stalke, F.T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1102-1107.
- ⁴⁴ D.M.J. Foo, P.J. Shapiro, *Organometallics* **1995**, 14, 4957-4960.
- ⁴⁵ K.M. Kane, P.J. Shapiro, A. Vij, R. Cubbon, *Organometallics* **1997**, 16, 4567-4572.

- ⁴⁶ P.J. Shapiro, K.M. Kane, A. Vij, D. Stelck, G.J. Matore, R.L. Hubbard, B. Caron, *Organometallics* **1998**, 17, 3143-3147.
- ⁴⁷ A. Recknagel, F.T. Edelman, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 720-722.
- ⁴⁸ A.J. Streitwieser, R.J. Walker, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, C41-C42.
- ⁴⁹ H. Schumann, C. Janiak, H. Khani, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 330, 347-361.
H. Schumann, C. Janiak, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 291-307.
- ⁵⁰ T.P. Hanusa, M.L. Hays, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 40, 117-126.
- ⁵¹ Z. Hou, A. Fujita, Y. Zhang, T. Miyano, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 754-766.
- ⁵² G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 29-68.
- ⁵³ P.-F. Fu, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10747-10748.
- ⁵⁴ E.B. Coughlin, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7606-7607.
- ⁵⁵ P.L. Watson, D.C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6471-6473
- ⁵⁶ P.L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 337-339.
- ⁵⁷ D. Barbier-Baudry, A. Dormond, M. Visseaux, *J. organomet. Chem.* **2000**, 609, 21-28.
- ⁵⁸ J Okuda, S. Arndt, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1953-1975.
- ⁵⁹ K. Alder, H.J. Ache, *Chem. Ber.* **1963**, 95, 503-510.
K. Hafner, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 606, 79-89.
E. Fritz, D.W. Peck, *Chem. Abstr.* **1966**, 64, 3434c.
- ⁶⁰ H. Sitzmann, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1293-1297.
- ⁶¹ H. Sitzmann in „*Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*“ (Herrmann/Brauer), Bd. 1, W.A. Herrmann, A. Salzer (Hrsg.), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1996**, S.56-60.
- ⁶² H. Sitzmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1027-1029.
- ⁶³ H. Sitzmann, T. Dezember, G. Wolmershäuser, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52b, 911-918.
- ⁶⁴ D. Bentz, *Diplomarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, **2001**
- ⁶⁵ T. Dezember, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **1996**
- ⁶⁶ A. Sekiguchi, Y. Sugai, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1144-1146.
- ⁶⁷ J:T: Atwood, W.R. Newberry, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 66, 15-21.
- ⁶⁸ a) A. Oku, M. Yoshida, K. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1979**, 52, 524-525.
b) S. Wawzonek, J. Wang Fan, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2541-2543.

- ⁶⁹ T. Linker, M. Schmittel, *Radikale und Radikationen in der Organischen Synthese*, Wiley-VCH Weinheim, **1998**.
- ⁷⁰ J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 14th Ed., Wiley-VCH New York **1992**, 186-197.
- ⁷¹ H. G. O. Becker, W. D. Habicher, R. Beckert, P. Metz, G. Domschke, D. Pavel, E. Fanghänel, K. Schwetlick, *Organikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**, S. 189ff.
- ⁷² Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, 22, 757-771; *Chem. Ber.* **1900**, 33, 3150-3163.
- ⁷³ S. Rüdhardt, *Top. Curr. Chem.* **1980**, 88, 1-4.
- ⁷⁴ A. Sabacky, P. Johnson, F. Smith, J. Gutowsky, H. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2054-2056.
- ⁷⁵ O. Schmitt, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2001**.
- ⁷⁶ H.W. Gibson, S.-H. Lee, P.T. Engen, P. Lecavalier, J. Sze, Y.X. Shen, M. Bheda, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3748-3756.
- ⁷⁷ J. Thiele, H. Balhorn, *Liebigs Ann. Chem.* **1906**, 348, 1-6.
- ⁷⁸ B. Lübke, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 11-26.
- ⁷⁹ M. Bolte, M. Amon, *Acta Cryst. Sect. C* **1997**, 53, 1354-1356.
- ⁸⁰ D. Rau, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, 219-231.
- ⁸¹ J.L. Atwood, R.D. Rogers, J. Grüning, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 157, 229-235.
- ⁸² R.R. Fraser, T.S. Mansour, *Tetrahedron* **1986**, 27, 331-340.
- ⁸³ K.H. den Haan, J.L. de Boer, J.H. Teuben, *Organometallics* **1986**, 5, 1726-1734.
- ⁸⁴ M. Booij, N.H. Kiers, H.J. Heeres, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 79-87.
- ⁸⁵ H.J. Heeres, J. Renkema, M. Booij, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics* **1988**, 7, 2495-2501.
- ⁸⁶ J.W. Evans, A.R. Keyer, J.W. Ziller, *Organometallics* **1993**, 12, 2618-2627.
- ⁸⁷ T.D. Tilley, R.A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3267-3278.
- ⁸⁸ R. Taube, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Eds.: Cornils, Herrmann, Wiley-VCH, Chapt. 2.7 Reaction with Nitrogen Compound: Hydroamination, 507ff,
- ⁸⁹ B. Gemünd, H. Sachdev, H. Nöth, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1335-1344.
- ⁹⁰ M. Seth, M. Dolg, P. Fulde, P. Schwerdtfeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6597-6598.
- ⁹¹ R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, 32, 751-752.
- ⁹² H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865-986.

- ⁹³ W.A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1074-1081.
- ⁹⁴ F.T. Edelman, *Topics in Current Chemistry* **1996**, 179, 247-276.
- ⁹⁵ R.E. Magin, S. Manastyrskyi, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 672.
- ⁹⁶ R. Anwander, W.A. Herrmann, *Topics Curr. Chem.* **1996**, 179, 5-10.
- ⁹⁷ T.D. Tilley, R.A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin, D.H. Tempelton, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2999-3003.
- ⁹⁸ P.L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 652-653.
- ⁹⁹ A.L. Wayda, W.J. Evans, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2190-2195.
- ¹⁰⁰ Lanthanides: *Chemistry and Use in Organic Synthesis* (S. Kobayashi, Ed.), Springer, Berlin, **1999**.
- ¹⁰¹ a) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8091-8097.
- b) M.A. Giardello, V.P. Conticello, L. Brard, M. Gagné, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10241-10252.
- c) C.M. Haar, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **1996**, 15, 1765-1784.
- ¹⁰² K.N. Harrison, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9220-9221.
- ¹⁰³ G.A. Molander, M.H. Schmitt, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3767-3770.
- ¹⁰⁴ A.R. Muci, J.E. Bercaw, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 7609-7615.
- ¹⁰⁵ M.R. Douglass, M. Ogasawara, S. Hong, M.V. Metz, T.J. Marks, *Organometallics* **2002**, 21, 283-292.
- ¹⁰⁶ M.R. Douglass, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1824-1825.
- ¹⁰⁷ A.Z. Voskoboynikov, I.P. Beletskaya, *New. J. Chem.* **1995**, 19, 723-727.
- ¹⁰⁸ Y. Li, T.J. Marks, *Organometallics* **1996**, 15, 3770-3772.
- ¹⁰⁹ H. Sitzmann, T. Dezember, O. Schmitt, F. Weber, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2241-2244.
- ¹¹⁰ H. Sitzmann, O. Schmitt, F. Weber, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 12-14.
- ¹¹¹ F. Weber, H. Sitzmann, M. Schultz, C.D. Sofield, R.A. Andersen, *Organometallics* **2002**, 21, 3139-3146.
- ¹¹² O. Schmitt, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3105-3109.
- ¹¹³ a) E.O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 181-187.
- ¹¹⁴ J.L. Namy, P. Girard, H.B. Kagan, P. Caro, *Nouv. J. Chem.* **1981**, 5, 479-482.

- ¹¹⁵ Q. Shen, D. Zheng, L. Lin, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 391, 307-312.
- ¹¹⁶ W.J. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6507-6508.
- ¹¹⁷ W.J. Evans, J.W. Grate, H.W. Choi, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 941-946.
- ¹¹⁸ W.J. Evans, L.A. Hughes, T.P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4270-4272.
- ¹¹⁹ W.J. Evans, L.A. Hughes, T.P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, 5, 1285-1291.
- ¹²⁰ M. Schultz, C.J. Burns, D.J. Schwartz, R.A. Andersen, *Organometallics* **2000**, 19, 781-789.
- ¹²¹ W.J. Evans, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 263-284.
- ¹²² F.T. Edelmann in: M.F. Lappert (Ed.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 4, Pergamon, Oxford, **1995**, chapt. 2.
- ¹²³ L.R. Morss, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 827-839.
- ¹²⁴ W.J. Evans, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 2-11.
- ¹²⁵ P. Girard, J.L. Namy, H.B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2693-2695.
- ¹²⁶ W.J. Evans, T.A. Ulibarri, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6877-6879.
- ¹²⁷ W.J. Evans, S.L. Gonzales, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2600-2604.
- ¹²⁸ W.J. Evans, L.R. Chamberlain, T.A. Ulibarri, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6423-6425.
- ¹²⁹ W.J. Evans, D.M. DeDoster, J. Greaves, *Organometallics* **1996**, 15, 3210-3216.
- ¹³⁰ W.J. Evans, T.A. Ulibarri, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6877-6879.
- ¹³¹ H. Schumann, I. Albrecht, J. Loebel, E. Hahn, *Organometallics* **1986**, 5, 1296-1304.
- ¹³² M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A. Hafid, P. Richard, F. Weber, *New J. Chem.* **2000**, 24, 939-942.
- ¹³³ E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Walter de Gruyter Berlin **1990**, S. 333.
- ¹³⁴ W.J. Evans, D.K. Drummond, L.A. Hughes, H. Zhang, J.L. Atwood, *Polyhedron* **1988**, 7, 1693-1703
- ¹³⁵ W.J. Evans, J.M. Olofson, H. Zhang, J.L. Atwood, *Organometallics* **1988**, 7, 629-633.
- ¹³⁶ M.D. Rausch, K.J. Moriarity, J.L. Atwood, J.A. Weeks, W.E. Hunter, H.G. Brittain, *Organometallics* **1986**, 5, 1281-1283.
- ¹³⁷ R.C. Young, J.C. Hastings, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 765-766.
- ¹³⁸ R.C. Paul, M.S. Bains, J.S. Ghotra, *J. Indian Chem. Soc.* **1967**, 44, 192-194.

- ¹³⁹ D.M. Barnhart, C.J. Burns, T.M. Frankcom, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4862-4864.
- ¹⁴⁰ D.L. Clark, J.C. Gordon, B.L. Scott, J.G. Watkin, *Polyhedron* **1999**, 18, 1389-1396.
- ¹⁴¹ C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Auflage, Teubner Stuttgart **1990**, S. 424 – 427.
- ¹⁴² J.D. Jamerson, A.P. Masino, J.J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, C33-C34
- ¹⁴³ P. Bruin, M. Booij, J.H. Teuben, A.J. Oskam, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, 17-22.
- ¹⁴⁴ H. Schumann, R.D. Köhn, F.W. Reier, A. Dieterich, J. Pickardt, *Organometallics* **1989**, 8, 1388-1399.
- ¹⁴⁵ E.V. Dehmlow, C. Bollmann, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 457-460.
- ¹⁴⁶ H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 354, 203-214.
- ¹⁴⁷ F.X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 119-124.
- ¹⁴⁸ Allgemeine Arbeitsvorschrift nach: Autorenkollektiv, *Organikum*, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin **1990**, S. 499.
- ¹⁴⁹ P. Girard, J.L. Namy, H.B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2693-2698.
- ¹⁵⁰ J.L. Namy, P. Girard, H.B. Kagan, *Nouv. J. Chim.* **1977**, 1, 5-7.
- ¹⁵¹ J.L. Namy, P. Girard, H.B. Kagan, *Nouv. J. Chim.* **1981**, 5, 479-484.
- ¹⁵² F. Zimmer, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2003**.
- ¹⁵³ K. Rossmannith, *Mh. Chem.* **1969**, 100, 1484-1488.
- ¹⁵⁴ K. Rossmannith, H. Blaha, *Mh. Chem.* **1967**, 98, 1060-1065.
- ¹⁵⁵ G.B. Deacon, T. Feng, S. Nickel, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1328.
- ¹⁵⁶ K. Rossmannith, C. Auer-Welsbach, *Mh. Chem.* **1965**, 96, 602-605.

7 Anhang

Allgemeine Daten zu den nachfolgenden Kristallstrukturen:

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR_2 und alle GooF's basieren auf F^2 . Die konventionellen R-Werte R_1 basieren auf F , wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von $R(\text{obs})$ etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3 -Gruppen) und der 1.2-fache Wert (CH -, CH_2 -Gruppen und Cp-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum |w(F_o^2 - F_c^2)|^2}{\sum [w(F_o^2)]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

A Daten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von ${}^4\text{Cp}_2\text{Cd}$ Tabelle A1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für ${}^4\text{Cp}_2\text{Cd}$

| | | |
|---|--|----------------------------|
| Summenformel | $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Cd}$ | |
| Molmasse | 579.20 | |
| Temperatur | 193(2) K | |
| Strahlung | MoK α | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Scanmodus | Φ -Oszillation | |
| Kristallsystem | Triklin | |
| Raumgruppe | P1 | |
| Zelldimensionen | $a = 8.4614(19)$ Å | $\alpha = 109.24(2)^\circ$ |
| | $b = 9.543(2)$ Å | $\beta = 109.48(3)^\circ$ |
| | $c = 11.470(2)$ Å | $\gamma = 97.19(3)^\circ$ |
| Zellvolumen | $795.2(3)$ Å ³ | |
| Formeleinheiten pro Zelle Z | 1 | |
| Berechnete Dichte | 1.210 Mg/m ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.705 mm ⁻¹ | |
| Kristallgröße | 0.21 x 0.12 x 0.07 mm | |
| Gemessener θ -Bereich | 2.65 bis 25.67° | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 5121 | |
| Unabhängige Reflexe | 2044 (Rint = 0.1598) | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Max. und min. Transmission | 0.94494 und 0.79654 | |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | |
| Strukturlösung | Direkte Methoden | |
| Strukturlösungsprogramm | SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) | |
| Strukturverfeinerung | Vollmatrix Least-Squares gegen F ² | |
| Strukturverfeinerungsprogramm | SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) | |
| Daten / Restraints / Parameter | 2044 / 0 / 172 | |
| Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0647, wR2 = 0.1472 | |
| R-Werte (alle Daten) | R1 = 0.1672, wR2 = 0.1737 | |
| Wichtungsschema | $w = 1 / [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0700\text{P})^2]$ mit $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2) / 3$ | |
| GooF (alle Daten) | 0.749 | |
| Größtes Maximum und Minimum | 0.430 und -0.685 eÅ ⁻³ | |

Tabelle A2.

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für ${}^4\text{Cp}_2\text{Cd}$
 U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|-----------|-----------|----------|-------|
| Cd(1) | 5253(13) | -78(12) | 190(7) | 58(2) |
| C(1) | 6850(13) | 2337(10) | 948(7) | 38(2) |
| C(2) | 6175(12) | 2893(8) | 1961(8) | 30(2) |
| C(3) | 6956(12) | 2424(9) | 3016(7) | 28(2) |
| C(4) | 8115(12) | 1553(10) | 2660(8) | 31(2) |
| C(5) | 8084(12) | 1544(9) | 1435(7) | 32(2) |
| C(11) | 6964(14) | 3076(9) | -17(8) | 40(3) |
| C(12) | 7480(15) | 2097(11) | -1116(8) | 58(3) |
| C(13) | 8268(12) | 4672(9) | 774(8) | 41(2) |
| C(21) | 4856(13) | 3842(10) | 1854(8) | 38(2) |
| C(22) | 3132(13) | 3034(11) | 1738(9) | 49(3) |
| C(23) | 5537(16) | 5483(10) | 2974(9) | 61(3) |
| C(31) | 6667(12) | 2818(9) | 4307(7) | 31(2) |
| C(32) | 5899(14) | 1428(9) | 4498(8) | 43(3) |
| C(33) | 8311(14) | 3878(10) | 5550(8) | 50(3) |
| C(41) | 9140(12) | 712(9) | 3419(8) | 34(2) |
| C(42) | 11045(14) | 1130(12) | 3624(10) | 58(3) |
| C(43) | 8370(17) | -1007(11) | 2707(10) | 65(3) |

Tabelle A3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für ${}^4\text{Cp}_2\text{Cd}$.

| | | | |
|---|-----------|--|-----------|
| $\text{Cd}(1)-\text{Cd}(1)\#1$ | 0.575(11) | $\text{C}(3)-\text{C}(4)$ | 1.438(11) |
| $\text{Cd}(1)-\text{C}(1)$ | 2.239(14) | $\text{C}(3)-\text{C}(31)$ | 1.514(9) |
| $\text{Cd}(1)-\text{C}(1)\#1$ | 2.270(14) | $\text{C}(4)-\text{C}(5)$ | 1.393(10) |
| $\text{Cd}(1)-\text{C}(5)$ | 2.347(14) | $\text{C}(4)-\text{C}(41)$ | 1.512(11) |
| $\text{Cd}(1)-\text{C}(5)\#1$ | 2.681(14) | $\text{C}(5)-\text{Cd}(1)\#1$ | 2.681(14) |
| $\text{Cd}(1)-\text{C}(2)$ | 2.715(13) | $\text{C}(11)-\text{C}(13)$ | 1.537(12) |
| $\text{Cd}(1)-\text{C}(2)\#1$ | 2.756(12) | $\text{C}(11)-\text{C}(12)$ | 1.532(10) |
| $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ | 1.439(10) | $\text{C}(21)-\text{C}(22)$ | 1.504(13) |
| $\text{C}(1)-\text{C}(5)$ | 1.436(11) | $\text{C}(21)-\text{C}(23)$ | 1.546(12) |
| $\text{C}(1)-\text{C}(11)$ | 1.516(11) | $\text{C}(31)-\text{C}(32)$ | 1.517(11) |
| $\text{C}(1)-\text{Cd}(1)\#1$ | 2.270(14) | $\text{C}(31)-\text{C}(33)$ | 1.538(12) |
| $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ | 1.414(11) | $\text{C}(41)-\text{C}(42)$ | 1.528(13) |
| $\text{C}(2)-\text{C}(21)$ | 1.521(12) | $\text{C}(41)-\text{C}(43)$ | 1.509(12) |
| $\text{C}(2)-\text{Cd}(1)\#1$ | 2.756(12) | | |
| $\text{Cd}(1)\#1-\text{Cd}(1)-\text{C}(1)$ | 86(2) | $\text{C}(3)-\text{C}(4)-\text{C}(41)$ | 127.2(7) |
| $\text{Cd}(1)\#1-\text{Cd}(1)-\text{C}(1)\#1$ | 80(2) | $\text{C}(4)-\text{C}(5)-\text{C}(1)$ | 109.3(7) |
| $\text{C}(1)-\text{Cd}(1)-\text{C}(1)\#1$ | 165.4(3) | $\text{C}(4)-\text{C}(5)-\text{Cd}(1)$ | 93.8(6) |
| $\text{Cd}(1)\#1-\text{Cd}(1)-\text{C}(5)$ | 120(2) | $\text{C}(1)-\text{C}(5)-\text{Cd}(1)$ | 67.7(5) |
| $\text{C}(1)-\text{Cd}(1)-\text{C}(5)$ | 36.4(3) | $\text{C}(4)-\text{C}(5)-\text{Cd}(1)\#1$ | 100.9(6) |
| $\text{C}(1)\#1-\text{Cd}(1)-\text{C}(5)$ | 157.0(5) | $\text{C}(1)-\text{C}(5)-\text{Cd}(1)\#1$ | 57.9(5) |
| $\text{Cd}(1)\#1-\text{Cd}(1)-\text{C}(5)\#1$ | 49(2) | $\text{Cd}(1)-\text{C}(5)-\text{Cd}(1)\#1$ | 10.7(3) |
| $\text{C}(1)-\text{Cd}(1)-\text{C}(5)\#1$ | 133.5(4) | $\text{C}(1)-\text{C}(11)-\text{C}(13)$ | 109.6(7) |
| $\text{C}(1)\#1-\text{Cd}(1)-\text{C}(5)\#1$ | 32.4(3) | $\text{C}(1)-\text{C}(11)-\text{C}(12)$ | 112.9(7) |
| $\text{C}(5)-\text{Cd}(1)-\text{C}(5)\#1$ | 169.3(3) | $\text{C}(13)-\text{C}(11)-\text{C}(12)$ | 109.7(8) |
| $\text{Cd}(1)\#1-\text{Cd}(1)-\text{C}(2)$ | 88(2) | $\text{C}(22)-\text{C}(21)-\text{C}(2)$ | 113.3(7) |
| $\text{C}(1)-\text{Cd}(1)-\text{C}(2)$ | 32.0(3) | $\text{C}(22)-\text{C}(21)-\text{C}(23)$ | 111.0(7) |
| $\text{C}(1)\#1-\text{Cd}(1)-\text{C}(2)$ | 145.9(6) | $\text{C}(2)-\text{C}(21)-\text{C}(23)$ | 113.9(8) |
| $\text{C}(5)-\text{Cd}(1)-\text{C}(2)$ | 53.4(3) | $\text{C}(3)-\text{C}(31)-\text{C}(32)$ | 114.0(6) |
| $\text{C}(5)\#1-\text{Cd}(1)-\text{C}(2)$ | 120.9(4) | $\text{C}(3)-\text{C}(31)-\text{C}(33)$ | 112.1(7) |
| $\text{Cd}(1)\#1-\text{Cd}(1)-\text{C}(2)\#1$ | 80(2) | $\text{C}(32)-\text{C}(31)-\text{C}(33)$ | 111.7(7) |
| $\text{C}(1)-\text{Cd}(1)-\text{C}(2)\#1$ | 145.1(5) | $\text{C}(42)-\text{C}(41)-\text{C}(43)$ | 110.5(8) |
| $\text{C}(1)\#1-\text{Cd}(1)-\text{C}(2)\#1$ | 31.4(3) | $\text{C}(42)-\text{C}(41)-\text{C}(4)$ | 110.6(7) |
| $\text{C}(5)-\text{Cd}(1)-\text{C}(2)\#1$ | 133.7(5) | $\text{C}(43)-\text{C}(41)-\text{C}(4)$ | 111.4(8) |
| $\text{C}(5)\#1-\text{Cd}(1)-\text{C}(2)\#1$ | 50.0(3) | | |
| $\text{C}(2)-\text{Cd}(1)-\text{C}(2)\#1$ | 168.0(2) | | |
| $\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{C}(5)$ | 106.2(7) | | |
| $\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{C}(11)$ | 124.9(7) | | |
| $\text{C}(5)-\text{C}(1)-\text{C}(11)$ | 122.6(7) | | |
| $\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{Cd}(1)$ | 92.5(6) | | |
| $\text{C}(5)-\text{C}(1)-\text{Cd}(1)$ | 75.9(5) | | |
| $\text{C}(11)-\text{C}(1)-\text{Cd}(1)$ | 121.2(6) | | |
| $\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{Cd}(1)\#1$ | 93.2(6) | | |
| $\text{C}(5)-\text{C}(1)-\text{Cd}(1)\#1$ | 89.7(6) | | |
| $\text{C}(11)-\text{C}(1)-\text{Cd}(1)\#1$ | 109.7(6) | | |
| $\text{Cd}(1)-\text{C}(1)-\text{Cd}(1)\#1$ | 14.6(3) | | |
| $\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)$ | 108.6(7) | | |
| $\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(21)$ | 128.2(6) | | |
| $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(21)$ | 123.2(7) | | |
| $\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{Cd}(1)$ | 88.8(5) | | |
| $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{Cd}(1)$ | 55.5(5) | | |
| $\text{C}(21)-\text{C}(2)-\text{Cd}(1)$ | 119.8(6) | | |
| $\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{Cd}(1)\#1$ | 100.2(5) | | |
| $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{Cd}(1)\#1$ | 55.3(5) | | |
| $\text{C}(21)-\text{C}(2)-\text{Cd}(1)\#1$ | 108.9(6) | | |
| $\text{Cd}(1)-\text{C}(2)-\text{Cd}(1)\#1$ | 12.0(2) | | |
| $\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(4)$ | 107.6(6) | | |
| $\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(31)$ | 126.0(7) | | |
| $\text{C}(4)-\text{C}(3)-\text{C}(31)$ | 126.4(7) | | |
| $\text{C}(5)-\text{C}(4)-\text{C}(3)$ | 108.1(7) | | |
| $\text{C}(5)-\text{C}(4)-\text{C}(41)$ | 124.6(7) | | |

Symmetrietransformationen für die äquivalenten

Atome:

#1 $-x+1, -y, -z$

Tabelle A4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für ${}^4\text{Cp}_2\text{Cd}$.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cd(1) | 85(5) | 42(2) | 42(4) | 14(2) | 31(3) | -6(2) |
| C(1) | 54(7) | 51(5) | 25(5) | 20(4) | 25(5) | 28(5) |
| C(2) | 40(6) | 19(4) | 49(5) | 24(4) | 25(5) | 17(4) |
| C(3) | 32(6) | 36(5) | 28(5) | 22(4) | 15(4) | 15(5) |
| C(4) | 25(6) | 48(5) | 32(5) | 23(4) | 15(4) | 22(5) |
| C(5) | 42(6) | 31(4) | 27(5) | 18(4) | 9(5) | 18(5) |
| C(11) | 64(8) | 46(5) | 38(5) | 34(4) | 31(5) | 35(6) |
| C(12) | 99(10) | 61(6) | 26(5) | 21(4) | 34(6) | 29(7) |
| C(13) | 36(6) | 37(5) | 55(6) | 26(4) | 20(5) | -3(5) |
| C(21) | 43(7) | 49(5) | 43(5) | 35(4) | 20(5) | 27(5) |
| C(22) | 39(7) | 62(6) | 44(6) | 21(5) | 14(5) | 19(6) |
| C(23) | 98(10) | 49(6) | 66(7) | 36(5) | 44(7) | 55(7) |
| C(31) | 36(6) | 34(4) | 30(5) | 21(4) | 14(5) | 9(5) |
| C(32) | 68(8) | 49(5) | 35(5) | 27(4) | 34(5) | 26(6) |
| C(33) | 64(8) | 48(5) | 39(6) | 15(4) | 27(6) | 5(6) |
| C(41) | 35(7) | 48(5) | 32(5) | 22(4) | 20(5) | 17(5) |
| C(42) | 51(8) | 71(7) | 66(7) | 43(6) | 21(6) | 24(6) |
| C(43) | 83(10) | 50(6) | 54(7) | 32(5) | 8(6) | 19(7) |

Tabelle A5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2 x 10³] für ⁴Cp₂Cd.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| H(5) | 8771 | 1085 | 992 | 38 |
| H(11) | 5794 | 3216 | -465 | 48 |
| H(12A) | 8744 | 2257 | -756 | 87 |
| H(12B) | 7116 | 2398 | -1883 | 87 |
| H(12C) | 6911 | 1008 | -1412 | 87 |
| H(13A) | 7828 | 5352 | 1367 | 61 |
| H(13B) | 8421 | 5107 | 143 | 61 |
| H(13C) | 9388 | 4575 | 1317 | 61 |
| H(21) | 4625 | 3976 | 989 | 45 |
| H(22A) | 2648 | 2061 | 942 | 73 |
| H(22B) | 2332 | 3689 | 1650 | 73 |
| H(22C) | 3292 | 2826 | 2546 | 73 |
| H(23A) | 4775 | 6117 | 2711 | 91 |
| H(23B) | 6719 | 5941 | 3105 | 91 |
| H(23C) | 5549 | 5433 | 3817 | 91 |
| H(31) | 5785 | 3426 | 4235 | 37 |
| H(32A) | 4777 | 852 | 3743 | 65 |
| H(32B) | 5730 | 1769 | 5342 | 65 |
| H(32C) | 6693 | 763 | 4532 | 65 |
| H(33A) | 9277 | 3401 | 5583 | 75 |
| H(33B) | 8098 | 4035 | 6367 | 75 |
| H(33C) | 8605 | 4871 | 5491 | 75 |
| H(41) | 9092 | 1048 | 4327 | 41 |
| H(42A) | 11701 | 619 | 4159 | 87 |
| H(42B) | 11529 | 2247 | 4098 | 87 |
| H(42C) | 11125 | 791 | 2745 | 87 |
| H(43A) | 8418 | -1364 | 1817 | 97 |
| H(43B) | 7158 | -1257 | 2601 | 97 |
| H(43C) | 9034 | -1516 | 3239 | 97 |

B Daten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von Cp''''₂Cd**Tabelle B1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Cp''''₂Cd.**

| | | |
|---|--|---------------------------|
| Summenformel | C ₃₄ H ₅₈ Cd | |
| Molmasse | 579.20 | |
| Temperatur | 193(2) K | |
| Strahlung | MoK α | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Scanmodus | Φ -Oszillation | |
| Kristallsystem | Monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Zelldimensionen | $a = 8.9989(5)$ Å | $\alpha = 90^\circ$ |
| | $b = 11.6066(9)$ Å | $\beta = 98.804(7)^\circ$ |
| | $c = 15.7313(10)$ Å | $\gamma = 90^\circ$ |
| Zellvolumen | 1623.72(19) Å ³ | |
| Formeleinheiten pro Zelle Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.185 Mg/m ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.691 mm ⁻¹ | |
| Kristallgröße | 0.25 x 0.25 x 0.16 mm | |
| Gemessener θ -Bereich | 2.62 bis 26.73° | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 17136 | |
| Unabhängige Reflexe | 3450 (R _{int} = 0.0898) | |
| Absorptionskorrektur | None | |
| Max. und min. Transmission | 0.8975 und 0.8463 | |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | |
| Strukturlösung | Direkte Methoden | |
| Strukturlösungsprogramm | SIR97 (Giacovazzo et al., 1997) | |
| Strukturverfeinerung | Vollmatrix Least-Squares gegen F ² | |
| Strukturverfeinerungsprogramm | SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) | |
| Daten / Restraints / Parameter | 3450 / 0 / 169 | |
| Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0284, wR2 = 0.0636 | |
| R-Werte (alle Daten) | R1 = 0.0528, wR2 = 0.0678 | |
| Wichtungsschema | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0300P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ | |
| GooF (alle Daten) | 0.884 | |
| Größtes Maximum und Minimum | 0.345 und -0.500 eÅ ⁻³ | |

Tabelle B2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für Cp''₂Cd.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|---------|----------|-------|
| Cd(1) | 10000 | 0 | 0 | 29(1) |
| C(1) | 10116(3) | 1546(2) | 818(1) | 22(1) |
| C(2) | 9950(3) | 825(2) | 1572(1) | 23(1) |
| C(3) | 8475(3) | 722(2) | 1676(1) | 23(1) |
| C(4) | 7630(3) | 1379(2) | 1002(1) | 26(1) |
| C(5) | 8534(2) | 1904(2) | 482(1) | 21(1) |
| C(10) | 11582(3) | 2257(2) | 892(1) | 24(1) |
| C(11) | 11462(3) | 3257(2) | 1516(2) | 33(1) |
| C(12) | 11943(3) | 2739(3) | 37(2) | 40(1) |
| C(13) | 12944(3) | 1515(3) | 1261(2) | 39(1) |
| C(30) | 7825(3) | 59(3) | 2357(1) | 28(1) |
| C(31) | 9035(4) | -640(3) | 2915(2) | 47(1) |
| C(32) | 6600(4) | -766(2) | 1927(2) | 45(1) |
| C(33) | 7107(3) | 903(2) | 2922(2) | 40(1) |
| C(50) | 7888(3) | 2643(2) | -295(1) | 27(1) |
| C(51) | 6161(3) | 2534(3) | -469(2) | 49(1) |
| C(52) | 8213(3) | 3927(2) | -138(2) | 36(1) |
| C(53) | 8447(4) | 2255(3) | -1128(2) | 46(1) |

Tabelle B3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Cp''₂Cd.

| | | | |
|---------------------|------------|---|----------|
| Cd(1)-C(1) | 2.201(2) | C(4)-C(5) | 1.380(3) |
| Cd(1)-C(1)#1 | 2.201(2) | C(5)-C(50) | 1.533(3) |
| Cd(1)-C(2)#1 | 2.659(2) | C(10)-C(11) | 1.535(3) |
| Cd(1)-C(2) | 2.659(2) | C(10)-C(12) | 1.537(3) |
| Cd(1)-C(5) | 2.740(2) | C(10)-C(13) | 1.538(3) |
| Cd(1)-C(5)#1 | 2.740(2) | C(30)-C(31) | 1.524(4) |
| C(1)-C(2) | 1.477(3) | C(30)-C(33) | 1.531(3) |
| C(1)-C(5) | 1.499(3) | C(30)-C(32) | 1.536(4) |
| C(1)-C(10) | 1.545(3) | C(50)-C(52) | 1.532(3) |
| C(2)-C(3) | 1.367(3) | C(50)-C(51) | 1.541(4) |
| C(3)-C(4) | 1.426(3) | C(50)-C(53) | 1.542(4) |
| C(3)-C(30) | 1.508(3) | | |
| C(1)-Cd(1)-C(1)#1 | 179.999(2) | C(5)-C(50)-C(51) | 110.2(2) |
| C(1)-Cd(1)-C(2)#1 | 146.24(7) | C(52)-C(50)-C(51) | 105.7(2) |
| C(1)#1-Cd(1)-C(2)#1 | 33.76(7) | C(5)-C(50)-C(53) | 112.4(2) |
| C(1)-Cd(1)-C(2) | 33.76(7) | C(52)-C(50)-C(53) | 110.0(2) |
| C(1)#1-Cd(1)-C(2) | 146.24(7) | C(51)-C(50)-C(53) | 106.0(2) |
| C(2)#1-Cd(1)-C(2) | 180.0 | | |
| C(1)-Cd(1)-C(5) | 33.11(7) | | |
| C(1)#1-Cd(1)-C(5) | 146.90(7) | | |
| C(2)#1-Cd(1)-C(5) | 128.72(6) | | |
| C(2)-Cd(1)-C(5) | 51.29(6) | | |
| C(1)-Cd(1)-C(5)#1 | 146.89(7) | | |
| C(1)#1-Cd(1)-C(5)#1 | 33.11(7) | | |
| C(2)#1-Cd(1)-C(5)#1 | 51.29(6) | | |
| C(2)-Cd(1)-C(5)#1 | 128.71(6) | | |
| C(5)-Cd(1)-C(5)#1 | 180.0 | | |
| C(2)-C(1)-C(5) | 103.48(18) | | |
| C(2)-C(1)-C(10) | 115.59(17) | | |
| C(5)-C(1)-C(10) | 129.18(19) | | |
| C(2)-C(1)-Cd(1) | 90.37(13) | | |
| C(5)-C(1)-Cd(1) | 93.59(13) | | |
| C(10)-C(1)-Cd(1) | 116.27(15) | | |
| C(3)-C(2)-C(1) | 111.33(19) | | |
| C(3)-C(2)-Cd(1) | 103.54(14) | | |
| C(1)-C(2)-Cd(1) | 55.88(10) | | |
| C(2)-C(3)-C(4) | 106.40(19) | | |
| C(2)-C(3)-C(30) | 128.2(2) | | |
| C(4)-C(3)-C(30) | 125.4(2) | | |
| C(5)-C(4)-C(3) | 112.4(2) | | |
| C(4)-C(5)-C(1) | 106.40(18) | | |
| C(4)-C(5)-C(50) | 122.3(2) | | |
| C(1)-C(5)-C(50) | 131.3(2) | | |
| C(4)-C(5)-Cd(1) | 99.21(14) | | |
| C(1)-C(5)-Cd(1) | 53.30(10) | | |
| C(50)-C(5)-Cd(1) | 111.73(14) | | |
| C(11)-C(10)-C(12) | 109.2(2) | | |
| C(11)-C(10)-C(13) | 108.18(19) | | |
| C(12)-C(10)-C(13) | 105.7(2) | | |
| C(11)-C(10)-C(1) | 108.02(19) | | |
| C(12)-C(10)-C(1) | 114.94(19) | | |
| C(13)-C(10)-C(1) | 110.6(2) | | |
| C(3)-C(30)-C(31) | 111.1(2) | | |
| C(3)-C(30)-C(33) | 109.3(2) | | |
| C(31)-C(30)-C(33) | 109.5(2) | | |
| C(3)-C(30)-C(32) | 109.61(18) | | |
| C(31)-C(30)-C(32) | 108.9(3) | | |
| C(33)-C(30)-C(32) | 108.4(2) | | |
| C(5)-C(50)-C(52) | 112.10(18) | | |
| | | Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: | |
| | | #1 -x+2, -y, -z | |

Tabelle B4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $\text{Cp}''''_2\text{Cd}$.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}]$

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cd(1) | 32(1) | 21(1) | 32(1) | -4(1) | 1(1) | -1(1) |
| C(1) | 21(1) | 23(1) | 21(1) | -1(1) | 7(1) | -2(1) |
| C(2) | 24(1) | 23(1) | 22(1) | 3(1) | 4(1) | 1(1) |
| C(3) | 25(1) | 21(1) | 24(1) | -1(1) | 7(1) | -1(1) |
| C(4) | 18(1) | 27(1) | 34(1) | 1(1) | 6(1) | 1(1) |
| C(5) | 21(1) | 21(1) | 21(1) | -2(1) | 2(1) | -2(1) |
| C(10) | 20(1) | 24(1) | 28(1) | -2(1) | 7(1) | -4(1) |
| C(11) | 30(1) | 35(1) | 35(1) | -7(1) | 4(1) | -6(1) |
| C(12) | 34(2) | 54(2) | 36(1) | 4(1) | 20(1) | -8(1) |
| C(13) | 18(1) | 47(2) | 51(2) | 2(1) | 6(1) | 2(1) |
| C(30) | 33(1) | 25(1) | 30(1) | 1(1) | 15(1) | 0(2) |
| C(31) | 55(2) | 45(2) | 47(2) | 25(1) | 21(1) | 9(2) |
| C(32) | 54(2) | 39(2) | 50(2) | -5(1) | 27(1) | -21(1) |
| C(33) | 55(2) | 36(1) | 35(1) | -1(1) | 22(1) | 0(1) |
| C(50) | 31(1) | 26(1) | 23(1) | 5(1) | -3(1) | -1(1) |
| C(51) | 33(2) | 49(2) | 58(2) | 18(1) | -16(1) | -2(1) |
| C(52) | 45(2) | 27(1) | 34(1) | 4(1) | 3(1) | 1(1) |
| C(53) | 68(2) | 46(2) | 20(1) | 0(1) | -3(1) | 8(2) |

Tabelle B5.
H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $\text{Cp}''''_2\text{Cd}$.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| H(2) | 10765 | 477 | 1938 | 28 |
| H(4) | 6566 | 1446 | 921 | 31 |
| H(11A) | 12418 | 3676 | 1617 | 50 |
| H(11B) | 11233 | 2953 | 2062 | 50 |
| H(11C) | 10658 | 3781 | 1266 | 50 |
| H(12A) | 11108 | 3223 | -230 | 60 |
| H(12B) | 12088 | 2101 | -349 | 60 |
| H(12C) | 12864 | 3202 | 146 | 60 |
| H(13A) | 13866 | 1973 | 1288 | 58 |
| H(13B) | 13004 | 844 | 890 | 58 |
| H(13C) | 12832 | 1256 | 1841 | 58 |
| H(31A) | 9510 | -1168 | 2551 | 71 |
| H(31B) | 8578 | -1084 | 3337 | 71 |
| H(31C) | 9796 | -118 | 3215 | 71 |
| H(32A) | 5783 | -320 | 1598 | 68 |
| H(32B) | 6207 | -1217 | 2369 | 68 |
| H(32C) | 7031 | -1286 | 1538 | 68 |
| H(33A) | 7886 | 1402 | 3231 | 61 |
| H(33B) | 6615 | 471 | 3337 | 61 |
| H(33C) | 6359 | 1375 | 2560 | 61 |
| H(51A) | 5883 | 1720 | -551 | 74 |
| H(51B) | 5766 | 2968 | -988 | 74 |
| H(51C) | 5738 | 2843 | 22 | 74 |
| H(52A) | 7869 | 4164 | 398 | 53 |
| H(52B) | 7680 | 4375 | -619 | 53 |
| H(52C) | 9296 | 4065 | -93 | 53 |
| H(53A) | 9548 | 2284 | -1046 | 69 |
| H(53B) | 8039 | 2769 | -1601 | 69 |
| H(53C) | 8110 | 1465 | -1267 | 69 |

C Daten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von MesCdCp'''**Tabelle C1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für MesCdCp'''.**

| | | |
|---|--|----------------------------|
| Summenformel | $C_{26}H_{40}Cd$ | |
| Molmasse | 464.98 | |
| Temperatur | 193(2) K | |
| Strahlung | MoK α | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Scanmodus | Φ -Oszillation | |
| Kristallsystem | Monoklin | |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ | |
| Zelldimensionen | $a = 9.3746(10)$ Å | $\alpha = 90^\circ$ |
| | $b = 29.012(3)$ Å | $\beta = 98.721(12)^\circ$ |
| | $c = 9.1034(10)$ Å | $\gamma = 90^\circ$ |
| Zellvolumen | $2447.3(5)$ Å ³ | |
| Formeleinheiten pro Zelle Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.262 Mg/m ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.900 mm ⁻¹ | |
| Kristallgröße | 0.40 x 0.32 x 0.24 mm | |
| Gemessener θ -Bereich | 2.61 bis 25.68° | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 21249 | |
| Unabhängige Reflexe | 4496 ($R_{int} = 0.2418$) | |
| Absorptionskorrektur | Semi-empirisch aus Äquivalenten | |
| Max. und min. Transmission | 0.79262 und 0.65223 | |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | |
| Strukturlösung | Direkte Methoden | |
| Strukturlösungsprogramm | SIR97 (Giacovazzo et al., 1997) | |
| Strukturverfeinerung | Vollmatrix Least-Squares gegen F^2 | |
| Strukturverfeinerungsprogramm | SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) | |
| Daten / Restraints / Parameter | 4496 / 0 / 256 | |
| Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] | $R1 = 0.1249$, $wR2 = 0.2837$ | |
| R-Werte (alle Daten) | $R1 = 0.2068$, $wR2 = 0.3333$ | |
| Wichtungsschema | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1700P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ | |
| GoF (alle Daten) | 0.924 | |
| Größtes Maximum und Minimum | 1.027 und -1.648 eÅ ⁻³ | |

Tabelle C2.

**Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für MesCdCp'''.
 U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.**

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|-----------|---------|
| Cd(1) | 4990(2) | 1346(1) | 7759(1) | 95(1) |
| C(1) | 7307(15) | 1517(5) | 8928(12) | 68(3) |
| C(2) | 6323(16) | 1649(5) | 9975(11) | 76(4) |
| C(3) | 5829(14) | 1260(4) | 10633(12) | 65(3) |
| C(4) | 6423(17) | 886(5) | 10014(11) | 77(4) |
| C(5) | 7356(14) | 1019(5) | 9005(11) | 62(3) |
| C(10) | 8255(16) | 1892(5) | 8362(13) | 75(4) |
| C(11) | 8600(2) | 1801(6) | 6782(15) | 98(5) |
| C(12) | 9669(19) | 1951(6) | 9444(17) | 96(5) |
| C(13) | 7500(2) | 2353(6) | 8256(17) | 97(5) |
| C(30) | 4722(19) | 1256(6) | 11703(15) | 89(5) |
| C(31) | 5020(4) | 856(14) | 12750(3) | 218(18) |
| C(32) | 3270(3) | 1170(2) | 10970(3) | 320(4) |
| C(33) | 5050(5) | 1625(13) | 12800(4) | 300(3) |
| C(50) | 8213(17) | 666(5) | 8231(13) | 73(3) |
| C(51) | 7930(2) | 184(6) | 8784(18) | 96(5) |
| C(52) | 9839(17) | 740(6) | 8553(14) | 87(4) |
| C(53) | 7683(18) | 657(6) | 6530(13) | 88(4) |
| C(61) | 3081(15) | 1238(6) | 6239(12) | 82(5) |
| C(62) | 2560(17) | 780(6) | 5918(14) | 78(4) |
| C(63) | 1361(17) | 730(7) | 4875(14) | 89(5) |
| C(64) | 637(16) | 1098(7) | 4058(13) | 91(5) |
| C(65) | 1166(17) | 1534(7) | 4441(14) | 92(5) |
| C(66) | 2367(17) | 1619(6) | 5497(15) | 84(4) |
| C(67) | 3200(2) | 362(7) | 6635(19) | 117(6) |
| C(68) | -654(19) | 1032(8) | 2928(16) | 112(6) |
| C(69) | 2880(2) | 2096(7) | 5840(2) | 113(6) |

Tabelle C3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für MesCdCp'''.

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Cd(1)-C(61) | 2.113(13) | C(10)-C(12) | 1.54(2) |
| Cd(1)-C(1) | 2.323(14) | C(30)-C(32) | 1.45(4) |
| Cd(1)-C(2) | 2.374(10) | C(30)-C(33) | 1.47(3) |
| Cd(1)-C(5) | 2.518(13) | C(30)-C(31) | 1.50(3) |
| Cd(1)-C(3) | 2.628(11) | C(50)-C(51) | 1.52(2) |
| Cd(1)-C(4) | 2.639(13) | C(50)-C(53) | 1.553(16) |
| C(1)-C(5) | 1.445(19) | C(50)-C(52) | 1.52(2) |
| C(1)-C(2) | 1.473(19) | C(61)-C(66) | 1.41(2) |
| C(1)-C(10) | 1.54(2) | C(61)-C(62) | 1.43(2) |
| C(2)-C(3) | 1.389(19) | C(62)-C(63) | 1.364(19) |
| C(3)-C(4) | 1.378(18) | C(62)-C(67) | 1.46(2) |
| C(3)-C(30) | 1.527(18) | C(63)-C(64) | 1.41(2) |
| C(4)-C(5) | 1.415(18) | C(64)-C(65) | 1.38(3) |
| C(5)-C(50) | 1.539(19) | C(64)-C(68) | 1.48(2) |
| C(10)-C(13) | 1.51(2) | C(65)-C(66) | 1.387(19) |
| C(10)-C(11) | 1.543(18) | C(66)-C(69) | 1.48(2) |
| | | | |
| C(61)-Cd(1)-C(1) | 166.4(5) | C(1)-C(10)-C(12) | 110.4(11) |
| C(61)-Cd(1)-C(2) | 153.6(5) | C(11)-C(10)-C(12) | 109.7(14) |
| C(1)-Cd(1)-C(2) | 36.5(5) | C(32)-C(30)-C(33) | 122(3) |
| C(61)-Cd(1)-C(5) | 147.1(6) | C(32)-C(30)-C(31) | 103(3) |
| C(1)-Cd(1)-C(5) | 34.4(5) | C(33)-C(30)-C(31) | 98(3) |
| C(2)-Cd(1)-C(5) | 56.1(5) | C(32)-C(30)-C(3) | 112.9(13) |
| C(61)-Cd(1)-C(3) | 137.2(5) | C(33)-C(30)-C(3) | 109.6(15) |
| C(1)-Cd(1)-C(3) | 56.4(4) | C(31)-C(30)-C(3) | 109.2(16) |
| C(2)-Cd(1)-C(3) | 31.7(4) | C(51)-C(50)-C(53) | 105.6(12) |
| C(5)-Cd(1)-C(3) | 53.5(4) | C(51)-C(50)-C(5) | 109.4(12) |
| C(61)-Cd(1)-C(4) | 135.6(6) | C(53)-C(50)-C(5) | 110.9(11) |
| C(1)-Cd(1)-C(4) | 54.6(5) | C(51)-C(50)-C(52) | 106.6(13) |
| C(2)-Cd(1)-C(4) | 52.1(5) | C(53)-C(50)-C(52) | 110.7(11) |
| C(5)-Cd(1)-C(4) | 31.7(4) | C(5)-C(50)-C(52) | 113.2(11) |
| C(3)-Cd(1)-C(4) | 30.3(4) | C(66)-C(61)-C(62) | 120.5(13) |
| C(5)-C(1)-C(2) | 104.2(11) | C(66)-C(61)-Cd(1) | 119.4(13) |
| C(5)-C(1)-C(10) | 134.8(13) | C(62)-C(61)-Cd(1) | 120.0(10) |
| C(2)-C(1)-C(10) | 118.8(12) | C(63)-C(62)-C(61) | 117.4(15) |
| C(5)-C(1)-Cd(1) | 80.2(8) | C(63)-C(62)-C(67) | 117.6(17) |
| C(2)-C(1)-Cd(1) | 73.6(7) | C(61)-C(62)-C(67) | 125.0(14) |
| C(10)-C(1)-Cd(1) | 122.9(8) | C(62)-C(63)-C(64) | 124.4(16) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 110.6(13) | C(65)-C(64)-C(63) | 115.6(13) |
| C(3)-C(2)-Cd(1) | 84.2(7) | C(65)-C(64)-C(68) | 121.2(17) |
| C(1)-C(2)-Cd(1) | 69.8(6) | C(63)-C(64)-C(68) | 123.1(18) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 106.2(11) | C(64)-C(65)-C(66) | 123.9(16) |
| C(4)-C(3)-C(30) | 127.6(13) | C(65)-C(66)-C(61) | 118.1(17) |
| C(2)-C(3)-C(30) | 125.8(13) | C(65)-C(66)-C(69) | 120.7(16) |
| C(4)-C(3)-Cd(1) | 75.3(6) | C(61)-C(66)-C(69) | 121.2(14) |
| C(2)-C(3)-Cd(1) | 64.0(6) | | |
| C(30)-C(3)-Cd(1) | 120.4(10) | | |
| C(3)-C(4)-C(5) | 112.2(12) | | |
| C(3)-C(4)-Cd(1) | 74.4(8) | | |
| C(5)-C(4)-Cd(1) | 69.4(7) | | |
| C(4)-C(5)-C(1) | 106.6(11) | | |
| C(4)-C(5)-C(50) | 122.1(12) | | |
| C(1)-C(5)-C(50) | 131.2(11) | | |
| C(4)-C(5)-Cd(1) | 78.8(8) | | |
| C(1)-C(5)-Cd(1) | 65.3(7) | | |
| C(50)-C(5)-Cd(1) | 122.0(7) | | |
| C(13)-C(10)-C(1) | 111.0(13) | | |
| C(13)-C(10)-C(11) | 104.7(12) | | |
| C(1)-C(10)-C(11) | 113.7(12) | | |
| C(13)-C(10)-C(12) | 107.1(14) | | |

Tabelle C4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für MesCdCp''.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}]$

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cd(1) | 84(1) | 117(1) | 78(1) | -4(1) | -7(1) | -2(1) |
| C(1) | 64(9) | 80(9) | 60(6) | 2(5) | 14(5) | 0(6) |
| C(2) | 85(10) | 100(10) | 40(5) | -13(5) | 1(5) | -15(8) |
| C(3) | 55(7) | 84(9) | 63(6) | 2(5) | 27(5) | -2(6) |
| C(4) | 95(11) | 86(9) | 52(5) | 1(5) | 16(6) | -4(8) |
| C(5) | 56(8) | 71(8) | 61(6) | -4(5) | 14(5) | -6(6) |
| C(10) | 70(10) | 90(10) | 70(7) | -2(6) | 24(6) | -7(7) |
| C(11) | 116(15) | 109(12) | 80(8) | 11(7) | 45(8) | -1(10) |
| C(12) | 77(12) | 102(12) | 112(11) | -14(8) | 22(8) | -28(9) |
| C(13) | 115(16) | 88(11) | 97(9) | 9(7) | 42(9) | 4(10) |
| C(30) | 82(11) | 125(14) | 66(6) | -5(7) | 35(6) | -5(9) |
| C(31) | 220(4) | 280(4) | 190(2) | 110(3) | 150(3) | 70(3) |
| C(32) | 110(2) | 770(11) | 97(15) | 100(3) | 57(15) | 70(4) |
| C(33) | 420(6) | 290(4) | 270(3) | -200(3) | 300(4) | -250(4) |
| C(50) | 79(10) | 76(8) | 68(6) | -5(5) | 21(6) | 6(7) |
| C(51) | 88(13) | 98(12) | 110(11) | 5(8) | 39(9) | 12(9) |
| C(52) | 78(11) | 112(12) | 73(7) | 0(7) | 16(6) | 11(9) |
| C(53) | 92(11) | 101(11) | 67(7) | -9(6) | 1(6) | 7(8) |
| C(61) | 55(8) | 139(15) | 54(6) | 1(6) | 11(5) | 19(8) |
| C(62) | 68(10) | 95(11) | 71(7) | -7(6) | 10(6) | 3(8) |
| C(63) | 61(10) | 133(13) | 78(8) | -26(8) | 28(6) | -23(9) |
| C(64) | 57(9) | 160(16) | 55(6) | -9(8) | 8(6) | 4(9) |
| C(65) | 56(9) | 150(15) | 71(7) | 3(8) | 13(6) | 14(9) |
| C(66) | 59(10) | 112(12) | 80(8) | -6(7) | 10(6) | 5(8) |
| C(67) | 130(18) | 113(14) | 103(11) | 19(9) | 1(10) | -12(12) |
| C(68) | 71(11) | 190(2) | 78(9) | 3(10) | 15(7) | -9(12) |
| C(69) | 102(15) | 107(14) | 118(12) | -9(10) | -23(10) | 6(11) |

Tabelle C5.

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für MesCdCp''.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|-------|------|-------|-------|
| H(2) | 6064 | 1956 | 10172 | 91 |
| H(4) | 6228 | 575 | 10238 | 93 |
| H(11A) | 7702 | 1815 | 6069 | 147 |
| H(11B) | 9030 | 1495 | 6745 | 147 |
| H(11C) | 9271 | 2035 | 6528 | 147 |
| H(12A) | 10196 | 2219 | 9148 | 145 |
| H(12B) | 10263 | 1674 | 9422 | 145 |
| H(12C) | 9450 | 1998 | 10453 | 145 |
| H(13A) | 6620 | 2334 | 7524 | 146 |
| H(13B) | 8142 | 2588 | 7948 | 146 |
| H(13C) | 7246 | 2435 | 9228 | 146 |
| H(31A) | 4934 | 955 | 13757 | 326 |
| H(31B) | 6004 | 743 | 12721 | 326 |
| H(31C) | 4329 | 609 | 12440 | 326 |
| H(32A) | 2626 | 1412 | 11212 | 480 |
| H(32B) | 2937 | 870 | 11300 | 480 |
| H(32C) | 3259 | 1159 | 9889 | 480 |
| H(33A) | 4255 | 1847 | 12693 | 452 |
| H(33B) | 5941 | 1782 | 12638 | 452 |
| H(33C) | 5182 | 1494 | 13803 | 452 |
| H(51A) | 6888 | 127 | 8649 | 145 |
| H(51B) | 8326 | 159 | 9841 | 145 |
| H(51C) | 8394 | -45 | 8219 | 145 |
| H(52A) | 10143 | 765 | 9628 | 131 |
| H(52B) | 10090 | 1024 | 8069 | 131 |
| H(52C) | 10331 | 478 | 8168 | 131 |
| H(53A) | 8259 | 436 | 6058 | 132 |
| H(53B) | 7789 | 965 | 6116 | 132 |
| H(53C) | 6665 | 565 | 6343 | 132 |
| H(63) | 989 | 428 | 4684 | 107 |
| H(65) | 677 | 1791 | 3952 | 110 |
| H(67A) | 2751 | 292 | 7512 | 175 |
| H(67B) | 4241 | 409 | 6938 | 175 |
| H(67C) | 3048 | 103 | 5935 | 175 |
| H(68A) | -1411 | 1247 | 3118 | 169 |
| H(68B) | -1004 | 715 | 2978 | 169 |
| H(68C) | -404 | 1090 | 1937 | 169 |
| H(69A) | 2339 | 2308 | 5120 | 169 |
| H(69B) | 3907 | 2116 | 5774 | 169 |
| H(69C) | 2714 | 2178 | 6844 | 169 |

D Daten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [Li(N(SiMe₃)CHPh₂)(THF)]**Tabelle D1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Li(N(SiMe₃)CHPh₂)(THF)].**

| | | |
|---|---|------------------------------|
| Summenformel | C ₂₀ H ₂₈ LiNOSi | |
| Molmasse | 333.46 | |
| Temperatur | 193(2) K | |
| Strahlung | MoK α | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Scanmodus | Φ -Oszillation | |
| Kristallsystem | Triklin | |
| Raumgruppe | P1 | |
| Zelldimensionen | $a = 10.1405(16)$ Å | $\alpha = 90.862(18)^\circ$ |
| | $b = 10.0993(16)$ Å | $\beta = 100.272(18)^\circ$ |
| | $c = 10.7543(15)$ Å | $\gamma = 115.358(17)^\circ$ |
| Zellvolumen | 974.1(3) Å ³ | |
| Formeleinheiten pro Zelle Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.137 Mg/m ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.126 mm ⁻¹ | |
| Kristallgröße | 0.21 x 0.15 x 0.08 mm | |
| Gemessener θ -Bereich | 2.67 bis 26.73° | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 10515 | |
| Unabhängige Reflexe | 3838 (Rint = 0.1436) | |
| Absorptionskorrektur | Keine | |
| Max. und min. Transmission | 0.9900 und 0.9741 | |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | |
| Strukturlösung | Direkte Methoden | |
| Strukturlösungsprogramm | SIR97 (Giacovazzo et al., 1997) | |
| Strukturverfeinerung | Vollmatrix Least-Squares gegen F ² | |
| Strukturverfeinerungsprogramm | SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) | |
| Daten / Restraints / Parameter | 3838 / 0 / 221 | |
| Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0458, wR2 = 0.0775 | |
| R-Werte (alle Daten) | R1 = 0.1592, wR2 = 0.1055 | |
| Extinktionskoeffizient | 0.032(2) | |
| Wichtungsschema | $w=1/[\sigma^2(F_o^2)]$ | |
| GooF (alle Daten) | 0.646 | |
| Größtes Maximum und Minimum | 0.187 und -0.260 eÅ ⁻³ | |

TabelleD2.

**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³]
für [Li(N(SiMe₃)CHPh₂)(THF)].**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|---------|----------|-------|
| Si(1) | 2881(1) | 1693(1) | 1611(1) | 36(1) |
| N(1) | 1109(3) | 1412(3) | 1056(3) | 32(1) |
| C(1) | 453(4) | 2422(4) | 1307(3) | 33(1) |
| C(2) | 1592(4) | 4000(4) | 1771(4) | 36(1) |
| C(3) | 2059(4) | 5031(4) | 898(4) | 43(1) |
| C(4) | 3162(5) | 6446(4) | 1285(5) | 52(1) |
| C(5) | 3808(5) | 6893(5) | 2534(5) | 60(1) |
| C(6) | 3343(5) | 5900(5) | 3434(5) | 60(1) |
| C(7) | 2245(4) | 4482(4) | 3041(4) | 45(1) |
| C(8) | -633(4) | 1873(4) | 2220(3) | 35(1) |
| C(9) | -1705(4) | 2389(4) | 2169(4) | 46(1) |
| C(10) | -2715(4) | 1918(5) | 2987(4) | 53(1) |
| C(11) | -2651(4) | 934(5) | 3834(4) | 51(1) |
| C(12) | -1612(4) | 424(5) | 3894(4) | 50(1) |
| C(13) | -592(4) | 887(4) | 3075(4) | 42(1) |
| C(14) | 3411(4) | 1608(5) | 3379(4) | 52(1) |
| C(15) | 3087(4) | 155(4) | 841(4) | 53(1) |
| C(16) | 4432(4) | 3423(4) | 1274(4) | 50(1) |
| Li(1) | 312(7) | 805(7) | -836(6) | 42(2) |
| O(1) | 665(3) | 2296(3) | -2010(2) | 47(1) |
| C(17) | 2158(4) | 3097(5) | -2238(4) | 54(1) |
| C(18) | 1946(5) | 3542(5) | -3557(4) | 67(1) |
| C(19) | 573(6) | 3787(5) | -3693(4) | 74(2) |
| C(20) | -290(5) | 2805(5) | -2770(4) | 61(1) |

Tabelle D4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{CHPh}_2)(\text{THF})]$.
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}]$

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Si(1) | 35(1) | 36(1) | 32(1) | 5(1) | 10(1) | 10(1) |
| N(1) | 34(2) | 35(2) | 28(2) | 2(2) | 9(1) | 13(1) |
| C(1) | 39(2) | 32(2) | 26(2) | 5(2) | 9(2) | 12(2) |
| C(2) | 39(2) | 33(2) | 34(2) | 3(2) | 11(2) | 13(2) |
| C(3) | 56(2) | 35(2) | 40(3) | 7(2) | 17(2) | 18(2) |
| C(4) | 64(3) | 34(2) | 59(3) | 10(2) | 27(2) | 16(2) |
| C(5) | 57(3) | 34(2) | 75(4) | -3(3) | 21(3) | 5(2) |
| C(6) | 59(3) | 46(3) | 52(3) | -14(3) | 4(2) | 4(2) |
| C(7) | 47(2) | 43(2) | 34(3) | 0(2) | 7(2) | 9(2) |
| C(8) | 39(2) | 35(2) | 31(2) | 5(2) | 13(2) | 14(2) |
| C(9) | 47(2) | 52(3) | 43(3) | 12(2) | 14(2) | 24(2) |
| C(10) | 42(2) | 72(3) | 52(3) | 8(3) | 19(2) | 29(2) |
| C(11) | 48(2) | 59(3) | 44(3) | 10(2) | 18(2) | 20(2) |
| C(12) | 58(3) | 55(3) | 41(3) | 16(2) | 23(2) | 22(2) |
| C(13) | 48(2) | 49(2) | 34(2) | 7(2) | 16(2) | 21(2) |
| C(14) | 46(2) | 67(3) | 37(3) | 7(2) | 7(2) | 20(2) |
| C(15) | 44(2) | 47(3) | 66(3) | 3(2) | 9(2) | 20(2) |
| C(16) | 40(2) | 53(3) | 50(3) | 9(2) | 11(2) | 14(2) |
| Li(1) | 46(4) | 38(4) | 30(4) | 1(3) | 7(3) | 9(3) |
| O(1) | 49(2) | 49(2) | 40(2) | 19(2) | 16(1) | 15(1) |
| C(17) | 45(2) | 59(3) | 43(3) | 10(2) | 18(2) | 3(2) |
| C(18) | 83(3) | 69(3) | 43(3) | 24(3) | 27(3) | 21(3) |
| C(19) | 109(4) | 61(3) | 47(3) | 23(3) | 17(3) | 30(3) |
| C(20) | 63(3) | 68(3) | 54(3) | 29(3) | 17(2) | 28(2) |

Tabelle D5.

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für [Li(N(SiMe₃)CHPh₂)(THF)].

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|-------|------|-------|-------|
| H(1) | -147 | 2462 | 475 | 40 |
| H(3) | 1611 | 4754 | 22 | 52 |
| H(4) | 3473 | 7117 | 669 | 63 |
| H(5) | 4564 | 7867 | 2791 | 72 |
| H(6) | 3779 | 6196 | 4310 | 72 |
| H(7) | 1929 | 3819 | 3662 | 55 |
| H(9) | -1756 | 3063 | 1577 | 55 |
| H(10) | -3443 | 2281 | 2956 | 63 |
| H(11) | -3343 | 608 | 4381 | 61 |
| H(12) | -1567 | -248 | 4490 | 60 |
| H(13) | 129 | 515 | 3113 | 51 |
| H(14A) | 3444 | 2465 | 3847 | 78 |
| H(14B) | 4393 | 1610 | 3577 | 78 |
| H(14C) | 2669 | 704 | 3627 | 78 |
| H(15A) | 2370 | -785 | 1059 | 79 |
| H(15B) | 4102 | 261 | 1139 | 79 |
| H(15C) | 2898 | 176 | -83 | 79 |
| H(16A) | 4210 | 3579 | 378 | 75 |
| H(16B) | 5369 | 3331 | 1455 | 75 |
| H(16C) | 4527 | 4264 | 1812 | 75 |
| H(17A) | 2682 | 2461 | -2182 | 65 |
| H(17B) | 2742 | 3974 | -1612 | 65 |
| H(18A) | 1803 | 2753 | -4197 | 81 |
| H(18B) | 2816 | 4455 | -3655 | 81 |
| H(19A) | 832 | 4834 | -3460 | 89 |
| H(19B) | -14 | 3493 | -4575 | 89 |
| H(20A) | -602 | 3370 | -2224 | 73 |
| H(20B) | -1194 | 1959 | -3245 | 73 |

E Daten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von [⁴Cp₂Sm(μ-Cl)₂Na(DME)₂]**Tabelle E1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [⁴Cp₂Sm(μ-Cl)₂Na(DME)₂].**

| | | |
|--------------------------------|--|-----------------------------|
| Summenformel | C ₄₂ H ₇₈ Cl ₂ NaO ₄ Sm | |
| Molmasse | 891.28 | |
| Temperatur | 293(2) K | |
| Strahlung | MoKα | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Scanmodus | Phi-Oszillation | |
| Kristallsystem | Monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Zelldimensionen | $a = 12.6251(13) \text{ \AA}$ | $\alpha = 90^\circ$ |
| | $b = 15.9950(13) \text{ \AA}$ | $\beta = 100.451(16)^\circ$ |
| | $c = 24.079(4) \text{ \AA}$ | $\gamma = 90^\circ$ |
| Zellvolumen | 4781.8(10) Å ³ | |
| Formeleinheiten pro Zelle Z | 4 | |
| Berechnete Dichte | 1.238 Mg/m ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 1.383 mm ⁻¹ | |
| Kristallgröße | 0.55 x 0.32 x 0.18 mm | |
| Gemessener θ-Bereich | 2.80 bis 25.68° | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 45300 | |
| Unabhängige Reflexe | 8813 (R _{int} = 0.0924) | |
| Absorptionskorrektur | Analytisch (STOE/XRED) | |
| Max. und min. Transmission | 0.813 und 0.506 | |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | |
| Strukturlösung | Direkte Methoden | |
| Strukturlösungsprogramm | SIR97 (Giacovazzo et al., 1997) | |
| Strukturverfeinerung | Vollmatrix Least-Squares gegen F ² | |
| Strukturverfeinerungsprogramm | SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) | |
| Daten / Restraints / Parameter | 8813 / 0 / 471 | |
| Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0373, wR2 = 0.0661 | |
| R-Werte (alle Daten) | R1 = 0.0786, wR2 = 0.0741 | |
| Wichtungsschema | w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0260P) ² + 0.0000P] mit P = (F _o ² + 2F _c ²)/3 | |
| GooF (alle Daten) | 0.814 | |
| Größtes Maximum und Minimum | 0.502 und -0.435 eÅ ⁻³ | |

Tabelle E2.: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Sm}(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{DME})_2]$.U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|-----------|----------|----------|---------|
| Sm(1) | 967(1) | 7602(1) | 8467(1) | 40(1) |
| Cl(1) | 132(1) | 8695(1) | 9117(1) | 57(1) |
| Cl(2) | 110(1) | 6441(1) | 9057(1) | 57(1) |
| Na(1) | -772(1) | 7534(2) | 9792(1) | 67(1) |
| O(1) | -268(5) | 8290(4) | 10662(3) | 116(2) |
| O(2) | -392(5) | 6626(4) | 10649(3) | 111(2) |
| O(3) | -2350(6) | 6653(7) | 9660(4) | 184(4) |
| O(4) | -2431(5) | 8351(7) | 9771(4) | 186(4) |
| C(1) | -244(4) | 6783(3) | 7571(2) | 49(1) |
| C(2) | -978(3) | 7396(4) | 7685(2) | 49(1) |
| C(3) | -614(4) | 8190(3) | 7525(2) | 51(1) |
| C(4) | 357(4) | 8056(3) | 7318(2) | 52(1) |
| C(5) | 569(4) | 7206(3) | 7348(2) | 52(1) |
| C(6) | 3088(4) | 7063(3) | 8563(2) | 46(1) |
| C(7) | 2888(3) | 6969(3) | 9125(2) | 43(1) |
| C(8) | 2752(3) | 7786(3) | 9346(2) | 43(1) |
| C(9) | 2863(3) | 8372(3) | 8920(2) | 45(1) |
| C(10) | 3071(3) | 7927(3) | 8448(2) | 46(1) |
| C(11) | -406(4) | 5840(4) | 7585(2) | 65(2) |
| C(12) | 668(5) | 5366(4) | 7677(3) | 93(2) |
| C(13) | -1095(5) | 5521(5) | 7041(3) | 109(3) |
| C(14) | -71(10) | 9145(6) | 10706(5) | 175(5) |
| C(15) | -428(9) | 7894(9) | 11126(4) | 143(4) |
| C(16) | -194(10) | 7037(9) | 11153(4) | 150(4) |
| C(17) | 64(8) | 5833(5) | 10669(4) | 145(4) |
| C(21) | -2046(3) | 7198(3) | 7868(2) | 62(2) |
| C(22) | -2329(4) | 7679(4) | 8357(2) | 83(2) |
| C(23) | -2964(4) | 7217(5) | 7356(3) | 100(2) |
| C(24) | -2548(9) | 5898(9) | 9402(6) | 201(7) |
| C(25) | -3024(9) | 6905(11) | 9927(6) | 198(7) |
| C(26) | -3382(7) | 7756(10) | 9782(5) | 176(6) |
| C(27) | -2656(12) | 9129(10) | 9581(7) | 261(11) |
| C(31) | -1254(4) | 8995(3) | 7494(2) | 66(2) |
| C(32) | -684(5) | 9753(4) | 7770(3) | 85(2) |
| C(33) | -1849(6) | 9186(5) | 6905(3) | 122(3) |
| C(41) | 843(4) | 8642(4) | 6935(2) | 65(2) |
| C(42) | 2035(5) | 8605(5) | 6984(3) | 104(2) |
| C(43) | 364(7) | 8457(6) | 6320(3) | 146(4) |
| C(61) | 3565(4) | 6426(3) | 8209(2) | 61(1) |
| C(62) | 3552(5) | 6680(4) | 7601(3) | 90(2) |
| C(63) | 4736(4) | 6255(5) | 8482(3) | 100(2) |
| C(71) | 2918(4) | 6165(3) | 9469(2) | 64(2) |
| C(72) | 2625(5) | 5361(4) | 9150(3) | 82(2) |
| C(73) | 3965(5) | 6070(4) | 9893(3) | 90(2) |
| C(81) | 2630(4) | 8065(3) | 9936(2) | 60(1) |
| C(82) | 2064(4) | 7484(5) | 10285(2) | 87(2) |
| C(83) | 3697(4) | 8348(4) | 10294(3) | 82(2) |
| C(91) | 2933(4) | 9315(3) | 8980(3) | 63(2) |
| C(92) | 2283(5) | 9774(4) | 8472(3) | 84(2) |
| C(93) | 4097(5) | 9625(4) | 9062(4) | 107(3) |

Tabelle E3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [$^4\text{Cp}_2\text{Sm}(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{DME})_2$].

| | | | |
|-------------------|------------|------------------|------------|
| Sm(1)-Cl(2) | 2.6827(14) | C(3)-C(4) | 1.420(7) |
| Sm(1)-Cl(1) | 2.6873(14) | C(3)-C(31) | 1.515(7) |
| Sm(1)-C(10) | 2.715(4) | C(4)-C(5) | 1.385(7) |
| Sm(1)-C(5) | 2.725(5) | C(4)-C(41) | 1.522(7) |
| Sm(1)-C(9) | 2.737(4) | C(6)-C(10) | 1.408(6) |
| Sm(1)-C(1) | 2.740(5) | C(6)-C(7) | 1.428(7) |
| Sm(1)-C(6) | 2.783(4) | C(6)-C(61) | 1.521(7) |
| Sm(1)-C(8) | 2.814(4) | C(7)-C(8) | 1.434(6) |
| Sm(1)-C(4) | 2.828(5) | C(7)-C(71) | 1.526(7) |
| Sm(1)-C(2) | 2.829(4) | C(8)-C(9) | 1.415(6) |
| Sm(1)-C(7) | 2.833(4) | C(8)-C(81) | 1.524(6) |
| Sm(1)-C(3) | 2.892(5) | C(9)-C(10) | 1.405(7) |
| Cl(1)-Na(1) | 2.840(3) | C(9)-C(91) | 1.516(7) |
| Cl(2)-Na(1) | 2.853(3) | C(11)-C(13) | 1.523(8) |
| Na(1)-O(1) | 2.402(6) | C(11)-C(12) | 1.534(8) |
| Na(1)-O(3) | 2.414(7) | C(15)-C(16) | 1.402(11) |
| Na(1)-O(4) | 2.461(7) | C(21)-C(22) | 1.504(7) |
| Na(1)-O(2) | 2.498(6) | C(21)-C(23) | 1.532(7) |
| Na(1)-C(25) | 3.088(12) | C(25)-C(26) | 1.456(17) |
| O(1)-C(15) | 1.332(11) | C(31)-C(32) | 1.503(8) |
| O(1)-C(14) | 1.390(10) | C(31)-C(33) | 1.511(9) |
| O(2)-C(16) | 1.364(11) | C(41)-C(42) | 1.488(8) |
| O(2)-C(17) | 1.390(9) | C(41)-C(43) | 1.522(8) |
| O(3)-C(25) | 1.224(12) | C(61)-C(62) | 1.516(8) |
| O(3)-C(24) | 1.360(14) | C(61)-C(63) | 1.531(7) |
| O(4)-C(27) | 1.338(17) | C(71)-C(72) | 1.509(8) |
| O(4)-C(26) | 1.536(14) | C(71)-C(73) | 1.524(7) |
| C(1)-C(2) | 1.409(7) | C(81)-C(82) | 1.516(8) |
| C(1)-C(5) | 1.415(7) | C(81)-C(83) | 1.529(7) |
| C(1)-C(11) | 1.522(7) | C(91)-C(93) | 1.529(7) |
| C(2)-C(3) | 1.426(7) | C(91)-C(92) | 1.531(8) |
| C(2)-C(21) | 1.527(6) | | |
| Cl(2)-Sm(1)-Cl(1) | 84.45(4) | C(5)-Sm(1)-C(8) | 138.35(13) |
| Cl(2)-Sm(1)-C(10) | 129.14(11) | C(9)-Sm(1)-C(8) | 29.49(13) |
| Cl(1)-Sm(1)-C(10) | 111.90(11) | C(1)-Sm(1)-C(8) | 153.98(14) |
| Cl(2)-Sm(1)-C(5) | 110.11(11) | C(6)-Sm(1)-C(8) | 48.88(14) |
| Cl(1)-Sm(1)-C(5) | 134.90(12) | Cl(2)-Sm(1)-C(4) | 129.17(11) |
| C(10)-Sm(1)-C(5) | 91.94(15) | Cl(1)-Sm(1)-C(4) | 109.66(12) |
| Cl(2)-Sm(1)-C(9) | 120.52(12) | C(10)-Sm(1)-C(4) | 91.63(15) |
| Cl(1)-Sm(1)-C(9) | 83.20(11) | C(5)-Sm(1)-C(4) | 28.80(14) |
| C(10)-Sm(1)-C(9) | 29.86(14) | C(9)-Sm(1)-C(4) | 109.73(15) |
| C(5)-Sm(1)-C(9) | 119.34(15) | C(1)-Sm(1)-C(4) | 48.63(15) |
| Cl(2)-Sm(1)-C(1) | 82.25(12) | C(6)-Sm(1)-C(4) | 104.37(15) |
| Cl(1)-Sm(1)-C(1) | 123.22(11) | C(8)-Sm(1)-C(4) | 138.39(14) |
| C(10)-Sm(1)-C(1) | 119.12(16) | Cl(2)-Sm(1)-C(2) | 83.56(11) |
| C(5)-Sm(1)-C(1) | 30.02(14) | Cl(1)-Sm(1)-C(2) | 94.52(10) |
| C(9)-Sm(1)-C(1) | 148.41(16) | C(10)-Sm(1)-C(2) | 138.13(14) |
| Cl(2)-Sm(1)-C(6) | 102.50(11) | C(5)-Sm(1)-C(2) | 48.12(13) |
| Cl(1)-Sm(1)-C(6) | 128.78(11) | C(9)-Sm(1)-C(2) | 155.25(15) |
| C(10)-Sm(1)-C(6) | 29.65(13) | C(1)-Sm(1)-C(2) | 29.26(14) |
| C(5)-Sm(1)-C(6) | 90.71(15) | C(6)-Sm(1)-C(2) | 136.49(14) |
| C(9)-Sm(1)-C(6) | 49.25(14) | C(8)-Sm(1)-C(2) | 173.18(12) |
| C(1)-Sm(1)-C(6) | 107.99(15) | C(4)-Sm(1)-C(2) | 47.87(13) |
| Cl(2)-Sm(1)-C(8) | 91.08(10) | Cl(2)-Sm(1)-C(7) | 80.97(10) |
| Cl(1)-Sm(1)-C(8) | 80.73(10) | Cl(1)-Sm(1)-C(7) | 107.07(11) |
| C(10)-Sm(1)-C(8) | 48.67(14) | C(10)-Sm(1)-C(7) | 48.44(15) |

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|-----------|
| C(5)-Sm(1)-C(7) | 117.11(15) | C(1)-C(2)-Sm(1) | 71.9(2) |
| C(9)-Sm(1)-C(7) | 48.68(14) | C(3)-C(2)-Sm(1) | 78.0(3) |
| C(1)-Sm(1)-C(7) | 124.63(15) | C(21)-C(2)-Sm(1) | 122.5(3) |
| C(6)-Sm(1)-C(7) | 29.46(14) | C(4)-C(3)-C(2) | 107.5(4) |
| C(8)-Sm(1)-C(7) | 29.42(13) | C(4)-C(3)-C(31) | 126.7(5) |
| C(4)-Sm(1)-C(7) | 133.82(15) | C(2)-C(3)-C(31) | 125.1(5) |
| C(2)-Sm(1)-C(7) | 151.93(17) | C(4)-C(3)-Sm(1) | 73.1(3) |
| Cl(2)-Sm(1)-C(3) | 110.70(11) | C(2)-C(3)-Sm(1) | 73.1(3) |
| Cl(1)-Sm(1)-C(3) | 87.53(12) | C(31)-C(3)-Sm(1) | 127.0(4) |
| C(10)-Sm(1)-C(3) | 117.56(15) | C(5)-C(4)-C(3) | 107.6(4) |
| C(5)-Sm(1)-C(3) | 47.40(16) | C(5)-C(4)-C(41) | 122.7(5) |
| C(9)-Sm(1)-C(3) | 126.51(15) | C(3)-C(4)-C(41) | 126.1(5) |
| C(1)-Sm(1)-C(3) | 48.06(14) | C(5)-C(4)-Sm(1) | 71.5(3) |
| C(6)-Sm(1)-C(3) | 133.05(16) | C(3)-C(4)-Sm(1) | 78.1(3) |
| C(8)-Sm(1)-C(3) | 154.17(15) | C(41)-C(4)-Sm(1) | 133.1(3) |
| C(4)-Sm(1)-C(3) | 28.73(14) | C(4)-C(5)-C(1) | 110.0(5) |
| C(2)-Sm(1)-C(3) | 28.85(14) | C(4)-C(5)-Sm(1) | 79.7(3) |
| C(7)-Sm(1)-C(3) | 162.49(15) | C(1)-C(5)-Sm(1) | 75.6(3) |
| Sm(1)-Cl(1)-Na(1) | 98.53(6) | C(10)-C(6)-C(7) | 106.9(4) |
| Sm(1)-Cl(2)-Na(1) | 98.31(6) | C(10)-C(6)-C(61) | 122.7(5) |
| O(1)-Na(1)-O(3) | 119.4(3) | C(7)-C(6)-C(61) | 128.0(5) |
| O(1)-Na(1)-O(4) | 80.8(2) | C(10)-C(6)-Sm(1) | 72.5(3) |
| O(3)-Na(1)-O(4) | 68.2(4) | C(7)-C(6)-Sm(1) | 77.2(3) |
| O(1)-Na(1)-O(2) | 65.91(19) | C(61)-C(6)-Sm(1) | 129.3(3) |
| O(3)-Na(1)-O(2) | 78.4(3) | C(6)-C(7)-C(8) | 108.0(4) |
| O(4)-Na(1)-O(2) | 111.1(3) | C(6)-C(7)-C(71) | 127.7(5) |
| O(1)-Na(1)-Cl(1) | 95.71(19) | C(8)-C(7)-C(71) | 124.0(4) |
| O(3)-Na(1)-Cl(1) | 135.6(2) | C(6)-C(7)-Sm(1) | 73.3(3) |
| O(4)-Na(1)-Cl(1) | 94.0(3) | C(8)-C(7)-Sm(1) | 74.6(3) |
| O(2)-Na(1)-Cl(1) | 144.73(15) | C(71)-C(7)-Sm(1) | 122.6(3) |
| O(1)-Na(1)-Cl(2) | 141.07(17) | C(9)-C(8)-C(7) | 107.5(4) |
| O(3)-Na(1)-Cl(2) | 88.0(3) | C(9)-C(8)-C(81) | 121.5(5) |
| O(4)-Na(1)-Cl(2) | 137.6(2) | C(7)-C(8)-C(81) | 130.7(4) |
| O(2)-Na(1)-Cl(2) | 96.75(18) | C(9)-C(8)-Sm(1) | 72.3(3) |
| Cl(1)-Na(1)-Cl(2) | 78.69(5) | C(7)-C(8)-Sm(1) | 76.0(3) |
| O(1)-Na(1)-C(25) | 100.1(3) | C(81)-C(8)-Sm(1) | 122.0(3) |
| O(3)-Na(1)-C(25) | 21.6(4) | C(10)-C(9)-C(8) | 107.9(4) |
| O(4)-Na(1)-C(25) | 51.6(4) | C(10)-C(9)-C(91) | 124.4(5) |
| O(2)-Na(1)-C(25) | 76.5(3) | C(8)-C(9)-C(91) | 127.0(5) |
| Cl(1)-Na(1)-C(25) | 138.3(3) | C(10)-C(9)-Sm(1) | 74.2(3) |
| Cl(2)-Na(1)-C(25) | 109.6(3) | C(8)-C(9)-Sm(1) | 78.3(3) |
| C(15)-O(1)-C(14) | 117.1(8) | C(91)-C(9)-Sm(1) | 121.2(3) |
| C(15)-O(1)-Na(1) | 115.9(6) | C(9)-C(10)-C(6) | 109.7(5) |
| C(14)-O(1)-Na(1) | 125.3(6) | C(9)-C(10)-Sm(1) | 75.9(3) |
| C(16)-O(2)-C(17) | 113.6(8) | C(6)-C(10)-Sm(1) | 77.8(3) |
| C(16)-O(2)-Na(1) | 115.6(6) | C(1)-C(11)-C(13) | 111.8(5) |
| C(17)-O(2)-Na(1) | 125.1(6) | C(1)-C(11)-C(12) | 112.0(5) |
| C(25)-O(3)-C(24) | 116.4(10) | C(13)-C(11)-C(12) | 108.1(5) |
| C(25)-O(3)-Na(1) | 112.0(10) | O(1)-C(15)-C(16) | 116.2(9) |
| C(24)-O(3)-Na(1) | 131.1(8) | O(2)-C(16)-C(15) | 115.3(10) |
| C(27)-O(4)-C(26) | 117.6(9) | C(22)-C(21)-C(2) | 117.9(4) |
| C(27)-O(4)-Na(1) | 128.8(10) | C(22)-C(21)-C(23) | 111.6(4) |
| C(26)-O(4)-Na(1) | 109.7(7) | C(2)-C(21)-C(23) | 110.0(4) |
| C(2)-C(1)-C(5) | 106.7(5) | O(3)-C(25)-C(26) | 113.4(14) |
| C(2)-C(1)-C(11) | 126.2(5) | O(3)-C(25)-Na(1) | 46.4(7) |
| C(5)-C(1)-C(11) | 126.2(5) | C(26)-C(25)-Na(1) | 85.6(7) |
| C(2)-C(1)-Sm(1) | 78.9(3) | C(25)-C(26)-O(4) | 111.9(8) |
| C(5)-C(1)-Sm(1) | 74.4(3) | C(32)-C(31)-C(3) | 117.1(5) |
| C(11)-C(1)-Sm(1) | 121.0(3) | C(32)-C(31)-C(33) | 111.7(5) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 108.2(4) | C(3)-C(31)-C(33) | 112.9(5) |
| C(1)-C(2)-C(21) | 123.8(5) | C(42)-C(41)-C(4) | 116.1(5) |
| C(3)-C(2)-C(21) | 127.4(4) | C(42)-C(41)-C(43) | 106.8(6) |

| | |
|-------------------|----------|
| C(4)-C(41)-C(43) | 109.7(5) |
| C(62)-C(61)-C(6) | 115.2(5) |
| C(62)-C(61)-C(63) | 107.7(5) |
| C(6)-C(61)-C(63) | 109.2(4) |
| C(72)-C(71)-C(73) | 111.0(5) |
| C(72)-C(71)-C(7) | 117.5(5) |
| C(73)-C(71)-C(7) | 112.4(4) |
| C(82)-C(81)-C(8) | 118.3(5) |
| C(82)-C(81)-C(83) | 109.0(4) |
| C(8)-C(81)-C(83) | 112.6(4) |
| C(9)-C(91)-C(93) | 111.9(4) |
| C(9)-C(91)-C(92) | 112.8(5) |
| C(93)-C(91)-C(92) | 108.1(5) |

Tabelle E4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Sm}(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{DME})_2]$.
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sm(1) | 40(1) | 41(1) | 39(1) | 0(1) | 7(1) | -2(1) |
| Cl(1) | 64(1) | 48(1) | 61(1) | -6(1) | 17(1) | 6(1) |
| Cl(2) | 62(1) | 49(1) | 62(1) | 6(1) | 17(1) | -9(1) |
| Na(1) | 65(1) | 78(2) | 63(1) | -8(1) | 22(1) | -7(1) |
| O(1) | 183(6) | 90(5) | 75(4) | -22(3) | 26(4) | 12(3) |
| O(2) | 136(5) | 83(4) | 106(5) | 27(3) | -3(4) | -2(3) |
| O(3) | 106(5) | 269(11) | 186(8) | 14(7) | 50(5) | -83(6) |
| O(4) | 76(5) | 283(11) | 195(8) | -102(7) | 9(4) | 40(5) |
| C(1) | 52(3) | 45(4) | 46(3) | -9(2) | -1(2) | -4(2) |
| C(2) | 50(2) | 52(4) | 43(2) | 2(3) | 2(2) | -8(3) |
| C(3) | 48(3) | 58(4) | 41(3) | 5(2) | -5(2) | -5(2) |
| C(4) | 55(3) | 55(4) | 41(3) | 3(2) | 0(2) | -11(2) |
| C(5) | 54(3) | 64(4) | 41(3) | -6(2) | 16(2) | -6(2) |
| C(6) | 43(3) | 49(3) | 47(3) | -7(2) | 9(2) | -1(2) |
| C(7) | 37(2) | 46(3) | 44(3) | 0(2) | 3(2) | 0(2) |
| C(8) | 35(2) | 49(4) | 42(3) | -4(2) | 2(2) | 2(2) |
| C(9) | 38(2) | 40(3) | 55(3) | 0(2) | 2(2) | -6(2) |
| C(10) | 40(3) | 61(4) | 39(3) | 3(2) | 10(2) | -3(2) |
| C(11) | 76(4) | 56(4) | 63(4) | -13(3) | 13(3) | -12(3) |
| C(12) | 110(5) | 48(4) | 111(6) | -15(4) | -7(4) | 9(3) |
| C(13) | 94(5) | 87(6) | 132(7) | -48(5) | -20(4) | -17(4) |
| C(14) | 266(14) | 88(9) | 159(11) | -49(7) | 7(10) | -4(7) |
| C(15) | 174(9) | 188(12) | 79(8) | -40(7) | 54(6) | -19(8) |
| C(16) | 220(12) | 154(11) | 78(8) | 36(7) | 37(7) | 18(9) |
| C(17) | 173(9) | 78(7) | 168(11) | 32(6) | -8(7) | -2(6) |
| C(21) | 43(2) | 68(4) | 70(3) | 7(3) | -1(2) | -6(2) |
| C(22) | 57(3) | 115(6) | 77(4) | -6(4) | 18(3) | -10(3) |
| C(23) | 52(3) | 147(7) | 93(5) | -19(4) | -12(3) | -20(3) |
| C(24) | 153(10) | 221(15) | 216(15) | 39(11) | 5(10) | -109(10) |
| C(25) | 82(8) | 370(2) | 152(11) | -33(13) | 43(8) | -30(10) |
| C(26) | 57(5) | 330(2) | 155(9) | 40(10) | 42(5) | 69(8) |
| C(27) | 226(16) | 270(2) | 269(19) | -107(15) | -14(13) | 160(16) |
| C(31) | 64(3) | 60(4) | 68(4) | 17(3) | -7(3) | 8(3) |
| C(32) | 94(4) | 52(5) | 103(5) | 10(4) | 1(4) | 11(3) |
| C(33) | 114(6) | 101(6) | 126(7) | 17(5) | -44(5) | 21(4) |
| C(41) | 75(3) | 78(4) | 41(3) | 17(3) | 4(2) | -15(3) |
| C(42) | 79(4) | 126(7) | 108(6) | 47(5) | 26(4) | -17(4) |
| C(43) | 149(7) | 225(11) | 54(5) | 33(5) | -8(5) | -85(7) |
| C(61) | 50(3) | 66(4) | 68(4) | -15(3) | 18(2) | 7(2) |
| C(62) | 93(4) | 111(6) | 68(4) | -20(4) | 23(4) | 19(4) |
| C(63) | 58(3) | 138(7) | 103(6) | -33(5) | 8(3) | 34(4) |
| C(71) | 62(3) | 55(4) | 70(4) | 11(3) | -2(3) | 8(2) |
| C(72) | 88(4) | 56(5) | 95(5) | 9(3) | -2(4) | -2(3) |
| C(73) | 80(4) | 75(5) | 101(5) | 19(4) | -20(4) | 12(3) |
| C(81) | 57(3) | 75(4) | 44(3) | -8(3) | 0(2) | 7(2) |
| C(82) | 84(3) | 123(6) | 57(3) | -3(4) | 23(3) | -10(4) |
| C(83) | 71(4) | 107(6) | 62(4) | -14(4) | -4(3) | -2(3) |
| C(91) | 59(3) | 50(4) | 78(4) | -3(3) | 10(3) | -5(2) |
| C(92) | 90(4) | 50(4) | 106(5) | 20(3) | 2(4) | -6(3) |
| C(93) | 77(4) | 70(5) | 161(8) | 3(4) | -12(4) | -38(3) |

Tabelle E5.

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für [$^4\text{Cp}_2\text{Sm}(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{DME})_2$].

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| H(5) | 1159 | 6951 | 7237 | 63 |
| H(10) | 3180 | 8167 | 8111 | 55 |
| H(11) | -775 | 5708 | 7898 | 78 |
| H(12A) | 1043 | 5489 | 7374 | 140 |
| H(12B) | 533 | 4776 | 7686 | 140 |
| H(12C) | 1100 | 5536 | 8029 | 140 |
| H(13A) | -1785 | 5791 | 6984 | 164 |
| H(13B) | -1189 | 4928 | 7067 | 164 |
| H(13C) | -744 | 5643 | 6728 | 164 |
| H(14A) | -119 | 9329 | 11080 | 262 |
| H(14B) | -595 | 9436 | 10436 | 262 |
| H(14C) | 637 | 9259 | 10633 | 262 |
| H(15A) | -1176 | 7967 | 11161 | 172 |
| H(15B) | 9 | 8164 | 11450 | 172 |
| H(16A) | 561 | 6966 | 11318 | 179 |
| H(16B) | -613 | 6776 | 11405 | 179 |
| H(17A) | 831 | 5882 | 10704 | 217 |
| H(17B) | -222 | 5535 | 10329 | 217 |
| H(17C) | -101 | 5534 | 10988 | 217 |
| H(21) | -1989 | 6613 | 7991 | 74 |
| H(22A) | -1776 | 7601 | 8684 | 124 |
| H(22B) | -3003 | 7481 | 8437 | 124 |
| H(22C) | -2389 | 8263 | 8264 | 124 |
| H(23A) | -3596 | 6969 | 7455 | 151 |
| H(23B) | -2755 | 6908 | 7051 | 151 |
| H(23C) | -3114 | 7785 | 7240 | 151 |
| H(24A) | -2912 | 5544 | 9629 | 301 |
| H(24B) | -1879 | 5644 | 9359 | 301 |
| H(24C) | -2992 | 5974 | 9038 | 301 |
| H(25A) | -2723 | 6880 | 10327 | 238 |
| H(25B) | -3642 | 6535 | 9857 | 238 |
| H(26A) | -3799 | 7956 | 10057 | 212 |
| H(26B) | -3848 | 7757 | 9415 | 212 |
| H(27A) | -2622 | 9154 | 9187 | 392 |
| H(27B) | -2140 | 9510 | 9786 | 392 |
| H(27C) | -3366 | 9280 | 9635 | 392 |
| H(31) | -1823 | 8881 | 7712 | 80 |
| H(32A) | -476 | 9656 | 8169 | 128 |
| H(32B) | -1158 | 10227 | 7709 | 128 |
| H(32C) | -54 | 9862 | 7610 | 128 |
| H(33A) | -2407 | 9586 | 6924 | 183 |
| H(33B) | -2163 | 8681 | 6732 | 183 |
| H(33C) | -1355 | 9411 | 6684 | 183 |
| H(41) | 648 | 9216 | 7017 | 78 |
| H(42A) | 2371 | 8797 | 7352 | 155 |
| H(42B) | 2251 | 8956 | 6701 | 155 |
| H(42C) | 2251 | 8040 | 6932 | 155 |
| H(43A) | 498 | 8920 | 6089 | 219 |
| H(43B) | -399 | 8373 | 6283 | 219 |
| H(43C) | 690 | 7962 | 6202 | 219 |
| H(61) | 3159 | 5904 | 8208 | 73 |
| H(62A) | 2821 | 6705 | 7402 | 134 |
| H(62B) | 3944 | 6276 | 7424 | 134 |
| H(62C) | 3883 | 7219 | 7592 | 134 |

| | | | | |
|--------|------|-------|-------|-----|
| H(63A) | 5026 | 5826 | 8274 | 150 |
| H(63B) | 4766 | 6074 | 8865 | 150 |
| H(63C) | 5152 | 6757 | 8479 | 150 |
| H(71) | 2361 | 6239 | 9699 | 77 |
| H(72A) | 3188 | 5212 | 8948 | 123 |
| H(72B) | 1964 | 5436 | 8886 | 123 |
| H(72C) | 2537 | 4924 | 9411 | 123 |
| H(73A) | 3925 | 5580 | 10119 | 135 |
| H(73B) | 4072 | 6553 | 10133 | 135 |
| H(73C) | 4556 | 6016 | 9695 | 135 |
| H(81) | 2182 | 8569 | 9879 | 72 |
| H(82A) | 1399 | 7296 | 10061 | 130 |
| H(82B) | 1918 | 7777 | 10611 | 130 |
| H(82C) | 2517 | 7011 | 10404 | 130 |
| H(83A) | 3567 | 8572 | 10645 | 123 |
| H(83B) | 4016 | 8771 | 10094 | 123 |
| H(83C) | 4177 | 7879 | 10367 | 123 |
| H(91) | 2640 | 9472 | 9315 | 75 |
| H(92A) | 2594 | 9667 | 8143 | 126 |
| H(92B) | 2297 | 10364 | 8546 | 126 |
| H(92C) | 1552 | 9579 | 8408 | 126 |
| H(93A) | 4514 | 9358 | 9386 | 161 |
| H(93B) | 4112 | 10220 | 9117 | 161 |
| H(93C) | 4395 | 9492 | 8733 | 161 |

F Daten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von Cp''''₂SmI

Tabelle F1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Cp''''₂SmI.

| | | |
|---|--|---------------------------|
| Summenformel | C ₃₄ H ₅₈ ISm | |
| Molmasse | 744.05 | |
| Temperatur | 173(2) K | |
| Strahlung | MoK α | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Scanmodus | Φ -Oszillation | |
| Kristallsystem | Triklin | |
| Raumgruppe | P1 | |
| Zelldimensionen | $a = 9.455(3)$ Å | $\alpha = 82.91(3)^\circ$ |
| | $b = 10.341(3)$ Å | $\beta = 84.86(3)^\circ$ |
| | $c = 17.413(5)$ Å | $\gamma = 83.88(3)^\circ$ |
| Zellvolumen | 1674.9(8) Å ³ | |
| Formeleinheiten pro Zelle Z | 2 | |
| Berechnete Dichte | 1.475 Mg/m ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 2.694 mm ⁻¹ | |
| Kristallgröße | 0.22 x 0.20 x 0.12 mm | |
| Gemessener θ -Bereich | 2.80 bis 23.53° | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 12695 | |
| Unabhängige Reflexe | 4707 (Rint = 0.3019) | |
| Absorptionskorrektur | keine | |
| Max. und min. Transmission | 0.7382 und 0.5887 | |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | |
| Strukturlösung | Direkte Methoden | |
| Strukturlösungsprogramm | SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) | |
| Strukturverfeinerung | Vollmatrix Least-Squares gegen F ² | |
| Strukturverfeinerungsprogramm | SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) | |
| Daten / Restraints / Parameter | 4707 / 216 / 362 | |
| Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.1047, wR2 = 0.2352 | |
| R-Werte (alle Daten) | R1 = 0.2464, wR2 = 0.2899 | |
| Wichtungsschema | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.06P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ | |
| GooF (alle Daten) | 0.800 | |
| Größtes Maximum und Minimum | 1.130 und -1.770 eÅ ⁻³ | |

Die Schweratompositionen sind fehlgeordnet (ca. 9:1). **Achtung:** die Qualität des Datensatzes erlaubt nicht die Einbeziehung von fehlgeordneten Positionen in den cp-Ringen.

Tabelle F2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für Cp''''₂SmI.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|----------|---------|
| Sm(1) | 3138(1) | 4991(1) | 2296(1) | 46(1) |
| I(1) | 6011(2) | 5009(2) | 1417(1) | 63(1) |
| Sm(2) | 1947(10) | 5026(14) | 2699(4) | 112(4) |
| I(2) | -792(12) | 4992(17) | 3764(6) | 115(6) |
| C(1) | 808(17) | 6709(18) | 1780(9) | 44(5) |
| C(2) | 2050(18) | 6858(19) | 1195(10) | 48(5) |
| C(3) | 2200(19) | 5620(3) | 876(10) | 76(7) |
| C(4) | 1334(19) | 4744(18) | 1258(9) | 42(5) |
| C(5) | 508(19) | 5320(2) | 1829(11) | 64(6) |
| C(6) | 3830(2) | 5209(18) | 3737(10) | 52(5) |
| C(7) | 2480(2) | 4680(2) | 3869(13) | 72(7) |
| C(8) | 2790(2) | 3230(2) | 3678(12) | 68(6) |
| C(9) | 4240(19) | 3077(19) | 3424(11) | 51(5) |
| C(10) | 4800(2) | 4320(2) | 3496(9) | 52(6) |
| C(11) | -108(19) | 7680(2) | 2242(10) | 47(5) |
| C(12) | -1530(2) | 8350(3) | 1698(12) | 92(8) |
| C(13) | 360(2) | 8960(2) | 2430(12) | 79(7) |
| C(14) | -690(3) | 7000(3) | 3002(14) | 85(9) |
| C(21) | 2680(2) | 8060(2) | 774(11) | 56(6) |
| C(22) | 3576(19) | 7910(3) | 7(12) | 72(7) |
| C(23) | 3720(3) | 8670(3) | 1284(12) | 104(8) |
| C(24) | 1513(19) | 9240(2) | 394(11) | 67(7) |
| C(41) | 1280(2) | 3370(2) | 1058(10) | 58(6) |
| C(42) | 1300(3) | 3370(3) | 185(11) | 105(9) |
| C(43) | -110(3) | 2680(3) | 1494(13) | 101(9) |
| C(44) | 2550(2) | 2630(3) | 1435(14) | 83(8) |
| C(61) | 4093(17) | 6570(2) | 3877(10) | 60(6) |
| C(62) | 5400(2) | 6630(2) | 4256(10) | 76(7) |
| C(63) | 2750(2) | 7250(2) | 4402(12) | 79(7) |
| C(64) | 4325(19) | 7340(2) | 3050(11) | 64(7) |
| C(81) | 1596(19) | 2400(2) | 3955(9) | 45(5) |
| C(82) | 140(2) | 3080(2) | 3888(11) | 63(6) |
| C(83) | 1430(2) | 1190(2) | 3541(12) | 67(7) |
| C(84) | 1460(3) | 2010(3) | 4874(12) | 106(10) |
| C(91) | 5210(2) | 1900(2) | 3335(10) | 59(6) |
| C(92) | 6730(2) | 2190(3) | 3199(12) | 75(8) |
| C(93) | 4890(3) | 1200(3) | 2607(13) | 106(9) |
| C(94) | 5050(2) | 810(3) | 4125(12) | 76(8) |

Tabelle F3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Cp''₂SmI.

| | | | |
|------------------|-----------|------------------|-----------|
| Sm(1)-C(4) | 2.646(16) | C(6)-C(10) | 1.30(3) |
| Sm(1)-C(5) | 2.660(18) | C(6)-C(7) | 1.43(3) |
| Sm(1)-C(6) | 2.693(16) | C(6)-C(61) | 1.50(3) |
| Sm(1)-C(2) | 2.734(18) | C(7)-C(8) | 1.57(3) |
| Sm(1)-C(10) | 2.704(15) | C(8)-C(9) | 1.40(3) |
| Sm(1)-C(7) | 2.74(2) | C(8)-C(81) | 1.50(3) |
| Sm(1)-C(3) | 2.683(15) | C(9)-C(10) | 1.47(3) |
| Sm(1)-C(8) | 2.85(2) | C(9)-C(91) | 1.46(3) |
| Sm(1)-C(1) | 2.819(16) | C(11)-C(13) | 1.52(3) |
| Sm(1)-C(9) | 2.798(18) | C(11)-C(14) | 1.51(3) |
| Sm(1)-I(1) | 2.996(2) | C(11)-C(12) | 1.75(3) |
| Sm(2)-C(7) | 2.12(2) | C(21)-C(22) | 1.53(3) |
| Sm(2)-C(5) | 2.10(2) | C(21)-C(23) | 1.60(3) |
| Sm(2)-C(8) | 2.48(2) | C(21)-C(24) | 1.67(3) |
| Sm(2)-C(1) | 2.444(19) | C(41)-C(42) | 1.52(3) |
| Sm(2)-C(6) | 2.688(18) | C(41)-C(44) | 1.51(3) |
| Sm(2)-C(4) | 2.682(18) | C(41)-C(43) | 1.64(3) |
| Sm(2)-C(2) | 3.04(2) | C(61)-C(62) | 1.46(2) |
| Sm(2)-I(2) | 3.048(15) | C(61)-C(64) | 1.57(3) |
| C(1)-C(5) | 1.48(3) | C(61)-C(63) | 1.65(3) |
| C(1)-C(11) | 1.52(2) | C(81)-C(82) | 1.48(3) |
| C(1)-C(2) | 1.49(2) | C(81)-C(83) | 1.55(3) |
| C(2)-C(3) | 1.44(3) | C(81)-C(84) | 1.60(3) |
| C(2)-C(21) | 1.52(3) | C(91)-C(93) | 1.60(3) |
| C(3)-C(4) | 1.36(3) | C(91)-C(92) | 1.49(3) |
| C(4)-C(5) | 1.37(2) | C(91)-C(94) | 1.67(3) |
| C(4)-C(41) | 1.51(3) | | |
| | | | |
| C(4)-Sm(1)-C(5) | 29.8(6) | C(5)-Sm(1)-C(1) | 31.2(6) |
| C(4)-Sm(1)-C(6) | 153.8(6) | C(6)-Sm(1)-C(1) | 115.4(5) |
| C(5)-Sm(1)-C(6) | 125.5(6) | C(2)-Sm(1)-C(1) | 31.1(5) |
| C(4)-Sm(1)-C(2) | 51.6(5) | C(10)-Sm(1)-C(1) | 143.3(5) |
| C(5)-Sm(1)-C(2) | 52.2(6) | C(7)-Sm(1)-C(1) | 101.7(6) |
| C(6)-Sm(1)-C(2) | 130.1(5) | C(3)-Sm(1)-C(1) | 49.0(6) |
| C(4)-Sm(1)-C(10) | 159.1(6) | C(8)-Sm(1)-C(1) | 120.2(5) |
| C(5)-Sm(1)-C(10) | 146.9(6) | C(4)-Sm(1)-C(9) | 128.2(6) |
| C(6)-Sm(1)-C(10) | 27.9(5) | C(5)-Sm(1)-C(9) | 127.6(6) |
| C(2)-Sm(1)-C(10) | 149.3(6) | C(6)-Sm(1)-C(9) | 49.9(6) |
| C(4)-Sm(1)-C(7) | 124.1(6) | C(2)-Sm(1)-C(9) | 179.7(6) |
| C(5)-Sm(1)-C(7) | 99.0(6) | C(10)-Sm(1)-C(9) | 30.9(6) |
| C(6)-Sm(1)-C(7) | 30.6(6) | C(7)-Sm(1)-C(9) | 50.6(6) |
| C(2)-Sm(1)-C(7) | 129.3(6) | C(3)-Sm(1)-C(9) | 149.1(7) |
| C(10)-Sm(1)-C(7) | 48.4(6) | C(8)-Sm(1)-C(9) | 28.6(5) |
| C(4)-Sm(1)-C(3) | 29.6(6) | C(1)-Sm(1)-C(9) | 148.7(5) |
| C(5)-Sm(1)-C(3) | 49.0(6) | C(4)-Sm(1)-I(1) | 105.4(4) |
| C(6)-Sm(1)-C(3) | 161.0(7) | C(5)-Sm(1)-I(1) | 132.0(4) |
| C(2)-Sm(1)-C(3) | 30.9(7) | C(6)-Sm(1)-I(1) | 100.7(4) |
| C(10)-Sm(1)-C(3) | 164.0(5) | C(2)-Sm(1)-I(1) | 89.7(4) |
| C(7)-Sm(1)-C(3) | 147.6(6) | C(10)-Sm(1)-I(1) | 80.9(4) |
| C(4)-Sm(1)-C(8) | 113.2(5) | C(7)-Sm(1)-I(1) | 128.9(5) |
| C(5)-Sm(1)-C(8) | 101.6(6) | C(3)-Sm(1)-I(1) | 83.1(4) |
| C(6)-Sm(1)-C(8) | 50.8(6) | C(8)-Sm(1)-I(1) | 119.1(4) |
| C(2)-Sm(1)-C(8) | 151.1(5) | C(1)-Sm(1)-I(1) | 120.8(4) |
| C(10)-Sm(1)-C(8) | 48.6(6) | C(9)-Sm(1)-I(1) | 90.5(4) |
| C(7)-Sm(1)-C(8) | 32.5(6) | C(7)-Sm(2)-C(5) | 153.6(9) |
| C(3)-Sm(1)-C(8) | 142.6(6) | C(7)-Sm(2)-C(8) | 38.8(8) |
| C(4)-Sm(1)-C(1) | 50.0(5) | C(5)-Sm(2)-C(8) | 137.8(10) |

| | | | |
|------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(7)-Sm(2)-C(1) | 141.5(10) | C(1)-C(5)-Sm(1) | 80.4(10) |
| C(5)-Sm(2)-C(1) | 37.0(8) | Sm(2)-C(5)-Sm(1) | 28.0(3) |
| C(8)-Sm(2)-C(1) | 172.7(8) | C(10)-C(6)-C(7) | 109.4(18) |
| C(7)-Sm(2)-C(6) | 32.1(7) | C(10)-C(6)-C(61) | 125.7(18) |
| C(5)-Sm(2)-C(6) | 167.4(10) | C(7)-C(6)-C(61) | 124.9(17) |
| C(8)-Sm(2)-C(6) | 54.7(6) | C(10)-C(6)-Sm(2) | 96.7(11) |
| C(1)-Sm(2)-C(6) | 130.4(8) | C(7)-C(6)-Sm(2) | 51.7(10) |
| C(7)-Sm(2)-C(4) | 164.2(10) | C(61)-C(6)-Sm(2) | 116.7(11) |
| C(5)-Sm(2)-C(4) | 30.2(6) | C(10)-C(6)-Sm(1) | 76.5(10) |
| C(8)-Sm(2)-C(4) | 125.5(8) | C(7)-C(6)-Sm(1) | 76.6(11) |
| C(1)-Sm(2)-C(4) | 53.5(6) | C(61)-C(6)-Sm(1) | 114.9(11) |
| C(6)-Sm(2)-C(4) | 151.1(7) | Sm(2)-C(6)-Sm(1) | 27.4(2) |
| C(7)-Sm(2)-C(2) | 146.6(9) | C(8)-C(7)-C(6) | 105.0(17) |
| C(5)-Sm(2)-C(2) | 51.1(7) | C(8)-C(7)-Sm(2) | 83.0(13) |
| C(8)-Sm(2)-C(2) | 157.1(7) | C(6)-C(7)-Sm(2) | 96.2(13) |
| C(1)-Sm(2)-C(2) | 29.1(5) | C(8)-C(7)-Sm(1) | 77.6(11) |
| C(6)-Sm(2)-C(2) | 118.4(7) | C(6)-C(7)-Sm(1) | 72.8(11) |
| C(4)-Sm(2)-C(2) | 47.9(5) | Sm(2)-C(7)-Sm(1) | 26.6(4) |
| C(7)-Sm(2)-I(2) | 71.0(7) | C(9)-C(8)-C(7) | 105.8(17) |
| C(5)-Sm(2)-I(2) | 82.6(6) | C(9)-C(8)-C(81) | 139(2) |
| C(8)-Sm(2)-I(2) | 82.6(6) | C(7)-C(8)-C(81) | 113.5(17) |
| C(1)-Sm(2)-I(2) | 90.9(6) | C(9)-C(8)-Sm(2) | 99.8(13) |
| C(6)-Sm(2)-I(2) | 100.0(5) | C(7)-C(8)-Sm(2) | 58.1(11) |
| C(4)-Sm(2)-I(2) | 108.7(5) | C(81)-C(8)-Sm(2) | 109.3(12) |
| C(2)-Sm(2)-I(2) | 120.0(5) | C(9)-C(8)-Sm(1) | 73.6(11) |
| C(5)-C(1)-C(11) | 121.7(16) | C(7)-C(8)-Sm(1) | 69.9(11) |
| C(5)-C(1)-C(2) | 106.0(14) | C(81)-C(8)-Sm(1) | 129.4(12) |
| C(11)-C(1)-C(2) | 132.2(17) | Sm(2)-C(8)-Sm(1) | 26.5(3) |
| C(5)-C(1)-Sm(2) | 58.7(10) | C(8)-C(9)-C(10) | 106.1(17) |
| C(11)-C(1)-Sm(2) | 107.8(10) | C(8)-C(9)-C(91) | 130.9(19) |
| C(2)-C(1)-Sm(2) | 98.1(11) | C(10)-C(9)-C(91) | 120.5(17) |
| C(5)-C(1)-Sm(1) | 68.5(9) | C(8)-C(9)-Sm(1) | 77.8(12) |
| C(11)-C(1)-Sm(1) | 126.5(10) | C(10)-C(9)-Sm(1) | 71.0(9) |
| C(2)-C(1)-Sm(1) | 71.3(9) | C(91)-C(9)-Sm(1) | 129.9(13) |
| Sm(2)-C(1)-Sm(1) | 26.8(3) | C(6)-C(10)-C(9) | 113.6(18) |
| C(3)-C(2)-C(21) | 122.3(16) | C(6)-C(10)-Sm(1) | 75.5(10) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 102.3(15) | C(9)-C(10)-Sm(1) | 78.1(9) |
| C(21)-C(2)-C(1) | 131.6(17) | C(13)-C(11)-C(1) | 124.7(16) |
| C(3)-C(2)-Sm(1) | 72.6(10) | C(13)-C(11)-C(14) | 105.9(17) |
| C(21)-C(2)-Sm(1) | 130.2(12) | C(1)-C(11)-C(14) | 110.3(18) |
| C(1)-C(2)-Sm(1) | 77.6(9) | C(13)-C(11)-C(12) | 97.8(15) |
| C(3)-C(2)-Sm(2) | 81.0(11) | C(1)-C(11)-C(12) | 107.9(13) |
| C(21)-C(2)-Sm(2) | 144.5(12) | C(14)-C(11)-C(12) | 109.1(16) |
| C(1)-C(2)-Sm(2) | 52.8(8) | C(2)-C(21)-C(22) | 117.3(17) |
| Sm(1)-C(2)-Sm(2) | 24.8(2) | C(2)-C(21)-C(23) | 113.0(16) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 113.4(17) | C(22)-C(21)-C(23) | 103.8(16) |
| C(2)-C(3)-Sm(1) | 76.5(9) | C(2)-C(21)-C(24) | 115.6(15) |
| C(4)-C(3)-Sm(1) | 73.7(10) | C(22)-C(21)-C(24) | 95.0(15) |
| C(5)-C(4)-C(3) | 108.7(19) | C(23)-C(21)-C(24) | 110.4(17) |
| C(5)-C(4)-C(41) | 126.3(17) | C(42)-C(41)-C(44) | 115.7(19) |
| C(3)-C(4)-C(41) | 124.9(18) | C(42)-C(41)-C(4) | 110.5(18) |
| C(5)-C(4)-Sm(1) | 75.6(10) | C(44)-C(41)-C(4) | 102.5(17) |
| C(3)-C(4)-Sm(1) | 76.7(10) | C(42)-C(41)-C(43) | 110.3(17) |
| C(41)-C(4)-Sm(1) | 115.7(11) | C(44)-C(41)-C(43) | 104.8(18) |
| C(5)-C(4)-Sm(2) | 50.6(9) | C(4)-C(41)-C(43) | 112.8(17) |
| C(3)-C(4)-Sm(2) | 96.9(11) | C(62)-C(61)-C(64) | 105.5(15) |
| C(41)-C(4)-Sm(2) | 117.8(11) | C(62)-C(61)-C(6) | 114.0(17) |
| Sm(1)-C(4)-Sm(2) | 27.6(3) | C(64)-C(61)-C(6) | 105.5(15) |
| C(4)-C(5)-C(1) | 108.8(16) | C(62)-C(61)-C(63) | 108.1(15) |
| C(4)-C(5)-Sm(2) | 99.2(12) | C(64)-C(61)-C(63) | 112.1(16) |
| C(1)-C(5)-Sm(2) | 84.3(11) | C(6)-C(61)-C(63) | 111.5(15) |
| C(4)-C(5)-Sm(1) | 74.5(10) | C(82)-C(81)-C(83) | 99.2(15) |

| | |
|-------------------|-----------|
| C(82)-C(81)-C(8) | 114.9(18) |
| C(83)-C(81)-C(8) | 119.4(16) |
| C(82)-C(81)-C(84) | 97.0(15) |
| C(83)-C(81)-C(84) | 109.6(19) |
| C(8)-C(81)-C(84) | 113.7(16) |
| C(9)-C(91)-C(93) | 112.0(17) |
| C(9)-C(91)-C(92) | 112.1(19) |
| C(93)-C(91)-C(92) | 105.9(17) |
| C(9)-C(91)-C(94) | 110.5(16) |
| C(93)-C(91)-C(94) | 107.4(18) |
| C(92)-C(91)-C(94) | 108.7(16) |

Tabelle F4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $\text{Cp}''''_2\text{SmI}$.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sm(1) | 43(1) | 60(1) | 39(1) | -6(1) | -17(1) | -5(1) |
| I(1) | 42(1) | 85(2) | 62(1) | -9(1) | 2(1) | -14(1) |
| Sm(2) | 70(5) | 227(11) | 40(3) | -38(5) | -33(3) | 32(6) |
| I(2) | 60(6) | 230(17) | 52(5) | -35(7) | -20(5) | 40(8) |
| C(1) | 44(8) | 40(11) | 57(8) | -33(7) | -37(7) | 16(8) |
| C(2) | 42(9) | 61(11) | 52(9) | -30(8) | -6(7) | -26(8) |
| C(3) | 47(9) | 142(17) | 41(8) | 6(10) | -42(7) | -10(11) |
| C(4) | 56(10) | 32(11) | 44(9) | -8(8) | -10(8) | -19(8) |
| C(5) | 23(9) | 113(16) | 55(10) | -26(10) | 14(8) | 0(10) |
| C(6) | 74(10) | 32(11) | 60(9) | -14(8) | -42(8) | -4(9) |
| C(7) | 67(12) | 60(14) | 94(12) | -22(11) | -21(10) | 0(11) |
| C(8) | 52(10) | 78(13) | 88(11) | -36(10) | -15(9) | -38(9) |
| C(9) | 54(10) | 17(11) | 85(11) | 0(9) | -38(9) | 5(9) |
| C(10) | 52(10) | 67(14) | 37(8) | -1(8) | -28(7) | 9(10) |
| C(11) | 43(9) | 45(12) | 50(9) | 2(8) | -21(7) | 6(9) |
| C(12) | 64(13) | 135(19) | 94(13) | -65(13) | -31(11) | -9(14) |
| C(13) | 59(11) | 87(17) | 100(12) | -43(12) | -56(10) | 30(12) |
| C(14) | 71(15) | 77(19) | 103(17) | -3(14) | 4(13) | -3(14) |
| C(21) | 49(10) | 50(12) | 71(11) | -29(9) | 19(9) | -10(9) |
| C(22) | 29(10) | 116(19) | 70(13) | 0(12) | 9(9) | -32(11) |
| C(23) | 137(18) | 133(19) | 62(11) | -48(12) | -29(12) | -52(16) |
| C(24) | 49(10) | 92(17) | 68(10) | 5(11) | -40(8) | -25(11) |
| C(41) | 57(10) | 77(14) | 44(9) | -3(9) | 0(8) | -33(10) |
| C(42) | 133(18) | 160(2) | 41(11) | -6(12) | -18(12) | -81(16) |
| C(43) | 117(18) | 130(2) | 69(14) | -21(14) | 3(13) | -70(16) |
| C(44) | 39(12) | 92(19) | 118(17) | -30(14) | -13(12) | 20(12) |
| C(61) | 27(8) | 104(14) | 59(9) | -28(9) | -33(7) | -9(9) |
| C(62) | 102(13) | 86(16) | 51(10) | 15(10) | -46(10) | -47(12) |
| C(63) | 103(16) | 71(16) | 74(12) | -24(11) | -26(12) | -30(13) |
| C(64) | 28(9) | 96(18) | 66(12) | -8(12) | 30(9) | -19(11) |
| C(81) | 37(9) | 58(13) | 40(8) | 1(8) | -5(7) | -5(9) |
| C(82) | 89(14) | 50(15) | 55(10) | -14(10) | -33(10) | 0(12) |
| C(83) | 45(11) | 77(15) | 89(13) | -31(11) | -13(10) | -19(11) |
| C(84) | 83(15) | 180(3) | 54(12) | 1(15) | -28(11) | -35(17) |
| C(91) | 78(12) | 61(13) | 42(9) | -17(9) | -8(9) | -4(11) |
| C(92) | 53(12) | 100(2) | 59(12) | 9(12) | -20(10) | 33(13) |
| C(93) | 94(16) | 150(2) | 95(15) | -43(15) | -22(13) | -58(15) |
| C(94) | 70(14) | 90(19) | 64(12) | 3(12) | -10(11) | 0(14) |

Tabelle F5.

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $\text{Cp}''''_2\text{SmI}$.

| | x | y | z | U (eq) |
|--------|-------|------|------|--------|
| H(3) | 2840 | 5443 | 441 | 91 |
| H(5) | -151 | 4908 | 2198 | 77 |
| H(7) | 1590 | 5110 | 4037 | 87 |
| H(10) | 5774 | 4471 | 3378 | 62 |
| H(12A) | -1933 | 9179 | 1878 | 138 |
| H(12B) | -2274 | 7736 | 1762 | 138 |
| H(12C) | -1196 | 8494 | 1149 | 138 |
| H(13A) | 1212 | 8774 | 2723 | 119 |
| H(13B) | -409 | 9407 | 2742 | 119 |
| H(13C) | 582 | 9516 | 1947 | 119 |
| H(14A) | 107 | 6646 | 3316 | 128 |
| H(14B) | -1220 | 6283 | 2903 | 128 |
| H(14C) | -1321 | 7627 | 3282 | 128 |
| H(22A) | 4583 | 7961 | 79 | 108 |
| H(22B) | 3255 | 8604 | -391 | 108 |
| H(22C) | 3462 | 7053 | -157 | 108 |
| H(23A) | 3164 | 9049 | 1716 | 155 |
| H(23B) | 4221 | 9347 | 959 | 155 |
| H(23C) | 4426 | 7972 | 1489 | 155 |
| H(24A) | 1015 | 8895 | 3 | 101 |
| H(24B) | 2018 | 9980 | 149 | 101 |
| H(24C) | 818 | 9526 | 805 | 101 |
| H(42A) | 1918 | 4015 | -77 | 158 |
| H(42B) | 326 | 3593 | 22 | 158 |
| H(42C) | 1656 | 2497 | 46 | 158 |
| H(43A) | -983 | 3225 | 1363 | 152 |
| H(43B) | -40 | 2585 | 2057 | 152 |
| H(43C) | -122 | 1814 | 1322 | 152 |
| H(44A) | 2449 | 1688 | 1489 | 124 |
| H(44B) | 2600 | 2908 | 1949 | 124 |
| H(44C) | 3425 | 2810 | 1112 | 124 |
| H(62A) | 6229 | 6369 | 3910 | 115 |
| H(62B) | 5394 | 6028 | 4739 | 115 |
| H(62C) | 5451 | 7522 | 4374 | 115 |
| H(63A) | 2521 | 6655 | 4869 | 118 |
| H(63B) | 1913 | 7435 | 4097 | 118 |
| H(63C) | 3010 | 8071 | 4553 | 118 |
| H(64A) | 4559 | 8228 | 3103 | 97 |
| H(64B) | 3451 | 7399 | 2781 | 97 |
| H(64C) | 5111 | 6889 | 2752 | 97 |
| H(82A) | 61 | 3506 | 3357 | 94 |
| H(82B) | -21 | 3744 | 4251 | 94 |
| H(82C) | -564 | 2447 | 4012 | 94 |
| H(83A) | 681 | 690 | 3827 | 101 |
| H(83B) | 2333 | 627 | 3524 | 101 |
| H(83C) | 1163 | 1473 | 3011 | 101 |
| H(84A) | 1407 | 2801 | 5135 | 158 |
| H(84B) | 2287 | 1416 | 5029 | 158 |
| H(84C) | 586 | 1570 | 5022 | 158 |
| H(92A) | 6782 | 3034 | 2875 | 112 |
| H(92B) | 7281 | 1499 | 2934 | 112 |
| H(92C) | 7113 | 2239 | 3697 | 112 |
| H(93A) | 4011 | 769 | 2729 | 158 |
| H(93B) | 5686 | 553 | 2490 | 158 |
| H(93C) | 4775 | 1861 | 2155 | 158 |
| H(94A) | 4749 | 1274 | 4580 | 114 |
| H(94B) | 5966 | 298 | 4200 | 114 |
| H(94C) | 4329 | 227 | 4057 | 114 |

G Daten und Parameter der Kristallstrukturanalyse**von $[(^4\text{Cp}_2\text{Ce})(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{TMEDA})_2]_\infty$** **Tabelle G1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[(^4\text{Cp}_2\text{Ce})(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{TMEDA})_2]_\infty$.**

| | | |
|---|--|---------------------|
| Summenformel | $\text{C}_{46}\text{H}_{90}\text{CeCl}_2\text{N}_4\text{Na}$ | |
| Molmasse | 466.62 | |
| Temperatur | 293(2) K | |
| Strahlung | MoK α | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Scanmodus | Phi-Oszillation | |
| Kristallsystem | Tetragonal | |
| Raumgruppe | $I4_1/a$ | |
| Zelldimensionen | $a = 18.7950(9)$ Å | $\alpha = 90^\circ$ |
| | $b = 18.7950(9)$ Å | $\beta = 90^\circ$ |
| | $c = 29.9286(19)$ Å | $\gamma = 90^\circ$ |
| Zellvolumen | $10572.3(10)$ Å ³ | |
| Formeleinheiten pro Zelle Z | 8 | |
| Berechnete Dichte | 1.173 Mg/m ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 1.002 mm ⁻¹ | |
| Kristallgröße | 0.59 x 0.47 x 0.35 mm | |
| Gemessener θ -Bereich | 2.72 bis 25.68° | |
| Anzahl der gemessenen Reflexe | 70557 | |
| Unabhängige Reflexe | 5027 (Rint = 0.1095) | |
| Absorptionskorrektur | Empirisch (MULABS/PLATON 98) | |
| Max. und min. Transmission | 0.69259 und 0.57291 | |
| Diffraktometer | Stoe IPDS | |
| Strukturlösung | Direkte Methoden | |
| Strukturlösungsprogramm | SIR97 (Giacovazzo et al., 1997) | |
| Strukturverfeinerung | Vollmatrix Least-Squares gegen F^2 | |
| Strukturverfeinerungsprogramm | SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) | |
| Daten / Restraints / Parameter | 5027 / 7 / 282 | |
| Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0333, wR2 = 0.0715 | |
| R-Werte (alle Daten) | R1 = 0.0628, wR2 = 0.0798 | |
| Wichtungsschema | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0448P)^2 + 0.0000P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ | |
| GooF (alle Daten) | 0.914 | |
| Größtes Maximum und Minimum | 0.333 und -0.284 eÅ ⁻³ | |

Tabelle G2.

Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für [(⁴Cp₂Ce)(μ-Cl)₂Na(TMEDA)₂]_∞.

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|----------|----------|----------|---------|
| Ce(1) | 5000 | 2500 | 6457(1) | 44(1) |
| Cl(1) | 5080(1) | 1436(1) | 5817(1) | 64(1) |
| C(1) | 6193(2) | 2206(2) | 7041(1) | 63(1) |
| C(2) | 6498(2) | 2142(2) | 6608(1) | 59(1) |
| C(3) | 6481(2) | 2831(2) | 6405(1) | 51(1) |
| C(4) | 6168(2) | 3314(2) | 6716(1) | 55(1) |
| C(5) | 5992(2) | 2918(2) | 7098(1) | 61(1) |
| C(11) | 6215(3) | 1669(3) | 7423(2) | 91(2) |
| C(12) | 6870(11) | 1860(2) | 7711(10) | 279(18) |
| C(13) | 5618(10) | 1753(14) | 7737(6) | 213(13) |
| C(12A) | 6925(7) | 1447(9) | 7576(6) | 76(6) |
| C(13A) | 5758(9) | 1771(13) | 7818(5) | 87(6) |
| C(21) | 6866(3) | 1505(2) | 6399(2) | 87(1) |
| C(22) | 7655(3) | 1486(4) | 6503(4) | 187(4) |
| C(23) | 6550(3) | 779(2) | 6490(2) | 93(2) |
| C(31) | 6791(2) | 3079(2) | 5963(1) | 62(1) |
| C(32) | 7590(3) | 3229(4) | 5987(2) | 118(2) |
| C(33) | 6637(2) | 2639(2) | 5548(1) | 75(1) |
| C(41) | 6097(2) | 4111(2) | 6671(1) | 68(1) |
| C(42) | 6775(3) | 4501(3) | 6789(3) | 136(3) |
| C(43) | 5487(3) | 4418(3) | 6934(2) | 100(2) |
| Na(1) | 4997(2) | 244(2) | 5146(1) | 64(1) |
| N(1) | 6251(2) | 367(2) | 4822(1) | 75(1) |
| N(2) | 4876(2) | 944(2) | 4446(1) | 84(1) |
| C(50) | 6627(3) | 616(3) | 5216(2) | 122(2) |
| C(51) | 6686(3) | -205(3) | 4642(2) | 123(2) |
| C(52) | 6174(4) | 917(4) | 4501(3) | 160(3) |
| C(53) | 5580(4) | 1240(5) | 4417(4) | 197(5) |
| C(54) | 4603(6) | 658(4) | 4038(2) | 180(4) |
| C(55) | 4401(4) | 1509(4) | 4581(2) | 128(2) |

Tabelle G3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [⁴Cp₂Ce(μ-Cl)₂Na(TMEDA)₂]_n.

| | | | |
|----------------------|------------|----------------------|------------|
| Ce(1)-Cl(1) | 2.7719(9) | C(11)-C(12A) | 1.471(12) |
| Ce(1)-Cl(1)#1 | 2.7720(9) | C(11)-C(13) | 1.472(12) |
| Ce(1)-C(4)#1 | 2.786(3) | C(11)-C(12) | 1.546(14) |
| Ce(1)-C(4) | 2.786(3) | C(21)-C(23) | 1.513(7) |
| Ce(1)-C(5) | 2.789(4) | C(21)-C(22) | 1.514(8) |
| Ce(1)-C(5)#1 | 2.789(4) | C(31)-C(33) | 1.519(6) |
| Ce(1)-C(3)#1 | 2.857(3) | C(31)-C(32) | 1.530(6) |
| Ce(1)-C(3) | 2.857(3) | C(41)-C(43) | 1.506(6) |
| Ce(1)-C(1) | 2.897(4) | C(41)-C(42) | 1.511(6) |
| Ce(1)-C(1)#1 | 2.897(4) | Na(1)-Na(1)#2 | 1.266(6) |
| Ce(1)-C(2) | 2.930(4) | Na(1)-N(2) | 2.484(4) |
| Ce(1)-C(2)#1 | 2.930(4) | Na(1)-N(2)#2 | 2.556(5) |
| Cl(1)-Na(1) | 3.014(3) | Na(1)-N(1) | 2.558(5) |
| C(1)-C(5) | 1.400(5) | Na(1)-N(1)#2 | 2.612(5) |
| C(1)-C(2) | 1.422(5) | N(1)-C(52) | 1.420(7) |
| C(1)-C(11) | 1.527(5) | N(1)-C(50) | 1.453(6) |
| C(2)-C(3) | 1.430(5) | N(1)-C(51) | 1.456(6) |
| C(2)-C(21) | 1.517(6) | N(1)-Na(1)#2 | 2.612(5) |
| C(3)-C(4) | 1.427(5) | N(2)-C(54) | 1.430(8) |
| C(3)-C(31) | 1.520(5) | N(2)-C(53) | 1.437(8) |
| C(4)-C(5) | 1.404(5) | N(2)-C(55) | 1.445(7) |
| C(4)-C(41) | 1.509(5) | N(2)-Na(1)#2 | 2.556(5) |
| C(11)-C(13A) | 1.473(11) | C(52)-C(53) | 1.295(8) |
| Cl(1)-Ce(1)-Cl(1)#1 | 92.68(4) | C(5)#1-Ce(1)-C(1) | 92.80(11) |
| Cl(1)-Ce(1)-C(4)#1 | 80.72(7) | C(3)#1-Ce(1)-C(1) | 138.20(11) |
| Cl(1)#1-Ce(1)-C(4)#1 | 123.08(8) | C(3)-Ce(1)-C(1) | 47.11(10) |
| Cl(1)-Ce(1)-C(4) | 123.08(8) | Cl(1)-Ce(1)-C(1)#1 | 126.59(8) |
| Cl(1)#1-Ce(1)-C(4) | 80.72(7) | Cl(1)#1-Ce(1)-C(1)#1 | 103.72(8) |
| C(4)#1-Ce(1)-C(4) | 147.66(14) | C(4)#1-Ce(1)-C(1)#1 | 47.67(11) |
| Cl(1)-Ce(1)-C(5) | 129.93(9) | C(4)-Ce(1)-C(1)#1 | 109.70(11) |
| Cl(1)#1-Ce(1)-C(5) | 107.96(8) | C(5)-Ce(1)-C(1)#1 | 92.80(11) |
| C(4)#1-Ce(1)-C(5) | 119.33(11) | C(5)#1-Ce(1)-C(1)#1 | 28.42(11) |
| C(4)-Ce(1)-C(5) | 29.17(10) | C(3)#1-Ce(1)-C(1)#1 | 47.11(10) |
| Cl(1)-Ce(1)-C(5)#1 | 107.95(8) | C(3)-Ce(1)-C(1)#1 | 138.20(11) |
| Cl(1)#1-Ce(1)-C(5)#1 | 129.93(9) | C(1)-Ce(1)-C(1)#1 | 105.75(16) |
| C(4)#1-Ce(1)-C(5)#1 | 29.17(10) | Cl(1)-Ce(1)-C(2) | 83.61(8) |
| C(4)-Ce(1)-C(5)#1 | 119.33(11) | Cl(1)#1-Ce(1)-C(2) | 108.93(7) |
| C(5)-Ce(1)-C(5)#1 | 93.04(16) | C(4)#1-Ce(1)-C(2) | 126.01(11) |
| Cl(1)-Ce(1)-C(3)#1 | 81.88(7) | C(4)-Ce(1)-C(2) | 47.64(11) |
| Cl(1)#1-Ce(1)-C(3)#1 | 93.85(7) | C(5)-Ce(1)-C(2) | 46.83(11) |
| C(4)#1-Ce(1)-C(3)#1 | 29.26(10) | C(5)#1-Ce(1)-C(2) | 118.15(11) |
| C(4)-Ce(1)-C(3)#1 | 154.46(10) | C(3)#1-Ce(1)-C(2) | 153.48(10) |
| C(5)-Ce(1)-C(3)#1 | 138.59(11) | C(3)-Ce(1)-C(2) | 28.58(10) |
| C(5)#1-Ce(1)-C(3)#1 | 47.46(11) | C(1)-Ce(1)-C(2) | 28.25(11) |
| Cl(1)-Ce(1)-C(3) | 93.85(7) | C(1)#1-Ce(1)-C(2) | 133.99(12) |
| Cl(1)#1-Ce(1)-C(3) | 81.88(7) | Cl(1)-Ce(1)-C(2)#1 | 108.93(8) |
| C(4)#1-Ce(1)-C(3) | 154.46(10) | Cl(1)#1-Ce(1)-C(2)#1 | 83.61(8) |
| C(4)-Ce(1)-C(3) | 29.27(10) | C(4)#1-Ce(1)-C(2)#1 | 47.63(11) |
| C(5)-Ce(1)-C(3) | 47.47(11) | C(4)-Ce(1)-C(2)#1 | 126.01(11) |
| C(5)#1-Ce(1)-C(3) | 138.59(11) | C(5)-Ce(1)-C(2)#1 | 118.15(11) |
| C(3)#1-Ce(1)-C(3) | 173.84(13) | C(5)#1-Ce(1)-C(2)#1 | 46.82(11) |
| Cl(1)-Ce(1)-C(1) | 103.72(8) | C(3)#1-Ce(1)-C(2)#1 | 28.58(10) |
| Cl(1)#1-Ce(1)-C(1) | 126.60(8) | C(3)-Ce(1)-C(2)#1 | 153.48(10) |
| C(4)#1-Ce(1)-C(1) | 109.70(11) | C(1)-Ce(1)-C(2)#1 | 133.99(12) |
| C(4)-Ce(1)-C(1) | 47.67(11) | C(1)#1-Ce(1)-C(2)#1 | 28.25(11) |
| C(5)-Ce(1)-C(1) | 28.42(11) | C(2)-Ce(1)-C(2)#1 | 162.24(15) |

| | | | |
|----------------------|------------|--------------------|-----------|
| Ce(1)-Cl(1)-Na(1) | 173.63(7) | C(52)-N(1)-C(50) | 111.4(5) |
| C(5)-C(1)-C(2) | 107.5(3) | C(52)-N(1)-C(51) | 110.0(5) |
| C(5)-C(1)-C(11) | 123.2(4) | C(50)-N(1)-C(51) | 105.4(4) |
| C(2)-C(1)-C(11) | 128.0(4) | C(52)-N(1)-Na(1) | 103.3(4) |
| C(5)-C(1)-Ce(1) | 71.5(2) | C(50)-N(1)-Na(1) | 99.9(3) |
| C(2)-C(1)-Ce(1) | 77.2(2) | C(51)-N(1)-Na(1) | 126.2(3) |
| C(11)-C(1)-Ce(1) | 126.8(3) | C(52)-N(1)-Na(1)#2 | 104.7(3) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 107.5(3) | C(50)-N(1)-Na(1)#2 | 123.3(3) |
| C(1)-C(2)-C(21) | 128.8(3) | C(51)-N(1)-Na(1)#2 | 101.1(3) |
| C(3)-C(2)-C(21) | 123.3(3) | Na(1)-N(1)-Na(1)#2 | 28.32(14) |
| C(1)-C(2)-Ce(1) | 74.6(2) | C(54)-N(2)-C(53) | 115.2(7) |
| C(3)-C(2)-Ce(1) | 72.9(2) | C(54)-N(2)-C(55) | 107.0(5) |
| C(21)-C(2)-Ce(1) | 123.8(3) | C(53)-N(2)-C(55) | 107.5(6) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 108.0(3) | C(54)-N(2)-Na(1) | 123.6(4) |
| C(4)-C(3)-C(31) | 122.0(3) | C(53)-N(2)-Na(1) | 99.9(4) |
| C(2)-C(3)-C(31) | 129.7(3) | C(55)-N(2)-Na(1) | 102.2(3) |
| C(4)-C(3)-Ce(1) | 72.6(2) | C(54)-N(2)-Na(1)#2 | 96.5(4) |
| C(2)-C(3)-Ce(1) | 78.6(2) | C(53)-N(2)-Na(1)#2 | 106.3(3) |
| C(31)-C(3)-Ce(1) | 119.1(2) | C(55)-N(2)-Na(1)#2 | 124.5(3) |
| C(5)-C(4)-C(3) | 106.8(3) | Na(1)-N(2)-Na(1)#2 | 29.04(14) |
| C(5)-C(4)-C(41) | 125.3(3) | C(53)-C(52)-N(1) | 124.0(6) |
| C(3)-C(4)-C(41) | 127.6(3) | C(52)-C(53)-N(2) | 126.9(6) |
| C(5)-C(4)-Ce(1) | 75.5(2) | | |
| C(3)-C(4)-Ce(1) | 78.11(19) | | |
| C(41)-C(4)-Ce(1) | 116.8(2) | | |
| C(1)-C(5)-C(4) | 110.2(3) | | |
| C(1)-C(5)-Ce(1) | 80.1(2) | | |
| C(4)-C(5)-Ce(1) | 75.3(2) | | |
| C(13A)-C(11)-C(12A) | 108.5(9) | | |
| C(13A)-C(11)-C(13) | 14.0(13) | | |
| C(12A)-C(11)-C(13) | 121.6(12) | | |
| C(13A)-C(11)-C(1) | 120.0(10) | | |
| C(12A)-C(11)-C(1) | 116.4(8) | | |
| C(13)-C(11)-C(1) | 112.8(9) | | |
| C(13A)-C(11)-C(12) | 89.3(17) | | |
| C(12A)-C(11)-C(12) | 33.8(18) | | |
| C(13)-C(11)-C(12) | 103.1(11) | | |
| C(1)-C(11)-C(12) | 106.6(8) | | |
| C(23)-C(21)-C(22) | 109.0(4) | | |
| C(23)-C(21)-C(2) | 117.2(4) | | |
| C(22)-C(21)-C(2) | 112.4(5) | | |
| C(33)-C(31)-C(3) | 118.2(3) | | |
| C(33)-C(31)-C(32) | 109.0(4) | | |
| C(3)-C(31)-C(32) | 113.0(4) | | |
| C(43)-C(41)-C(42) | 109.5(4) | | |
| C(43)-C(41)-C(4) | 113.6(4) | | |
| C(42)-C(41)-C(4) | 112.7(4) | | |
| Na(1)#2-Na(1)-N(2) | 78.6(3) | | |
| Na(1)#2-Na(1)-N(2)#2 | 72.3(3) | | |
| N(2)-Na(1)-N(2)#2 | 150.95(14) | | |
| Na(1)#2-Na(1)-N(1) | 78.2(3) | | |
| N(2)-Na(1)-N(1) | 73.54(15) | | |
| N(2)#2-Na(1)-N(1) | 100.03(16) | | |
| Na(1)#2-Na(1)-N(1)#2 | 73.5(3) | | |
| N(2)-Na(1)-N(1)#2 | 100.48(16) | | |
| N(2)#2-Na(1)-N(1)#2 | 71.48(14) | | |
| N(1)-Na(1)-N(1)#2 | 151.69(14) | | |
| Na(1)#2-Na(1)-Cl(1) | 176.0(3) | | |
| N(2)-Na(1)-Cl(1) | 99.94(14) | | |
| N(2)#2-Na(1)-Cl(1) | 109.04(14) | | |
| N(1)-Na(1)-Cl(1) | 97.87(13) | | |
| N(1)#2-Na(1)-Cl(1) | 110.44(13) | | |

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $-x+1, -y+1/2, z+0$

#2 $-x+1, -y, -z+1$

Tabelle G4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[(^4\text{Cp}_2\text{Ce})(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{TMEDA})_2]_\infty$
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ce(1) | 49(1) | 43(1) | 41(1) | 0 | 0 | -3(1) |
| Cl(1) | 63(1) | 68(1) | 62(1) | -13(1) | 6(1) | 1(1) |
| C(1) | 66(2) | 64(2) | 59(2) | 11(2) | -12(2) | -2(2) |
| C(2) | 61(2) | 52(2) | 63(2) | 10(2) | -11(2) | 4(2) |
| C(3) | 49(2) | 46(2) | 58(2) | 6(2) | -9(2) | -3(2) |
| C(4) | 62(2) | 47(2) | 56(2) | 1(2) | -13(2) | -7(2) |
| C(5) | 67(2) | 68(2) | 47(2) | 1(2) | -9(2) | -4(2) |
| C(11) | 109(4) | 87(3) | 77(3) | 36(3) | -12(3) | 3(3) |
| C(12) | 211(18) | 360(4) | 260(2) | 240(3) | -181(18) | -133(19) |
| C(13) | 135(12) | 390(3) | 117(12) | 180(17) | -35(10) | -40(16) |
| C(12A) | 81(10) | 76(10) | 73(8) | 15(7) | -21(7) | 14(7) |
| C(13A) | 99(11) | 132(14) | 31(6) | 6(9) | -24(7) | 26(10) |
| C(21) | 94(3) | 61(3) | 107(4) | 19(2) | 11(3) | 29(2) |
| C(22) | 76(4) | 103(5) | 382(14) | 14(6) | 18(6) | 32(4) |
| C(23) | 119(4) | 58(3) | 102(3) | 5(2) | -13(3) | 23(3) |
| C(31) | 61(2) | 57(2) | 67(2) | 10(2) | 0(2) | 0(2) |
| C(32) | 73(3) | 169(6) | 111(4) | 14(4) | 6(3) | -46(4) |
| C(33) | 79(3) | 79(3) | 66(2) | 6(2) | 9(2) | 2(2) |
| C(41) | 85(3) | 49(2) | 70(2) | -6(2) | -14(2) | -11(2) |
| C(42) | 115(5) | 68(3) | 226(8) | -18(4) | -41(5) | -28(3) |
| C(43) | 129(5) | 70(3) | 99(4) | -15(3) | 0(3) | 17(3) |
| Na(1) | 57(2) | 68(2) | 65(2) | 24(1) | -1(1) | -1(2) |
| N(1) | 63(2) | 81(2) | 80(2) | 1(2) | 2(2) | -7(2) |
| N(2) | 85(3) | 85(3) | 82(3) | 30(2) | -3(2) | 10(2) |
| C(50) | 106(4) | 135(5) | 126(5) | -52(4) | -18(4) | 33(4) |
| C(51) | 130(5) | 113(5) | 128(5) | -52(4) | 12(4) | -9(4) |
| C(52) | 92(5) | 174(7) | 215(8) | 112(7) | -3(5) | -24(5) |
| C(53) | 99(5) | 175(8) | 318(12) | 167(8) | 63(6) | 15(5) |
| C(54) | 334(13) | 102(5) | 103(5) | 2(4) | -53(7) | 38(6) |
| C(55) | 127(5) | 139(6) | 117(5) | 9(4) | -7(4) | 30(5) |

Tabelle G5.

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $[\text{Cp}_2\text{Ce}(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{TMEDA})_2]_n$.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|------|------|------|-------|
| H(5) | 5774 | 3101 | 7352 | 73 |
| H(11) | 6244 | 1180 | 7311 | 109 |
| H(12A) | 6794 | 2309 | 7855 | 418 |
| H(12B) | 7284 | 1887 | 7524 | 418 |
| H(12C) | 6940 | 1498 | 7934 | 418 |
| H(13A) | 5703 | 1470 | 7999 | 319 |
| H(13B) | 5185 | 1600 | 7597 | 319 |
| H(13C) | 5576 | 2245 | 7821 | 319 |
| H(12D) | 7166 | 1846 | 7706 | 115 |
| H(12E) | 7194 | 1273 | 7326 | 115 |
| H(12F) | 6877 | 1076 | 7794 | 115 |
| H(13D) | 5744 | 1339 | 7989 | 131 |
| H(13E) | 5285 | 1892 | 7723 | 131 |
| H(13F) | 5946 | 2148 | 7999 | 131 |
| H(21) | 6832 | 1575 | 6075 | 105 |
| H(22A) | 7729 | 1251 | 6784 | 281 |
| H(22B) | 7835 | 1963 | 6519 | 281 |
| H(22C) | 7900 | 1231 | 6271 | 281 |
| H(23A) | 6795 | 428 | 6315 | 139 |
| H(23B) | 6055 | 781 | 6410 | 139 |
| H(23C) | 6599 | 668 | 6801 | 139 |
| H(31) | 6569 | 3542 | 5906 | 74 |
| H(32A) | 7843 | 2789 | 6020 | 176 |
| H(32B) | 7687 | 3531 | 6239 | 176 |
| H(32C) | 7740 | 3462 | 5718 | 176 |
| H(33A) | 6904 | 2204 | 5560 | 112 |
| H(33B) | 6773 | 2903 | 5287 | 112 |
| H(33C) | 6138 | 2532 | 5534 | 112 |
| H(41) | 6001 | 4210 | 6356 | 82 |
| H(42A) | 6714 | 5000 | 6733 | 204 |
| H(42B) | 7159 | 4322 | 6611 | 204 |
| H(42C) | 6881 | 4429 | 7100 | 204 |
| H(43A) | 5556 | 4322 | 7246 | 149 |
| H(43B) | 5050 | 4205 | 6837 | 149 |
| H(43C) | 5467 | 4923 | 6888 | 149 |
| H(50A) | 7075 | 818 | 5129 | 183 |
| H(50B) | 6708 | 224 | 5415 | 183 |
| H(50C) | 6347 | 971 | 5365 | 183 |
| H(51A) | 6485 | -367 | 4365 | 185 |
| H(51B) | 6700 | -593 | 4851 | 185 |
| H(51C) | 7160 | -34 | 4590 | 185 |
| H(52A) | 6513 | 1284 | 4582 | 192 |
| H(52B) | 6336 | 721 | 4219 | 192 |
| H(53A) | 5624 | 1419 | 4115 | 237 |
| H(53B) | 5576 | 1655 | 4610 | 237 |
| H(54A) | 4581 | 1027 | 3817 | 269 |
| H(54B) | 4134 | 471 | 4089 | 269 |
| H(54C) | 4910 | 284 | 3935 | 269 |
| H(55A) | 4407 | 1880 | 4360 | 192 |
| H(55B) | 4553 | 1699 | 4863 | 192 |
| H(55C) | 3927 | 1325 | 4609 | 192 |

8 Dank

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei:

- Herrn Dr. G. Wolmershäuser für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen
- Frau Dr. G. Hornung für die Aufnahme der Massenspektren
- Frau C. Müller, Herrn Dipl. Chem. Marc D. Walter und Herrn Dr. F. Zimmer für das Aufnehmen zahlreicher NMR Spektren
- Frau S. Becht, Frau M. Hess, Herrn O. Jost, Herrn S. Kullmann, Frau P. Schneider, Herrn F. Schmitt, Frau X. Tang und Herrn D. Weismann für die engagierte und gute Zusammenarbeit im Rahmen des AC II (Teil II)-Forschungspraktikums
- Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Sitzmann, Thiel und Krüger für die stetige Hilfsbereitschaft und die gute Kameradschaft auch außerhalb der Arbeit
- Herrn Dipl. Chem. Marc D. Walter, der mir nicht nur in chemischen Belangen jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand
- vor allem meinen Eltern und Großeltern, die das alles erst ermöglicht haben

9 Lebenslauf

Dirk Bentz

Geburtsdatum: 17.12.1970
Geburtsort: Landau
Familienstand: ledig
Eltern: Dieter Bentz
Inge Bentz geb. Born

Werdegang:

1977 – 1981 Grundschole Landau-Mitte
1981 – 1990 Max-Slevogt-Gymnasium Landau
Juni 1990 Abitur

Oktober 1990 Beginn des Chemiestudiums an der Universität
Kaiserslautern
Dezember 1994 Abschluss der Diplomvorprüfung
Oktober 2000 Abschluss der Diplomprüfung
November 2000 – Juli 2001 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Sitzmann
August 2001 Abschluss als Diplom Chemiker

Mai 2002 Abschluss der Prüfung zum
„Meister für Veranstaltungstechnik“,
Fachrichtung Beleuchtung bei der IHK Darmstadt

August 2001-April 2005 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Sitzmann