

8 Zusammenfassung

Organoalkalimetall-Verbindungen mit den π -delokalisierten carbanionischen Resten Cyclopentadienyl (Cp), Pentamethylcyclopentadienyl (Cp^*), Indenyl (Ind) und Fluorenyl (Fl) dienen als Precursor in der metallorganischen Synthese von Metallocenen der s-, p-, d- und f-Block-Elemente.

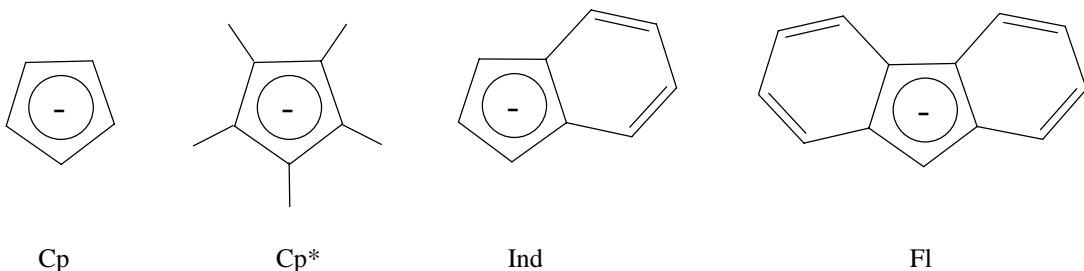


Abb. 8.1: Beispiele für π -delokalisierte Carbanionen.

Besonders seit der Entdeckung des als Cokatalysator wirkenden Methylaluminoxans¹⁷² sind eine Vielzahl^{18,19,20,173} von Titanocen- und Zirkonocenkomplexen synthetisiert und als homogene Ziegler-Natta-Katalysatoren in der stereospezifischen Polymerisation von α -Olefinen eingesetzt worden.

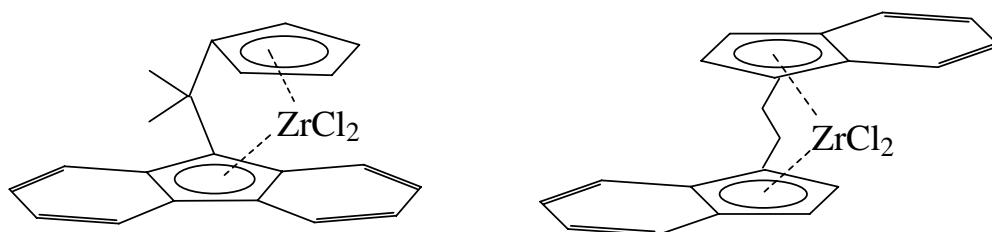


Abb. 8.2: Beispiele einiger Metallocenkatalysatoren^{17,174}.

Trotz der offenkundigen Bedeutung, die die Organoalkalimetall-Precursor in der industriellen Produktion, sowie im Laboralltag gewonnen haben und der schon länger bekannten Synthesen, war lange Zeit nichts über die Kristallstrukturen dieser polaren Verbindungen bekannt. Die Ursachen hierfür lagen zum einen in der schwierigen Handhabung der Substanzen aufgrund ihrer sehr hohen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, zum anderen in der schlechten Löslichkeit der Verbindungen in inertnen Nicht-Donor-Solventien, was die Gewinnung von Einkristallen verhinderte. Die Umsetzung der Organoalkalimetall-Verbindungen mit dipolaren Lewis-Basen führt gewöhnlich zur Bildung von besserlöslichen Spezien, über deren Festkörperstrukturen - ermittelt durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen - seit den 90er Jahren verstärkt berichtet wird. Im Mittelpunkt standen hier besonders die Organolithium- und Organonatrium-Verbindungen solvatisiert

durch stickstoffhaltige Neutralbasen. Erst 1996 gelang es durch geeignete Darstellungsmethoden und den Einsatz von hochauflösender Synchrotronstrahlung die Kristallstrukturen von allen basenfreien Cyclopentadienylalkalimetall-Verbindungen durch pulverdiffraktometrische Messungen aufzuklären.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird auf die Synthese, auf die Eigenschaften und auf die Kristallstrukturen von Rubidium- und Cäsium-hexamethyldisilazid eingegangen. Beide Verbindungen, die sich leicht aus den Alkalimetallen und überschüssigem Hexamethyldisilazan darstellen lassen, sind wegen ihrer starken Brönstedt-Basizität und guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln neue, wertvolle Synthone für die Darstellung von Rubidium- und Cäsiumorganylen. Insbesondere Elektronenübertragungsreaktionen, die bei der direkten Umsetzung der Alkalimetalle mit Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Fluoren, zur Bildung von Nebenprodukten führten, werden so umgangen. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen konnten die Festkörperstrukturen von solvatfreiem $[Rb(SiMe_3)_2]$ (**1**) und $[CsN(SiMe_3)_2]$ (**2**) (Abb. 8.3 und 8.4) sowie die Kristallstruktur eines Toluol-Adduktes $\{[CsN(SiMe_3)_2]_2(\text{toluol})\}_n$ (**2a**) (Abb. 8.5) aufgeklärt werden.

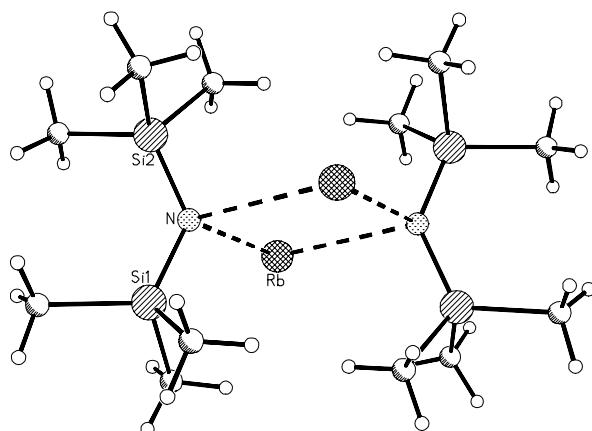


Abb. 8.3: Strukturmodell von dimerem $[RbN(SiMe_3)_2]_2$ (**1**).

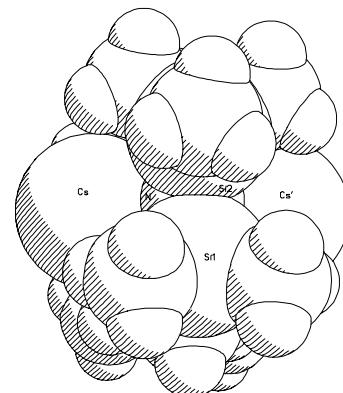


Abb. 8.4: Kalottenmodell von dimerem $[CsN(SiMe_3)_2]_2$ (**2**).

Das charakteristische Bauelement in den dimeren Komplexen **1** und **2** ist ein völlig ebener viergliedriger $[\text{M}-\text{N}]_2$ -Ring mit jeweils deutlich unterschiedlichen M-N-Abständen. Im Komplex **2a** sind die dimeren Moleküle durch η^6 -koordinierte Toluolliganden zwischen zwei Cäsium-Ionen von verschiedenen dimeren Bausteinen verbrückt, wodurch sich eine polymere Kette bildet (Abb. 8.5).

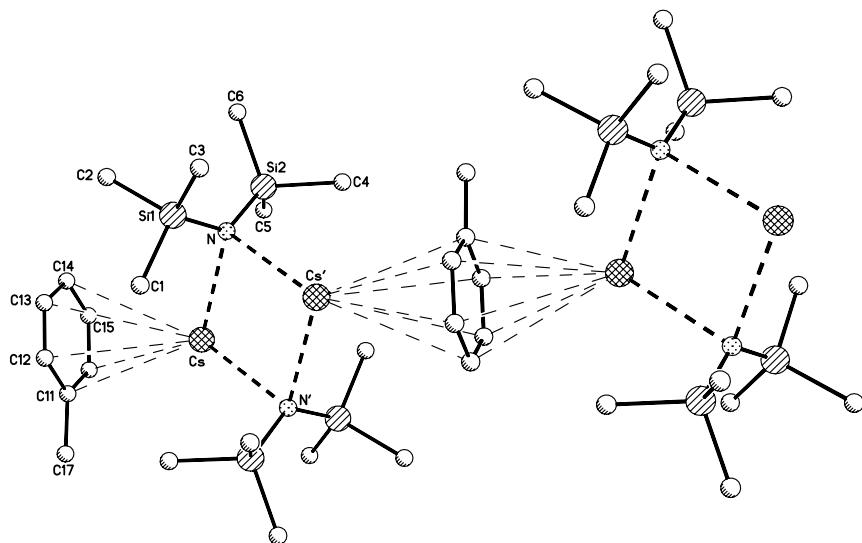


Abb. 8.5: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von $\{[\text{CsN}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{toluol})\}_n$ (**2a**).

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese der basenfreien Fluorenylalkalimetall-Verbindungen und mit der Darstellung von basenfreiem Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenyl-Verbindungen der Elemente Rubidium und Cäsium. Die analysenreinen Produkte RbCp (**15**), CsCp (**17**), RbCp* (**19**) und CsCp* (**21**) wurden durch Metallierung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe Cyclopentadien und Pentamethylcyclopentadien mit den Alkalimetallen in Tetrahydrofuran erhalten. Durch die Umsetzung der Alkalimetall-hexamethyldisilazide ($\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$; M = K, Rb (**1**) und Cs (**2**)) mit den Kohlenwasserstoffen Fluoren und Inden in Diethylether konnten die Produkte KFl (**5**), RbFl (**6**), CsFl (**7**), RbInd (**23**) und CsInd (**25**) in hoher Reinheit dargestellt werden. Basenfreies Fluorenylnatrium (**4**) wurde durch Umsetzung von Fluoren mit Natriumhydrid erhalten. Die Proben von basenfreiem Fluorenylnatrium (**4**), -kalium (**5**), -rubidium (**6**) und -cäsium (**7**) wurden am ESRF in Grenoble und am NSLS in Brookhaven mittels hochauflösender Synchrotron-Röntgenstrahlung pulverdiffraktometrisch untersucht. Die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen **4** - **6** konnten indiziert und die Kristallstruktur von Fluorenylnatrium (**4**) durch "ab initio"-Methoden aufgeklärt werden. Fluorenylnatrium kristallisiert in einer komplexen zweidimensionalen Schichtstruktur als salzartige Verbindung, deren strukturelle Zusammensetzung am besten durch die Formel $\text{Na}_2[\text{NaFl}_3]$ beschrieben wird (Abb. 8.6). Eine Sorte von Natrium-Ionen wird hierbei von drei Fluorenyl-Anionen trigonal-planar umgeben und bildet somit komplexe Tris(fluorenyl)sodat-Anionen, während die andere Sorte von Natrium-Ionen im Zentrum des aus drei Tris(fluorenyl)sodat-Anionen gebildeten Hohlraumes liegen und keine dichten Kontakte zu den Kohlenstoffatomen der Fluorenyl-Anionen besitzen. Diese außergewöhnliche Festkörperstruktur einer basenfreien

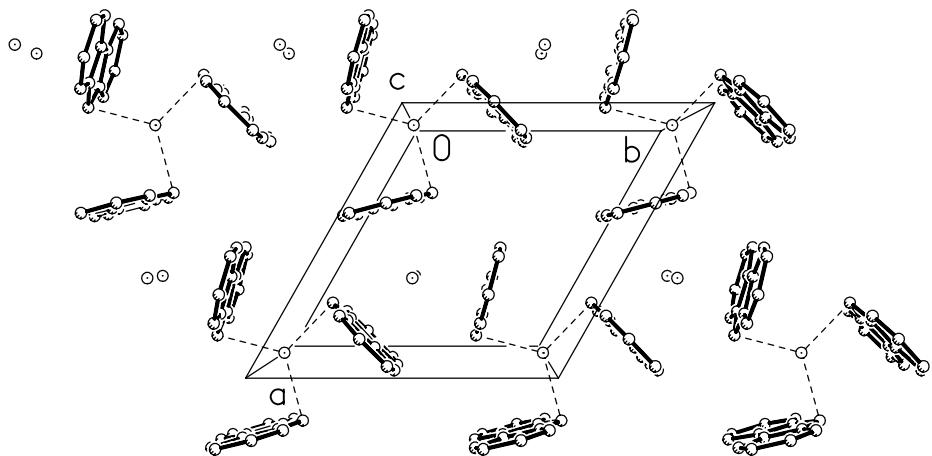


Abb. 8.6: Packungsdiagramm von Fluorenylnatrium (4).

Organookalimetall-Verbindungen mit π -delokalisiertem Carbanion ist bisher noch nie beobachtet worden. Gewöhnlich kristallisieren diese polaren Substanzen als lineare oder gewinkelte, sandwichartige Multideckerstrukturen, in denen die Metall-Ionen zweifach η^5 -koordiniert sind.

Der dritte Teil dieser Arbeit widmet sich der Synthese der Basenaddukte von Fluorenyllithium bis Fluorenylcäsium mit dem dreizähnigen, sauerstoffhaltigen Liganden Diglyme (Diethylenglycoldimethylether). Die Darstellung der Substanzen gelang durch Umsetzung der basenfreien Fluorenylalkalimetall-Verbindungen (**3 - 7**) mit einem deutlichen Überschuß an Diglyme in Toluol. Von allen erhaltenen Produkten konnten Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden, so daß zum ersten Mal eine vollständige, systematische Untersuchung von basenhaltigen Organoalkalimetall-Verbindungen - [MR(Base)] - mit nur einer Sorte Carbanion (R) und nur einer Sorte Neutralbase (Base)

vorliegt. Die Lithium- und Natriumverbindungen kristallisieren als solvens-separierte Ionenpaarkomplexe $[M(\text{diglyme})_2][\text{Fl}]$ (**8**) und **(9)**) mit nacktem Fluorenyl-Anion und verzerrt oktaedrisch koordinierten Metall-Ionen (Abb.8.7). In den Festkörperstrukturen von $[\text{KFl}(\text{diglyme})_3]$ (**10**), $[\text{RbFl}(\text{diglyme})_9]$ (**11**) und $[\text{CsFl}(\text{diglyme})_9]$ (**12**) liegen dagegen völlig neuartige, cyclisch-trimere bzw. cyclisch-nonamere

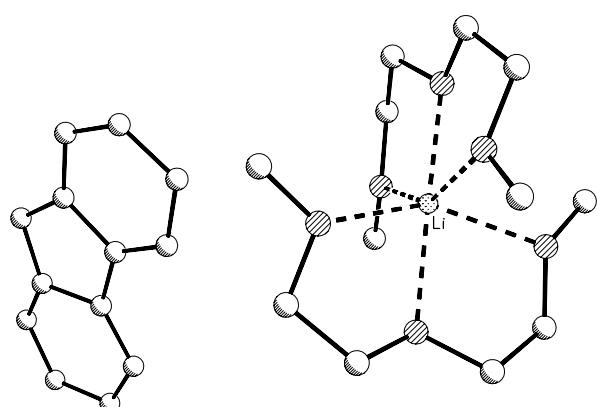


Abb.8.7: Strukturmodell des solvens-separierten Ionenpaar-Komplexes $[\text{Li}(\text{diglyme})_2][\text{Fl}]$ (**8**). Die Zeichnung für $[\text{Na}(\text{diglyme})_2][\text{Fl}]$ (**9**) ist ähnlich.

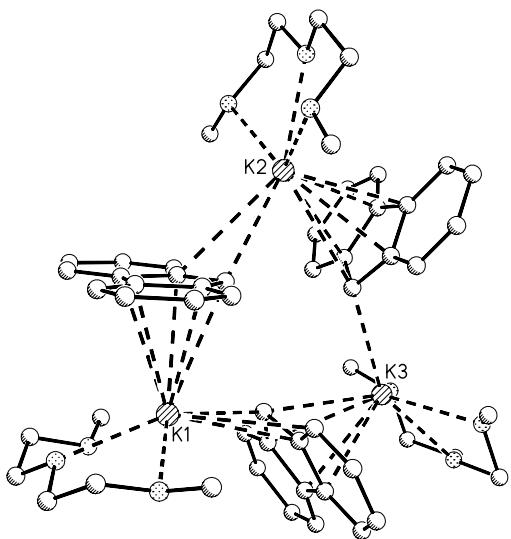


Abb.8.8: Molekülstruktur vom cyclisch-trimeren $[KFl(\text{diglyme})]_3$ (**10**).

Kontaktionenpaar-Komplexe vor, in denen die Alkalimetall-Ionen jeweils eine stärkere η^2 bis η^5 Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung zu einem Fluorenylfünfring und eine schwächere η^1 bis η^3 Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung zur unteren oder oberen Peripherie eines benachbarten Fluorenylringes aufweisen (Abb. 8.8 und 8.9). Für einige der Cs-C-Abstände im Komplex $[\text{CsFl}(\text{diglyme})]_9$ (**12**) werden hier die bisher kürzesten Cs-C-Bindungen (314 pm) aller untersuchten

Cäsiumorganyle überhaupt gefunden. In allen drei Komplexen **10** - **12** beobachtet man einen sehr ungewöhnlichen Biß des Diglyme-Liganden, der sich dadurch auszeichnet, daß das mittlere Sauerstoffatom stärker an die Alkalimetall-Kationen als die beiden äußeren Sauerstoffatome koordiniert.

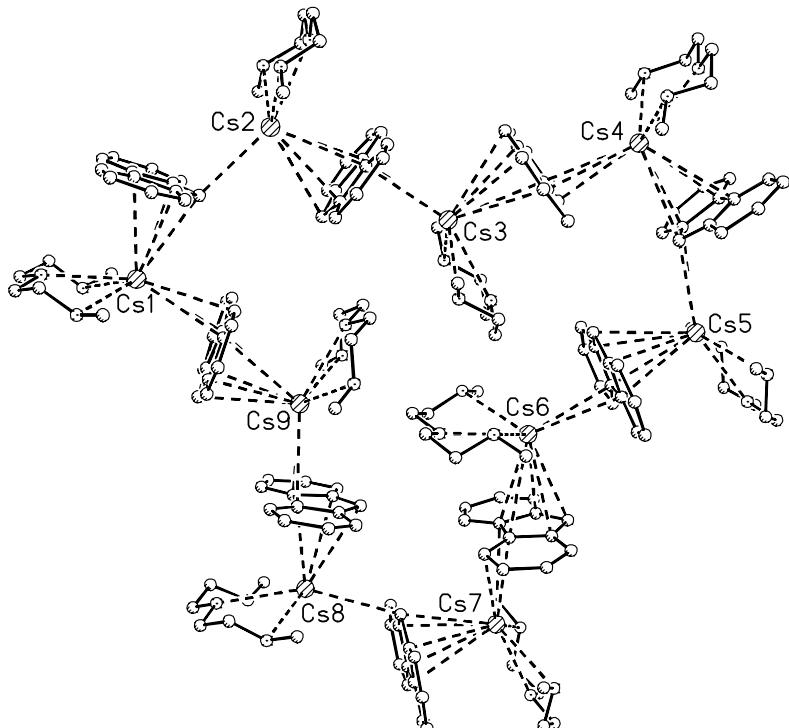


Abb.8.9: Molekülstruktur vom cyclisch-nonameren $[\text{CsFl}(\text{diglyme})]_9$ (**12**). Die Zeichnung für $[\text{RbFl}(\text{diglyme})]_9$ (**11**) ist ähnlich.

Der vierte Teil der Arbeit berichtet über die Synthese der (18-Krone-6)-Basenaddukte von Rubidium- und Cäsiumorganylen mit den carbanionischen Resten Cyclopentadienyl, Pentamethylcyclopentadienyl, Indenyl und Fluorenyl. Die Umsetzung der basenfreien Verbindungen mit 18-Krone-6 in Tetrahydrofuran oder Toluol lieferte Produkte mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $[MR(18\text{-Krone-}6)]$ für $M = \text{Rb, Cs}$; $R = \text{Cp, Cp}^*, \text{Ind}$ und Fl . Von den erhaltenen Produkten konnten durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln Einkristalle erhalten werden, die röntgenographisch untersucht worden sind. Bei den Fluorenyl-Verbindungen ergaben sich die monomeren Komplexe $[\text{RbFl}(18\text{-Krone-}6)] \cdot 0.5\text{Toluol}$ (**13**), $[\text{RbFl}(18\text{-Krone-}6)] \cdot 0.5\text{THF}$ (**13a**), $[\text{CsFl}(18\text{-Krone-}6)]$ (**14**) und $[\text{CsFl}(18\text{-Krone-}6)] \cdot 0.5\text{Toluol}$ (**14a**) sowie die dimeren Komplexe $[\{\text{RbFl}(18\text{-Krone-}6)\}_2(\text{dioxan})]$ (**13b**) und $[\{\text{RbFl}(18\text{-Krone-}6)\}_2(\text{dme})]$ (**13c**). Alle Komplexe bestehen aus $[\text{MFl}(18\text{-Krone-}6)]$ -Grundeinheiten, in denen die Rubidium- und Cäsium-Ionen überraschenderweise η^2 an die Fluorenyl-Anionen koordiniert sind. Hierbei befinden sich die Kationen weder direkt über dem fünfgliedrigen Ring, wie bei den meisten Fluorenylalkalimetall-Komplexen, noch direkt über einen der sechsgliedrigen Ringe des Fluorenyl-Anions, wie es bei den analogen Kaliumverbindungen der Fall ist. Statt dessen liegen sie direkt über der Bindung, die sowohl dem fünf- als auch dem sechsgliedrigen Ring des Fluorenyl-Anions angehört (Abb. 8.10 und Abb. 8.11).

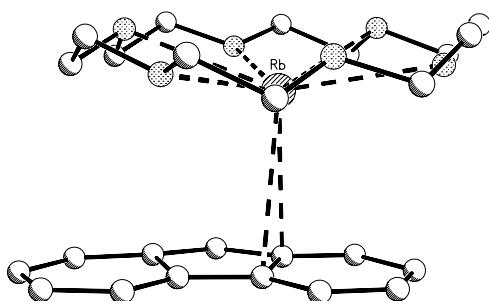


Abb.8.10: Strukturmodell von $[\text{RbFl}(18\text{-Krone-}6)] \cdot 0.5\text{Toluol}$ (**13a**) ohne Darstellung des Toluol-Moleküls und der Fehlordnung im Fluorenylanion.

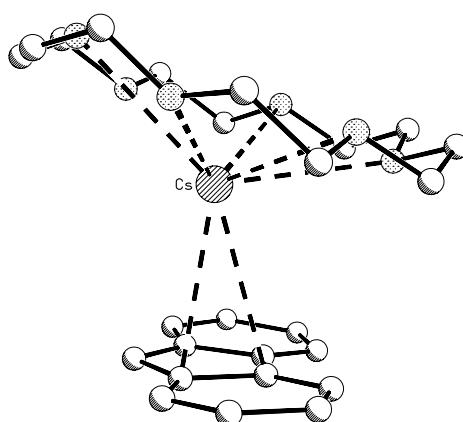


Abb.8.11: Strukturmodell von $[\text{CsFl}(18\text{-Krone-}6)]$ (**14**).

Die Alkalimetall-Kationen werden stets von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers komplexiert. Dabei fällt auf, daß die beste Ebene der Sauerstoffatome zur besten Ebene der Fluorenyl-Anionen bei den Rubidium-Verbindungen fast parallel steht, während im Falle der Cäsium-Verbindungen eine deutliche Abwinkelung feststellbar ist (siehe Abb. 8.10 und Abb. 8.11). Die Toluol- und THF-Moleküle in den monomeren Komplexen treten jeweils nur als Kristallsolvans auf, dagegen wirken die DME- (**13b**) und Dioxan-Moleküle (**13c**) als Lewisbasen und verbrücken über beide Sauerstoffatome zwei Rubidium-Ionen, was zur Ausbildung der zweikernigen Struktur führt (Abb. 8.12).

Die Umkristallisation der (18-Krone-6)-Addukte von

Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenylrubidium und -cäsium aus Tetrahydrofuran oder DME ergab Produkte folgender Zusammensetzungen: $[Rb_2Cp(18\text{-Krone-}6)_2][Cp]^*2\text{THF}$ (**16a**), $[RbCp(18\text{-Krone-}6)]^*\text{DME}$ (**16b**), $[CsCp(18\text{-Krone-}6)]^*\text{THF}$ (**18a**), $[RbCp^*(18\text{-Krone-}6)]^*0.5\text{THF}$ (**20a**), $[CsCp^*(18\text{-Krone-}6)]^*0.5\text{THF}$ (**22a**), $[RbInd(18\text{-Krone-}6)]$ (**24**) und $[CsInd(18\text{-Krone-}6)]$ (**26**). Alle Verbindungen (außer (**16a**)) liegen in Form von monomeren Kontaktionenpaar-Komplexen $[MR(18\text{-Krone-}6)]$ ($M = Rb, Cs; R = Cp, Cp^* \text{ und Ind}$) vor, in denen die THF- und DME-Moleküle lediglich als Kristallsolvansmoleküle auftreten. Die Alkalimetall-Kationen, die oberhalb ihrer äquatorialen

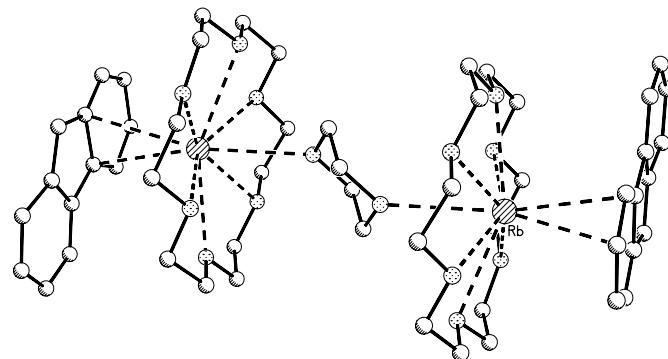


Abb. 8.12: Strukturmodell des dimeren $\{RbFl(18\text{-Krone-}6)\}_2\text{dioxan}$ (**13b**) ohne Darstellung der Fehlordnung im Fluorenylanion.

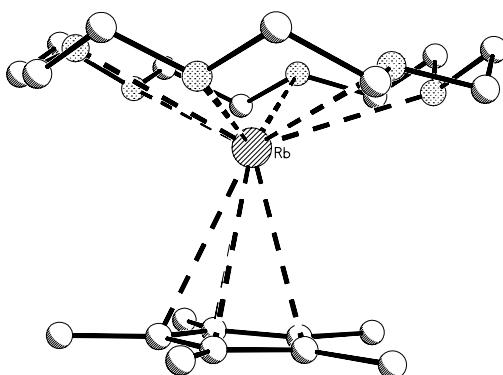


Abb. 8.13: Strukturmodell von $[RbCp^*(18\text{-Krone-}6)]^*0.5\text{THF}$ (**20a**) ohne Darstellung des THF-Moleküls

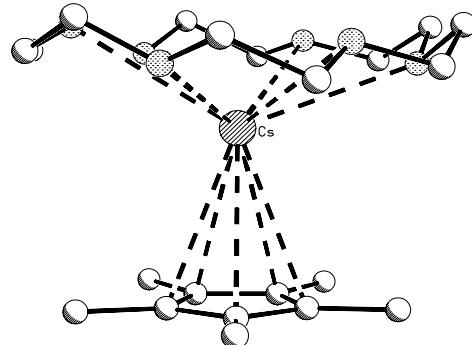


Abb. 8.14: Strukturmodell von $[CsCp^*(18\text{-Krone-}6)]^*0.5\text{THF}$ (**22a**) ohne Darstellung des THF-Moleküls.

Ebene von den sechs Sauerstoffatomen des (18-Krone-6)-Liganden komplexiert sind, weisen dabei stets eine η^5 -Wechselwirkung zum fünfgliedrigen Ring des Anions auf.

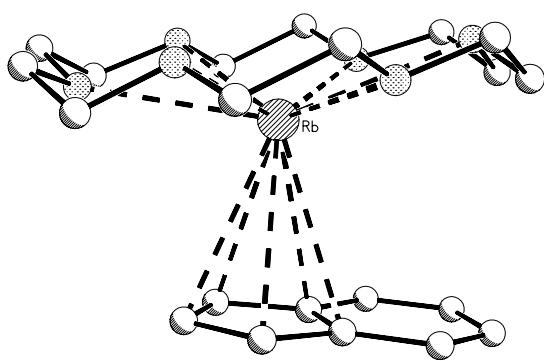


Abb. 8.15: Strukturmodell von
[RbInd(18-Krone-6)] (24)

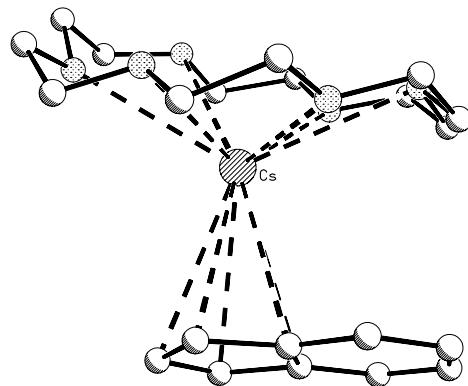


Abb. 8.16: Strukturmodell von [CsInd
(18-Krone-6)] (26) ohne Darstellung der
Fehlordnung im Kronenether.

Ein Vergleich der Abstände der Metall-Ionen zum Mittelpunkt der koordinierten Fünfringe ergab, daß die Cp*-Liganden stärker als die Cp-Liganden und diese stärker als die Indenyl-Liganden an die Rubidium- bzw. Cäsium-Ionen gebunden sind. Die beobachteten Rb-C- und Cs-C-Abstände in den oben genannten Komplexen entsprechen in etwa denen, die bereits für basenfreies RbCp und CsCp beobachtet wurden. Der Kronenether liegt in allen Komplexen in ähnlicher Konformation vor, die sich dadurch auszeichnet, daß die sechs Sauerstoffatome alternierend etwa 20 pm ober- und unterhalb ihrer besten Ebene liegen. Der somit geformte Hohlraum im Inneren des Kronenethers (140 pm) ist zu klein, um die Rubidium- und Cäsium-Ionen (152 pm und 167 pm) äquatorial zu umschließen, daher beobachtet man unterschiedlich große Verschiebungen der Kationen aus dem Inneren. Neben der Kationengröße beeinflussen außerdem sterische Abstoßungen zwischen den Carbanionen und dem Kronenether den

Abstand der Metall-Ionen zur besten Ebene der sechs Sauerstoffatome des (18-Krone-6)-Liganden. Insbesondere führt hier der sterisch sehr anspruchsvolle Cp*-Ligand zu großen Verschiebungen der Metall-Ionen. Bei den Rubidium-Komplexen und der Verbindung [CsCp*(18-Krone-6)]*0.5THF (22a) ist der Kronenether parallel zum jeweiligen Carbanion ausgerichtet, während bei den Cäsium-Verbindungen [CsCp(18-Krone-6)]*THF (18a) (Abb. 8.17) und [CsInd(18-Krone-6)] (26) eine Abwinkelung beider Liganden - ähnlich den Verhältnissen im

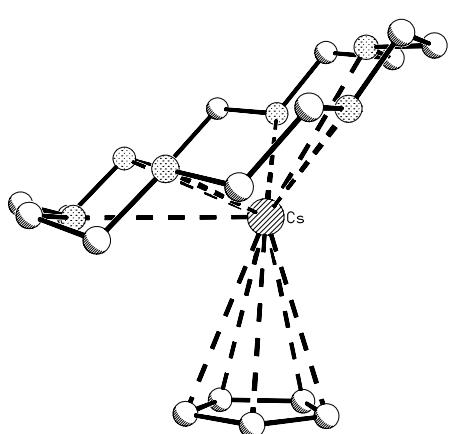


Abb. 8.17: Strukturmodell von [CsCp(18-Krone-6)]*THF (18a) zeigt die Abwinkelung der beiden Liganden.

Komplex $[\text{CsFl(18-Krone-6)}]$ (**14**) - beobachtet wird. Als Ursache für diese Abwinkelung werden anziehende Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Liganden vermutet. Ein anschauliches Beispiel für die schwierige Vorhersage der Kristallstrukturen von polaren Organoalkalimetall-Verbindungen liefert ein Vergleich der Komplexe : $[\text{Rb}_2\text{Cp(18-Krone-6)}_2][\text{Cp}]^*\text{2THF}$ (**16a**) und $[\text{RbCp(18-Krone-6)}]^*\text{DME}$ (**16b**), die sich formel nur anhand des Kristallsolvans-Moleküls unterscheiden (Abb. 8.18 und Abb. 8.19). Während der Komplex $[\text{RbCp(18-Krone-6)}]^*\text{DME}$ (**16b**) als monomeres Kontaktionenpaar vorliegt, besitzt Verbindung **16a** die salzartige Struktur $[(18\text{-Krone-6})\text{RbCpRb(18\text{-Krone-6})}][\text{Cp}]^*\text{2THF}$. Das komplexe, zweikernige $\{\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\}_2\text{Cp}^+$ -Kation ist ein für diese Verbindungsklasse seltener Vertreter eines invers-sandwichartigen Komplexes. Als Gegenion tritt ein nacktes Cyclopentadienyl-Anion auf.

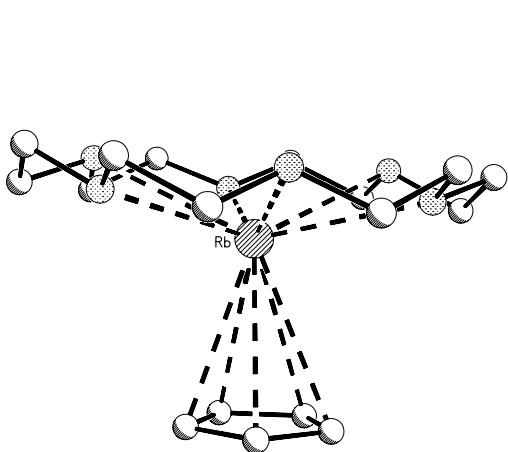


Abb. 8.18: Strukturmodell von monomerem $[\text{RbCp(18-Krone-6)}]^*\text{DME}$ (**16b**) ohne Darstellung des DME-Moleküls.

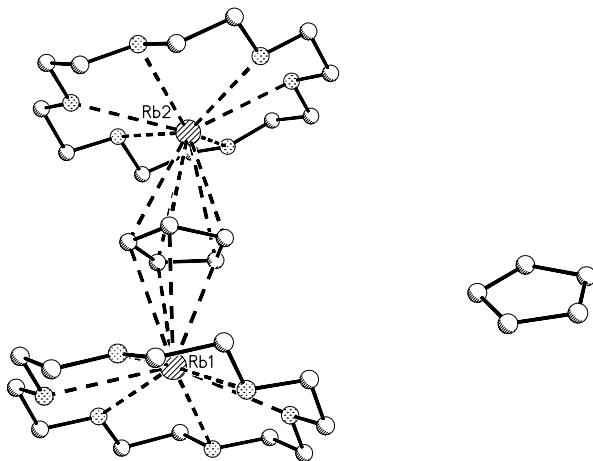


Abb. 8.19: Strukturmodell von $[\text{Rb}_2\text{Cp(18-Krone-6)}_2][\text{Cp}]^*\text{2THF}$ (**16a**) ohne Darstellung der THF-Moleküle.

Die Zusammenschau der unterschiedlichen Kristallstrukturtypen (monomer, dimer, cyclisch-trimer, cyclisch-nonamer und salzartig) polarer Organometall-Verbindungen, die Gegenstand dieser Arbeit waren, lassen die faszinierende Strukturvielfalt dieser Verbindungsklasse erahnen. Die zunehmende Anzahl, der in den letzten Jahren veröffentlichten Kristallstrukturen von Organoalkalimetall-Verbindungen gibt Anlaß zur Hoffnung, daß die Vielzahl von Faktoren bald besser verstanden werden, die die Bindungsverhältnisse in den Komplexen bestimmen.

9 Summary

Alkali metal organyls of the π -delocalized carbanions cyclopentadienyl (Cp), pentamethylcyclopentadienyl (Cp*), indenyl (Ind) and fluorenyl (Fl) are often used as precursors in organometallic synthesis for s-, p-, d- und f-block- metallocenes (fig. 9.1).

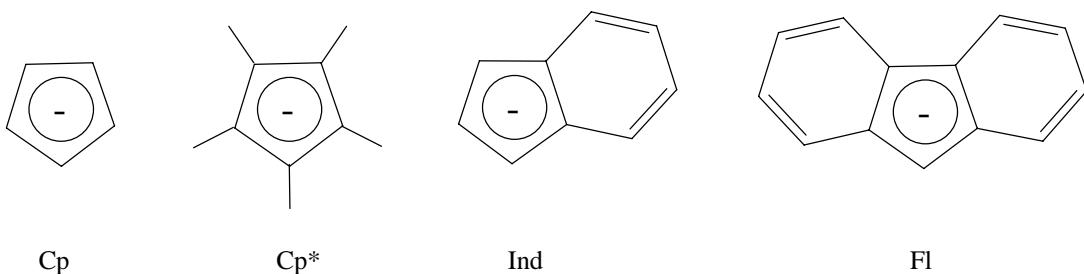


Fig. 9.1: Some examples of π -delocalized carbanions.

In particular since the discovery of methylaluminoxane¹⁷² working as a cocatalyst, a big variety^{18,19,20,173} of titanocene und zirconocene complexes (fig. 9.2) have been synthesized and applied as homogenous Ziegler-Natta-catalysts in stereospecific polymerisation of α -olefines.

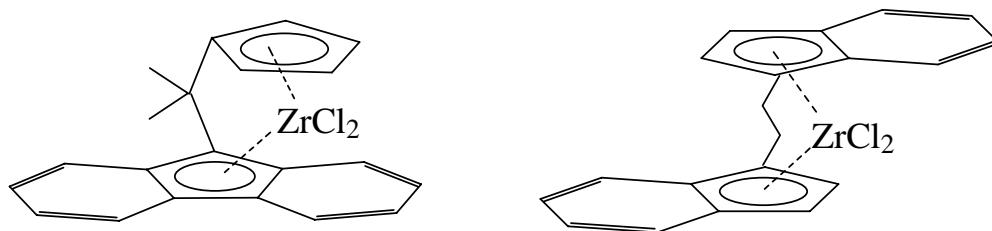


Fig. 9.2: Some examples^{17,174} of metallocene catalysts.

In the face of the well-known importance that organo alkali metal precursors have in industrial processes as well as in daily laboratory routine and in the face of the well established preparation methods, nothing was known about the crystal structures of these highly polar compounds for a long time. On one hand the difficult handling of the substances due to their great sensitivity towards oxygen and moisture and on the other hand the poor solubility of the compounds in non-coordinating organic solvents, that prevented the growth of single crystals, may have been the reasons for the delay of structural information. The reaction of organo alkali metal compounds with dipolar Lewis bases usually leads to the formation of more soluble species, which have been investigated by single crystal structure determination since the nineties. Especially the organo lithium and organo sodium

compounds solvated with nitrogen containing bases have been the centre of interest. Not before 1996 the crystal structures of all base-free cyclopentadienyl alkali metal compounds, synthesized in proper ways, have been determined by X-ray powder diffraction methods using high resolution synchrotron radiation.

The first part of this thesis concerns about the synthesis, the properties and the solid state structures of rubidium and cesium hexamethyldisilazid. Both compounds, which are easily accessible by reaction of the alkali metals with an excess of hexamethyldisilazane, are strong Brønsted bases and highly soluble in common organic solvents and therefore very valuable starting materials for the synthesis of rubidium and cesium organyls. Particularly electron-transfer reactions leading to by-products, that occurred during the reaction of hydrocarbons like fluorene with the alkali metals, could be avoided. The solid state structures of the base-free compounds $[Rb(SiMe_3)_2]$ (**1**) and $[CsN(SiMe_3)_2]$ (**2**) (fig. 9.3 and 9.4) and the crystal structure of the toluene adduct $\{[CsN(SiMe_3)_2]_2(\text{toluene})\}_n$ (**2a**) (fig. 9.5) were investigated by single-crystal X-ray diffraction.

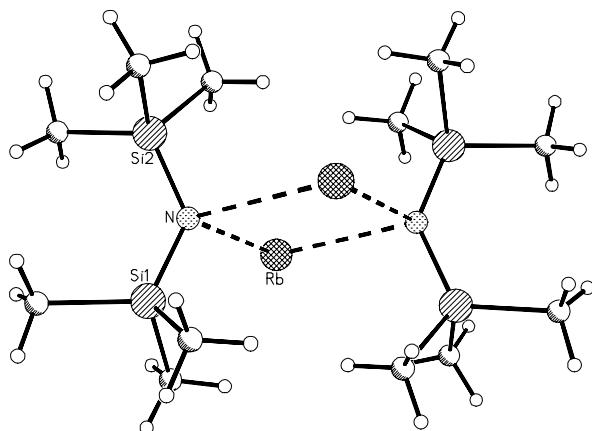


Fig. 9.3: Crystal structure of dimeric $[RbN(SiMe_3)_2]$ (**1**).

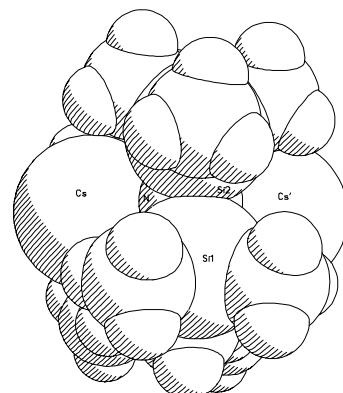


Fig. 9.4: Space-filling model of dimeric $[CsN(SiMe_3)_2]$ (**2**).

The characteristic element in the dimeric complexes **1** und **2** is a planar four-membered $[\text{M}-\text{N}]_2$ -ring with very different M-N bond lengths in each ring. The dimeric molecules in complex **2a** are bridged via η^6 -coordinated toluene ligands between two cesium ions of different dimeric units, thus forming a polymeric chain structure.

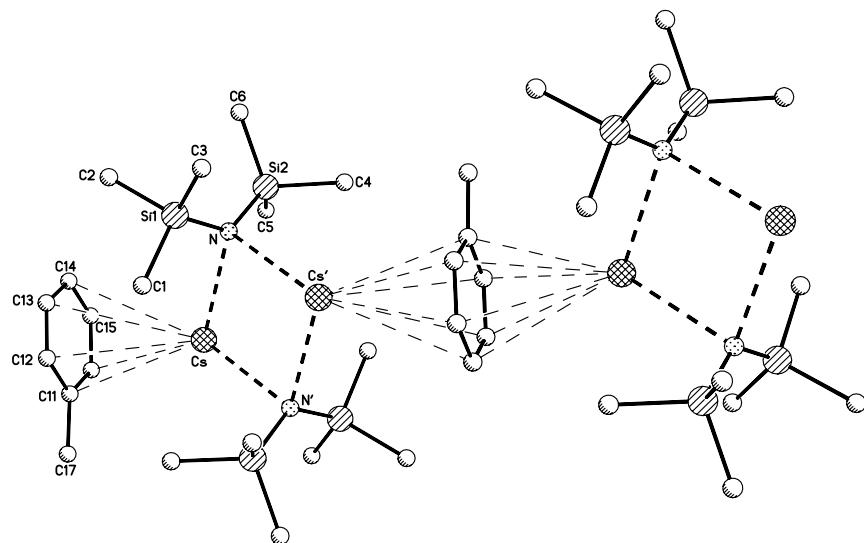


Fig. 9.5: Facet of the polymeric structure of $\{[\text{CsN}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{toluol})\}_n$ (2a).

The second part of this treatise is about the synthesis of base-free fluorenyl alkali metal compounds and about the synthesis of base-free cyclopentadienyl, pentamethyl cyclopentadienyl and indenyl compounds of the elements rubidium and cesium. The analytically pure products RbCp (15), CsCp (17), RbCp* (19) und CsCp* (21) could be obtained by metallation of the corresponding hydrocarbons cyclopentadiene and pentamethylcyclopentadiene with the alkali metals in tetrahydrofuran. The reaction of the alkali metal hexamethyldisilazides ($\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$; $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ (1) und Cs (2)) with the hydrocarbons fluorene and indene in diethyl ether yielded the products KFl (5), RbFl (6), CsFl (7), RbInd (23) and CsInd (25) in high purity. Base-free fluorenylsodium (4) was obtained by reaction of fluorene with sodium hydride. The samples of base-free fluorenylsodium (4), -potassium (5), -rubidium (6), and -cesium (7) have been investigated by X-ray powder diffraction methods at the ESRF in Grenoble and NSLS in Brookhaven using high resolution synchrotron radiation. The powder patterns of the compounds 4 - 6 could be indexed and the crystal structure of fluorenylsodium (4) has been solved by "ab initio" methods. Fluorenylsodium crystallizes in a complex two dimensional layer structure as a salt-like compound, whose structural composition is best described by the formula $\text{Na}_2[\text{NaFl}_3]$ (fig. 9.6).

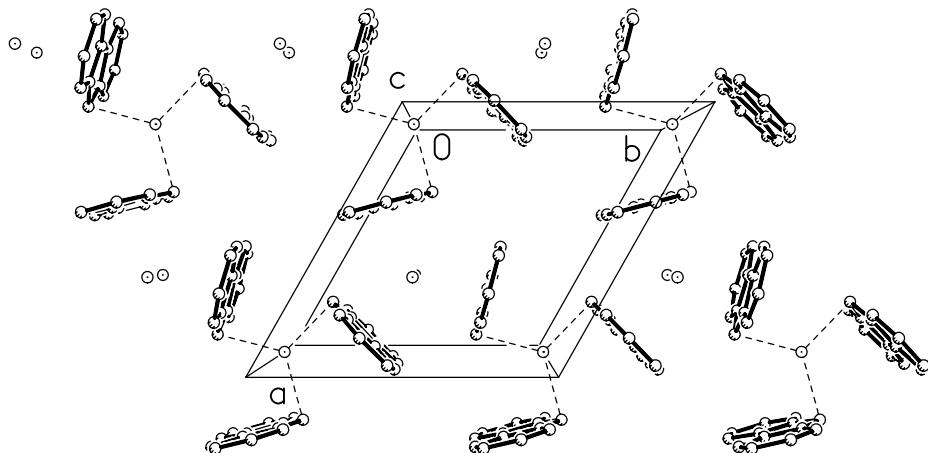


Fig. 9.6: Structure of fluorenylsodium (**4**).

One type of sodium ion is coordinated by three fluorenyl anions in a trigonal-planar fashion forming the complex tris(fluorenyl)sodate anion. The other type of sodium ion is located in the cavity formed by three tris(fluorenyl)sodat anions and shows no close contacts to the carbon atoms of the fluorenyl anions. This very unusual solid state structure, for a base-free alkali metal organyl with π -delocalized carbanion, has never been observed before. Usually these polar substances crystallize as linear or bent, sandwich-like multi decker structures, in which the metal ions are twofold η^5 -coordinated.

The third section of this paper deals with the synthesis of the base adducts of fluorenyllithium to fluorenylcesium with the tridentate, oxygen containing ligand diglyme (diethylene glycol dimethyl ether). The synthesis of the substances was carried out by reaction of the base-free fluorenyl alkali metal compounds (**3 - 7**) with a large excess of diglyme in toluene. All products obtained have been successfully determined by single crystal X-ray analysis getting

for the first time a complete systematic investigation of base-containing organo alkali metal compounds - [M⁺(base)] – with only one kind of carbanion (R) and only one kind of base. The lithium and sodium compound form the solvent-separated ion pair complexes [M(diglyme)₂]⁺[Fl]⁻ (M = Li (**8**) and Na (**9**)) with naked fluorenyl anions and distorted octahedral coordinated metal ions (fig. 9.7).

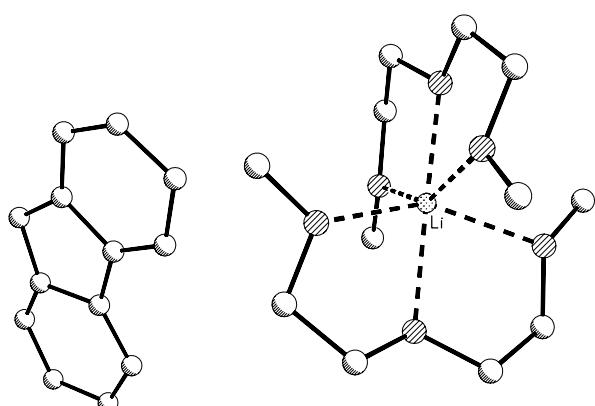


Fig.9.7: Crystal structure of the solvent-separated ion pair complexe [Li(diglyme)₂][Fl] (**8**). The structure of [Na(diglyme)₂][Fl] (**9**) is similar.

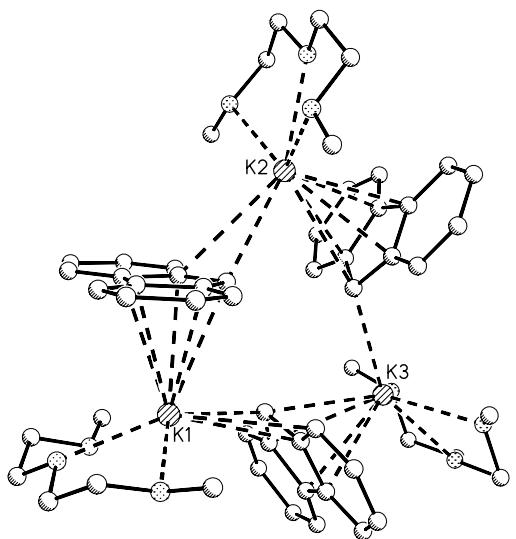


Fig. 9.8: Crystal structure of the cyclic-trimeric $[KFl(\text{diglyme})]_3$ (**10**).

neighbouring fluorenyl ring (fig. 9.8 and 9.9). Some of the Cs-C bond lengths in the complex $[CsFl(\text{diglyme})]_9$ (**12**) are the shortest among all investigated cesium organyls. In all three complexes **10** - **12** a very strange bite modus of the diglyme ligand is found. The central oxygen atom of the diglyme ligand always shows closer contacts to the metal ions than the two external oxygen atoms.

The solid state structures of $[KFl(\text{diglyme})]_3$ (**10**), $[RbFl(\text{diglyme})]_9$ (**11**) and $[CsFl(\text{diglyme})]_9$ (**12**) reveal absolutely novel cyclic trimeric respectively cyclic nonameric contact ion pair complexes. The alkali metal ions always possess stronger η^2 to η^5 metal-carbon interactions with the five-membered ring of one fluorenyl anion and weaker η^1 to η^3 metal-carbon interactions with the periphery of a

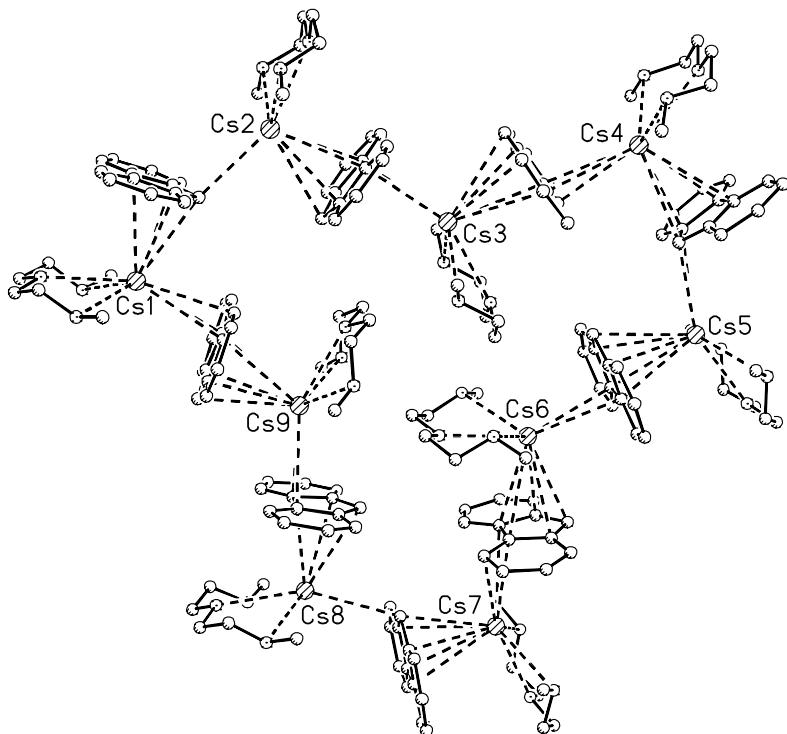


Fig. 9.9: Crystal structure of the cyclic-nonameric $[CsFl(\text{diglyme})]_9$ (**12**).
The structure of $[RbFl(\text{diglyme})]_9$ (**11**) is similar.

The forth part of this work reports on the synthesis of (18-crown-6) base-adducts of rubidium- and cesium organyls with the carbanions cyclopentadienyl, pentamethylcyclopentadienyl, indenyl and fluorenyl. The base-free compounds react with 18-crown-6 in tetrahydrofuran or toluene to yield products with the following stoichiometric compositions [MR(18-crown-6)] for M = Rb, Cs; R = Cp, Cp*, Ind and Fl. Single crystals of all products obtained by recrystallization from various solvents have been investigated by X-ray diffraction methods. The fluorenyl compounds form the monomeric complexes [RbFl(18-crown-6)]*0.5toluene (**13**), [RbFl(18-crown-6)]*0.5THF (**13a**), [CsFl(18-crown-6)] (**14**), and [CsFl(18-crown-6)]*0.5toluene (**14a**) and also the two dimeric complexes [{RbFl(18-crown-6)}₂(dioxan)] (**13b**) and [{RbFl(18-crown-6)}₂(dme)] (**13c**). All complexes are built up by [MFl(18-crown-6)]-units. Surprisingly the rubidium and cesium ions are always η^2 coordinated to the fluorenyl anions within these units. The cations are neither located above the five-membered ring, as it is common for most of the fluorenyl alkali metal complexes, nor over one of the six-membered rings of the fluorenyl anion, as it was observed for the analogous potassium complexes. Instead the cations are located close to the C-C bond, which belongs to the five- and to the six-membered ring of the fluorenyl anion (fig. 9.10 and fig. 9.11).

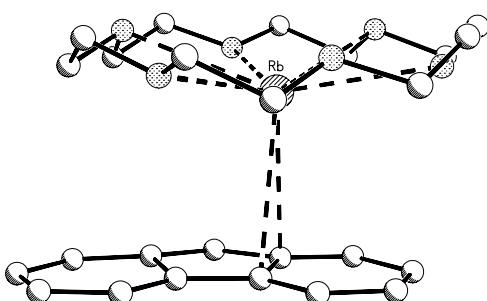


Fig. 9.10: Crystal structure of [RbFl(18-crown-6)]*0.5toluene (**13a**). The disorder of the fluorenyl ligand is omitted and the toluene molecule is not shown.

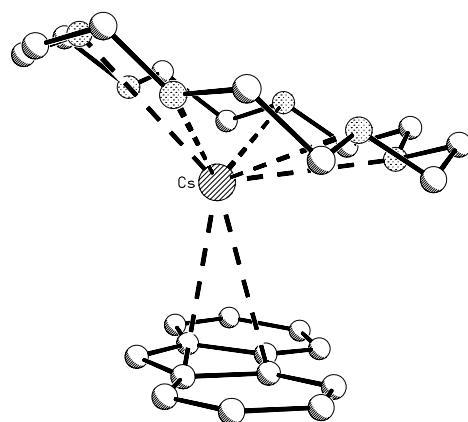


Fig. 9.11: Crystal structure of [CsFl(18-crown-6)] (**14**).

The alkali metal cations are always coordinated by the six oxygen atoms of the crown ether. Remarkably the mean plane of the crown ether's oxygen atoms is arranged parallel to the mean plane of the fluorenyl anion for all rubidium complexes, while bent structures are observed for the cesium compounds (see fig. 9.10 and fig. 9.11). The solvent molecules toluene and THF in the monomeric complexes only appear as crystal solvent, while the DME (**13b**) and the dioxan molecule (**13c**) act as Lewis bases and bridge two rubidium ions via both oxygen atoms, leading to a dimeric structure (fig. 9.12).

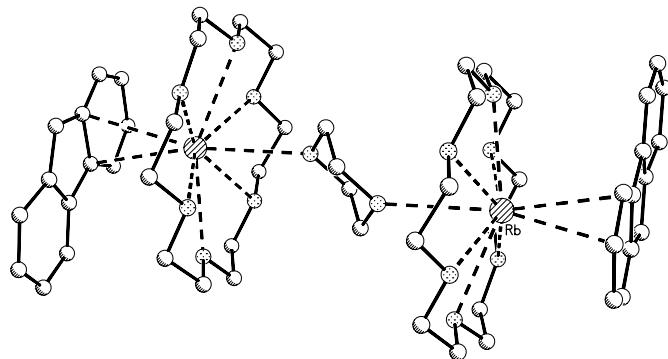


Fig. 9.12: Crystal structure of the dimeric $\{[\text{RbFl}(18\text{-crown-6})]\}_2\text{dioxan}$ (**13b**). The disorder of the fluorenyl ligand is omitted.

The recrystallization of the 18-crown-6 adducts of cyclopentadienyl-, pentamethyl cyclopentadienyl-, indenylrubidium and -cesium from tetrahydrofuran or DME yielded products of the following stoichiometric compositions: $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-crown-6})_2][\text{Cp}]*2\text{THF}$ (**16a**), $[\text{RbCp}(18\text{-crown-6})]*\text{DME}$ (**16b**), $[\text{CsCp}(18\text{-crown-6})]*\text{THF}$ (**18a**), $[\text{RbCp}^*(18\text{-crown-6})]*0.5\text{THF}$ (**20a**), $[\text{CsCp}^*(18\text{-crown-6})]*0.5\text{THF}$ (**22a**), $[\text{RbInd}(18\text{-crown-6})]$ (**24**) und $[\text{CsInd}(18\text{-crown-6})]$ (**26**). All compounds (except (**16a**)) form monomeric contact ion pair complexes of the kind $[\text{MR}(18\text{-crown-6})](\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}; \text{R} = \text{Cp}, \text{Cp}^* \text{ und Ind})$ with THF and DME only appearing as crystal solvent molecules.

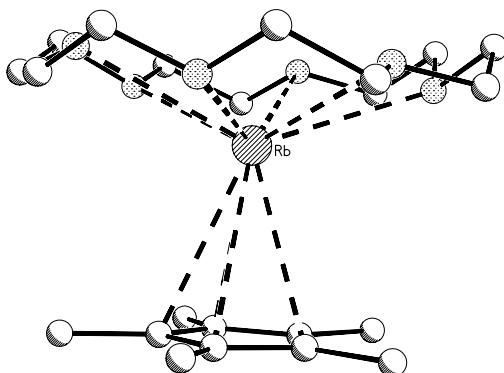


Fig. 9.13: Crystal structure of $[\text{RbCp}^*(18\text{-crown-6})]*0.5\text{THF}$ (**20a**). The THF molecule is not shown.

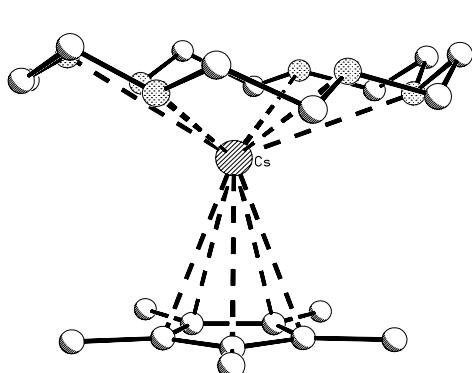


Fig. 9.14: Crystal structure of $[\text{CsCp}^*(18\text{-crown-6})]*0.5\text{THF}$ (**22a**). The THF molecule is not shown.

The alkali metal cations, which are coordinated above their equatorial plane from the six oxygen atoms of the 18-crown-6 ligand, always exhibit an η^5 interaction to the five-membered ring of the anion (see fig. 9.13 - 9.18). A comparison of the distances between the metal ions to the centre of the coordinated five-membered rings shows that the Cp^* ligands

are stronger bound to the rubidium and cesium ions than the Cp ligands and those again stronger bound than the indenyl ligands

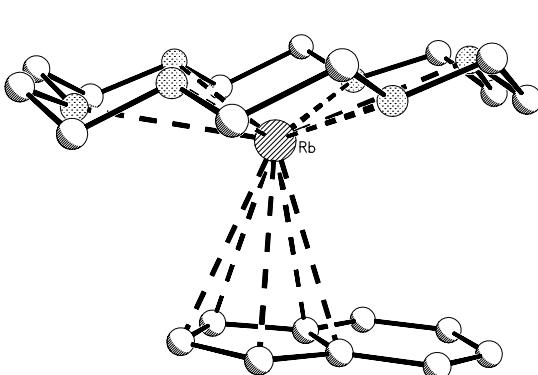


Fig. 9.15: Crystal structure of $[RbInd(18\text{-crown-}6)]$ (**24**)

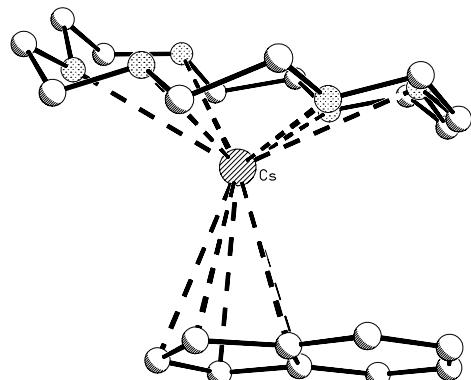


Fig. 9.16: Crystal structure of $[CsInd(18\text{-crown-}6)]$ (**26**). The disorder of the crown ether is omitted.

The observed Rb-C and Cs-C distances in the above-mentioned complexes are almost equal to those found in the base-free compounds RbCp and CsCp. The crown ethers possess a similar conformation in all complexes, showing the six oxygen atoms located alternately 20 pm above and below their mean plane. The formed cavity inside the crown ether (140 pm) is too small to enclose the rubidium and cesium ions (152 pm and 167 pm) at their equatorial plane.

Therefore different shifts of the cations from the crown ethers cavity are found. Besides the size of the cation, sterical repulsions between the carbanions and the crown ether also control the distance of the metal ions to the mean plane of the six oxygen atoms of the 18-crown-6 ligand. Especially the sterical highly demanding Cp* ligand leads to big shifts of the metal ions. For all rubidium complexes and for compound $[CsCp^*(18\text{-crown-}6)] \cdot 0.5THF$ (**22a**) a parallel arrangement of the crown ether and the

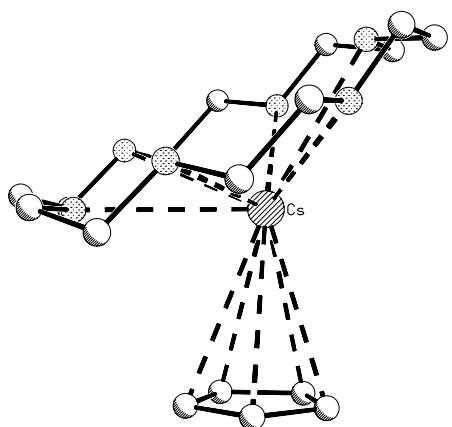


Fig. 9.17: Crystal structure of $[CsCp(18\text{-crown-}6)] \cdot THF$ (**18a**). The bent arrangement of the two ligands is shown.

carbanions is observed, while for the cesium compounds $[CsCp(18\text{-crown-}6)] \cdot THF$ (**18a**) (fig. 9.17) and $[CsInd(18\text{-crown-}6)]$ (**26**) (fig. 9.16) bent arrangements – similar to complex $[CsFl(18\text{-crown-}6)]$ (**14**) – are found. Attractive Van-der-Waals interactions between the ligands supposed to be the reason for the bent structures.

A vivid example for the difficult prediction of crystal structures of polar organo alkali metal compounds offers the comparison of the two complexes $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-crown-}6)_2][\text{Cp}]^*\text{2THF}$ (**16a**) and $[\text{RbCp}(18\text{-crown-}6)]^*\text{DME}$ (**16b**), which differ formally only in different crystal solvent molecules (fig. 9.18 and fig. 9.19). While compound $[\text{RbCp}(18\text{-crown-}6)]^*\text{DME}$ (**16b**) exists as monomeric contact ion pair complex, compound **16a** reveals the salt-like structure $[(18\text{-crown-}6)\text{RbCpRb}(18\text{-crown-}6)][\text{Cp}]^*\text{2THF}$. The binuclear $[\{\text{Rb}(18\text{-crown-}6)\}_2\text{Cp}]^+$ -cation is a rare representative of an invers sandwich complex. A naked cyclopentadienyl anion occurs as counterion.

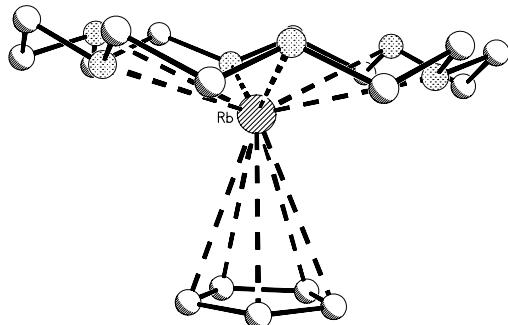


Fig. 9.18: Crystal structure of monomeric $[\text{RbCp}(18\text{-crown-}6)]^*\text{DME}$ (**16b**). The DME molecule is not shown.

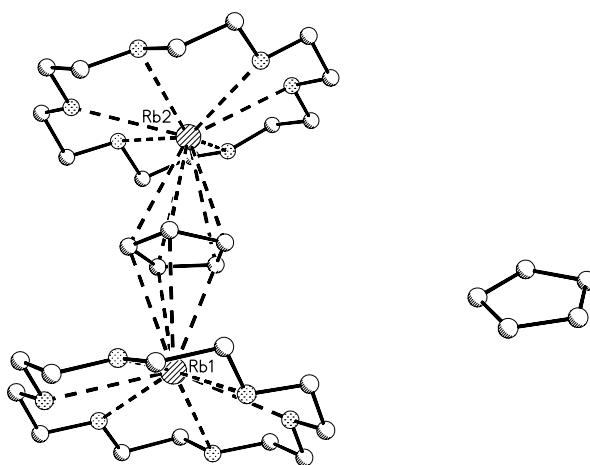


Fig. 9.19: Crystal structure of $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-}6)_2][\text{Cp}]^*\text{2THF}$ (**16a**). The THF molecule is not shown.

The synopsis of all different types of crystal structures (monomeric, dimeric, cyclic-trimeric, cyclic-nonameric and salt-like) determined in this thesis may give an idea of the fascinating structural diversity of polar organometallic compounds. The increasing number of crystal structures of organo alkali metal compounds published in the recent years raises hopes that there will be soon a better understanding about the factors that determine the bonding in such complexes.