

# Neuartige Organylverbindungen der Alkalimetalle

*Synthesen und Strukturuntersuchungen von  
Cyclopentadienyl-, Indenyl-, Fluorenyl- und  
Tetraphenylborat-Komplexen der Alkalimetalle*

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades  
des Departments Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Björn Wilde**

Hamburg 2007



Universität Hamburg



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2002 bis Februar 2007 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens unter Betreuung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Falk Olbrich durchgeführt.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig und unter Anwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Hamburg, 26.02.2007

---

(Björn Wilde)

Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens

Mitgutachter: Prof. Dr. J. Kopf

*Für meine Mutter*

# Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

<b>A. Einführung</b> .....	1
<b>1. Einleitung</b> .....	1
<b>2. Zielsetzung</b> .....	4
<b>B. Ergebnisse und Diskussion</b> .....	5
<b>1. Kronenether-Addukte des Rubidiums mit „nackten“ Carbanionen</b> .....	5
<b>1.1 Einleitung</b> .....	5
<b>1.2 Synthese und Eigenschaften</b> .....	7
<b>1.3 Röntgenstrukturanalyse von [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>]R (R = Ind (1), Fl (2))</b> .....	9
<b>2. Synthesen und Röntgenstrukturanalysen von heterobimetallischen Komplexen der Alkalimetalle</b> .....	15
<b>2.1 Einleitung</b> .....	15
<b>2.2 Synthesen und Eigenschaften</b> .....	16
<b>2.3 Röntgenstrukturanalyse von {[Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>][LiRb<sub>2</sub>Cp<sub>4</sub>]}<sub>n</sub>·nTHF (3)</b> .....	17
<b>2.4 Röntgenstrukturanalyse von [NaRbCp<sub>2</sub>(15-Krone-5)]<sub>n</sub>·0.25nTHF (4)</b> .....	21
<b>3. Kronenetherhaltige Verbindungen der Alkalimetalltetraphenylborate</b> .....	26
<b>3.1 Einleitung</b> .....	26
<b>3.2 Synthese und Eigenschaften</b> .....	28
<b>3.3 Röntgenstrukturanalysen der 12-Krone-4-Addukte von MBPh<sub>4</sub> (M = Li - Cs)</b> .....	32
<b>3.3.1 Röntgenstrukturanalyse von [Li(12-Krone-4)(thf)][BPh<sub>4</sub>] (5a)</b> .....	32
<b>3.3.2 Röntgenstrukturanalyse von [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]·THF (9a)</b> .....	34
<b>3.3.3 Röntgenstrukturanalyse von [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>] (12a)</b> .....	36
<b>3.3.4 Röntgenstrukturanalyse von [CsBPh<sub>4</sub>(12-Krone-4)]<sub>2</sub> (15a)</b> .....	38
<b>3.3.5 Die Festkörperstrukturen von 5a, 9a, 12a und 15a im Vergleich</b> .....	40
<b>3.4 Röntgenstrukturanalysen von [M(15-Krone-5)(thf)][BPh<sub>4</sub>] (M = Li (6a), Na (10a))</b> .....	41
<b>3.5 Röntgenstrukturanalysen der 18-Krone-6-Addukte von MBPh<sub>4</sub> (M = Li, Na)</b> .....	44
<b>3.5.1 Röntgenstrukturanalyse von [Li(18-Krone-6)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>[BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (7a)</b> .....	44
<b>3.5.2 Röntgenstrukturanalyse von {[Li(18-Krone-6)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>[BPh<sub>4</sub>]}<sub>n</sub> (8a)</b> .....	47
<b>3.5.3 Röntgenstrukturanalyse von [Na<sub>2</sub>(18-Krone-6)<sub>2</sub>(thf)][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·1.5THF (11a)</b> .....	53
<b>3.5.4 Die Festkörperstrukturen von 7a, 8a und 11a im Vergleich</b> .....	56
<b>3.6 Röntgenstrukturanalysen der 18-Krone-6-Addukte von MBPh<sub>4</sub> (M = K - Cs)</b> .....	57
<b>3.6.1 Röntgenstrukturanalyse von [KBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)(thf)] (13a)</b> .....	57
<b>3.6.2 Röntgenstrukturanalyse von [RbBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)] (14a)</b> .....	59
<b>3.6.3 Röntgenstrukturanalyse von [CsBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)]·THF (16a)</b> .....	61
<b>3.6.4 Röntgenstrukturanalyse von [Cs(18-Krone-6)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]·THF (17a)</b> .....	63
<b>3.6.5 Röntgenstrukturanalyse von {[CsBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)]<sub>2</sub>[Cs(18-Krone-6)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]} (18a)</b> .....	66

3.6.6 Die Festkörperstrukturen von 13a, 14a, 16a, 17a und 18a im Vergleich .....	70
3.7 Vergleichende Diskussion der Tetraphenylborat-Anionen der Verbindungen 5a - 18a .....	71
<b>4. Synthesen und Röntgenstrukturanalysen von Alkalimetall-Invers- Sandwich-Komplexen .....</b>	<b>73</b>
4.1 Einleitung .....	73
4.2 Synthesen und Eigenschaften .....	74
4.3 Untersuchung von RbCp(18-Krone-6) mittels Pulverdiffraktometrie .....	76
4.4 Röntgenstrukturanalysen von [M <sub>2</sub> Cp(Krone) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] (M = Na - Cs) .....	79
5. Zusammenfassung .....	85
6. Summary .....	88
<b>C. Experimenteller Teil .....</b>	<b>91</b>
<b>1. Allgemeine Arbeitstechniken .....</b>	<b>91</b>
1.1 Präparative Methoden .....	91
1.2 Trocknung von Lösungsmitteln .....	91
1.3 Untersuchungsmethoden .....	92
1.3.1 IR-Spektroskopie .....	92
1.3.2 NMR-Spektroskopie .....	92
1.3.3 Elementaranalyse .....	92
1.3.4 Schmelzpunktbestimmung .....	92
1.3.5 Röntgenstrukturanalyse .....	92
1.3.6 Röntgenpulverdiffraktometrie .....	93
<b>2. Darstellung der Verbindungen .....</b>	<b>94</b>
2.1 Darstellung von RbInd·2(15-Krone-5) (1) .....	94
2.2 Darstellung von RbFl·2(15-Krone-5) (2) .....	95
2.3 Darstellung von LiRb <sub>3</sub> Cp <sub>4</sub> ·2(15-Krone-5) (3) .....	96
2.4 Darstellung von NaRbCp <sub>2</sub> ·15-Krone-5 (4) .....	96
2.5 Darstellung von LiBPh <sub>4</sub> ·12-Krone-4·THF (5) .....	97
2.6 Darstellung von LiBPh <sub>4</sub> ·15-Krone-5 (6) .....	98
2.7 Darstellung von LiBPh <sub>4</sub> ·18-Krone-6·H <sub>2</sub> O (7) .....	99
2.8 Darstellung von LiBPh <sub>4</sub> ·18-Krone-6·2(H <sub>2</sub> O) (8) .....	100
2.9 Darstellung von NaBPh <sub>4</sub> ·2(12-Krone-4) (9) .....	101
2.10 Darstellung von NaBPh <sub>4</sub> ·15-Krone-5 (10) .....	102
2.11 Darstellung von NaBPh <sub>4</sub> ·18-Krone-6 (11) .....	103
2.12 Darstellung von KBPh <sub>4</sub> ·2(12-Krone-4) (12) .....	104
2.13 Darstellung von KBPh <sub>4</sub> ·18-Krone-6 (13) .....	105
2.14 Darstellung von RbBPh <sub>4</sub> ·18-Krone-6 (14) .....	106
2.15 Darstellung von CsBPh <sub>4</sub> ·12-Krone-4 (15a) .....	107
2.16 Darstellung von CsBPh <sub>4</sub> ·18-Krone-6 (16) .....	107
2.17 Darstellung von CsBPh <sub>4</sub> ·2(18-Krone-6) (17) .....	108

2.18 Darstellung von CsBPh <sub>4</sub> ·1.33(18-Krone-6) (18)	109
2.19 Darstellung von Na <sub>2</sub> BPh <sub>4</sub> Cp·2(15-Krone-5) (19)	110
2.20 Darstellung von K <sub>2</sub> BPh <sub>4</sub> Cp·2(18-Krone-6)·Dioxan·THF (20)	111
2.21 Darstellung von Rb <sub>2</sub> BPh <sub>4</sub> Cp·2(18-Krone-6)·2Dioxan (21)	112
2.22 Darstellung von Cs <sub>2</sub> BPh <sub>4</sub> Cp·2(18-Krone-6) (22)	113
2.23 Darstellung von RbCp·(18-Krone-6) (24)	114
2.24 Umkristallisation von RbCp·(18-Krone-6) aus THF (24a)	114
<b>D. Sicherheit und Entsorgung</b>	115
<b>E. Röntgenographischer Teil</b>	117
1. Verbindungsübersicht	117
2. Kristallographische Daten, Strukturmodelle und Zellzeichnungen	118
2.1 [Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ]Ind (1)	119
2.2 [Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ]Fl (2)	121
2.3 {[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][LiRb <sub>2</sub> Cp <sub>4</sub> ]} <sub>n</sub> ·nTHF (3)	123
2.4 {[NaRbCp <sub>2</sub> (15-Krone-5)] <sub>n</sub> (4)	125
2.5 [Li(12-Krone-4)(thf)][BPh <sub>4</sub> ] (5a)	127
2.6 [Li(15-Krone-5)(thf)][BPh <sub>4</sub> ] (6a)	129
2.7 [Li(18-Krone-6)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (7a)	131
2.8 {[Li(18-Krone-6)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]} <sub>n</sub> (8a)	133
2.9 [Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]·THF (9a)	135
2.10 [Na(15-Krone-5)(thf)][BPh <sub>4</sub> ] (10a)	137
2.11 [Na <sub>2</sub> (18-Krone-6) <sub>2</sub> (thf)][BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·1.5THF (11a)	139
2.12 [K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] (12a)	141
2.13 [KBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)(thf)] (13a)	143
2.14 [RbBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)] (14a)	145
2.15 [CsBPh <sub>4</sub> (12-Krone-4)] <sub>2</sub> (15a)	147
2.16 [CsBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)]·THF (16a)	149
2.17 [Cs(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]·THF (17a)	151
2.18 {[CsBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)] <sub>2</sub> [Cs(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]} (18a)	153
2.19 [Na <sub>2</sub> Cp(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] (19)	155
2.20 [K <sub>2</sub> Cp(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]·Dioxan·THF (20)	157
2.21 [Rb <sub>2</sub> Cp(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]·2Dioxan (21)	159
2.22 [Cs <sub>2</sub> Cp(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] (22)	161
<b>F. Literaturverzeichnis</b>	163
<b>G. Anhang</b>	170
1. Danksagung	170
2. Lebenslauf	171

## Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

12-Krone-4	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan
15-Krone-5	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
AP	2-Aminopyridinyl
aromat.	aromatisch
ber.	berechnet
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
Cp	Cyclopentadienid
Cp*	Pentamethylcyclopentadienid
C <sub>XZ</sub>	Mittelpunkt eines koordinierenden Liganden (X = Anzahl der koord. Atome)
d (NMR)	dublett
Deform.	Deformationsschwingung
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
DIPP	2,6-Diisopropylphenolat
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMP	P,P-Dimethylethylphosphidoethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDA	Ethylendiamin
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
Fl	Fluorenid
h	Stunde
HCp	1,3-Cyclopentadien
HCp*	Pentamethyl-1,3-cyclopentadien
HFl	Fluoren
HInd	Inden
Ind	Indenid
IR	Infrarot
k. A.	keine Angaben
m (IR)	medium
m (NMR)	multipllett

<i>m</i>	meta
Me	Methyl
MeOH	Methanol
n. b.	nicht bestimmt
NMR	Nuclear-Magnetic-Resonance
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl
Picrat	2,4,6-Trinitrophenolat
PMDTA	N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin
ppm	parts per million
Py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
s (IR)	strong
s (NMR)	singulett
t (NMR)	triplett
TAS	Tris(dimethylamino)sulfonium
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TDD	Bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)
TEDA	N,N',N'-Trimethylethyldiamin
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin
TT	Tieftemperatur
TTBPP	Tri- <sup>t</sup> butylphenylphosphid
Valenz.	Valenzschwingung
vergl.	vergleich
vs (IR)	very strong
vw (IR)	very wide
w (IR)	wide

## A. Einführung

### 1. Einleitung

Eines der klassischen Gebiete der metallorganischen Chemie liegt in der Erforschung der Alkalimetallorganyle. Die ersten Beispiele solcher Verbindungen konnten bereits vor über 100 Jahren synthetisiert werden. Aber auch heutzutage hat dieses Gebiet nichts von seiner Aktualität verloren.<sup>[1-9]</sup> Der Hauptanteil dieser Verbindungen sind Organyl-Komplexe des Lithiums und des Natriums. Das liegt sowohl in der Bedeutung dieser Organyle in der präparativen Chemie und der industriellen Produktion, als auch in der Synthese und Handhabung der Substanzen selbst.<sup>[10, 11]</sup> So steigt die chemische Reaktivität hin zu den schwereren Homologen Kalium bis Cäsium gegenüber polaren Lösungsmitteln und Lewis-Basen stark an. Daher nimmt das detaillierte Wissen über Verbindungen der schweren Alkalimetalle im Vergleich zu den Verbindungen der leichteren Vertreter deutlich ab.<sup>[12]</sup>

Zu den bedeutendsten anionischen Liganden in der metallorganischen Chemie gehören das Cyclopentadienid-Anion und seine Derivate Pentamethylcyclopentadienid, Indenid und Fluorenid (Abbildung 1).<sup>[13-16]</sup> So gibt es mit nahezu allen Metallen des Periodensystems Beispiele von stabilen Komplexen mit diesen Carbanionen der unterschiedlichsten Zusammensetzungen.<sup>[17-21]</sup> Die Deprotonierung von Cyclopentadien zum Cyclopentadienid-Anion führt zu einem mesomeriestabilisierten  $6\pi$ -Elektronensystem, bei dem die negative Ladung über alle Atome des Systems verteilt ist. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Derivate Pentamethylcyclopentadien, Inden und Fluoren.

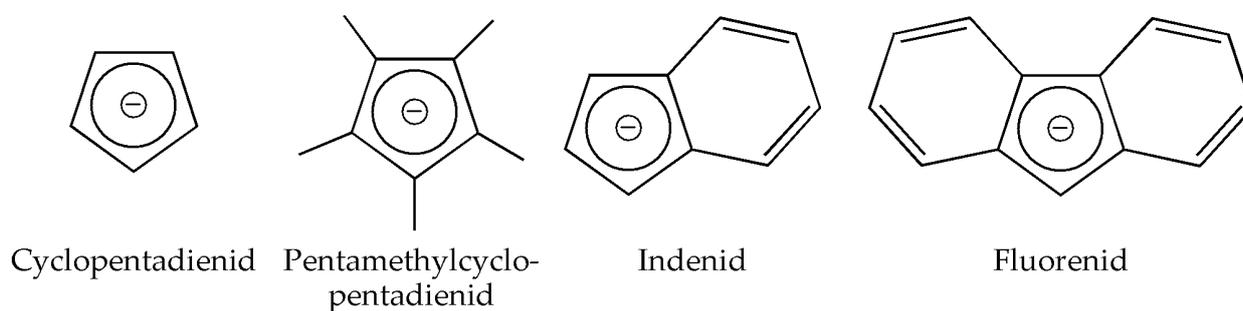


Abbildung 1: Beispiele aromatischer Carbanionen

Die Charakterisierung der Alkalimetallorganyle erfolgte zunächst durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie, später zusätzlich über NMR-Spektroskopie. Heutzutage steht die Strukturaufklärung mittels Röntgenstrukturanalyse im Vordergrund. Mit der Kenntnis der Kristallstruktur ist es möglich, chemische und physikalische Eigenschaften aber auch verschiedene biologische und physiologische Wirkungsweisen von Verbindungen zu verstehen. Daher stellt diese Methode eine Grundvoraussetzung für nahezu alle Fachrichtungen der Chemie dar. Neben der Einkristallröntgenstrukturanalyse hat auch die Pulverdiffraktometrie in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen.

Trotz der herausragenden Rolle der Alkalimetallicyclopentadienide und die schon seit langem bekannten Synthesewege, hat es fast ein Jahrhundert gebraucht, bis die Festkörperstrukturen dieser Basisverbindungen aufgeklärt werden konnten. Erst 1997 waren es OLBRICH et al., die die Strukturen der basenfreien Alkalimetallicyclopentadienide (Li - Cs) mittels Pulverdiffraktometrie bestimmen konnten.<sup>[22-24]</sup> Als Beispiel sei die Festkörperstruktur von  $\beta$ -RbCp in Abbildung 2 gezeigt.

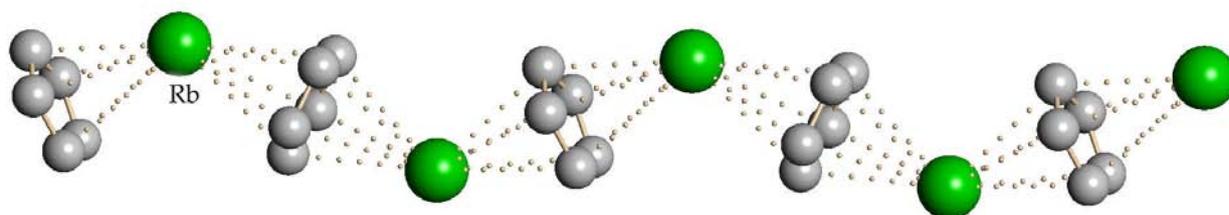


Abbildung 2: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur vom basenfreien  $\beta$ -RbCp

Die Untersuchung der Festkörperstrukturen der Alkalimetallorganyl-Verbindungen ist ein wichtiges Ziel, da die Kenntnis über den molekularen Aufbau, der Aggregation und der Koordination der Alkalimetall-Ionen an die Carbanionen wichtige Strukturinformationen liefern, die uns die Natur der chemischen Bindung innerhalb dieser Substanzklasse besser verstehen lässt. Neben diesem Aspekt ermöglichen die gegebenen Informationen bessere Erklärungsansätze über die Rolle des Alkalimetall-Kations in Bezug auf die beobachtete Regio- und Stereospezifität verschiedener organometallischer Reagentien in der präparativen Chemie.<sup>[11, 25-29]</sup> Bis zum heutigen Tage gibt es allerdings noch keine Einkristallröntgenstrukturanalysen der basenfreien Alkalimetallorganyle MR (M = Li - Cs; R = Cp, Cp\*, Ind, Fl). Alle Versuche, Einkristalle von genügender Größe und Qualität herzustellen, scheiterten bisher. Zwar lösen sich die oben genannten Verbindungen gut in koordinierenden Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran oder Diethylether, allerdings kristallisieren sie solvathaltig. Die einzige

Ausnahme bildet  $[\text{LiFl}]_2$  (Abbildung 3).<sup>[30]</sup> So stellen den überwiegenden Anteil an röntgenographisch untersuchten Organo-Alkalimetall-Komplexen die Neutralbasen-Addukte dieser Verbindungen dar.<sup>[19]</sup> Diese mit stickstoff- bzw. sauerstoffhaltigen Lewis-Basen gebildeten Basen-Addukte zeigen häufig eine sehr gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, was die Züchtung von Einkristallen begünstigt. Solche Liganden können ein- oder mehrzählig, offen oder zyklisch gebaut sein. Ein besonders

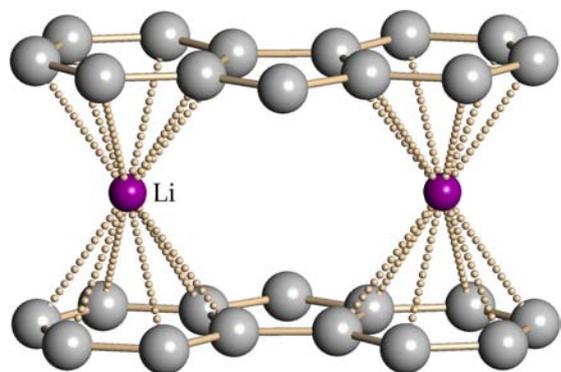


Abbildung 3: Struktur von  $[\text{LiFl}]_2$

hervorzuhebendes Beispiel für mehrzählige, zyklische Lewis-Basen stellen die Kronenether dar. In den letzten Jahren stieg das Wissen über kronenetherhaltige Alkalimetallorganyle mit verschiedenen Anionen stark an und es wurden die unterschiedlichsten Strukturtypen in der Literatur beschrieben.<sup>[31-39]</sup>

## 2. Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit strebt einen wichtigen Beitrag zum chemischen Verständnis von Organylverbindungen der Alkalimetalle an. Dafür sollen neuartige Neutralbasen-

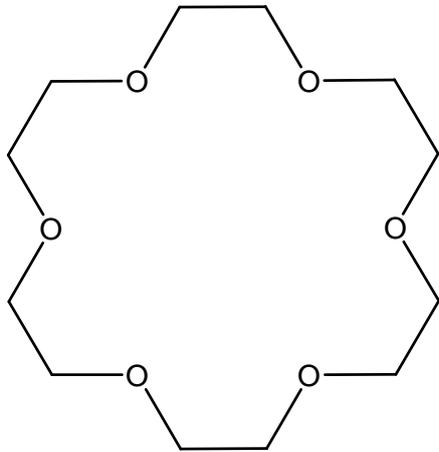


Abbildung 4: Darstellung von 18-Krone-6

Addukte von Alkalimetallorganylen dargestellt und deren Struktur im Festkörper mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Als Lewis-Basen sollen die Kronenether 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6 verwendet werden. In Abbildung 4 ist als Beispiel der Kronenetherligand 18-Krone-6 gezeigt.

Ein Forschungsschwerpunkt liegt in der zielgerichteten Synthese von Verbindungen mit nicht koordinierenden, also „nackten“ Anionen. Dabei sollen zunächst verschiedene zyklische Carbanionen zum Einsatz kommen. Um solche freien Anionen erzeugen

zu können, müssen die Alkalimetall-Kationen von entsprechenden Kronenetherliganden vollständig umhüllt werden, so dass keine Koordination zwischen Kation und Anion mehr möglich ist.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung von neuartigen Cyclopentadienyl-Alkalimetallat-Anionen. Diese können sowohl einkernig, als auch mehrkernig aufgebaut sein. Solche Alkalimetallat-Anionen sind bei verschiedenen Gelegenheiten bereits in der Literatur beschrieben worden.<sup>[40, 41]</sup>

Ein weiterer Schwerpunkt stellt die systematische Darstellung und Strukturaufklärung von Invers-Sandwich-Kationen des Typs  $[(L)M-Cp-M(L)]^+$  mit den Alkalimetallen Lithium bis Cäsium dar. In diesen komplexen Kationen dient ein zentrales Cyclopentadienid-Anion als verbrückender Ligand zwischen zwei kationischen Einheiten. Als einheitliches Gegenion soll das Tetraphenylborat-Anion gewählt werden, um so die Aussagekraft der Vergleiche verschiedener analog aufgebauter Verbindungen zu erhöhen. Dieses Anion ist stabil und sterisch anspruchsvoll und besitzt dabei nur schwach koordinative Eigenschaften. Hierzu ist es zielführend, zunächst die einfachen kronenetherhaltigen Alkalimetalltetraphenylborat-Verbindungen ausführlich zu untersuchen und deren Strukturen aufzuklären, um so geeignete Ausgangssubstanzen für die Darstellung der oben genannten Komplexe mit einem Invers-Sandwich-Kation zu finden.

## B. Ergebnisse und Diskussion

### 1. Kronenether-Addukte des Rubidiums mit „nackten“ Carbanionen

#### 1.1 Einleitung

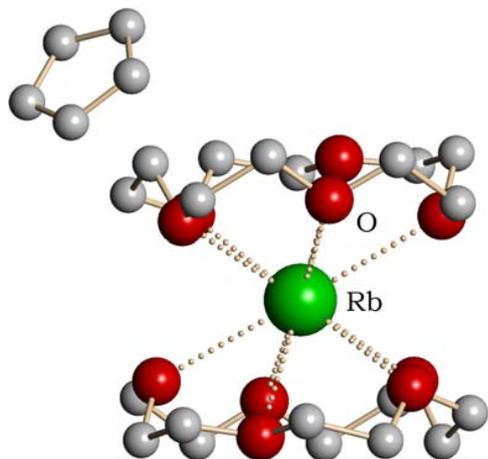


Abbildung 5: Darstellung der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]\text{Cp}$

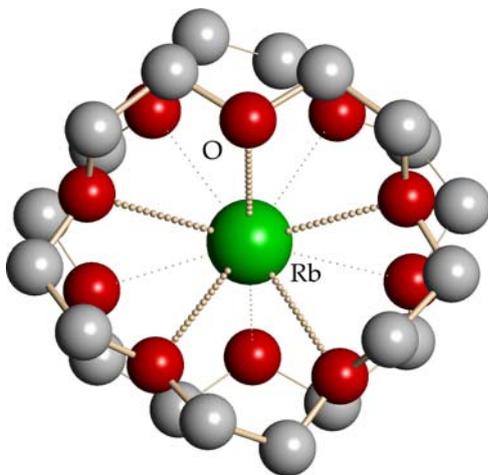


Abbildung 6: Ansicht des  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ -Kations (die Bindungen der hinteren Krone sind dünn dargestellt)

Von den Verbindungen der Alkalimetallorganyle ( $M = \text{Li} - \text{Cs}$ ) mit  $\pi$ -delokalisierten Carbanionen weist eine große Zahl von Komplexen eine polymere, kettenartige Struktur auf.<sup>[32a, 33, 42]</sup>

Durch den Einsatz von makrozyklischen Polyethern, z. B. Kronenethern, ist es möglich, diese polymere Struktur aufzubrechen. Tatsächlich konnte in den letzten Jahren eine Vielzahl von Kronenether-Addukten der Alkalimetallorganyle dargestellt werden. Ein Beispiel dafür stellt die Verbindung  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]\text{Cp}$  dar (Abbildung 5).<sup>[34]</sup> Das  $\text{Rb}^+$ -Ion ist hier sogar komplett aus der polymeren Struktur gelöst und wird von den zwei Kronenetherliganden so gut abgeschirmt, dass keine  $\text{Rb-C}$ -Kontakte zum Anion mehr vorhanden sind. Dieses komplexe  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ -Kation wird in Analogie zu den Metallocenen auch als Sandwich-Kation bezeichnet. Die beiden Kronenether liegen hier so verdreht zueinander vor, dass ein Sauerstoffatom des einen Liganden über einer Ethylengruppe des anderen Liganden liegt (Abbildung 6).

So können sie sich dem  $\text{Rb}^+$ -Kation weiter annähern, was zu einer verstärkten Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffatomen der Kronenetherliganden und dem Kation führt. Aufgrund der Stabilität dieses Sandwich-Kations scheint es besonders gut dafür geeignet zu sein, Strukturen mit einem „nackten“<sup>1</sup> Anion auszubilden. Diese Stabilität, welche auch mit Kalium als Kation zu beobachten ist<sup>[35a, 35b, 43]</sup>, lässt sich durch die Größenverhältnisse zwischen Kation und Kronenether erklären (siehe Kapitel B3.1). Von den zwölf bekannten Verbindungen mit solch einem

Aufgrund der Stabilität dieses Sandwich-Kations scheint es besonders gut dafür geeignet zu sein, Strukturen mit einem „nackten“<sup>1</sup> Anion auszubilden. Diese Stabilität, welche auch mit Kalium als Kation zu beobachten ist<sup>[35a, 35b, 43]</sup>, lässt sich durch die Größenverhältnisse zwischen Kation und Kronenether erklären (siehe Kapitel B3.1). Von den zwölf bekannten Verbindungen mit solch einem

<sup>1</sup> Wenn hier von „nackt“ gesprochen wird, dann liegt keine Wechselwirkung zwischen dem Anion und dem zentralen Metallkation vor

[Rb(5-Krone-5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Sandwich-Kation, stellt die Verbindung [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>]Cp das einzige Beispiel mit einem reinen carbanionischen Rest dar (Tabelle 1).

Im Kapitel A wurde bereits auf die herausragende Bedeutung und Stabilität des Cyclopentadienid-Anions und dessen Derivate in der organometallischen Chemie hingewiesen. Begründet in dieser Stabilität liegt auch der relativ leichte Zugang zu den entsprechenden Alkalimetall-Verbindungen durch Deprotonierung der korrespondierenden Säuren (Cyclopentadien, Inden, Fluoren) mit alkalimetallhaltigen Basen<sup>2</sup> oder den Metallen selbst<sup>3</sup>. Trotz des leichten Zugangs zu diesen Alkalimetall-Verbindungen gibt es bislang nur wenige veröffentlichte Ergebnisse mit einem „nackten“ Indenid- bzw. Fluorenid-Anion, deren Strukturen mittels Röntgenbeugung ermittelt werden konnte. An dieser Stelle werden die neuen Verbindungen RbInd·2(15-Krone-5) (1) und RbFl·2(15-Krone-5) (2) beschrieben.

Tabelle 1: Übersicht von Verbindungen mit einem [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Sandwich-Kation

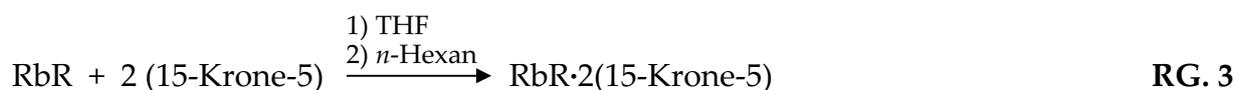
Verbindung	Jahr der Veröffentlichung	Literatur
[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ]Na	1985/1989	[44]
[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ]Rb	1990	[45]
[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][TcN(H <sub>2</sub> O)Cl <sub>4</sub> ]	1993	[46]
[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][TlBr <sub>4</sub> ]	1994	[47]
[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	2001	[48]
[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ]Cp	2002	[34]
[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][Rb <sub>2</sub> Cp* <sub>3</sub> (thf) <sub>4</sub> ]	2002	[34]
[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]	2002	[34]
[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][Ni(S <sub>5</sub> C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2002	[49]
[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][PhNpy]	2004	[50]
[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N]	2005	[51]
[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N]·C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	2005	[51]

<sup>2</sup> z. B. die Darstellung von RbR aus RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und HR (R = Ind, Fl)

<sup>3</sup> z. B. die Darstellung von RbCp aus Rb und HCp

## 1.2 Synthese und Eigenschaften

Die Synthesen der beiden Verbindungen RbInd·2(15-Krone-5) (**1**) und RbFl·2(15-Krone-5) (**2**) verlaufen analog zueinander in drei Reaktionsschritten. Es wird zunächst RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus elementarem Rubidium und HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hergestellt (RG. 1).<sup>[52]</sup> Das weiße Produkt wird anschließend mit Inden bzw. mit Fluoren in Diethylether umgesetzt und man erhält hellgrünes RbInd bzw. hellorangenes RbFl (RG. 2).<sup>[53]</sup> Die Reaktionen mit der Lewis-Base 15-Krone-5 im doppeltem Überschuss erfolgen in THF als Lösungsmittel. In diesem Lösungsmittel ist RbInd gut löslich, RbFl erst in der Hitze (RG. 3). Nun können die Basenaddukte durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt werden. Im Anschluss werden die Pulver isoliert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. So wird hellgrünes RbInd·2(15-Krone-5) (**1**) und orangenes RbFl·2(15-Krone-5) (**2**) erhalten. Die Darstellungen verlaufen in guten Ausbeuten von 86% für **1** und 76% für **2**.



R = Indenid, Fluorenid

Beide Komplexe sind sowohl in fester als auch in gelöster Form sehr luft- und hydrolyseempfindlich und zersetzen sich bei 150 °C (**1**) bzw. 105 °C (**2**). Die Verbindungen sind schlecht in *n*-Hexan und Diethylether löslich. Der Komplex **1** ist in THF und in heißem Dioxan gut löslich, während Komplex **2** auch in heißem THF nur mäßig und in Dioxan schlecht löslich ist. Beide Verbindungen lösen sich gut in heißem Toluol.

Die in Nujol aufgenommenen IR-Spektren zeigen für beide Verbindungen die zu erwartenden Banden für die Kronenetherliganden und den anionischen Resten. Genaue Werte sind in den Kapiteln C2.1 und C2.2 wiedergegeben.

Die <sup>1</sup>H-NMR Spektren der Verbindungen **1** und **2** wurden in THF-d<sub>8</sub> aufgenommen. Die Resonanzen der Ethylengruppen der Kronenetherliganden treten als Singulettssignale bei deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von 3.34 ppm für **1** und bei 3.57 ppm für **2** auf. Dieser Unterschied ist zunächst nicht zu verstehen, da in den beiden Verbindungen **1** und **2** das gleiche Kation vorliegt. Das Resonanzsignal der freien Krone liegt bei δ = 3.57 ppm. Daher ist für die Verbindung RbFl·2(15-Krone-5) (**2**)

davon auszugehen, dass die Kronenetherliganden in Lösung durch THF-Moleküle verdrängt worden sind. Die Hochfeldverschiebung in der Verbindung  $\text{RbInd}\cdot 2(15\text{-Krone-5})$  (**1**) deutet darauf hin, dass hier die Neutralbasen interessanterweise auch in Lösung an das Rubidium-Kation koordiniert bleiben. Frühere Untersuchungen der analogen Verbindungen  $\text{RbR}\cdot 2(15\text{-Krone-5})$  ( $\text{R} = \text{BPh}_4, \text{Cp}$ ) haben ergeben, dass die Lewis-Basen in Lösung wie in **2** unkoordiniert vorliegen.<sup>[34]</sup> Dieses Phänomen konnte auch schon bei anderen kronenetherhaltigen Alkalimetall-Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{MR}\cdot(18\text{-Krone-6})$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}$ ,  $\text{R} = \text{Cp}, \text{Cp}^*, \text{Ind}, \text{Fl}$ ) beobachtet werden.<sup>[32a, 32b]</sup> In einigen Verbindungen bleibt der Kronenetherligand auch in Lösung an das Metall-Kation koordiniert, während er in anderen Verbindungen gegen THF-Moleküle ausgetauscht wird. Die aromatischen Anionen weisen im Falle von **1** eine chemische Verschiebung von 5.83 bis 7.17 ppm auf, bei **2** eine Verschiebung von 7.23 bis 7.80 ppm. In Abbildung 7 ist als Beispiel für ein carbanionisches Gegenion ein Ausschnitt des  $^1\text{H-NMR}$  von **1** gezeigt. Die drei Protonen des Fünfringes H(1) - H(3) bilden ein  $\text{AB}_2$ -System. Bei einer Verschiebung von 5.83 ppm erscheint ein Dublett der Protonen H(1) und H(3), während dem H(2) einem Triplet bei 6.46 ppm zuzuordnen ist. Die vier Protonen des Sechsrings H(4) - H(7) bilden ein  $\text{A}_2\text{B}_2$ -System. Hier ist den Protonen H(5) und H(6) das Multipllett bei 6.22 ppm und den Protonen H(4) und H(7) das Multipllett bei 7.17 ppm zuzuordnen. Die

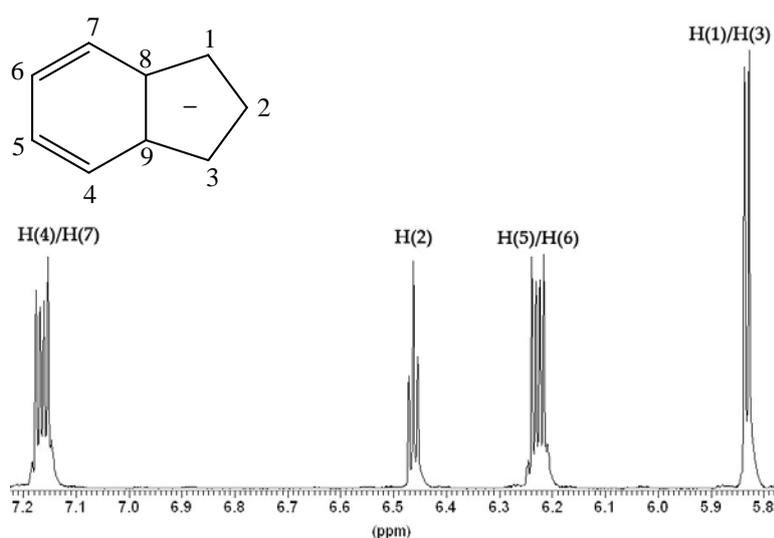


Abbildung 7: Ausschnitt des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **1**

Zuordnung der Resonanzsignale zu den Protonen des Anions wurde von den Untersuchungen der Verbindung  $[\text{KInd}(18\text{-Krone-6})]$  übernommen.<sup>[32b]</sup>

Auch im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung  $\text{RbInd}\cdot 2(15\text{-Krone-5})$  (**1**) ist eine sehr schwache Hochfeldverschiebung des Resonanzsignals der Kronenether-Kohlenstoffatome gegenüber der freien Krone zu erkennen. Von der Substanz **2** konnte kein  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erhalten werden. Dies begründet sich in der geringen Löslichkeit der Verbindung und dem damit verbundenen schlechten Signal/Rausch-Verhältnis in  $\text{THF-d}_8$ . Neben den IR- und NMR-Spektren bestätigen auch die Elementaranalysen für beide Verbindungen die diskutierten Zusammensetzungen.

### 1.3 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]\text{R}$ (R = Ind (1), Fl (2))

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen  $\text{RbInd}\cdot 2(\text{15-Krone-5})$  (1) und  $\text{RbFl}\cdot 2(\text{15-Krone-5})$  (2) konnten durch Überschichten der in THF gelösten Verbindung mit *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Strukturen 1 und 2 kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14). Beide Verbindungen sind salzartig aufgebaut mit einem  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ -Sandwich-Kation und einem freien Carbanion (Abbildung 8 und Abbildung 9). Leider ist die Struktur  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]\text{Fl}$  (2) stark fehlgeordnet, so dass hier nur der globale Aufbau beschrieben werden kann.

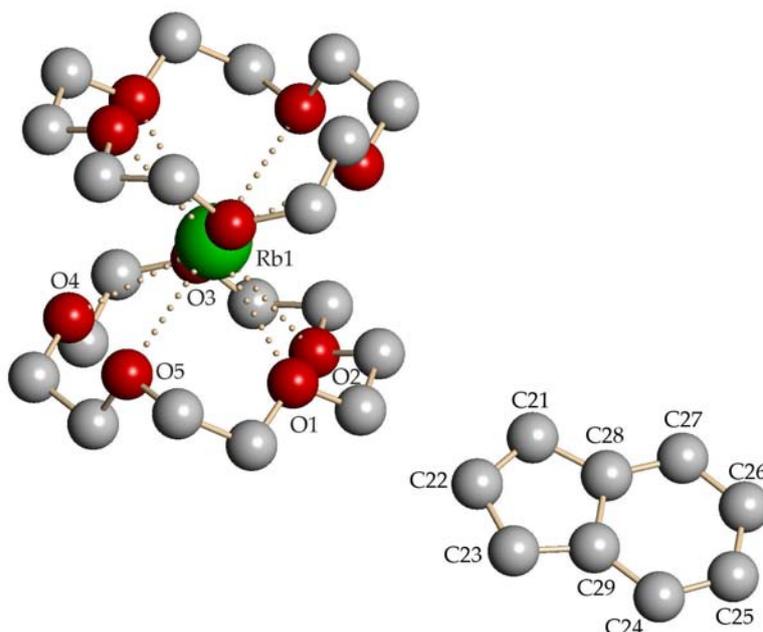


Abbildung 8: Struktur von  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]\text{Ind}$  (1)

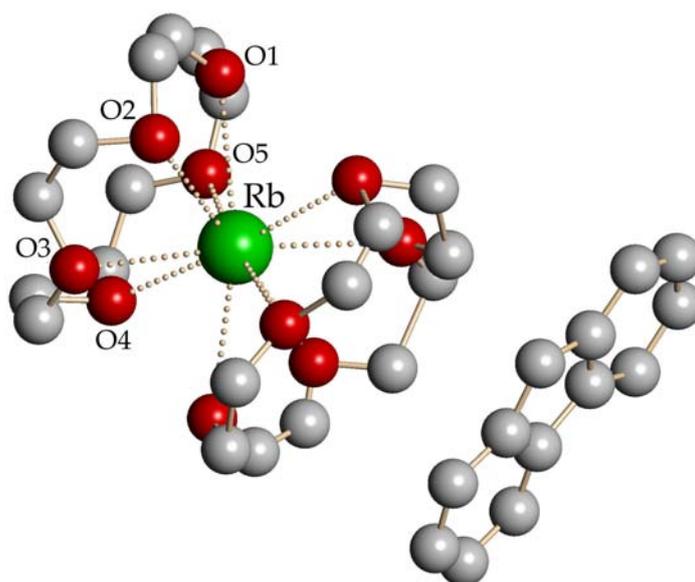


Abbildung 9: Struktur von  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]\text{Fl}$  (2)

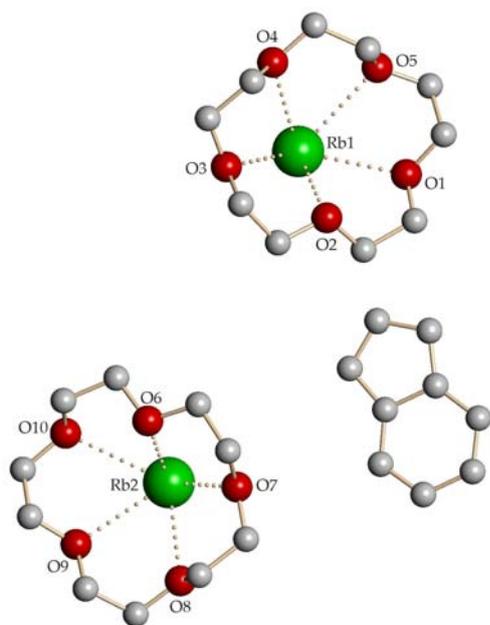


Abbildung 10: Asymmetrische Einheit von **1**; Besetzungsdichte von Rb(1) und Rb(2): 50%

Damit gehören diese Strukturen zu den wenigen Vertretern von Verbindungen mit einem nichtkoordinierenden, Indenid- bzw. Fluorenid-Anion (Tabelle 2). Die Rubidium-Kationen der Indenid-Struktur liegen auf den Inversionszentren der Raumgruppe und sind mit einer Besetzungsdichte von 50% verfeinert worden (Koordinaten Rb(1): 0 0 0; Rb(2): 0.5 0 0.5; Abbildung 10). Die Rubidium-Kationen der Struktur **1** sind symmetrisch an die Sauerstoffatome der Kronenetherliganden koordiniert mit Abständen zwischen 293.7(2) und 303.6(2) pm für Rb(1) und 293.6 und 303.4 pm für Rb(2).

Tabelle 2: Übersicht der bekannten Festkörperstrukturen mit einem freien Indenid- bzw. Fluorenid-Anion

Verbindung	Literatur	Verbindung	Literatur
[Rh(dmp) <sub>2</sub> ][Ind] <sup>a</sup>	[54]	[Li(eda) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (Fl) <sub>n</sub>	[57]
[Li(teda) <sub>2</sub> ][Ind] <sup>b</sup>	[55]	[Na((221)-Kryptand)]Fl	[58]
[Mg(15-Krone-5)(py)](Ind) <sub>2</sub>	[37]	[MgCH <sub>3</sub> (pmdta)] <sub>2</sub> Fl <sub>2</sub>	[59]
[Mg(thf) <sub>6</sub> ](Ind) <sub>2</sub> ·THF	[56]	[Na(18-Krone-6)(thf) <sub>2</sub> ]Fl	[60]
[Mg(diglyme) <sub>2</sub> ](Ind) <sub>2</sub> ·2THF	[56]	[HRu(NH <sub>3</sub> )(dmp) <sub>2</sub> ]Fl	[61a, 61b]
[Mg(py) <sub>6</sub> ](Ind) <sub>2</sub> ·2Pyridin	[56]	[C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> ]Fl	[62]
[MgInd(pmdta)]Ind	[56]	[K(18-Krone-6)(thf) <sub>2</sub> ]Fl	[63]
[Mg(dmsO) <sub>6</sub> ](Ind) <sub>2</sub>	[56]		

<sup>a</sup> DMP: (P,P'-Dimethylphosphidoethan); <sup>b</sup> TEDA: N,N',N'-Trimethylethylendiamin

Dabei sind die Kationen 179.7(2) pm (Rb(1)) und 178.9(2) pm (Rb(2)) von den besten berechneten Ebenen durch die Sauerstoffatome der zwei Kronenether entfernt lokalisiert. Die literaturbekannten Verbindungen, wie z. B. [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>][TlBr<sub>4</sub>]<sup>[47]</sup>, zeigen vergleichbare Entfernungen, mit einer Ausnahme. Beim [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>][Rb<sub>2</sub>Cp\*<sub>3</sub>(thf)<sub>4</sub>]<sup>[34]</sup> ist der Abstand mit 164.0 pm etwas kleiner. Die besten Ebenen durch die Sauerstoffatome der beiden Kronenetherliganden des Sandwich-Kations bilden

einen Winkel von 180° zueinander, liegen also gänzlich parallel und wie in der Einleitung bereits beschrieben, verdreht zueinander vor. In Tabelle 3 sind die Abstände vom Rubidium-Kation zu den Sauerstoffatomen der Lewis-Basen und zu der jeweils besten Ebene der entsprechenden Sauerstoffatome der Verbindung **1** aufgezeigt.

Tabelle 3: Übersicht ausgewählter Abstände der Verbindung **1**

Bindung	Abstände (in pm)	Bindung	Abstände (in pm)
Rb(1)-O(1)	293.7(2)	Rb(2)-O(6)	303.4(2)
Rb(1)-O(2)	307.3(2)	Rb(2)-O(7)	293.6(2)
Rb(1)-O(3)	297.2(2)	Rb(2)-O(8)	296.0(2)
Rb(1)-O(4)	303.6(2)	Rb(2)-O(9)	299.0(2)
Rb(1)-O(5)	301.0(2)	Rb(2)-O(10)	298.2(2)
Rb(1)-O <sub>Ebene</sub>	179.7(2)	Rb(2)-O <sub>Ebene</sub>	178.9(2)

Die beiden Anionen der Verbindungen **1** und **2** sind innerhalb der Standardabweichungen als planar zu bezeichnen. Die Substanz **1** ist der erste Komplex mit einem „nackten“, nicht fehlgeordneten Indenid-Anion. Die C-C-Abstände des Anions liegen hier zwischen 137.3(4) und 145.6(4) pm. Ein Vergleich der Abstände zwischen **1**, [Mg(dmsO)<sub>6</sub>](Ind)<sub>2</sub><sup>[56]</sup><sup>4</sup> und den Werten, die über eine DFT-Rechnung (B3LYP/cc-pVQZ)<sup>[64a, 64b]</sup> ermittelt worden sind, ist in Abbildung 11 gezeigt. In allen Anionen ist die Dienstruktur innerhalb des Sechsrings deutlich zu erkennen, wobei die für die Gasphase berechneten Abstände ein wenig größer sind als die kristallographisch bestimmten Bindungslängen. Ein Grund für das nicht fehlgeordnet vorliegende Indenid-Anion sind attraktive Wechselwirkungen zwischen dem Anion und den Kronenetherliganden der benachbarten Kationen.

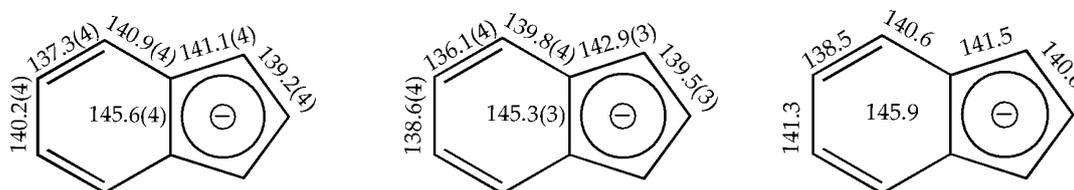


Abbildung 11: Darstellung der Indenid-Anionen mit Bindungslängen (in pm) der Strukturen [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>](Ind) (**1**, links), [Mg(dmsO)<sub>6</sub>](Ind)<sub>2</sub> (Mitte) sowie der DFT-Rechnung (Rechts)

<sup>4</sup> Bei dieser Struktur konnte ebenfalls ein nicht fehlgeordnetes Indenid-Anion erhalten werden

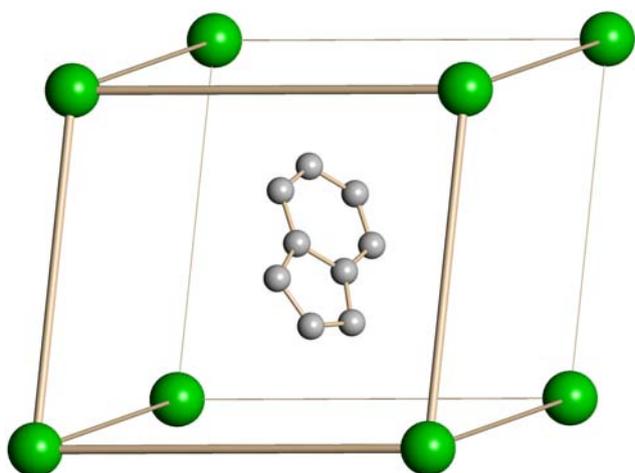


Abbildung 12: Darstellung der Anordnung der Kationen um ein Anion der Verbindung  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2]\text{Ind}$  (1). Die Anordnung in der Struktur  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2]\text{Fl}$  (2) ist praktisch identisch

Dabei wird jedes Anion von acht Kationen umgeben, und umgekehrt (Abbildung 12). Dieser, von der „CsCl-Struktur“<sup>[65]</sup> abzuleitende Aufbau, lässt sich auch in der Struktur  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2]\text{Cp}^{[34]}$  finden. In Abbildung 13 ist ein größerer Ausschnitt der Struktur 1 gezeigt. Die Anionen stehen entlang der a-Achse genau auf Deckung zueinander. Betrachtet man sich einen Anionen-Stapel entlang dieser kristallographischen Achse genauer, zeigt sich, dass die Anionen nicht senkrecht sondern gewinkelt zu dieser Achse stehen (Abbildung 14). In 1 konnten 26 Wechselwirkungen zwischen einem Anion und den Wasserstoffatomen der Kronenetherliganden der umgebenen Kationen beobachtet werden (Abbildung 15). Dabei beteiligen sich nur zwei der acht komplexen Kationen mit beiden Kronenetherliganden an diesen Wechselwirkungen.

dieser Achse stehen (Abbildung 14). In 1 konnten 26 Wechselwirkungen zwischen einem Anion und den Wasserstoffatomen der Kronenetherliganden der umgebenen Kationen beobachtet werden (Abbildung 15). Dabei beteiligen sich nur zwei der acht komplexen Kationen mit beiden Kronenetherliganden an diesen Wechselwirkungen.

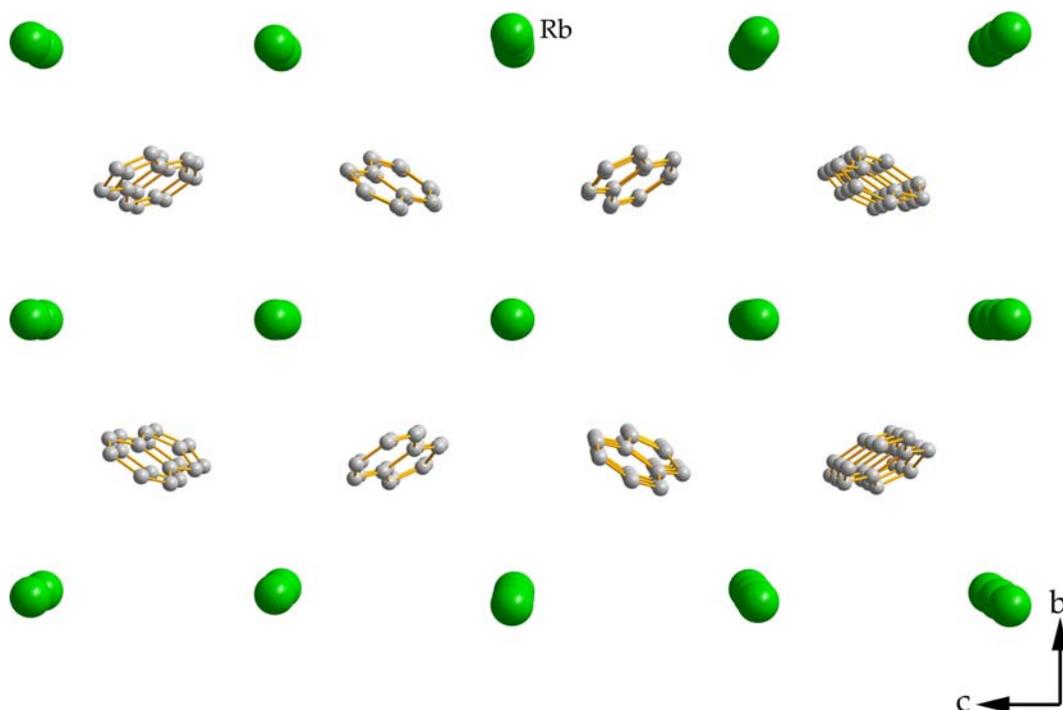


Abbildung 13: Ausschnitt aus der Struktur  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2]\text{Ind}$  (1). Die Sandwich-Kationen werden nur durch die  $\text{Rb}^+$ -Kationen dargestellt. Die Anordnung in der Struktur  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2]\text{Fl}$  (2) ist praktisch identisch



Abbildung 14: Darstellung der gewinkelten Position der Anionen entlang der a-Achse in der Struktur  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]\text{Ind}$  (1). Die Anordnung in der Struktur  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]\text{Fl}$  (2) ist praktisch identisch

Tabelle 4: Übersicht der  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstände (in pm) der Wechselwirkungen zwischen Anion und den nächstgelegenen Kronenetherliganden der Kationen der Verbindung 1

Wechselwirkung	Abstände	Wechselwirkung	Abstände	Wechselwirkung	Abstände
$\text{C}(21)\text{-H}(21)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	270.8(2)	$\text{C}(24)\text{-H}(24)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	274.0(2)	$\text{C}(26)\text{-H}(26)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	264.9(2)
$\text{C}(21)\text{-H}(21)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	245.6(2)	$\text{C}(24)\text{-H}(24)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	292.1(3)	$\text{C}(27)\text{-H}(27)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	259.6(2)
$\text{C}(21)\text{-H}(21)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	287.8(2)	$\text{C}(24)\text{-H}(24)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	269.0(3)	$\text{C}(27)\text{-H}(27)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	253.4(3)
$\text{C}(21)\text{-H}(21)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	266.8(3)	$\text{C}(25)\text{-H}(25)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	246.9(3)	$\text{C}(27)\text{-H}(27)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	279.6(3)
$\text{C}(22)\text{-H}(22)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	286.7(2)	$\text{C}(25)\text{-H}(25)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	275.6(3)	$\text{C}(27)\text{-H}(27)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	285.6(2)
$\text{C}(22)\text{-H}(22)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	276.4(3)	$\text{C}(25)\text{-H}(25)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	283.5(2)	$\text{C}(27)\text{-H}(27)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	295.5(2)
$\text{C}(22)\text{-H}(22)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	269.0(2)	$\text{C}(26)\text{-H}(26)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	280.7(2)		
$\text{C}(23)\text{-H}(23)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	298.9(2)	$\text{C}(26)\text{-H}(26)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	288.2(2)		
$\text{C}(23)\text{-H}(23)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	247.4(2)	$\text{C}(26)\text{-H}(26)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	285.3(2)		
$\text{C}(23)\text{-H}(23)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	280.0(3)	$\text{C}(26)\text{-H}(26)\cdots\text{H}_{\text{Krone}}$	246.6(2)		

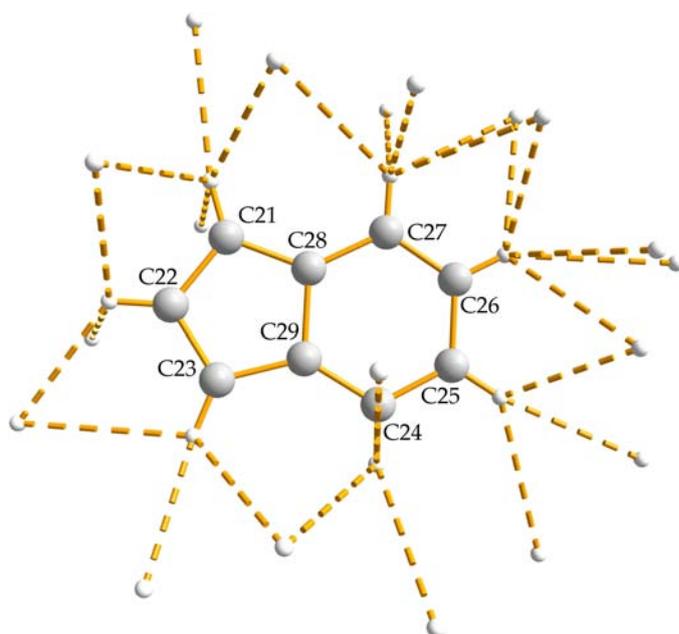


Abbildung 15: Darstellung der  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen um ein Anion

(Wechselwirkung) möglich. Von welcher Art die 26 ermittelten Wechselwirkungen sind, kann über den  $\text{C}_A\text{-H}\cdots\text{H}_K$ -Winkel geklärt werden. Ein Winkel um  $180^\circ$  spricht für eine

<sup>5</sup>  $\text{C}_A$ : Kohlenstoffatom des Anions;  $\text{H}_K$ : Wasserstoffatom des Kronenetherliganden

Die  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstände liegen dabei zwischen 245.6(2) und 298.9(2) pm (Tabelle 4). Diese attraktiven Wechselwirkungen sind sowohl zwischen den negativ polarisierten Kohlenstoffatomen der Anionen und den positiv polarisierten Wasserstoffatomen der Kronenetherliganden der Kationen ( $\text{C}_A\cdots\text{H}_K$ -Wechselwirkung<sup>5</sup>), als auch zwischen den noch gering negativ polarisierten Wasserstoffatomen der Anionen und den positiv polarisierten Wasserstoffatomen der Kronenetherliganden der Kationen ( $\text{C}_A\text{-H}\cdots\text{H}_K$ -Wechselwirkung).

$C_A-H \cdots H_K$ -Wechselwirkung, während ein Winkel um  $90^\circ$  eher für eine  $C_A \cdots H_K$ -Wechselwirkung spricht. Es können insgesamt nur vier Winkel gefunden werden, die nahe an  $180^\circ$  reichen und nur drei Winkel von etwa  $90^\circ$ . Hier wird hauptsächlich nur eine Art der Wechselwirkung angenommen. Tabelle 5 zeigt eine Übersicht der Winkel und Abstände. Bei den restlichen 19 Wechselwirkungen werden Winkel zwischen  $100^\circ$  und  $141^\circ$  gefunden. Hier wird vermutet, dass beide Wechselwirkungen partiell beteiligt sind.

Tabelle 5: Übersicht ausgewählter Wechselwirkungen (in pm) zwischen Anion und Kronenetherliganden der Kationen in **1**

Wechselwirkung	Winkel (in $^\circ$ )	$C_A \cdots H_K$ Abstand
C(21)-H $\cdots$ H <sub>K</sub>	158	337.7
C(22)-H $\cdots$ H <sub>K</sub>	93	297.5
C(23)-H $\cdots$ H <sub>K</sub>	86	291.0
C(23)-H $\cdots$ H <sub>K</sub>	94	293.9
C(23)-H $\cdots$ H <sub>K</sub>	170	370.8
C(26)-H $\cdots$ H <sub>K</sub>	167	368.9
C(27)-H $\cdots$ H <sub>K</sub>	159	359.7

In den Komplexen  $[Rb(15\text{-Krone-}5)_2]R$  mit den Carbanionen Cyclopentadienid-, Indenid- und Fluorenid kommt es zu analogen Anordnungen im Festkörper. Die Größe des Anions beeinflusst also nicht die Art der Packung der Substanzen im Festkörper. Erst wenn das Anion noch größer wird, wie in Verbindung  $[Rb(15\text{-Krone-}5)_2][BPh_4]^{[34]}$  mit einem organometallischen Anion, wird eine andere Packung im Festkörper beobachtet.

## 2. Synthesen und Röntgenstrukturanalysen von heterobimetallischen Komplexen der Alkalimetalle

### 2.1 Einleitung

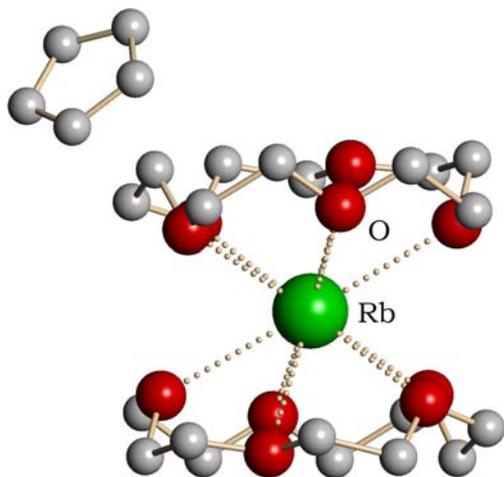


Abbildung 16: Darstellung von  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]\text{Cp}$

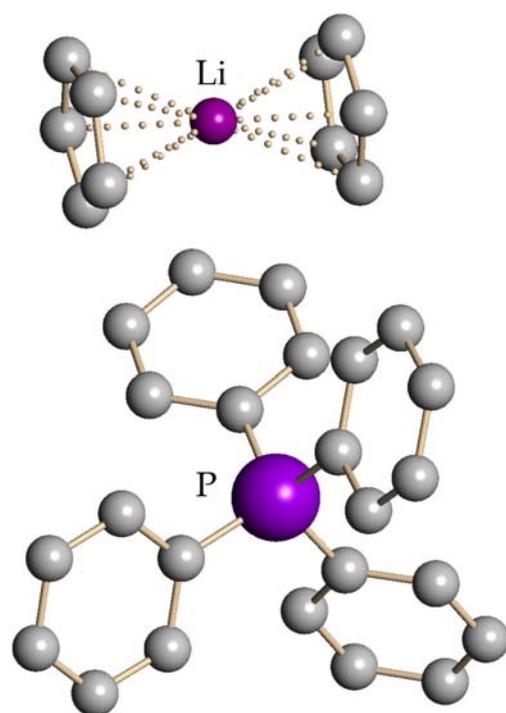


Abbildung 17: Darstellung von  $[\text{PPh}_4][\text{LiCp}_2]$

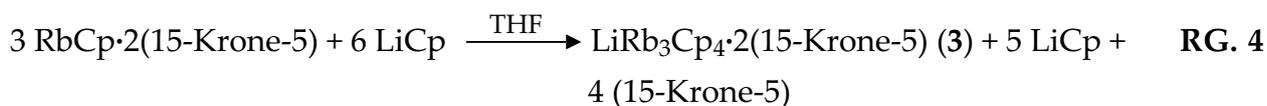
Gerade in den vergangenen Jahren konnte das Wissen um Alkalimetallverbindungen mit den carbanionischen Resten Cyclopentadienid, Pentamethylcyclopentadienid, Indenid und Fluorenid und dem sauerstoffhaltigen Liganden 15-Krone-5 weiter vertieft werden.<sup>[34, 35a, 35b]</sup>

Ein interessantes Beispiel stellt dabei die Verbindung  $\text{RbCp}_2(\text{15-Krone-5})$ <sup>[34]</sup> dar, mit einem komplexen Sandwich-Kation und einem nichtkoordinierenden Cyclopentadienid-Anion (Abbildung 16). Ziel der Bemühungen war es nun, das Cyclopentadienid-Anion der Substanz  $\text{RbCp}_2(\text{15-Krone-5})$  auf basenfreie Alkalmetallcyclopentadienide zu übertragen, um so bisher unbekannte Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung „ $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2][\text{M}_x\text{Cp}_{x+1}]$ “ ( $\text{M} = \text{Li} - \text{Cs}$ ) zu erhalten. Die „Alkalimetallat-Ionen“ stellen anionische Teilstücke der entsprechenden solvtfreien Alkalmetallcyclopentadienide dar und konnten schon gelegentlich beobachtet werden, z. B. in den Verbindungen  $[\text{PPh}_4][\text{LiCp}_2]$ <sup>[40]</sup> (Abbildung 17),  $[\text{TAS}][\text{LiCp}_2]$ <sup>[641]</sup> oder  $[\text{Na}(\text{18-Krone-6})][\text{NaCp}_2]$ <sup>[66]</sup>. Überraschenderweise konnten bei den Umsetzungen von  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]\text{Cp}$  mit  $\text{MCp}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) im Überschuss heterobimetallische Komplexe mit bisher völlig unbekanntem Aufbau erhalten werden. Die beiden polymeren Verbindungen  $\{[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n \cdot n\text{THF}$  (3) und  $[\text{NaRbCp}_2(\text{15-Krone-5})]_n \cdot 0.25n\text{THF}$  (4) werden im Folgenden diskutiert.

<sup>6</sup> TAS: Tris(dimethylamino)sulfonium

## 2.2 Synthesen und Eigenschaften

Die Synthesen der heterobimetallischen Komplexe erfolgen in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel (RG. 4 und 5). Beide Edukte,  $\text{RbCp} \cdot 2(15\text{-Krone-5})$  und  $\text{MCp}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ), werden zunächst separat in THF gelöst. Die solvatfreien Verbindungen lösen sich sehr gut, das Basenaddukt erst in der Wärme. Die Lösungen werden ineinander überführt und das Produkt mit *n*-Hexan gefällt. So können gute Ausbeuten von 69% für  $\{[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n \cdot n\text{THF}$  (**3**) und von 60% für  $[\text{NaRbCp}_2(15\text{-Krone-5})]_n \cdot 0.25n\text{THF}$  (**4**) erhalten werden. Einkristalle wachsen bei der Umsetzung mit  $\text{LiCp}$  bereits nach kurzer Zeit aus der Mutterlauge, während es zur Kristallisation aus dem Reaktionsansatz mit  $\text{NaCp}$  notwendig ist, die Lösung mit *n*-Hexan zu überschichten. Bei der Darstellung der Verbindungen spielt die Stöchiometrie eine wichtige Rolle. Die basenfreie Komponente muss im Überschuss eingesetzt werden. Wird mit äquimolaren Verhältnissen oder einem Unterschuss an  $\text{MCp}$  gearbeitet, wird kristallines  $\text{RbCp}$  erhalten. Leider sind die Kristalle nicht von ausreichender Qualität, um der Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden zu können. Aber sowohl analytische Untersuchungen (Schmelzpunktbestimmung, Elementaranalyse), als auch spektroskopische Untersuchungen (IR, NMR) bestätigen die Zusammensetzung.



Beide Komplexe zersetzen sich in einem Bereich zwischen 150 und 155 °C und zeigen auch ein ähnliches Lösungsverhalten. In den Lösungsmitteln THF, Diethylether, Toluol, *n*-Hexan und Dioxan sind die Verbindungen schlecht bis mäßig löslich. Einzige Ausnahme bildet heißes THF, in dem der Komplex **3** gut löslich ist. Als Lösungsmittel für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wird THF- $d_8$  verwendet. Leider ist die Löslichkeit von **4** in THF- $d_8$  zu gering für die Aufnahme eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums. Für beide Verbindungen werden in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die zu erwartenden Peaks sowohl für die Kronenetherliganden als auch die  $\text{Cp}^-$ -Anionen erhalten (s. Kapitel C). Aufgrund der Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen liegen **3** und **4** im Pulver THF-frei vor.

### 2.3 Röntgenstrukturanalyse von $\{[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n \cdot n\text{THF}$ (**3**)

Für die Verbindung  $\{[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n \cdot n\text{THF}$  (**3**) konnte die monokline Raumgruppe  $P2/n$  (Nr. 13) gefunden werden. Zur Berechnung des Zwillingsproblems wurde eine orthorhombische Aufstellung (mit dem vierfachen Volumen der monoklinen Zelle) in der Nicht-Standard-Raumgruppe  $C11a$  bevorzugt.

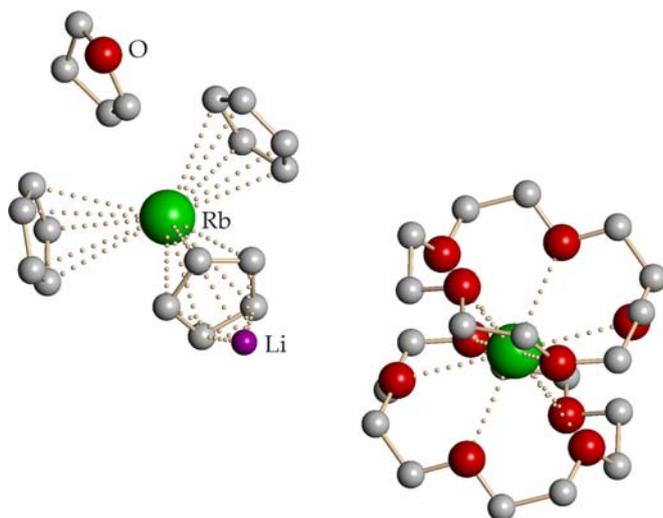


Abbildung 18: Darstellung der asymmetrischen Einheit von  $\{[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n \cdot n\text{THF}$  (**3**)

Es liegt ein komplexes  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ -Kation vor mit einem polymeren  $[\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]^{n-}$ -Anion als Gegenion. Als Kristallsolvens konnte ein Molekül THF ermittelt werden. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 18 gezeigt. Im komplexen  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ -Sandwich-Kation wird das  $\text{Rb}^+$ -Kation von zwei Kronenetherliganden jeweils über alle fünf Sauerstoffatome koordiniert

und besitzt somit die Koordinationszahl zehn. Das  $\text{Rb}^+$ -Ion befindet sich dabei auf dem Inversionszentrum der Raumgruppe (Koordinaten: 0 0 0). Beide Kronenetherliganden liegen stark fehlgeordnet vor.

Den Grundbaustein des  $[\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]^{n-}$ -Anions bilden  $\text{RbCp}$ -Zickzack-Ketten, die sich entlang der  $a$ -Achse parallel zueinander ausbreiten. Leider sind die  $\text{Cp}$ -Ringe dieser Ketten fehlgeordnet, so dass auf eine detaillierte Diskussion verzichtet werden muss. Die Zickzack-Ketten zeigen einen zum basenfreien  $\text{RbCp}^{[22-24]}$  identischen Aufbau. Einzige Ausnahme sind die Abstände zweier benachbarter  $\text{Rb}$ -Ionen, die mit 601.9 pm bzw. 605.5 pm in **3** aufgeweitet vorliegen (Abstände im  $\alpha$ - $\text{RbCp}$ : 598.8 pm, 590.3 pm;  $\beta$ - $\text{RbCp}$ : 592.6 pm). Tabelle 6 zeigt einen Vergleich verschiedener Winkel und Abstände zwischen der Verbindung **3** und den Strukturen  $\alpha$ - $\text{RbCp}$  und  $\beta$ - $\text{RbCp}$ .

Tabelle 6: Ausgewählte Winkel (in  $^\circ$ ) und Abstände (in pm) von  $\{[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n \cdot n\text{THF}$  (**3**) sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{RbCp}$

Verbindung	Rb- $\text{C}_{5Z}^a$	Rb-Rb	Rb- $\text{C}_{5Z}$ -Rb <sup>a</sup>	Rb-Rb-Rb
<b>3</b>	297.1, 294.2	605.5, 601.9	174.0	132.2
$\alpha$ - $\text{RbCp}$	299.4, 296.2, 294.4	598.8, 590.3	178.8, 176.1	136.5, 123.5
$\beta$ - $\text{RbCp}$	296.7, 295.7	592.6	176.4	131.3

<sup>a</sup>  $\text{C}_{5Z}$ : Mittelpunkt des  $\text{Cp}$ -Liganden

Benachbarte RbCp-Zickzack-Ketten werden durch anionische  $[\text{LiCp}_2]^-$ -Einheiten verknüpft. Diese  $[\text{LiCp}_2]^-$ -Anionen befinden sich annähernd parallel zur b-Achse, also senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der RbCp-Ketten. So entsteht eine in der kristallographischen a/b-Ebene liegende anionische  $[\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]_n^-$ -Schicht mit einer „Wabenstruktur“ (Abbildung 19). Entlang der c-Achse wiederholen sich die einzelnen Schichten, wobei sie immer genau auf Deckung liegen.

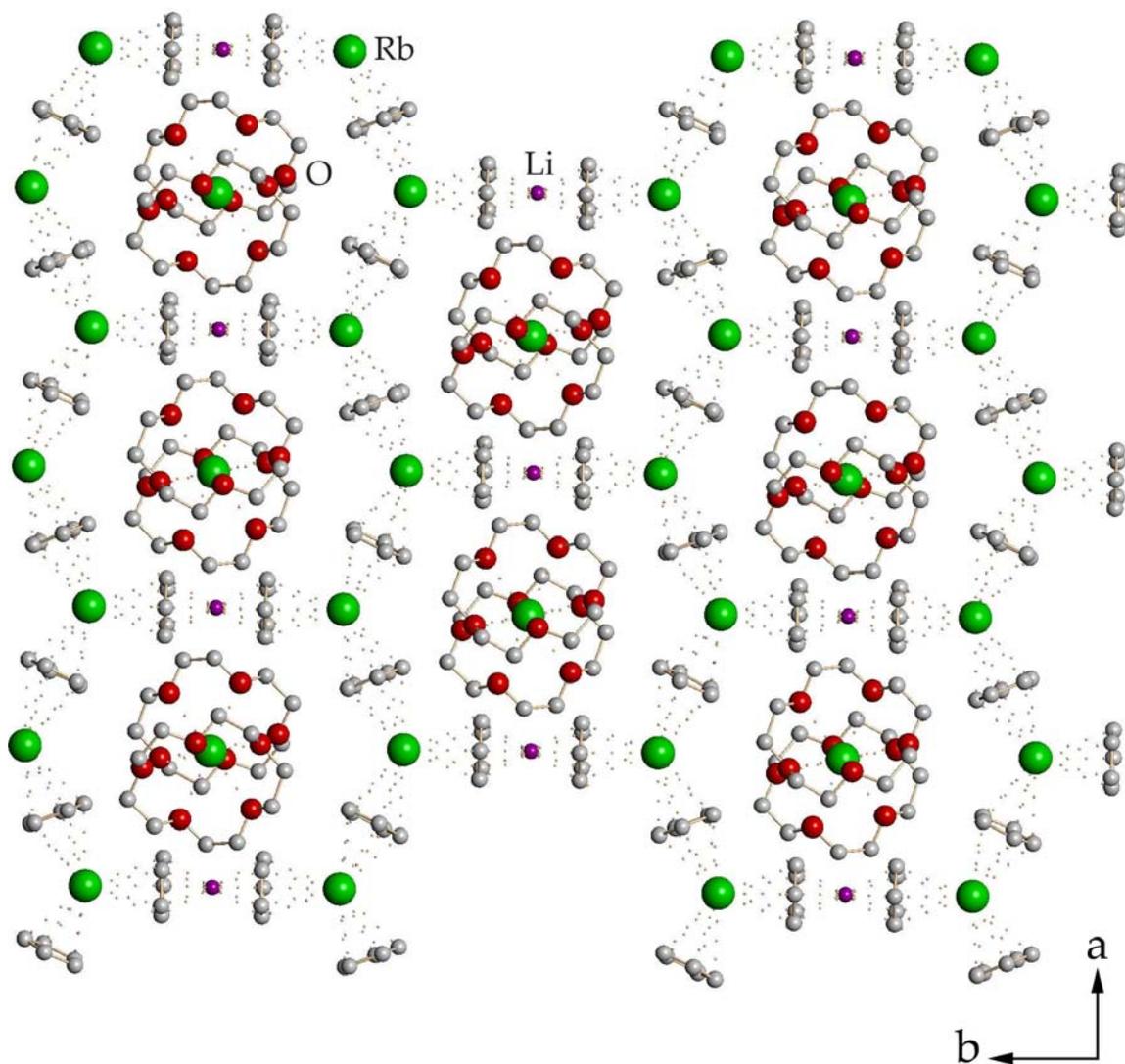


Abbildung 19: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $\{[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]_n\} \cdot n\text{THF}$  (3)

Die  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ -Kationen, die sich immer zwischen zwei anionischen Schichten befinden, sind ober- bzw. unterhalb der „Waben“ lokalisiert (Abbildung 20).

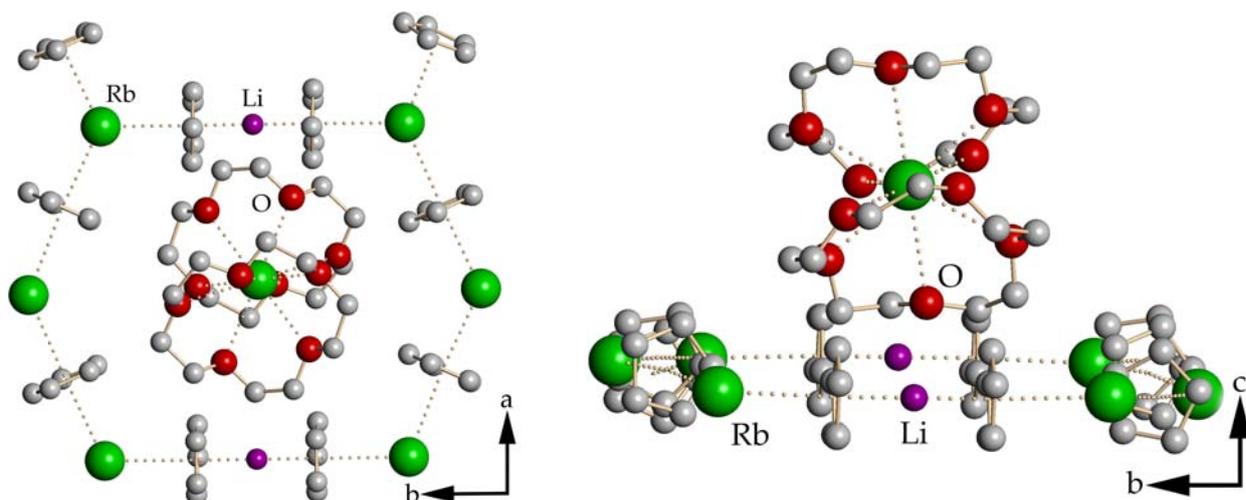


Abbildung 20: Darstellung der Lage des  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ -Kations in der Festkörperstruktur von  $\{[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n \cdot n\text{THF}$  (**3**). Das linke Bild zeigt die Position des Kations über der „Wabe“ entlang der c-Achse, während das rechte Bild um  $90^\circ$  entlang der b-Achse gedreht ist

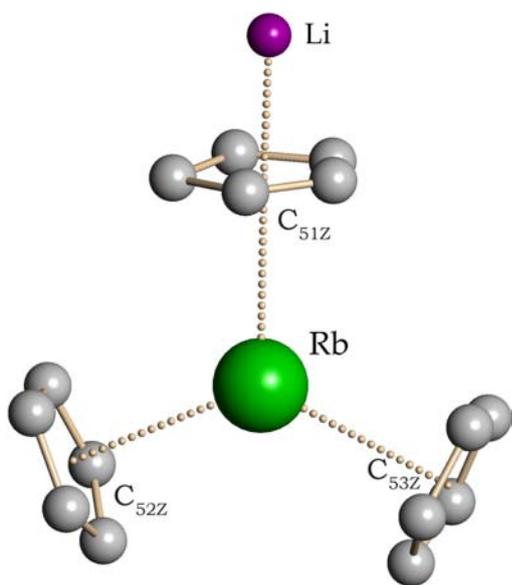


Abbildung 21: Koordination von drei Cp-Ringen um das  $\text{Rb}^+$ -Kation in der Struktur  $\{[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n \cdot n\text{THF}$  (**3**)

Jedes  $\text{Rb}^+$ -Kation des polymeren Anions wird von drei  $\eta^5$ -gebundenen Cp-Ringen koordiniert (Abbildung 21). Diese seltene Koordination konnte bei Rubidium als Kation bisher nur in den vierkernigen Verbindungen  $[\text{Rb}_4\text{Cp}_4(\text{18-Krone-6})_2]$  und  $[\text{K}_2\text{Rb}_2\text{Cp}_4(\text{18-Krone-6})_2(\text{thf})] \cdot \text{THF}$ <sup>7</sup> beobachtet werden.<sup>[37]</sup> Die Abstände vom  $\text{Rb}^+$ -Ion zu den Mittelpunkten<sup>8</sup> der Cp-Ringe betragen  $301.9(2)$  pm ( $\text{C}_{51\text{Z}}$ ),  $297.1(3)$  pm ( $\text{C}_{52\text{Z}}$ ) und  $294.2(3)$  pm ( $\text{C}_{53\text{Z}}$ ). Sie sind damit kürzer als in dem Komplex  $[\text{Rb}_4\text{Cp}_4(\text{18-Krone-6})_2]$ . Das Rubidium-Kation in **3** befindet sich mit einem Abstand von nur  $4.83(7)$  pm nahezu in der berechneten Ebene der drei Mittelpunkte der Cp-Liganden, während sich das Kation in der Verbindung  $[\text{Rb}_4\text{Cp}_4(\text{18-Krone-6})_2]$  mit  $34.2$  pm deutlich weiter aus der genannten Ebene hervorhebt. In Tabelle 7 ist

<sup>7</sup> Das zweite Beispiel mit dieser Koordination um das Rubidium-Ion,  $[\text{K}_2\text{Rb}_2\text{Cp}_4(\text{18-Krone-6})_2(\text{thf})] \cdot \text{THF}$ , kann aufgrund starker Fehlorderungen nicht zur Diskussion herangezogen werden

<sup>8</sup> Die Mittelpunkte der koordinierenden Cp-Ringe werden im Folgenden mit  $\text{C}_{51\text{Z}}$ ,  $\text{C}_{52\text{Z}}$  und  $\text{C}_{53\text{Z}}$  bezeichnet

ein Vergleich der Struktur **3** mit der Verbindung  $[\text{Rb}_4\text{Cp}_4(18\text{-Krone-6})_2]$  gezeigt. Der  $(\text{C}_{52\text{Z}})\text{-Rb-}(\text{C}_{53\text{Z}})\text{-Winkel}$  in **3** ist mit  $129.7(3)^\circ$  aufgeweitet und dem Winkel im basenfreien RbCp sehr ähnlich (Winkel im  $\alpha\text{-RbCp}$ :  $123.5^\circ$ ,  $136.5^\circ$ ;  $\beta\text{-RbCp}$ :  $131.4^\circ$ ).

Tabelle 7: Vergleich ausgewählter Winkel (in  $^\circ$ ) und Abstände (in pm) zwischen **3** und  $[\text{Rb}_4\text{Cp}_4(18\text{-Krone-6})_2]$

Verbindung	Rb- $\text{C}_{5\text{Z}}$ -Abstand <sup>a</sup>	$\text{C}_{5\text{Z}}\text{-Rb-}\text{C}_{5\text{Z}'}$ -Winkel <sup>a</sup>	Li- $\text{C}_{51\text{Z}}$ -Rb-Winkel <sup>a</sup>
<b>3</b>	301.9(2), 297.1(3), 294.2(3)	129.7(3), 115.7(3), 114.6(2)	178.0(2)
$[\text{Rb}_4\text{Cp}_4(18\text{-Krone-6})_2]$	306.5, 304.2, 303.4	128.3, 118.2, 109.8	/

<sup>a</sup>  $\text{C}_{5\text{Z}}$ ,  $\text{C}_{5\text{Z}'}$ ,  $\text{C}_{51\text{Z}}$ : Mittelpunkte der Cp-Liganden

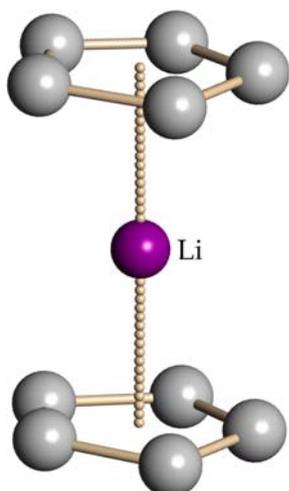


Abbildung 22:  
Darstellung der  
 $[\text{LiCp}_2]^-$ -Einheit in **3**

In Abbildung 22 ist die  $[\text{LiCp}_2]^-$ -Einheit des polymeren Anions gezeigt. Das Lithium-Kation befindet sich genau mittig zwischen den beiden nicht fehlgeordneten Cp-Ringen mit einem Abstand von  $196.6(3)$  pm zu den Mittelpunkten der Liganden. Für die Li-C-Abstände konnten Werte zwischen  $227.0(10)$  pm und  $233.6(13)$  pm gefunden werden (Vergleich solvathreies LiCp: Li-C:  $227.5(6)$  -  $233.5(9)$  pm, Li- $\text{C}_{5\text{Z}}$ :  $196.9$  pm).<sup>[22-24]</sup>

Die beiden Cp-Ringe der  $[\text{LiCp}_2]^-$ -Einheit sind dabei coplanar zueinander angeordnet. Diese Anordnung findet man auch im basenfreien LiCp oder in der Substanz  $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ .<sup>[67]</sup> Bei anderen in der Literatur beschriebenen Substanzen mit einem  $[\text{Li}(\text{C}_5\text{R}_5)_2]^-$ -Anion, wie z. B. das [TAS]  $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ , sind die Cp-Ringe gestaffelt angeordnet.<sup>[40,41, 67-71]</sup>

Die vorliegenden THF-Moleküle konnten ebenfalls zwischen den anionischen Schichten lokalisiert werden. Sie liegen immer ober- bzw. unterhalb der Rubidium-Ionen. Allerdings wird keine Wechselwirkung angenommen, da der  $\text{Rb-O}_{\text{THF}}$ -Abstand  $390(2)$  pm beträgt. Daher sind die THF-Moleküle als Kristallsolvensmoleküle zu betrachten. In Verbindungen wie  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2(\text{thf})][\text{PhNpy}]$ <sup>[50]</sup>,  $[\text{Rb}(\text{CHPh}_2)(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$ <sup>[72]</sup> oder  $[\text{Rb}_2(\text{DIPP})_2(\text{thf})]$ <sup>9 [73]</sup> werden dagegen  $\text{Rb-O}_{\text{THF}}$ -Wechselwirkungen gefunden. Hier betragen die  $\text{Rb-O}$ -Abstände nur  $280.3$  bis  $364.4$  pm.

<sup>9</sup> DIPP: Bis(2,6-di-isopropylphenolato)

## 2.4 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NaRbCp}_2(15\text{-Krone-5})]_n \cdot 0.25n\text{THF}$ (4)

Die Verbindung  $[\text{NaRbCp}_2(15\text{-Krone-5})]_n \cdot 0.25n\text{THF}$  (4) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit der polymeren Struktur bildet ein  $[\text{NaRbCp}_2(15\text{-Krone-5})] \cdot 0.25\text{THF}$ -Fragment (Abbildung 23). In Abbildung 24 ist ein größerer Ausschnitt der Struktur von 4 gezeigt. Das Rückgrat dieser polymeren Verbindung bildet eine gewinkelte  $\text{RbCp}$ -Kette. Diese Abwinkelung ermöglicht die Koordination einer neutralen  $[\text{NaCp}(15\text{-Krone-5})]$ -Einheit über den Cp-Ring an die „offene“ Seite eines jeden  $\text{Rb}^+$ -Kations. So entstehen komplex aufgebaute polymere Stränge.

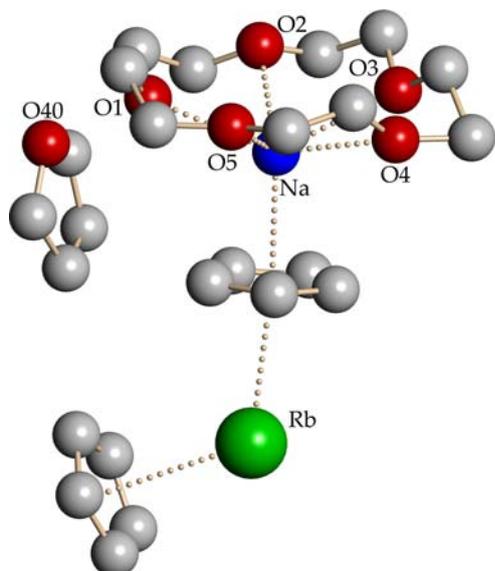


Abbildung 23: Darstellung der asymmetrischen Einheit von  $[\text{NaRbCp}_2(15\text{-Krone-5})]_n \cdot 0.25n\text{THF}$  (4)

Eine genaue Diskussion der Winkel und Abstände ist leider nicht möglich, da sowohl der Neutralligand, das Kristallsolvens als auch die Cp-Ringe der  $\text{RbCp}$ -Kette stark fehlgeordnet sind.

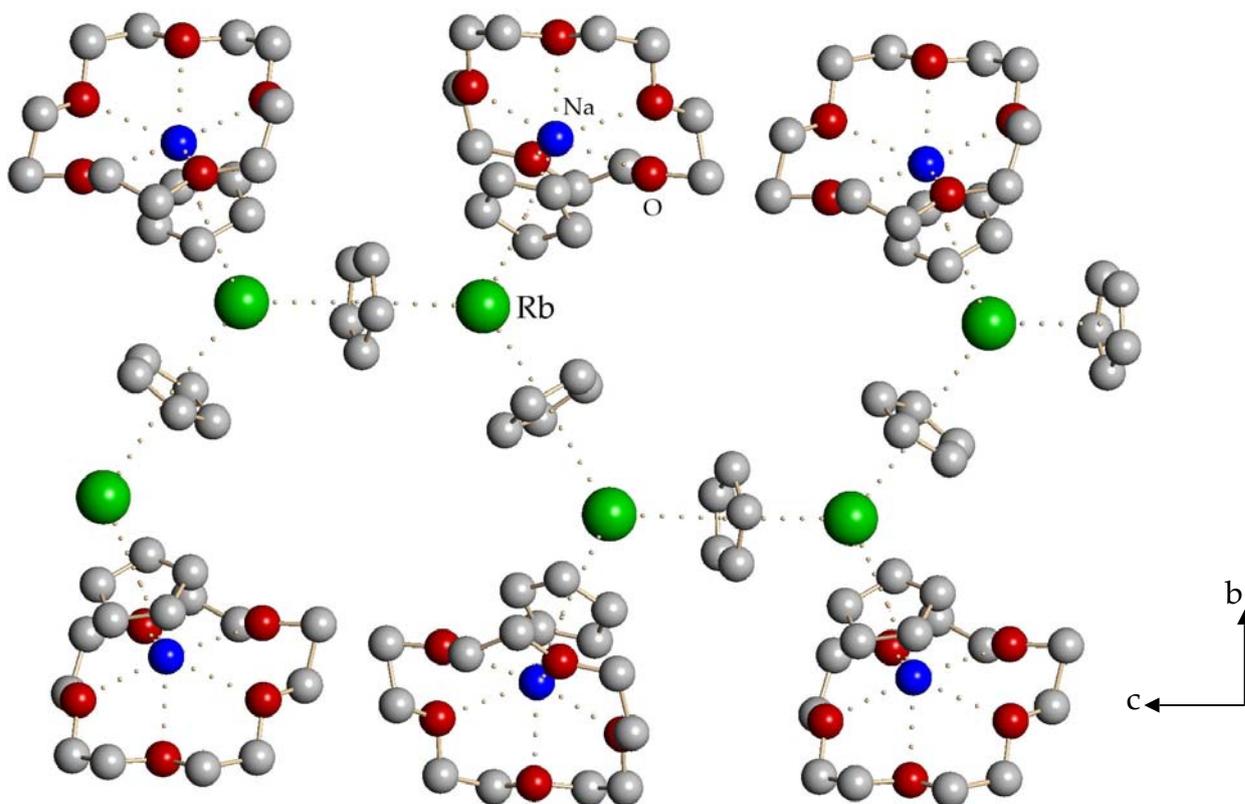


Abbildung 24: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $[\text{NaRbCp}_2(15\text{-Krone-5})]_n \cdot 0.25n\text{THF}$  (4, ohne THF und ohne Fehlorderungen)

Der globale Aufbau der RbCp-Ketten konnte bisher noch nicht in der Literatur beobachtet werden und unterscheidet sich deutlich von dem Aufbau im basenfreien RbCp<sup>10</sup>.

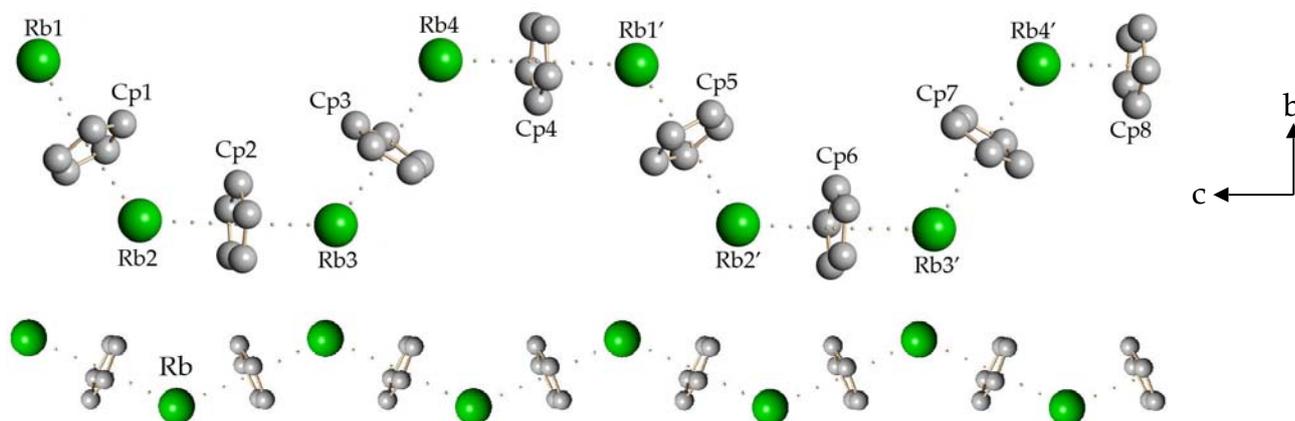


Abbildung 25: Ausschnitt aus der polymeren RbCp-Kette von 4 (oben). Alle Rb-Atome in 4 sind symmetrieverwandt. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur vom basenfreien RbCp<sup>1</sup> (unten)

Im Gegensatz zum solvatreien  $\beta$ -RbCp befinden sich die Rb<sup>+</sup>-Kationen der RbCp-Ketten in 4 nicht in einer Ebene entlang der Ausbreitungsrichtung. Sie sind in der Art und Weise versetzt angeordnet, dass die Rb<sup>+</sup>-Ionen (1) und (1') auf einer Linie entlang der c-Achse liegen. Das gleiche gilt auch für Rb(2) und Rb(2') und setzt sich immer so fort (Abbildung 25). Abbildung 26 liefert einen Blick entlang der Ausbreitungsrichtung der polymeren Verbindung 4.

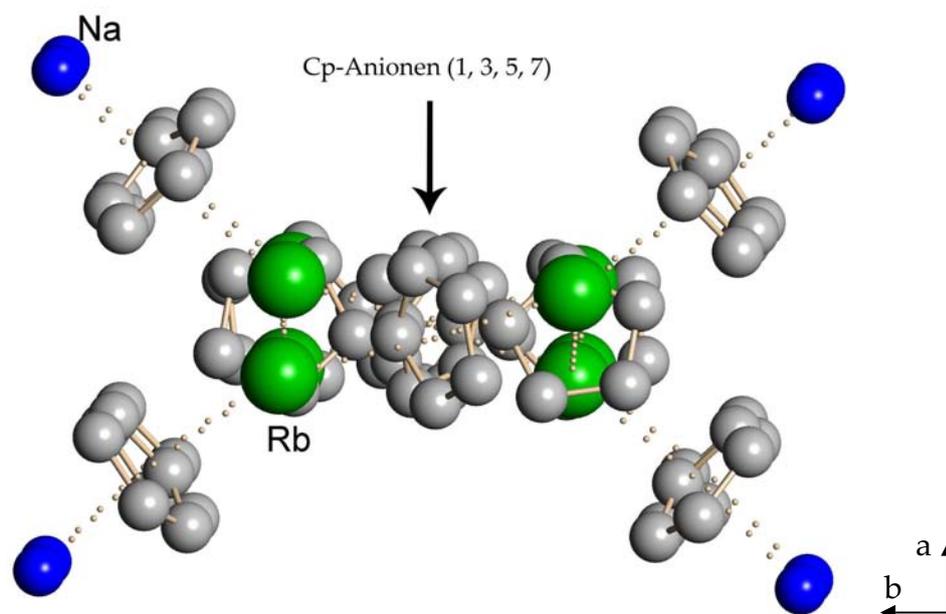


Abbildung 26: Darstellung einer polymeren Kette von 4 entlang der kristallographischen c-Achse. Die Kronenetherliganden und die THF-Moleküle wurden weggelassen

<sup>10</sup> Hier sind das  $\alpha$ -RbCp als auch das  $\beta$ -RbCp gemeint

Es ist zu erkennen, dass sich die  $\text{Cp}^-$ -Anionen (1), (3), (5) und (7) auf einer Flucht entlang der  $c$ -Achse befinden. Die Rubidium-Ionen und die anderen Cp-Ringe bewegen sich schlaufenartig („square loop“) um diese Flucht. Deutlich wird die sehr ungewöhnliche Ausbreitung der  $\text{RbCp}$ -Ketten in Abbildung 27. Auch hier erfolgt die Blickrichtung entlang der  $c$ -Achse. Allerdings wurden der Übersicht halber nur die Rubidium-Ionen dargestellt. Man kann erkennen, dass die Wechselwirkungen  $\text{Rb}(1)\text{-C}_{5\text{Z}}\text{-Rb}(2)$  und  $\text{Rb}(3)\text{-C}_{5\text{Z}}\text{-Rb}(4)$  fast senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse und über Kreuz liegen.

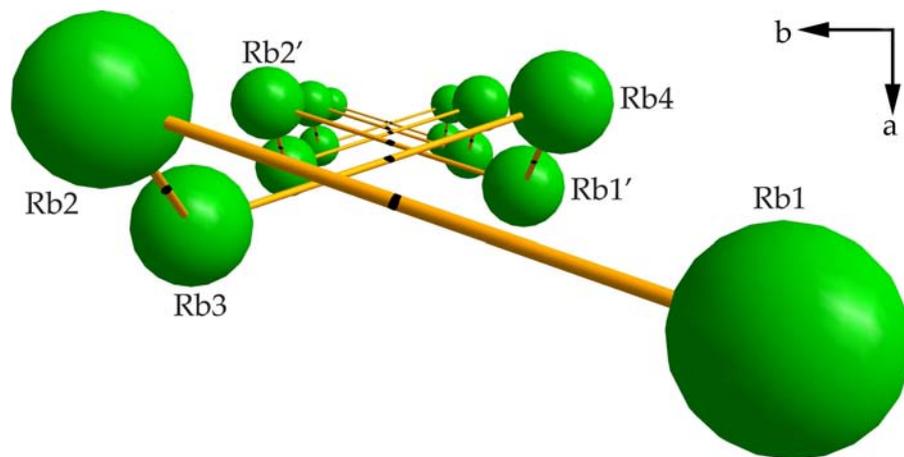


Abbildung 27: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **4** entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Es sind nur die  $\text{Rb}^+$ -Kationen gezeigt. Die schwarzen Punkte markieren die Cyclopentadienyl-Ringmittelpunkte

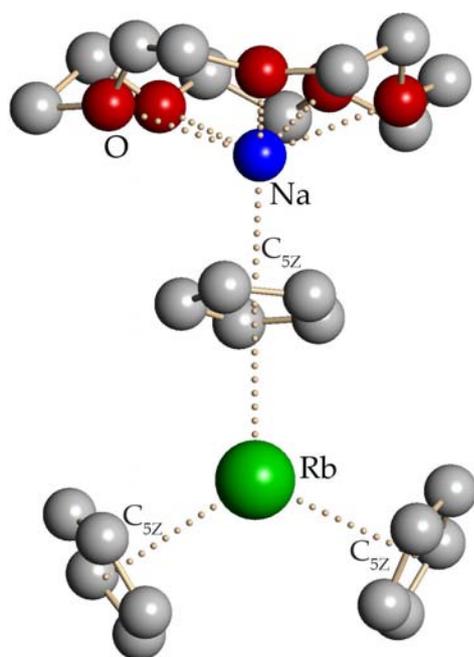


Abbildung 28: Trigonal-planare Koordination von drei Cp-Ringen am  $\text{Rb}^+$ -Kation in **4**

Dies kommt durch eine Drehung der Verbindung  $\text{Rb}(2)\text{-C}_{5\text{Z}}\text{-Rb}(3)$  zustande mit einem Diederwinkel von  $49.97(5)^\circ$ . Der  $\text{Rb}(1)\text{-Rb}(2)\text{-Rb}(3)$ -Winkel von  $116.4(2)^\circ$  entspricht erwartungsgemäß annähernd dem eines trigonalen Systems und ist merklich kleiner als in der basenfreien Verbindung (Winkel im  $\beta\text{-RbCp}$ :  $\text{Rb}'\text{-Rb}\text{-Rb}''$ :  $131.3^\circ$ ). An jedes  $\text{Rb}^+$ -Kation der polymeren Kette koordiniert eine neutrale, molekulare  $[\text{NaCp}(15\text{-Krone-5})]$ -Einheit. So werden alle Rubidium-Ionen von drei  $\eta^5$ -gebundenen Cp-Ringen koordiniert (Abbildung 28). Damit liefert diese Verbindung zusammen mit  $\{[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n \cdot n\text{THF}$  (**3**) das erste polymer aufgebaute Beispiel, in der eine solche Koordination um ein Rubidium-Ion beobachtet werden konnte (s. Kapitel

B2.3). Die Ringmittelpunkte der Cp-Ringe ( $C_{5Z}$ ) zeigen eine annähernd trigonal-planare Anordnung um das Kation, welches nur 5.1(7) pm oberhalb der berechneten Ebene dieser Mittelpunkte liegt. Auch in **3** liegt das Kation in der Ebene der drei Punkte, während in der vierkernigen Struktur  $[Rb_4Cp_4(18\text{-Krone-6})_2] \cdot 2THF$ <sup>[37]</sup> das  $Rb^+$ -Kation mit 34.2 pm deutlich außerhalb der berechneten Ebene durch die Ringmittelpunkte lokalisiert ist. Die Zentren der Cp-Liganden der  $RbCp$ -Kette in **4** liegen in der Nähe von speziellen Lagen (Koordinaten: 1.00292 0.01404 1.00123 und 0.99767 0.19126 0.74999) und liegen daher fehlgeordnet vor. Diese speziellen Lagen sind alternierend das Inversionszentrum und die zweizählige Drehachse der Raumgruppe. Jeder Cyclopentadienyl-Ring liegt somit als  $\mu^2\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5$  verbrückender Ligand vor. Während zwei Cp-Ringe von jeweils zwei  $Rb^+$ -Ionen koordiniert werden, wird ein Cp-Ligand sowohl von einem  $Rb^+$ - als auch von einem  $Na^+$ -Kation koordiniert. Es erfolgt aber keine symmetrische Koordination dieser beiden Kationen an den Cp-Ring. Die Na-C-Abstände betragen 265(2) - 289(2) pm, die Rb-C-Abstände 317(2) - 330(2) pm. So ergibt sich ein Winkel zwischen dem Natriumkation, dem Ringmittelpunkt des Cyclopentadienid-Anions und dem Rubidiumkation von  $172.3(4)^\circ$ .

Die bereits erwähnte neutrale Einheit  $[NaCp(15\text{-Krone-5})]$  konnte schon als molekularer Komplex erhalten werden.<sup>[35a, 35b]</sup> Wie in der molekularen Struktur wird auch in **4** das  $Na^+$ -Kation von den fünf Kohlenstoffatomen des Cp<sup>-</sup>-Anions und von den fünf Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden

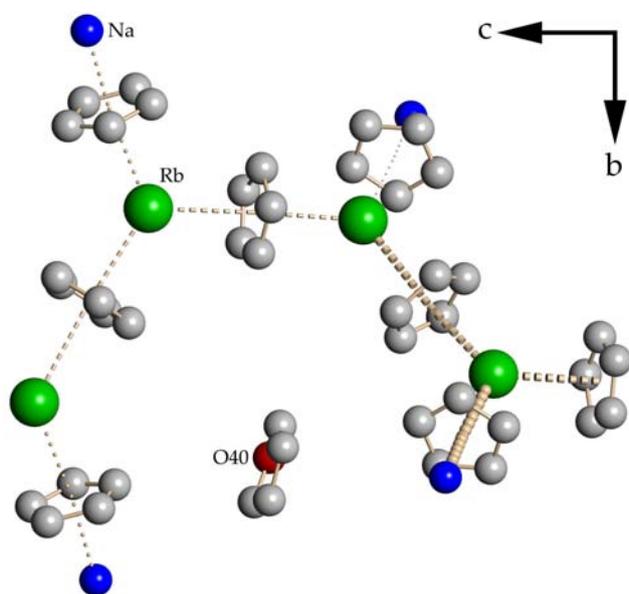


Abbildung 29: Darstellung der Position des THF-Moleküls in **4**

jeweils  $\eta^5$ -artig koordiniert und besitzt somit eine abgesättigte Koordinationssphäre. Da beide Strukturen fehlgeordnet sind, muss hier leider auf eine genauere Diskussion verzichtet werden.

Das Tetrahydrofuran-Molekül ist als nichtkoordinierendes Kristallsolvens in die Struktur eingebaut und stark fehlgeordnet. Bedingt durch den Aufbau der  $RbCp$ -Kette, bilden sich „Taschen“ aus (Abbildung 29), in welchen sich die THF-Moleküle befinden.

Während die Koordination von drei  $\eta^5$ -gebundenen Cp-Ringen an ein Rubidium-Ion eher selten ist, konnte dies in Verbindungen mit einem  $\text{Cs}^+$ -Kation schon häufiger beobachtet werden.<sup>[37, 74]</sup> Mit den Substanzen  $[\text{CsRbCp}_2(18\text{-Krone-6})]_n \cdot 2.5n\text{THF}$ <sup>[37]</sup> und  $[(\text{CsCp})_2(18\text{-Krone-6})]_n \cdot 2.75n\text{THF}$ <sup>[37]</sup> sind auch polymere Beispiele bekannt. Die CsCp-ZickZack-Ketten in diesen Verbindungen sind dabei analog zum basenfreien CsCp aufgebaut. Als Beispiel ist in Abbildung 30 ein Ausschnitt aus der Struktur  $[\text{CsRbCp}_2(18\text{-Krone-6})]_n \cdot 2.5n\text{THF}$  gezeigt.

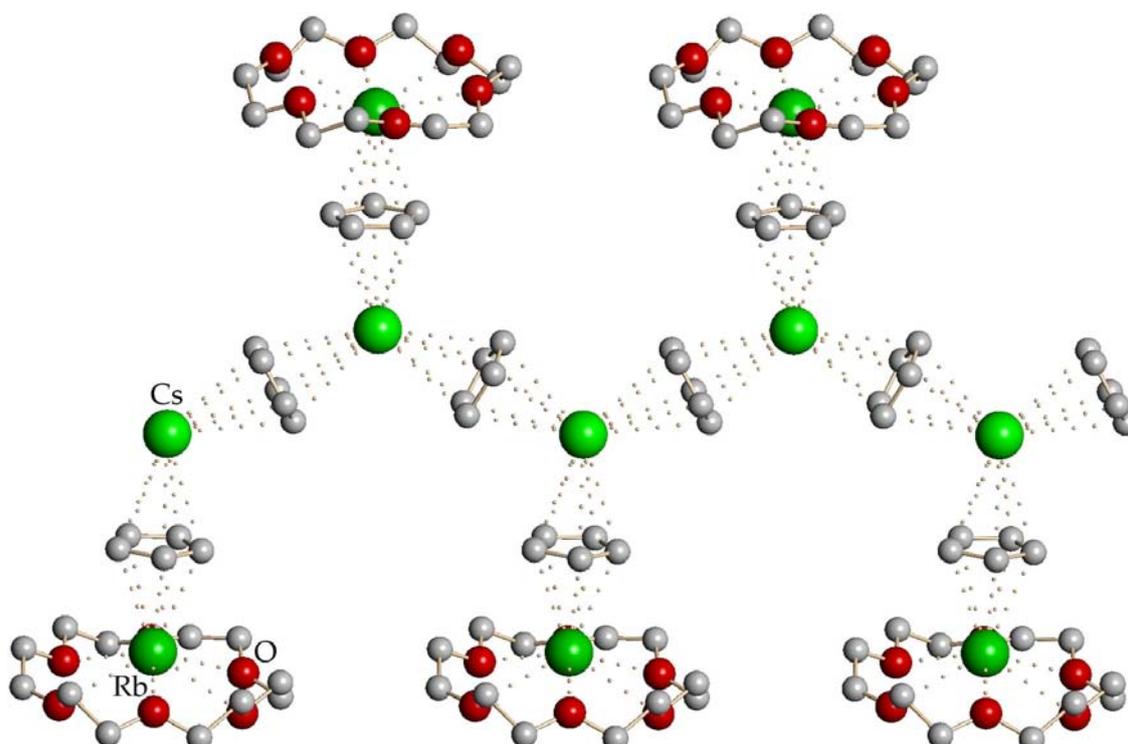


Abbildung 30: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $[\text{CsRbCp}_2(18\text{-Krone-6})\text{CsCp}]_n \cdot 2.5n\text{THF}$  (ohne THF-Liganden und Fehlordnungen)

### 3. Kronenetherhaltige Verbindungen der Alkalimetalltetraphenylborate

#### 3.1 Einleitung

Verbindungen mit einem Tetraphenylborat-Anion sind bereits seit längerem bekannt. So wurden auch für die basenfreien Alkalimetall-Verbindungen  $\text{MBPh}_4$  ( $\text{M} = \text{Li} - \text{Cs}$ ) die Synthesen und Festkörperstrukturen ausführlich beschrieben.<sup>[75-84]</sup> Einzig vom  $\text{LiBPh}_4$  gelang noch keine Strukturaufklärung im Festkörper. In Abbildung 31 ist als Beispiel ein Ausschnitt der Verbindung  $\text{RbBPh}_4$  gezeigt. Das Tetraphenylborat-Anion ist ein sterisch anspruchsvoller und stabiler Ligand, der nur schwach koordinative Eigenschaften besitzt. Viele Verbindungen mit diesem Anion zeigen eine große Stabilität gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Ähnlich wie das Cyclopentadienid-Anion geht auch das Tetraphenylborat-Anion mit fast allen Metallen Verbindungen ein.<sup>[19]</sup>

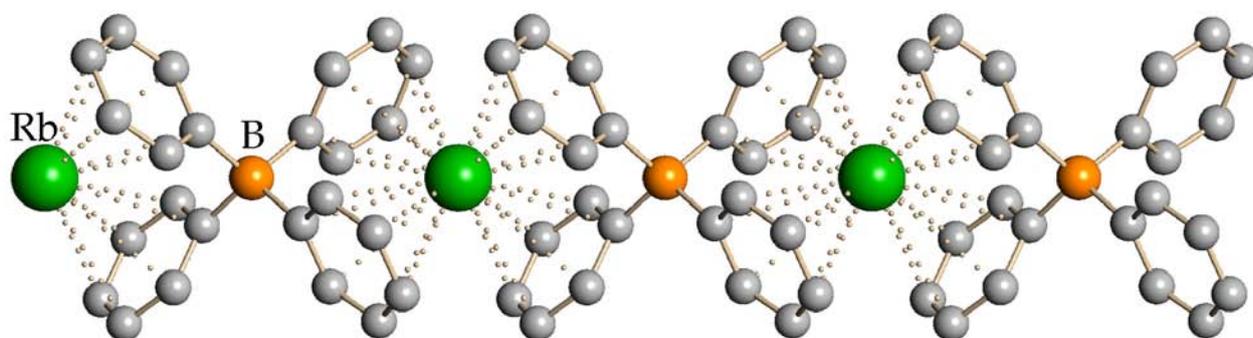


Abbildung 31: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von  $\text{RbBPh}_4$  (drei  $\text{RbBPh}_4$ -Einheiten)

In der Literatur wurden erst wenige kronenetherhaltige Verbindungen der Alkalimetall-Tetraphenylborate beschrieben, deren Struktur im Festkörper bestimmt werden konnte (Tabelle 8).

Tabelle 8: Übersicht der in der CCDC-Datenbank<sup>[19]</sup> bekannten Strukturen der unsubstituierten Kronenetheraddukte der Alkalimetalltetraphenylborate

Metall	Verbindung	Veröffentlichung	Literatur
Na	$[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{H}_2\text{O})_3][\text{BPh}_4] \cdot \text{EtOH}$	1999	[85]
	$[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{MeOH})_2][\text{BPh}_4]$	2003	[86]
K	$[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$	2002	[87]
Rb	$[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$	2002	[34]
Cs	$[\text{CsBPh}_4(15\text{-Krone-5})]$	2003	[88]
	$[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$	2004	[89]

Die Synthese der verschiedensten Kronenetherliganden wurde erstmalig 1967 in der Literatur beschrieben.<sup>11</sup> [90-94] In diesen makrozyklischen Polyethern befindet sich zwischen zwei benachbarten Sauerstoffatomen jeweils eine Ethylen-Gruppe, wobei die Größe der Neutralbasen zwischen drei und zwanzig Sauerstoffatomen variiert.<sup>[95, 96]</sup> In Abbildung 32 sind drei unsubstituierte Kronenether gezeigt.

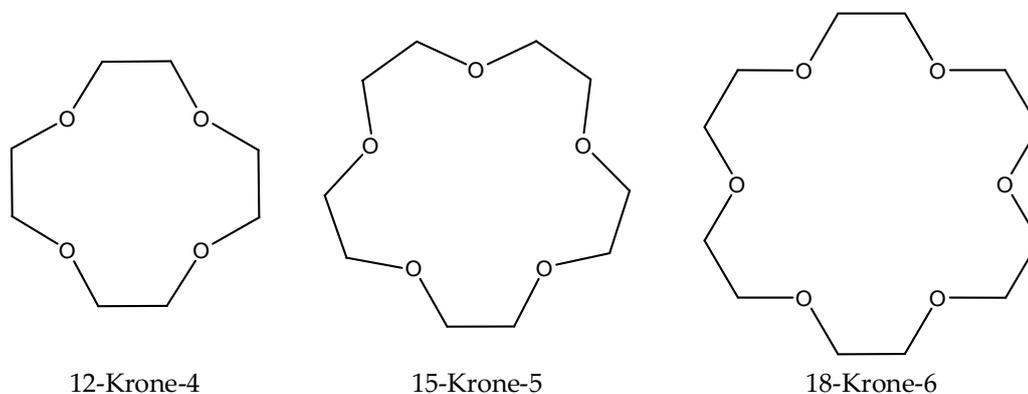


Abbildung 32: Darstellung ausgewählter makrozyklischer Polyether (Kronenether)

Vergleicht man die Ionenradien der einzelnen Alkalimetall-Kationen mit den maximalen Ringdurchmessern der Kronenether 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6, so findet man für jedes Kation ein Kronenether mit optimalen Hohlraum.<sup>[97]</sup> So passt z. B. das Natrium-Kation relativ gut in den Hohlraum der 15-Krone-5, ist aber zu klein für die 18-Krone-6 (Tabelle 9). Aufgrund der Korrelation dieser beiden Größen können bereits Strukturvorhersagen getroffen werden. Und so sind je nach gewähltem Kation (Li - Cs) und verwendeter Lewis-Base verschiedene Strukturtypen zu erwarten.

Tabelle 9: Vergleich zwischen Kronenetherdurchmesser und Kationen-Größe

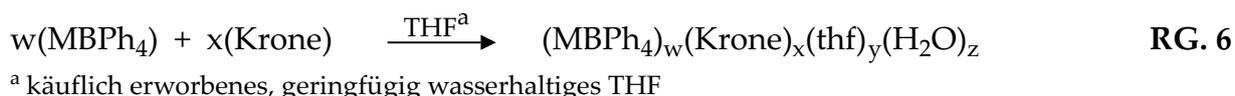
Kronenether	max. Durchmesser der Ringöffnung (in pm) <sup>[98-99]</sup>	Alkalimetall- Kation	Ionen- radien (in pm) <sup>[100]</sup>	Koordinations- zahl
12-Krone-4	150	Li <sup>+</sup>	90	6
15-Krone-5	220	Na <sup>+</sup>	116	6
18-Krone-6	320	K <sup>+</sup>	152	6
		Rb <sup>+</sup>	166	6
		Cs <sup>+</sup>	181	6

<sup>11</sup> 1987 erhielten die Herrn C. J. PEDERSEN, PROF. DR. D. J. CRAM und PROF. DR. J-M LEHN den Nobelpreis für Chemie für die Entdeckung und Verwendung dieser Kronenetherliganden

In diesem Kapitel wird die Synthese und Strukturaufklärung von kronenetherhaltigen Alkalimetalltetraphenylborat-Verbindungen beschrieben. Die neu erhaltenen Komplexe dienen als Edukte zahlreicher metallorganischer Folgeverbindungen.

### 3.2 Synthese und Eigenschaften

Die Darstellung der kronenetherhaltigen Alkalimetalltetraphenylborate erfolgt durch eine Komplexierungsreaktion der basenfreien Salze MBPh<sub>4</sub> (M = Li - Cs) mit den Kronenetherliganden in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen (RG. 6).



Es wird eine einheitliche Syntheseroute verwendet, um strukturelle Unterschiede aufgrund verschiedener Darstellungswege ausschließen zu können. Alle Reaktionen können unter normalen Bedingungen ohne Schlenk-Techniken durchgeführt werden. Als Lösungsmittel der Synthesen wird ausschließlich nicht getrocknetes Tetrahydrofuran verwendet, da in diesem Lösungsmittel die Ausgangsstoffe mit Ausnahme von LiBPh<sub>4</sub> wenig löslich sind. Dieses Lösungsverhalten ermöglicht eine leichte Reaktionskontrolle, da sich die basenhaltigen Alkalimetalltetraphenylborat-Verbindungen gut bis sehr gut in THF lösen. Zudem kann nicht umgesetztes Edukt durch Filtration aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Ein weiterer Vorteil bei der Wahl von THF als Lösungsmittel ist dessen Polaritätsunterschied zu *n*-Hexan. Die Basenaddukte können mit *n*-Hexan leicht gefällt und so in hohen Ausbeuten (60 - 99%) erhalten werden. Es werden durchweg weiße Pulver isoliert, die weder luft- noch hydrolyseempfindlich sind. Einkristalle der verschiedenen Verbindungen werden durch Überschichten einer gesättigten Lösung der entsprechenden Verbindung in THF mit *n*-Hexan gezüchtet. In Tabelle 10 ist eine vollständige Übersicht von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung (MBPh<sub>4</sub>)<sub>w</sub>(Krone)<sub>x</sub>(thf)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub> (M = Li - Cs; Krone = 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6) aufgelistet. Diese beinhaltet sowohl literaturbekannte Verbindungen, als auch die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen.

### 3. Kronenetherhaltige Verbindungen der Alkalimetalltetraphenylborate

Tabelle 10: Komplexe des allgemeinen Typs  $(\text{MBPh}_4)_w(\text{Krone})_x(\text{thf})_y(\text{H}_2\text{O})_z$

Kation	Lewis-Base	Verhältnis zw. Kation und Lewis-Base	W	X	Y	Z	Aufbau	Lit.
Li	12-Krone-4	1:1; 1:2	1	1	1		salzartig	diese Arbeit
	15-Krone-5	1:1; 1:2	1	1			/	diese Arbeit
	18-Krone-6	2:1; 1:1; 1:2	1	1		2	salzartig	diese Arbeit
	*	2:1; 1:1; 1:2	1	1		1	salzartig	diese Arbeit
Na	12-Krone-4	1:1; 1:2	1	2			sandwich	diese Arbeit
	15-Krone-5	1:1; 1:2	1	1			salzartig	diese Arbeit
	18-Krone-6	1:1; 1:2	1	1			salzartig	diese Arbeit
K	12-Krone-4	1:1; 1:2; 1:3	1	2			sandwich	diese Arbeit
	15-Krone-5	1:1; 1:2	1	2			sandwich	[87]
	18-Krone-6	1:1; 1:2	1	2			molekular	diese Arbeit
Rb	12-Krone-4	1:1; 1:2; 1:3					basenfrei	diese Arbeit
	15-Krone-5	1:1; 1:2	1	2			sandwich	[34]
	18-Krone-6	1:1; 1:2	1	1			molekular	diese Arbeit
Cs	12-Krone-4	1:1; 1:2; 1:3	2	2			molekular	diese Arbeit
	15-Krone-5	1:1	1	1			molekular	[88]
		1:2	1	2			sandwich	[89]
	18-Krone-6	1:1	1	1			molekular	diese Arbeit
		1:2	1	1.33			salzartig	diese Arbeit
	1:3	1	2			sandwich	diese Arbeit	

\* Diese Reaktionen wurden unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt. Allerdings waren noch Spuren von Wasser vorhanden

Auf diesem Wege konnten folgende Verbindungen als Pulver erhalten werden:

LiBPh <sub>4</sub> ·12-Krone-4·THF	(5)
LiBPh <sub>4</sub> ·15-Krone-5	(6)
LiBPh <sub>4</sub> ·18-Krone-6·H <sub>2</sub> O	(7)
LiBPh <sub>4</sub> ·18-Krone-6·2(H <sub>2</sub> O)	(8)
NaBPh <sub>4</sub> ·2(12-Krone-4)	(9)
NaBPh <sub>4</sub> ·15-Krone-5	(10)
NaBPh <sub>4</sub> ·18-Krone-6	(11)
KBPh <sub>4</sub> ·2(12-Krone-4)	(12)
KBPh <sub>4</sub> ·18-Krone-6	(13)
RbBPh <sub>4</sub> ·18-Krone-6	(14)
CsBPh <sub>4</sub> ·18-Krone-6	(16)
CsBPh <sub>4</sub> ·2(18-Krone-6)	(17)
CsBPh <sub>4</sub> ·1.33(18-Krone-6)	(18)

Von allen Verbindungen konnten auch Kristalle gezüchtet werden, die der Einkristallröntgenstrukturanalyse zugänglich waren. Folgende Strukturen konnten bestimmt werden:

[Li(12-Krone-4)(thf)][BPh <sub>4</sub> ]	(5a)
<b>[Li(15-Krone-5)(thf)][BPh<sub>4</sub>]</b>	(6a)
[Li(18-Krone-6)(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> [BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	(7a)
{[Li(18-Krone-6)(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> [BPh <sub>4</sub> ]} <sub>n</sub>	(8a)
<b>[Na(12-Krone-4)]<sub>2</sub>[BPh<sub>4</sub>]·THF</b>	(9a)
<b>[Na(15-Krone-5)(thf)][BPh<sub>4</sub>]</b>	(10a)
<b>[Na<sub>2</sub>(18-Krone-6)<sub>2</sub>(thf)][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·1.5THF</b>	(11a)
[K(12-Krone-4)] <sub>2</sub> [BPh <sub>4</sub> ]	(12a)
<b>[KBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)(thf)]</b>	(13a)
[RbBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)]	(14a)
<b>[CsBPh<sub>4</sub>(12-Krone-4)]<sub>2</sub></b>	(15a)
<b>[CsBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)]·THF</b>	(16a)
<b>[Cs(18-Krone-6)]<sub>2</sub>[BPh<sub>4</sub>]·THF</b>	(17a)
{[CsBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)] <sub>2</sub> [Cs(18-Krone-6)] <sub>2</sub> [BPh <sub>4</sub> ]}	(18a)

Die fett hervorgehobenen Komplexe weisen Unterschiede zwischen der Zusammensetzung im Pulver und in der Kristallstruktur auf. Dieses Phänomen beschränkt sich mit einer Ausnahme auf die THF-haltigen Substanzen. So konnten bei den acht Verbindun-

gen **5a**, **6a**, **9a**, **10a**, **11a**, **13a**, **16a** und **17a** in der Einkristallstruktur THF ermittelt werden. Bei sieben dieser Komplexe liegen die Pulver THF-frei vor. Dies bestätigen sowohl die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten als auch die Elementaranalysen. Lediglich in der Verbindung  $\text{LiBPh}_4 \cdot 12\text{-Krone-4THF}$  (**5**) wird auch im Pulver THF gefunden. Die Wasserliganden in den Komplexen  $\text{LiBPh}_4 \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**7**) und  $\text{LiBPh}_4 \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  (**8**) sind dagegen sowohl in der Kristallstruktur als auch im Pulver vorhanden. Die Verbindung  $[\text{CsBPh}_4(12\text{-Krone-4})]_2$  (**15a**) stellt eine Besonderheit dar. Bei dem Versuch, die Substanz als Pulver darzustellen, wird nur basenfreies  $\text{CsBPh}_4$  erhalten. Daher wird diese Substanz in der folgenden Beschreibung nicht weiter berücksichtigt.

Das Lösungsverhalten der Komplexe in den verschiedenen Lösungsmitteln ist sehr ähnlich. So lösen sich mit Ausnahme von  $\text{CsBPh}_4 \cdot 18\text{-Krone-6}$  (**16**) (auch in heißem Diglyme nur mäßig löslich) und  $\text{KBPh}_4 \cdot 2(12\text{-Krone-4})$  (**12**) (erst in heißem THF gut löslich) alle Verbindungen gut in THF und Diglyme. Alle Komplexe sind in Aceton und Pyridin gut und in *n*-Hexan, Diethylether und Toluol schlecht löslich. Die Schmelzpunkte der Substanzen liegen in einem Bereich zwischen 152 und 260 °C. Die IR-Spektren konnten als KBr-Presslinge aufgenommen werden. Sowohl die Schwingungsbanden der Kronenether als auch die der Anionen sind vorhanden und im Kapitel C genau aufgeführt.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen wurden in Aceton- $\text{d}_6$  aufgenommen. Die Resonanzsignale der Ethylengruppen der Kronenetherliganden treten als Singulett-Signale im Bereich von 3.57 (**11**) bis 3.73 ppm (**5**) auf. Mit Ausnahme des Komplexes  $\text{NaBPh}_4 \cdot 18\text{-Krone-6}$  (**11**) liegen die Resonanzsignale der Kronenetherliganden aller Verbindungen tieffeldverschoben vor. Dies lässt vermuten, dass nur im Komplex **11** der Kronenether nicht mehr am Metall-Kation koordiniert, sondern frei vorliegt. Bei den aromatischen Tetraphenylborat-Anionen liegen die chemischen Verschiebungen der Protonen der Phenyl-Ringe bei allen Verbindungen zwischen 6.76 und 7.33 ppm. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe der Inkrementberechnung.<sup>[101]</sup> Die genauen Werte für die chemischen Verschiebungen sind im Experimentellen Teil aufgeführt (Kapitel C).

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **5** - **18** werden die zu erwartenden chemischen Verschiebungen der Neutralbasen und der aromatischen Anionen gefunden.

Die Ergebnisse der Zusammensetzungen der Verbindungen werden durch die Elementaranalysen bestätigt, die sowohl von den Pulvern als auch von den im Ölpumpenvakuum getrockneten Einkristallen vorgenommen wurden.

Die Diskussion der Tetraphenylborat-Anionen erfolgt zusammenfassend am Ende des Kapitels. Aus Gründen der Übersichtlichkeit fehlen bei allen Bildern die Wasserstoffatome, sofern sie nicht Teil der Diskussion sind.

### 3.3 Röntgenstrukturanalysen der 12-Krone-4-Addukte von $\text{MPh}_4$ ( $\text{M} = \text{Li} - \text{Cs}$ )

#### 3.3.1 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$ (**5a**)

Die Verbindung  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (**5a**) kristallisiert salzartig in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4). In der Elementarzelle liegen zwei Formeleinheiten der Substanz vor (Abbildung 33).

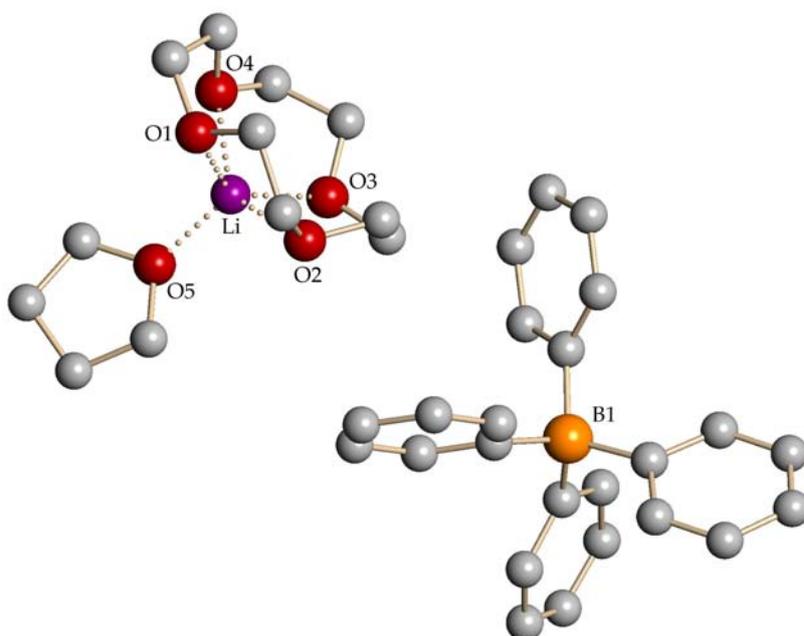


Abbildung 33: Darstellung der Verbindung  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (**5a**)

Im komplexen Kation wird das  $\text{Li}^+$ -Ion von den vier Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden  $\eta^4$ -artig koordiniert. Zusätzlich koordiniert ein Molekül THF über das Sauerstoffatom an das Metall-Kation, welches so die Koordinationszahl fünf besitzt mit einer annähernd quadratisch-pyramidalen Struktur. Als Gegenion liegt ein nicht koordinierendes Tetraphenylborat-Anion vor. Die Abstände des  $\text{Li}^+$ -Kations zu den Sauerstoffatomen des Makrozyklus liegen zwischen 205.0(3) und 208.7(3) pm. Für den  $\text{Li}-\text{O}_{\text{THF}}$ -Abstand wird ein Wert von 189.4(3) pm gefunden (Tabelle 11). Die Verbindungen  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ <sup>[102]</sup> und  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{tBuSi}(\text{N}(2,4,6\text{-tri}^t\text{BuPh}))_2]$ <sup>[103]</sup> stellen die einzigen Beispiele mit dem gleichem komplexen Kation dar, dessen Strukturen im Festkörper bekannt sind. Die  $\text{Li}-\text{O}$ -Abstände liegen hier im gleichen

Bereich wie in Verbindung **5a**. Ein verschobenes Trippeldecker-Kation bildet das Kation in der Verbindung  $[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$ <sup>[104]</sup>. Hier koordinieren die endständigen Kronenether jeweils  $\eta^4$ -artig an das Kation, während der verbrückende Ligand jeweils  $\eta^1$  an die  $\text{Li}^+$ -Kationen gebunden ist.

 Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen des Kations von  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (**5a**)

Bindung	Abstand (in pm)	Bindung	Abstand (in pm)
Li-O(1)	205.7(3)	Li-O(4)	205.2(3)
Li-O(2)	208.7(3)	Li-O <sub>THF</sub>	189.4(3)
Li-O(3)	205.0(3)	Li-O <sub>Ebene</sub>	78.2(3)

Die Abstände der Sauerstoffatome der endständigen Liganden zum  $\text{Li}^+$ -Ion entsprechen denen der Verbindung **5a**. Der Abstand des Metall-Ions zum Sauerstoffatom des verbrückenden Liganden ist kürzer und bewegt sich im Bereich der Li-O-Abstände zu den THF-Einheiten der Verbindungen **5a**,  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{Ga}(\text{C}_4(\text{Ph})_4)]$  und  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][^t\text{BuSi}(\text{N}(2,4,6\text{-tri}^t\text{BuPh}))_2]$ . Vergleicht man die Li-O-Abstände mit molekularen Verbindungen, z. B.  $[\text{LiCp}(12\text{-Krone-4})]$ <sup>[31]</sup>, erkennt man, dass die Abstände dort im allgemeinen stärker variieren (Tabelle 12). Der Abstand vom Lithium-Ion zur besten berechneten Ebene durch die Sauerstoffatome des Kronenetherliganden beträgt in der Verbindung **5a** 78 pm. Ein ähnlicher Wert findet sich in der Verbindung  $[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$  mit 81.6 pm.

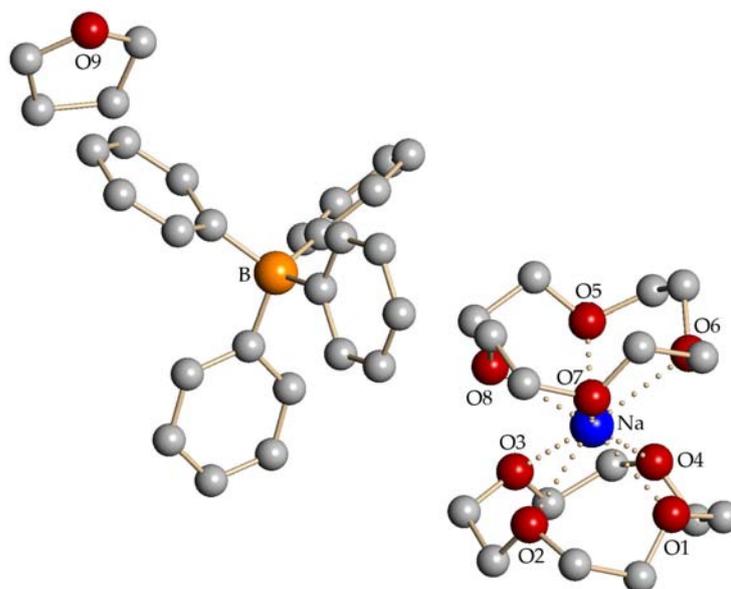
 Tabelle 12: Übersicht ausgewählter Verbindungen mit einem  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})]^+$ -Fragment

Verbindung	Abstände Li-O <sub>Krone</sub> (in pm)	Abstände Li-O <sub>THF</sub> (in pm)	Lit.
$[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$	205.0(3) - 208.7(3)	189.4(3)	diese Arbeit
$[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{Ga}(\text{C}_4(\text{Ph})_4)]$	202.1 - 210.2	193.0	[102]
$[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][^t\text{BuSi}(\text{N}(2,4,6\text{-tri}^t\text{BuPh}))_2]$	199 - 210	193	[103]
$[\text{Li}_2(12\text{-Krone-4})_3][\text{AlH}_4]_2$	206.1-208.5, 194.1	/	[104]
$[\text{Li}(12\text{-Krone-4})][\text{V}(\text{dipp})]^a$	k. A.	k. A.	[105]
$[\text{LiCp}(12\text{-Krone-4})]$	213.5 - 242.6	/	[31]
$[\text{LiNCS}(12\text{-Krone-4})]$	204.7 - 213.7	/	[106]

<sup>a</sup> dipp: 2,6-Diisopropylphenolat

3.3.2 Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{BPh}_4]\cdot\text{THF}$  (**9a**)

Der ionische Komplex  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{BPh}_4]\cdot\text{THF}$  (**9a**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14). Als Kation konnte ein  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]^+$ -Sandwich-Kation ermittelt werden. Das Tetraphenylborat-Anion dient als Gegenion. Zusätzlich liegt noch ein nichtkoordinierendes Molekül THF pro Formeleinheit vor (Abbildung 34). Das  $\text{Na}^+$ -Ion befindet sich mittig zwischen den beiden Kronenetherliganden mit Na-O-Abständen von 240.2(9) bis 251.6(9) pm.

Abbildung 34: Darstellung der Verbindung  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{BPh}_4]\cdot\text{THF}$  (**9a**)

Die Abstände des Metall-Kations zu den besten berechneten Ebenen durch die Sauerstoffatome der zwei Lewis-Basen betragen 144.3(6) bzw. 146.4(6) pm (Tabelle 13). Die Sauerstoffatome liegen mit maximalen Abständen von 0.4(4) pm praktisch auf den jeweiligen besten Ebenen.

Tabelle 13: Übersicht ausgewählter Winkel (in  $^\circ$ ) und Abstände (in pm) im  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]^+$ -Kation

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Na-O(1)	244.4(9)	Na-O(5)	242.8(9)
Na-O(2)	246.9(9)	Na-O(6)	247.5(9)
Na-O(3)	251.1(9)	Na-O(7)	251.6(9)
Na-O(4)	243.2(9)	Na-O(8)	240.2(9)
Na-O <sub>Ebene1</sub>	146.4(6)	Na-O <sub>Ebene2</sub>	144.3(6)
Winkel			
O <sub>Ebene1</sub> -O <sub>Ebene2</sub>	178.5(5)		

Die Kronenetherliganden sind demnach nicht deformiert. Die beiden besten berechneten Ebenen durch die Sauerstoffatome der beiden Kronenetherliganden liegen mit einem Winkel von  $178.5(5)^\circ$  nahezu parallel zueinander vor. In literaturbekannten Verbindungen, wie  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{N}(\text{SO}_2\text{Ph})_2]$ <sup>[108]</sup> oder  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{Cp}$ <sup>[109]</sup>, lassen sich vergleichbare Na-O-Abstände finden (Tabelle 14).

Tabelle 14: Vergleich der Na-O-Abstände zwischen **9a** und ausgewählten Literaturbeispiele

Verbindung	Na - O-Abstände (in pm)	Literatur
$[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{BPh}_4] \cdot \text{THF}$ ( <b>9a</b> )	243.2(9) - 251.1(9), 240.2(9) - 251.6(9)	diese Arbeit
$[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{OH}$	246.1 - 251.3, 243.8 - 251.3	[107]
$[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{N}(\text{SO}_2\text{Ph})_2]$	241.4 - 252.8, 242.0 - 250.1	[108]
$[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{Cp}$	244.8 - 250.2, 245.7 - 246.6	[109]
$[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{PhNpy}]$	242.5 - 253.1, 242.4 - 249.6	[110]
$[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{AlCl}_4]$	243.4 - 251.0	[111]
$[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{GaCl}_4]$	244.3 - 250.9	[111]

Seit 1974 gibt es 50 Beispiele von Verbindungen mit einem  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]^+$ -Kation, deren Struktur im Festkörper mittels Röntgenbeugungsmethoden aufgeklärt werden konnte.<sup>[19]</sup> Dagegen gibt es noch keine Berichte über Komplexe mit anders aufgebauten Kationen, was die Stabilität des Sandwich-Kations hervorhebt. Sowohl in der Verbindung **9a** als auch in den literaturbekannten Verbindungen liegen die Kronenetherliganden in einer gestaffelten Konformation vor, bei der ein Sauerstoffatom des einen Liganden über einer Ethylen-Einheit des anderen Liganden liegt.

3.3.3 Röntgenstrukturanalyse von  $[K(12\text{-Krone-4})_2][BPh_4]$  (**12a**)

Für die Substanz  $[K(12\text{-Krone-4})_2][BPh_4]$  (**12a**) konnte im Festkörper ein triklines Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) gefunden werden. Die ionische Verbindung besteht aus einem komplexen  $[K(12\text{-Krone-4})_2]^+$ -Sandwich-Kation und einem Tetraphenylborat-Anion (Abbildung 35).

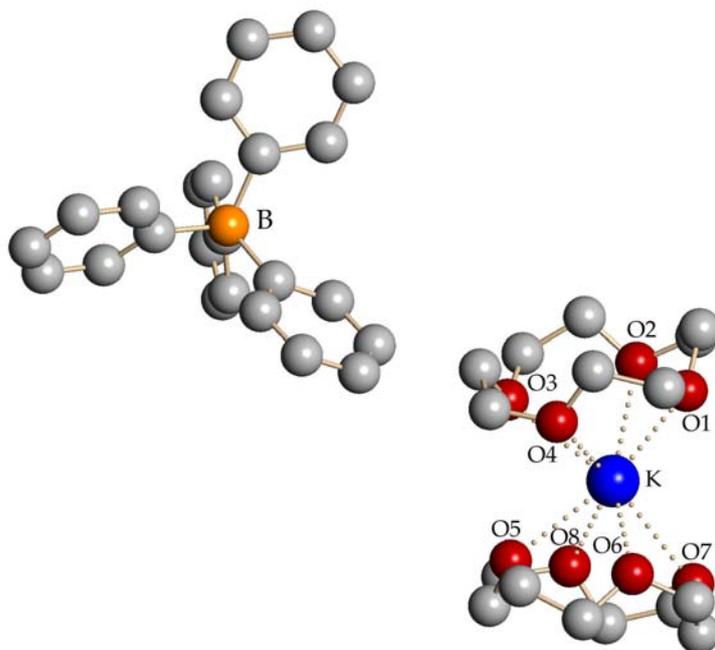


Abbildung 35: Darstellung der asymmetrischen Einheit der Verbindung  $[K(12\text{-Krone-4})_2][BPh_4]$  (**12a**)

In diesem komplexen Kation wird das Kalium-Kation jeweils über alle vier Sauerstoffatome der beiden Kronenetherliganden koordiniert. Für die K-O-Abstände konnten Werte zwischen 268.2(2) und 280.6(2) pm erhalten werden (Tabelle 15). Die Entfernungen des  $K^+$ -Ions zu den besten berechneten Ebenen durch die Sauerstoffatome der beiden Liganden sind mit 187.9(2) pm (O(1) - O(4)) bzw. mit 188.8(2) pm (O(5) - O(8)) annähernd identisch.

Tabelle 15: Übersicht ausgewählter Abstände (in pm) und Winkel (in °) im  $[K(12\text{-Krone-4})_2]^+$ -Kation

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
K-O(1)	271.5(2)	K-O(5)	277.6(2)
K-O(2)	280.6(2)	K-O(6)	274.4(2)
K-O(3)	279.1(2)	K-O(7)	277.9(2)
K-O(4)	269.9(2)	K-O(8)	268.2(2)
K-O <sub>Ebene1</sub>	187.9(2)	K-O <sub>Ebene2</sub>	188.8(2)
Winkel			
O <sub>Ebene1</sub> - O <sub>Ebene2</sub>	157.0(2)		

Tabelle 16: Übersicht der K-O-Abstände (in pm) ausgewählter literaturbekannter Verbindungen

Verbindung	K-O-Abstände	Literatur
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>12a</b> )	279.9(2) - 280.6(2) 268.2(2) - 277.9(2)	diese Arbeit
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][PhNpy]	271.2 - 284.1 270.6 - 279.0	[110]
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	273.1 - 279.4 273.5 - 275.8	[48]

Bisher sind neun Verbindungen mit einem [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Fragment beschrieben worden.<sup>[19]</sup> Die K-O-Abstände der literaturbekannten Verbindungen befinden sich im gleichen Bereich wie die Abstände der hier vorgestellten Verbindung (Tabelle 16). Sowohl in **12a** als auch in den Literaturbeispielen liegen die Kronenetherliganden in einer gestaffelten Konformation vor. Allerdings sind die beiden Lewis-Basen in **12a** nicht parallel zueinander angeordnet, sondern bilden einen Winkel von 157.0(2)°. Dieses Phänomen konnte bis auf wenige Ausnahmen auch in den Vergleichsverbindungen beobachtet werden.<sup>[19]</sup> Aufgrund der Abwinkelung rücken zwei benachbarte Kationen näher zusammen. Mit der Annäherung sind insgesamt vier attraktive C-H...O-Wechselwirkungen mit Abständen zwischen 273.2(2) und 283.4(2) pm zu erkennen (Abbildung 36). Die weiteren Abstände zwischen einem Sauerstoffatom und einem Wasserstoffatom eines benachbarten Kations betragen über 370 pm. Diese Abstände liegen weit außerhalb einer anzunehmenden Wechselwirkung. Die C-H...O-Winkel betragen 133.4(2)° und 169.7(2)°.

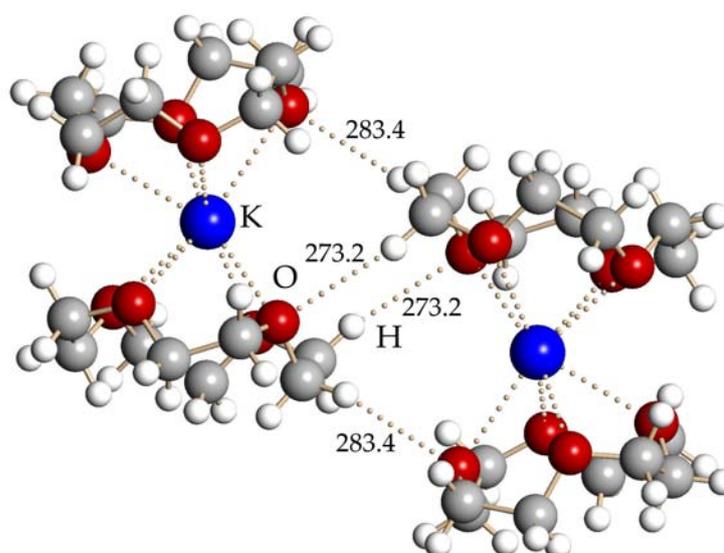
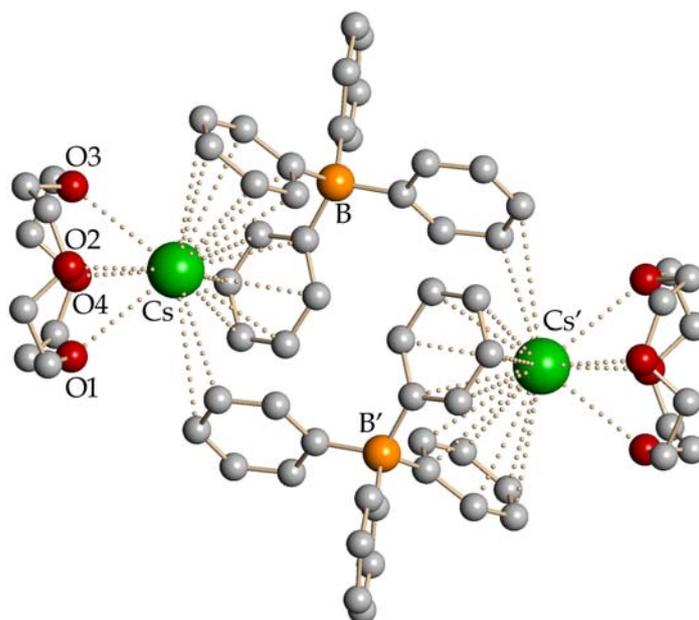


Abbildung 36: Ausschnitt aus der Struktur von [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>] (**12a**). Die C-H...O-Wechselwirkungen sind in pm angegeben

3.3.4 Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{CsBPh}_4(12\text{-Krone-4})]_2$  (**15a**)

Der Komplex  $[\text{CsBPh}_4(12\text{-Krone-4})]_2$  (**15a**) konnte in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) gelöst und verfeinert werden (Abbildung 37). Die beiden Tetraphenylborat-Anionen dienen jeweils als  $\mu^2\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{:}\eta^2$ -verbrückende Liganden zwischen zwei kationischen  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})]^+$ -Einheiten. Die Cs-O-Abstände der  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})]^+$ -Fragmente betragen ungefähr 320 pm. Allerdings liegen die 12-Krone-4-Liganden fehlgeordnet vor und können daher zu keiner genaueren Diskussion der Abstände herangezogen werden. In der Literatur gibt es erst zwei Berichte von Strukturuntersuchungen, die solch ein  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})]^+$ -Fragment mit vergleichbar großen Cs-O-Abständen wie in **15a** beinhalten. Ähnlich wie in Verbindung **15a** liegen dort auch dimere Einheiten vor. Allerdings sind diese dimeren Fragmente in der Verbindung  $[\text{Cs}_4(o\text{-pyNSiMe}_3)_2(12\text{-Krone-4})_2]_n$  Teil eines vierkernigen Clusters, welcher sich wiederum zu polymeren Einheiten verknüpft. Eine Übersicht der bekannten Verbindungen mit einem  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})]^+$ -Fragment zeigt Tabelle 17.

Abbildung 37: Darstellung der Verbindung  $[\text{CsBPh}_4(12\text{-Krone-4})]_2$  (**15a**)Tabelle 17: Übersicht von Verbindungen mit einer  $[\text{Cs}(12\text{-Krone-4})]^+$ -Einheit

Verbindung	Literatur
$[\text{CsBPh}_4(12\text{-Krone-4})]_2$ ( <b>15a</b> )	diese Arbeit
$[\text{Cs}(o\text{-pyNSiMe}_3)(12\text{-Krone-4})]_2$	[112]
$[\text{Cs}_4(o\text{-pyNSiMe}_3)_2(12\text{-Krone-4})_2]_n$	[112]

Die Tetraphenylborat-Anionen koordinieren über je zwei Phenyl-Ringe hexahapto an ein Cs<sup>+</sup>-Kation mit Abständen von 347.9(2) bis 365.0(3) pm (Tabelle 18). Diese für das Tetraphenylborat-Anion ungewöhnliche Koordination konnte mit der Verbindung [CsBPh<sub>4</sub>(15-Krone-5)] erst einmal beobachtet werden.<sup>[88]</sup> Die Cs-C-Abstände sind hier mit 357 bis 376 pm etwas größer als in Verbindung **15a**.

Tabelle 18: Übersicht der Cs-C-Abstände zwischen Kation und den η<sup>6</sup>-koordinierenden Phenyl-Ringen des Anions der Verbindung [CsBPh<sub>4</sub>(12-Krone-4)]<sub>2</sub> (**15a**)

Bindung	Bindungslänge (in pm)	Bindung	Bindungslänge (in pm)
Cs-C(11)	356.3(2)	Cs-C(17)	256.1(2)
Cs-C(12)	357.3(2)	Cs-C(18)	348.2(2)
Cs-C(13)	357.2(2)	Cs-C(19)	353.7(2)
Cs-C(14)	353.4(2)	Cs-C(20)	363.6(3)
Cs-C(15)	348.1(2)	Cs-C(21)	365.0(3)
Cs-C(16)	347.9(2)	Cs-C(22)	360.6(2)
Cs-C <sub>6Z1</sub> *	324.6(2)	Cs-C <sub>6Z2</sub> *	329.2(2)

\* C<sub>6Z</sub>: Mittelpunkt des Phenyl-Ringes

Neben der oben beschriebenen chelatartigen Koordination lassen sich noch weitere Wechselwirkungen des Anions zum jeweils anderen Cäsium-Kation beobachten. Hier erfolgt eine unsymmetrische η<sup>2</sup>-Koordination mit Abständen von 359.4(2) und 377.2(2) pm. Die anderen vier Kohlenstoffatome des Phenyl-Rings sind mit über 440 pm zu weit vom Cs<sup>+</sup>-Kation entfernt, um eine Wechselwirkung anzunehmen (Tabelle 19).

Tabelle 19: Übersicht der Cs-C-Abstände zwischen dem Kation und dem η<sup>2</sup>-koordinierenden Phenyl-Ring des Anions der Verbindung [CsBPh<sub>4</sub>(12-Krone-4)]<sub>2</sub> (**8a**)

Bindung	Abstand (in pm)	Bindung	Abstand (in pm)
Cs'-C(23)	529.7(2)*	Cs'-C(26)	377.2(2)
Cs'-C(24)	442.7(2)*	Cs'-C(27)	472.1(2)*
Cs'-C(25)	359.4(2)	Cs'-C(28)	538.3(2)*

\* Keine Wechselwirkung zum Kation

### 3.3.5 Die Festkörperstrukturen von **5a**, **9a**, **12a** und **15a** im Vergleich

Von den Alkalimetalltetraphenylboraten  $\text{MPh}_4$  ( $\text{M} = \text{Li, Na, K, Cs}$ ) konnten mit (12-Krone-4) als Lewis-Base die Strukturen der Verbindungen  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (**5a**),  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2][\text{BPh}_4]\cdot\text{THF}$  (**9a**),  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2][\text{BPh}_4]$  (**12a**) und  $[\text{CsBPh}_4(12\text{-Krone-4})]_2$  (**15a**) im Festkörper aufgeklärt werden. Bei Umsetzungen mit  $\text{RbBPh}_4$  und (12-Krone-4) wurde dagegen im Pulver und im Einkristall stets basenfreies  $\text{RbBPh}_4$  erhalten. Es konnte allerdings ein Einkristall der Substanz vermessen werden. Die Strukturaufklärung ergab ein besseres Ergebnis als das der literaturbekannten Verbindung.<sup>12</sup>

Ein ähnliches Verhalten zeigte die Umsetzung von  $\text{CsBPh}_4$  mit der Neutralbase. Auch hier konnte als Pulver nur basenfreies Edukt erhalten werden. Im Gegensatz zur Umsetzung mit  $\text{RbBPh}_4$  konnten allerdings kronenetherhaltige Kristalle gezüchtet werden.

Die Strukturen der drei Verbindungen  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (**5a**),  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2][\text{BPh}_4]\cdot\text{THF}$  (**9a**) und  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2][\text{BPh}_4]$  (**12a**) unterscheiden sich deutlich von dem Komplex  $[\text{CsBPh}_4(12\text{-Krone-4})]_2$  (**15a**). Während die Verbindungen **5a**, **9a** und **12a** salzartig aufgebaut sind, bildet die Verbindung **15a** dimere Moleküle aus. Aber auch untereinander zeigen sich Unterschiede in den Verbindungen **5a**, **9a** und **12a**. Im Li-Salz liegt ein komplexes  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})]^+$ -Kation vor. Dagegen weisen die anderen beiden Substanzen Sandwich-Kationen der allgemeinen Form  $[\text{M}(12\text{-Krone-4})_2]^+$  ( $\text{M} = \text{Na, K}$ ) auf. Die Sandwich-Kationen zeigen stets eine gestaffelte Konformation der Kronenetherliganden. Wie erwartet, erweitern sich die Kation-Sauerstoffatom-Abstände von Verbindung **5a** mit etwa 206 pm über **9a** mit 246 pm und **12a** mit 274 pm bis zur Verbindung **15a** mit etwa 320 pm.

Der strukturelle Aufbau in **5a** ist ungewöhnlich, da in der Literatur hauptsächlich salzartige Substanzen mit einem Sandwich-Kation beschrieben werden. Dagegen ist der Aufbau von **15a** erwartet, da alle literaturbekannten Verbindungen einen ähnlichen Aufbau zeigen.

<sup>12</sup> Vergleich der R1-Werte: 0.110 (1961<sup>[82]</sup>), 0.0389 (2002<sup>[83]</sup>), 0.0275 (diese Arbeit)

### 3.4 Röntgenstrukturanalysen von $[M(15\text{-Krone-5})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$ ( $M = \text{Li}$ (6a), $\text{Na}$ (10a))

Für die zwei Verbindungen  $[\text{Li}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (6a) und  $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (10a) konnte die monokline Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) ermittelt werden mit zwei Formeleinheiten pro asymmetrischer Einheit. Beide Strukturen zeigen den gleichen Aufbau mit einem komplexen  $[M(15\text{-Krone-5})(\text{thf})]^+$ -Kation ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) und einem nichtkoordinierenden Tetraphenylborat-Anion (Abbildungen 38 und 39). In den Kationen werden die Metall-Ionen von allen fünf Sauerstoffatomen des jeweiligen Kronenetherliganden und von dem Sauerstoffatom eines THF-Moleküls koordiniert. Die Kationen besitzen somit die Koordinationszahl sechs mit einer pentagonal-pyramidalen Anordnung der Sauerstoffatome, wobei die  $\text{O}_{\text{THF}}$ -Atome die axialen Positionen besetzen.

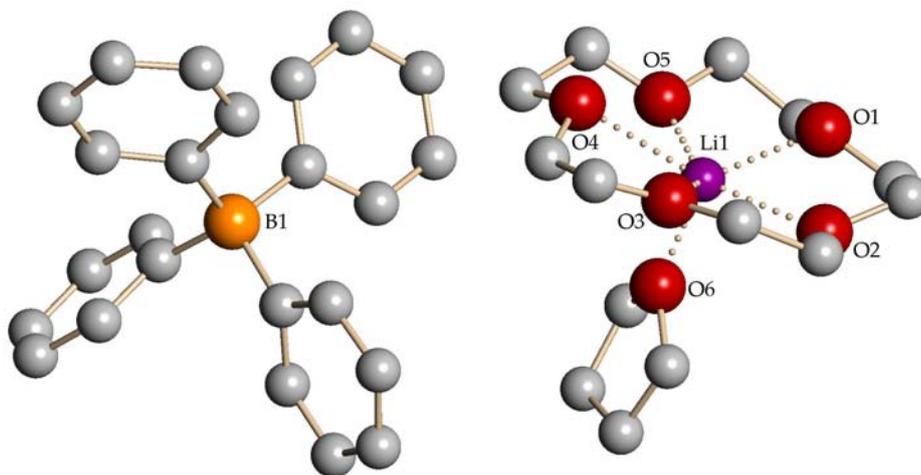


Abbildung 38: Darstellung der Verbindung  $[\text{Li}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (6a)

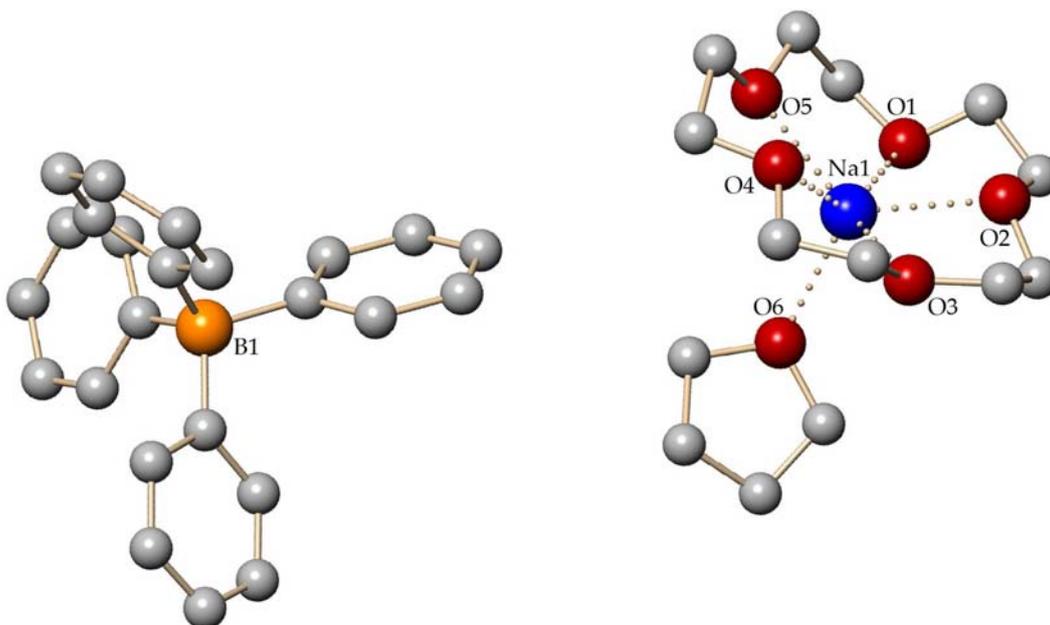


Abbildung 39: Darstellung der Verbindung  $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (10a)

### 3. Kronenetherhaltige Verbindungen der Alkalimetalltetraphenylborate

Tabelle 20: Übersicht ausgewählter Verbindungen mit einem  $[M(15\text{-Krone-5})]^+$ -Fragment ( $M = \text{Li, Na}$ )

Verbindung	Abstände		Lit.
	M-O <sub>Krone</sub> (in pm)	M-O <sub>Ligand</sub> (in pm)	
[Li(15-Krone-5)(thf)] [BPh <sub>4</sub> ] ( <b>6a</b> )	213 - 234, 218 - 234	193.9(9), 192.4(9)	diese Arbeit
[Li(15-Krone-5)][InClMe <sub>3</sub> ]	208.3 - 228.5	/	[113]
[LiS(CPh <sub>3</sub> )(15-Krone-5)]	219.7 - 245.4	/	[114]
[Li(15-Krone-5)( $\mu\text{-Cl}$ ) <sub>2</sub> Li] <sub>n</sub>	212.1 - 259.5	/	[115]
{[Li(15-Krone-5)(H <sub>2</sub> O)]Cl} <sub>n</sub>	216.5 - 254.2	189.9	[115]
[Li(15-Krone-5)(H <sub>2</sub> O)] [N(PSPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	220.9 - 242.2	189.1	[116]
[Li(15-Krone-5)(H <sub>2</sub> O)] [N(PSePh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	216.7 - 238.0	190.5	[116]
[Na(15-Krone-5)(thf)] [BPh <sub>4</sub> ] ( <b>10a</b> )	231 - 242, 235 - 242	234.1, 230.3	diese Arbeit
[NaNO <sub>3</sub> (15-Krone-5)]	241.5 - 247.7	240.1(3), 247.1(3)	[117]
[NaCp(15-Krone-5)]	/	/	[35a, 35b]
[NaInd(15-Krone-5)]	243.6 - 250.9	/	[35b]
[NaFl(15-Krone-5)]	242.0 - 255.1	/	[35b]
[Na(15-Krone-5)(thf)] [H <sub>3</sub> BNCS]	236.1 - 238.4	228.0	[118]

Die Polyether in beiden Verbindungen sind fehlgeordnet und wurden in zwei Lagen verfeinert. Dabei wurden die C-O-Bindungen auf 142.0(2) pm und die C-C-Bindungen auf 150.0(2) pm fixiert. Die M-O-Abstände zu den Kronenetherliganden liegen in **6a** zwischen 213 und 234 pm für die eine Einheit und zwischen 218 und 234 pm für die andere Einheit. In **10a** konnten entsprechende Werte zwischen 231 und 242 pm und 235 - 242 pm gefunden werden. Die Abstände der Li<sup>+</sup>-Kationen in **6a** zu den Sauerstoffatomen der THF-Moleküle betragen 193.9(9) (Li1) bzw. 192.4(9) (Li2) pm. Die beiden untereinander sehr ähnlichen Werte sind merklich kürzer als die Li-O-Abstände zu den Kronenetherliganden. In **10a** werden Na-O<sub>THF</sub>-Abstände von 234.1(3) (Na1) bzw. 230.3(3) (Na2) pm gefunden. Diese Werte liegen im gleichen Bereich wie die kürzeren Na-O<sub>Krone</sub>-Abstände. In Tabelle 20 ist eine Übersicht der Verbindungen **6a** und **10a**, sowie ein Vergleich mit ausgesuchten Literaturbeispielen gegeben. Es gibt bisher keine Verbindungen mit einem  $[\text{Li}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})]^+$ -Kation, deren Struktur in der Literatur

beschrieben wurden. Die Li-O-Abstände von Substanzen mit ähnlichem Aufbau, z. B.  $[\text{Li}(\text{15-Krone-5})(\text{H}_2\text{O})][\text{N}(\text{PSePh}_2)_2]$ <sup>[116]</sup>, sind alle größer als in **6a**. Einzige Ausnahme bildet die Verbindung  $[\text{Li}(\text{15-Krone-5})][\text{InClMe}_3]$ <sup>[113]</sup>, in der kürzere Li-O-Abstände gefunden werden. Gegensätzlich sieht es bei den Li-O-Abständen zum THF in **6a** bzw. zu den Wasser-Molekülen in Verbindungen wie z. B.  $[\text{Li}(\text{15-Krone-5})(\text{H}_2\text{O})][\text{N}(\text{PSePh}_2)_2]$ <sup>[116]</sup> aus. Dort werden kürzere Abstände gefunden als in dem Komplex  $[\text{Li}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (**6a**).

Die Verbindung  $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})][\text{H}_3\text{BNCS}]$ <sup>[118]</sup> stellt bisher die einzige literaturbekannte Verbindung mit einem  $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})]^+$ -Kation dar. Die Na-O-Abstände liegen im gleichen Bereich wie in **10a**, allerdings variieren sie weniger. Der  $\text{Na-O}_{\text{THF}}$ -Abstand ist nur geringfügig kleiner als in **10a**.

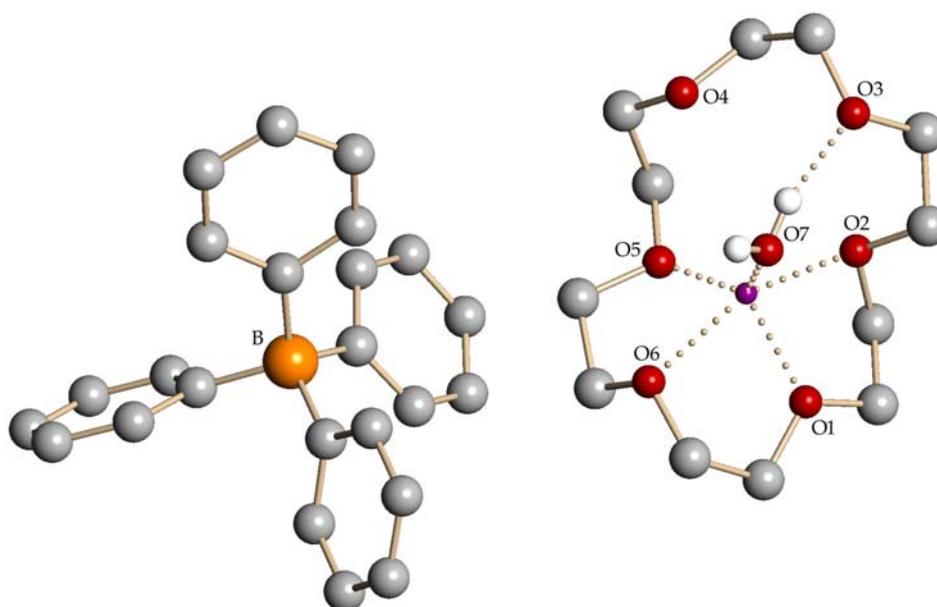
Ein Vergleich der Komplexe **6a** und **10a** mit den entsprechenden basenhaltigen Verbindungen der schwereren Alkalimetall-Kationen ( $M = \text{K} - \text{Cs}$ ) zeigt deutliche Unterschiede auf (Tabelle 21). Bei den Reaktionen von  $\text{MBPh}_4$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}$ ) mit 15-Krone-5 werden unabhängig der Stöchiometrie salzartige Verbindungen mit einem  $[\text{M}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ -Sandwich-Kation und einem nichtkoordinierenden Tetraphenylborat-Anion erhalten.<sup>[34, 87]</sup> Im Gegensatz dazu spielt die Stöchiometrie bei der Reaktion von  $\text{CsBPh}_4$  mit 15-Krone-5 eine wichtige Rolle. Erfolgt die Umsetzung äquimolar, so entsteht ein molekularer Komplex der Zusammensetzung  $[\text{CsBPh}_4(\text{15-Krone-5})]$ .<sup>[88]</sup> Die Zugabe des Kronenetherligand im doppeltem Überschuss führt zu einer salzartigen Verbindung der Zusammensetzung  $[\text{Cs}(\text{15-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$ <sup>[89]</sup> mit einem Sandwich-Kation.

Tabelle 21: Übersicht der 15-Krone-5-haltigen Alkalimetalltetraphenylborate ( $M = \text{Li} - \text{Cs}$ )

Verbindung	Literatur
$[\text{Li}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$ ( <b>6a</b> )	diese Arbeit
$[\text{Na}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$ ( <b>10a</b> )	diese Arbeit
$[\text{K}(\text{15-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$	[87]
$[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$	[34]
$[\text{CsBPh}_4(\text{15-Krone-5})]$	[88]
$[\text{Cs}(\text{15-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$	[89]

3.5 Röntgenstrukturanalysen der 18-Krone-6-Addukte von  $\text{MBPh}_4$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ )3.5.1 Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{BPh}_4]_2$  (**7a**)

Die Verbindung  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{BPh}_4]_2$  (**7a**) konnte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) gelöst und verfeinert werden. Es handelt sich hierbei um einen ionisch aufgebauten Komplex, in dem das  $\text{Li}^+$ -Kation in der asymmetrischen Einheit von einem 18-Krone-6-Liganden über vier Sauerstoffatome und von einem Wassermolekül koordiniert wird (Abbildung 40). Das Kation besitzt somit die Koordinationszahl fünf mit einer quadratisch-pyramidalen Anordnung der koordinierenden Sauerstoffatome. Dabei besetzt das  $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$  die axiale Position. Als Gegenion liegt ein Tetraphenylborat-Anion vor. In Tabelle 22 sind die Abstände des  $\text{Li}^+$ -Kations zu den Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden und des Wasser-Moleküls aufgelistet.

Abbildung 40: Asymmetrische Einheit der Verbindung  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{BPh}_4]_2$  (**7a**)Tabelle 22: Li-O-Abstände in **7a**

Bindung	Abstände (in pm)	Bindung	Abstände (in pm)
Li-O(1)	195.9(3)	Li-O(5)	200.4(3)
Li-O(2)	217.0(3)	Li-O(6)	212.8(3)
Li-O(3)	339.9(3)*	Li-O(7)	189.8(3)
Li-O(4)	333.2(3)*		

\* Keine Wechselwirkungen zwischen Kation und den Sauerstoffatomen

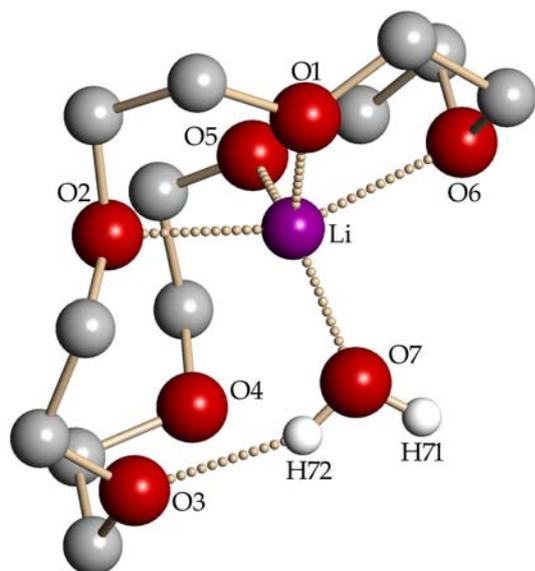


Abbildung 41: Darstellung einer  $(\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O}))^+$ -Einheit von **7a**

Der 18-Krone-6-Ligand liegt stark deformiert vor (Abbildung 41). Zwei unterschiedliche Ebenen mit je vier Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden werden berechnet, um den Grad der Deformierung zu verdeutlichen. Diese Ebenen werden als  $\text{O}_{\text{Ebene1}}$  und  $\text{O}_{\text{Ebene2}}$  bezeichnet.<sup>13</sup> Der Winkel zwischen diesen beiden Ebenen beträgt  $113.1(2)^\circ$ . Die O-Atome sind dabei nur 25.4(2) bis 33.3(2) pm von der  $\text{O}_{\text{Ebene1}}$  und 22.6(2) bis 24.6(2) pm von der  $\text{O}_{\text{Ebene2}}$  entfernt. Der Abstand des  $\text{Li}^+$ -Kations zur  $\text{O}_{\text{Ebene1}}$  beträgt 73.3(3) pm. Dieser Abstand ähnelt dem Wert der in Kapitel B3.1 vorgestellten Verbindung  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (**5a**) ( $\text{Li-O}_{\text{Ebene}} = 78.22(3)$  pm). Auch die Abstände der  $\text{Li}^+$ -Kationen der beiden Verbindungen zu den koordinierenden Sauerstoffatomen liegen mit einem mittleren Wert von ungefähr 206 pm im gleichen Bereich. Ein Vergleich dieser Abstände ist in Tabelle 23 gezeigt. Sowohl die Li-O-Abstände und der  $\text{Li-O}_{\text{Ebene1}}$ -Abstand, als auch die Deformation des Kronenethers belegen, dass sich das  $\text{Li}^+$ -Kation in einer pseudo 12-Krone-4 Umgebung befindet.

Tabelle 23: Vergleich der Li-O-Abstände der Verbindungen  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{BPh}_4]_2$  (**7a**) und  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (**5a**)

Verbindung <b>7a</b>	Abstände (in pm)	Verbindung <b>5a</b>	Abstände (in pm)
Li-O(1)	195.9(3)	Li-O(1)	205.7(3)
Li-O(2)	217.0(3)	Li-O(2)	208.7(3)
Li-O(5)	200.4(3)	Li-O(3)	205.0(3)
Li-O(6)	212.8(3)	Li-O(4)	205.2(3)
Li-O(7)	189.8(3)	Li-O <sub>THF</sub>	189.4(3)

<sup>13</sup>  $\text{O}_{\text{Ebene1}}$ : O(1), O(2), O(5), O(6);  $\text{O}_{\text{Ebene2}}$ : O(2), O(3), O(4), O(5)

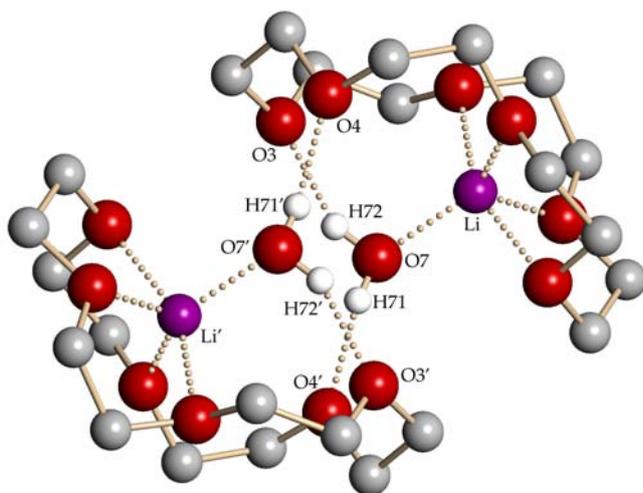


Abbildung 42: Darstellung des zweikernigen Kations der Verbindung  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{BPh}_4]_2$  (**7a**)

Kation vor. Die Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 24 gezeigt. Die H-Atome des Wassermoleküls wurden wie in Kapitel C1.3.5 beschrieben, behandelt. Ein Vergleich mit Literaturbeispielen erfolgt gemeinsam mit der Verbindung  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{BPh}_4]_n$  (**8a**) im Kapitel B3.5.2.

Diese Verformung wird durch mehrere Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Neben „intramolekularen“ Wechselwirkungen werden auch „intermolekulare“ Wechselwirkungen zu einer zweiten, symmetrieverwandten  $(\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O}))^+$ -Einheit gefunden. Abbildung 42 zeigt diese Wasserstoffbrückenbindungen deutlich. Unter Berücksichtigung der erwähnten H-Brücken liegt in **7a** ein komplexes, zweikerniges  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})]_2^{2+}$ -

Tabelle 24: Übersicht ausgewählter Abstände in dem zweikernigen Komplex **7a**

H-Brückenbindung	Abstand (in pm)	Art der Wechselwirkung
O(7)-H(71)⋯O(4)′	196.7(9)	intermolekular
O(7)-O(4)′	279.5(2)	
O(7)-H(72)⋯O(3)	195.3(6)	intramolekular
O(7)-O(3)	272.7(2)	
Winkel (in °)		
O(7)-H(71)⋯O(4)′	168.6(6)	
O(7)-H(72)⋯O(3)	152.7(2)	

3.5.2 Röntgenstrukturanalyse von  $\{[\text{Li}(\text{18-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{BPh}_4]\}_n$  (**8a**)

Die Verbindung  $\{[\text{Li}(\text{18-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{BPh}_4]\}_n$  (**8a**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4). Dabei wird die asymmetrische Einheit aus einem zweikernigen Ausschnitt eines kationischen polymeren Stranges und zwei Tetraphenylborat-Anionen gebildet (Abbildung 43). Jedes  $\text{Li}^+$ -Ion wird jeweils von einem 18-Krone-6-Liganden  $\eta^3$ -artig über die Sauerstoffatome und von zwei Wassermolekülen koordiniert. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden wie in Kapitel C1.3.5 beschrieben, behandelt. Jede  $[\text{Li}(\text{18-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Einheit wird über Wasserstoffbrückenbindungen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle mit zwei weiteren, benachbarten kationischen Einheiten verknüpft.

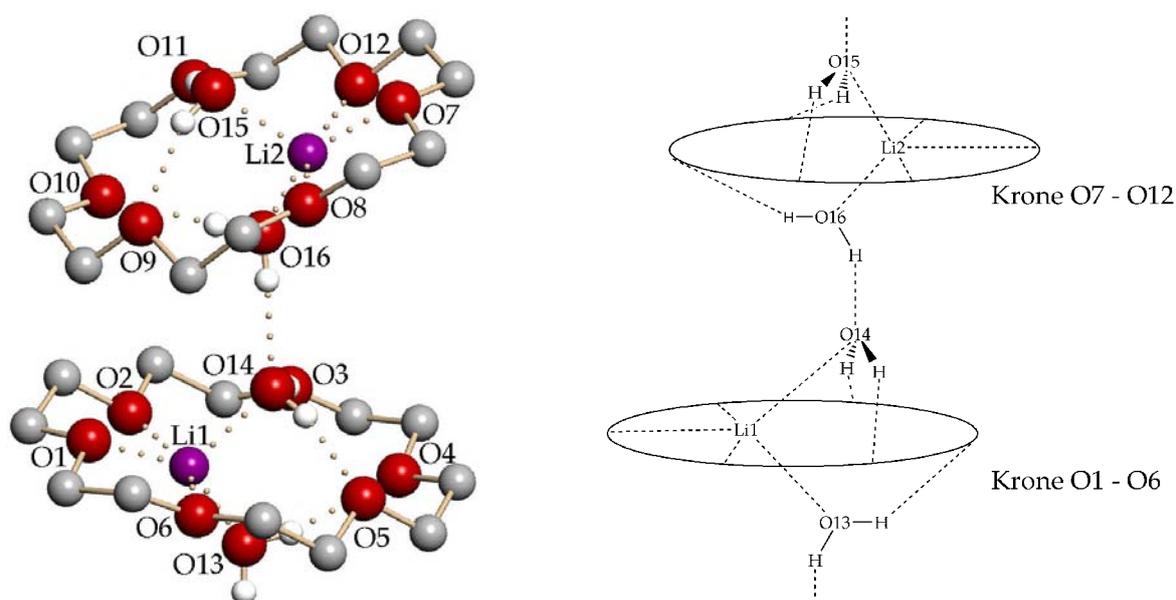


Abbildung 43: Ausschnitt des kationischen polymeren Stranges (zwei Einheiten, ohne  $[\text{BPh}_4]^-$ -Anionen). Links: „Ball and Stick“-Modell, rechts: Schematische Darstellung

Die an das Lithium(1)-Ion koordinierenden Sauerstoffatome O(1), O(2) und O(6) des Kronenetherliganden sind zwischen 199.5(6) - 224.3(6) pm entfernt. Die Abstände der Atome O(3), O(4) und O(5) zum Li(1) liegen zwischen 339.1(6) - 389.7(6) pm. Hier werden keine Li-O-Wechselwirkungen angenommen. Der Abstand des  $\text{Li}(1)^+$ -Kations zum Sauerstoffatom O(13) des ersten Wassermoleküls beträgt 194.9(6) pm und zum O(14) des zweiten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls 200.8(6) pm. Für das zweite  $[\text{Li}(\text{18-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Kation (Li(2)) der asymmetrischen Einheit werden vergleichbare Werte gefunden. Einen ausführlichen Überblick der verschiedenen Abstände gibt Tabelle 25.

Tabelle 25: Li-O-Abstände in **8a**

Kation (1)	Abstände (in pm)	Kation (2)	Abstände (in pm)
Li(1)-O(1)	199.5(6)	Li(2)-O(7)	204.6(6)
Li(1)-O(2)	218.8(6)	Li(2)-O(8)	220.0(7)
Li(1)-O(3)	341.8(6)*	Li(2)-O(9)	339.4(6)*
Li(1)-O(4)	389.7(6)*	Li(2)-O(10)	395.9(6)*
Li(1)-O(5)	339.1(6)*	Li(2)-O(11)	346.3(7)*
Li(1)-O(6)	224.3(6)	Li(2)-O(12)	216.3(7)
Li(1)-O(13)	194.9(6)	Li(2)-O(15)	196.2(6)
Li(1)-O(14)	200.8(6)	Li(2)-O(16)	199.9(6)

\* Keine Wechselwirkungen zwischen Kationen und Sauerstoffatomen

Die Abstände der Li<sup>+</sup>-Ionen zu den besten berechneten Ebenen durch die Sauerstoffatome O(1) – O(6) bzw. O(7) – O(12) der Kronenetherliganden betragen 25.5(5) pm für Li(1) und 31.7(5) pm für Li(2). Wie die geringen Abstände zeigen, sind die Kationen fast vollständig von den Makrozyklen umgeben. Für beide Li<sup>+</sup>-Kationen werden stark verzerrte quadratisch-pyramidale Koordinationssphären beobachtet. In Abbildung 44 sind die Koordinationspolyeder gezeigt. Die Abstände der Metall-Ionen zu der besten Ebene durch die jeweilige quadratische Grundfläche betragen 42.2(5) pm für Li(1) und 34.1(5) pm für Li(2). Damit sind die Werte deutlich kleiner als in den vergleichbaren Verbindungen [Li(12-Krone-4)(thf)][BPh<sub>4</sub>] (**5a**) (s. Kapitel B3.3.1) und [Li(18-Krone-6)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>[BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**7a**) (s. Kapitel B3.5.1).

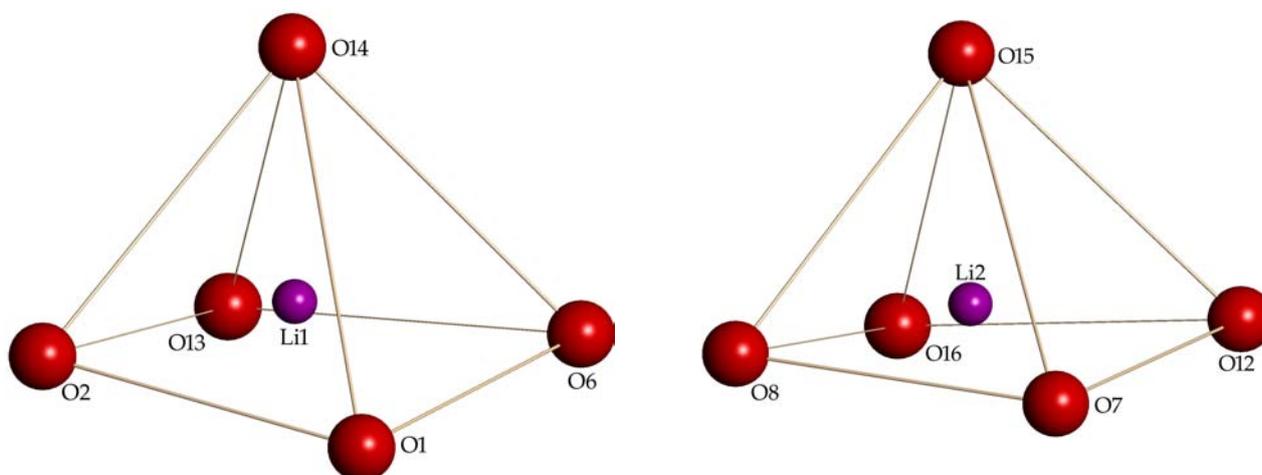


Abbildung 44: Darstellung der Koordinationspolyeder um die beiden Lithium-Ionen Li(1)<sup>+</sup> (links) und Li(2)<sup>+</sup> (rechts)

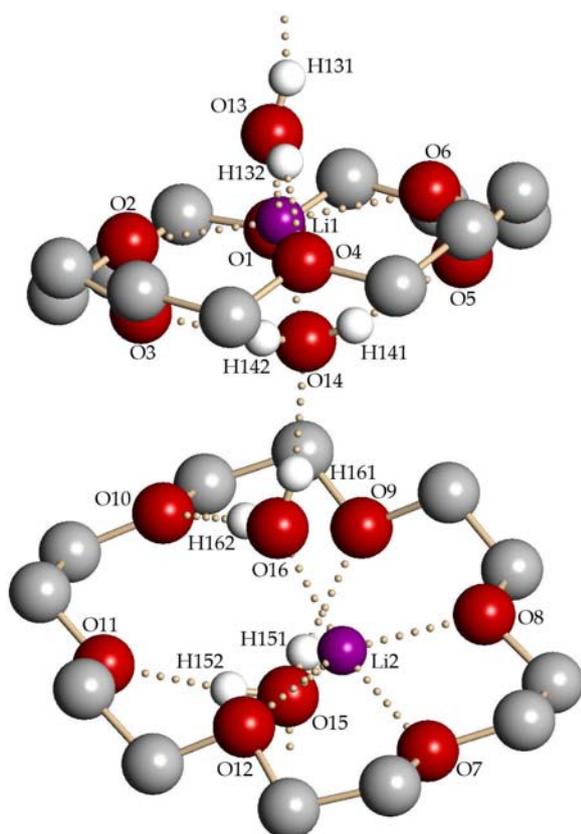


Abbildung 45: Ausschnitt aus dem kationischen, polymeren Strang der Verbindung **8a**

Die beschriebene Verknüpfung der komplexen  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Ionen über zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen führen zu einem polymeren Strang (Abbildungen 45 und 46). Zusätzlich werden drei intramolekulare H-Brücken zwischen den Wassermolekülen und den 18-Krone-6-Liganden gefunden. Dabei sind nur die Sauerstoffatome der Kronenetherliganden an den intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, die nicht an das  $\text{Li}^+$ -Kation koordinieren. Die Abstände der  $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen liegen im Bereich von 195(2) bis 216(2) pm und damit in der üblichen Größenordnung (Tabelle 26).

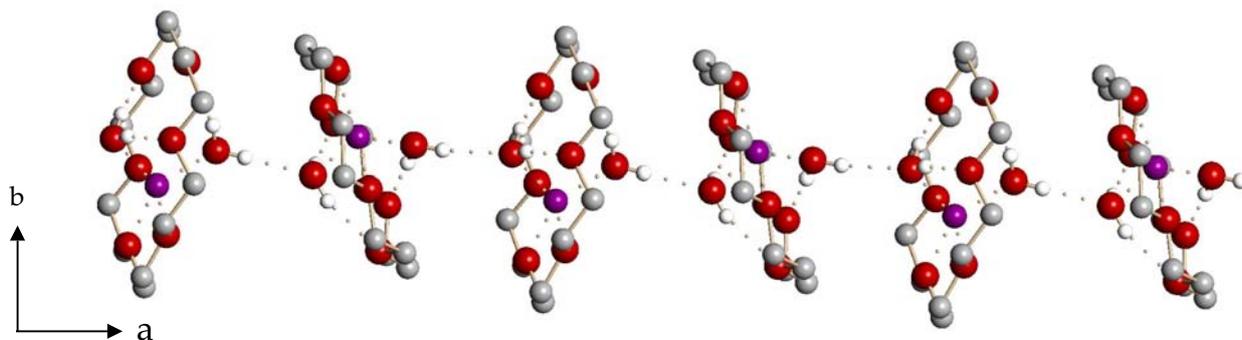


Abbildung 46: Darstellung eines polymeren, kationischen Stranges (sechs  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Ionen; ohne  $[\text{BPh}_4]^-$ -Anionen)

### 3. Kronenetherhaltige Verbindungen der Alkalimetalltetraphenylborate

Tabelle 26: Übersicht der vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen in **8a**

1. Einheit	Abstände (in pm)	Art der Wechsel- wirkung	2. Einheit	Abstände (in pm)	Art der Wechsel- wirkung
O(13)-H(132)···O(4)	216(2)	intra- molekular	O(15)-H(151)···O(9)	205(2)	intra- molekular
O(13)-O(4)	298.3(3)		O(15)-O(9)	285.9(3)	
O(14)-H(141)···O(5)	195(2)	intra- molekular	O(15)-H(152)···O(11)	197(2)	intra- molekular
O(14)-O(5)	277.3(3)		O(15)-O(9)	277.6(4)	
O(14)-H(142)···O(3)	196(2)	intra- molekular	O(16)-H(162)···O(10)	205(2)	intra- molekular
O(14)-O(3)	277.9(4)		O(16)-O(10)	289.2(4)	
Verknüpfung der Einheiten					
O(16)-H(161)···O(14)	197(2)	inter- molekular	O(13)-H(131)···O(15)'	202(2)	inter- molekular
O(16)-O(14)	280.3(3)		O(13)-O(15)'	283.9(3)	
Winkel (in °)					
O(13)-H(132)···O(4)	166.3(7)		O(15)-H(151)···O(9)	161.1(2)	
O(14)-H(141)···O(5)	165.7(9)		O(15)-H(152)···O(11)	160.4(9)	
O(14)-H(142)···O(3)	162.8(2)		O(16)-H(162)···O(10)	175.4(8)	
O(16)-H(161)···O(14)	166.8(8)		O(13)-H(131)···O(15)'	162.2(7)	

Die parallel zueinander angeordneten polymeren Stränge breiten sich entlang der kristallographischen a-Achse aus. In den gebildeten Zwischenräumen befinden sich die Tetraphenylborat-Anionen, wie Abbildung 47 zeigt.

In der Literatur sind bisher die Strukturen von zehn Verbindungen mit einem [Li(18-Krone-6)]<sup>+</sup>-Fragment beschrieben worden.<sup>[19]</sup> Der Hauptanteil dieser Verbindungen enthält, ähnlich wie in **7a** und **8a**, Wasser als zusätzlichen koordinierenden Liganden. Trotzdem konnten bisher noch keine vergleichbaren Strukturen in Bezug auf den Aufbau des Kations beobachtet werden.

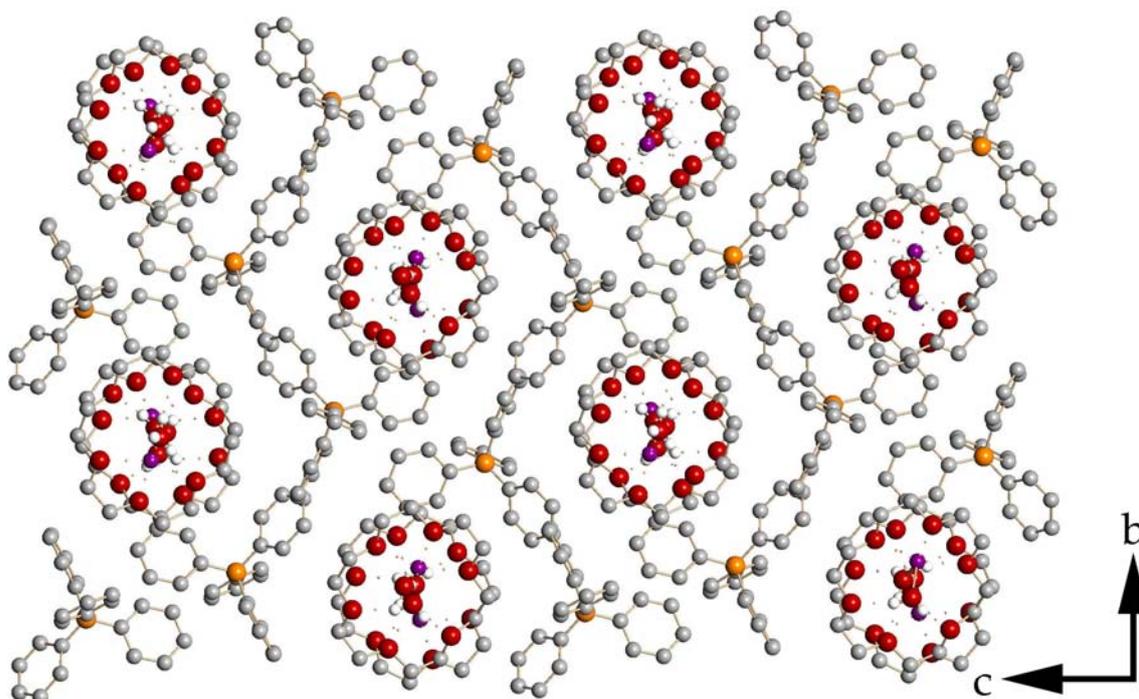


Abbildung 47: Ausschnitt aus der Struktur  $\{[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{BPh}_4]\}_n$  (**8a**) entlang der kristallographischen a-Achse

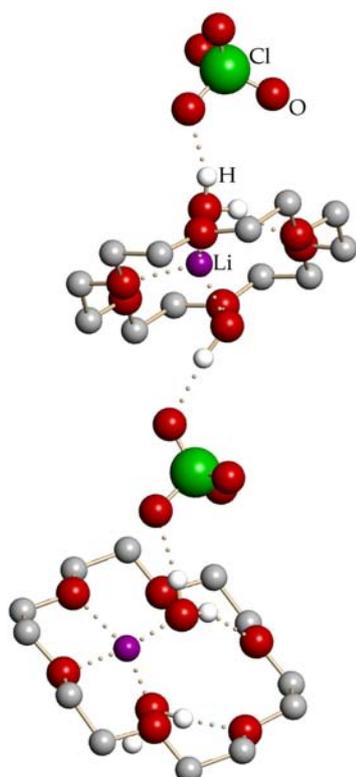


Abbildung 48: Ausschnitt aus der Struktur  $\{[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4\}_n$

In allen bekannten Verbindungen sind immer nur zwei oder drei Sauerstoffatome der Lewis-Base an der Koordination beteiligt. In vielen dieser Verbindungen befinden sich die Lithium-Kationen, ähnlich wie in **7a**, in einer pseudo-12-Krone-4 Umgebung. Das ist verständlich, passt der Ligand 12-Krone-4 hinsichtlich der Größenverhältnisse viel eher zum  $\text{Li}^+$ -Ion als der 18-Krone-6-Ligand. Dabei ist eine Deformation der Polyether, wie in **7a** zu sehen, nicht selten. Ein ganz entscheidender Faktor, ob und in welchem Ausmaß die Deformation der Kronenetherliganden auftreten, sind die Anionen und die Wassermoleküle. So wie in **8a** liegen in der Verbindung  $\{[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4\}_n$ <sup>[119]</sup> kationische  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Einheiten vor. Diese koordinieren jedoch nicht über die Wassermoleküle zu den nächsten Einheiten. Vielmehr bilden die Perchlorat-Anionen über die Sauerstoffatome Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei kationischen Fragmenten aus (Abbildung 48). So entstehen im Gegensatz zu **8a** neutrale, polymere Stränge. Die Verbindung  $[\text{Li}_2(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCMe})][\text{Ni}(\text{tdd})_2]$ <sup>[121]</sup> ist insofern

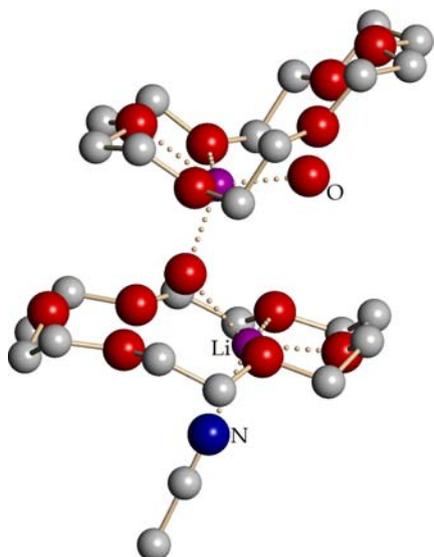


Abbildung 49: Darstellung des Kations der Verbindung  $[\text{Li}_2(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCMe})][\text{Ni}(\text{tdd})_2]$

interessant, als dass hier zwei Kronenetherliganden, einer deformiert, der andere nicht, vorliegen (Abbildung 49). Für die  $\text{Li-O}_{\text{Krone}}$ -Abstände werden in den meisten Literaturverbindungen ähnliche Werte gefunden wie in **7a** und **8a**. Eine Ausnahme stellt die Substanz  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3]^{[120]}$  dar. Dort konnten teilweise größere Abstände festgestellt werden. Eine Übersicht ausgewählter Literaturbeispiele liefert Tabelle 27.

Tabelle 27: Übersicht ausgewählter Literaturbeispiele mit einem  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})]^+$ -Fragment

Verbindung	Li-O(Krone)- Abstände (in pm)	Li-O(Ligand)- Abstände (in pm)	Literatur
$[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{BPh}_4]_2$ ( <b>7a</b> )	195.9(3) - 217.0(3)	189.8(3)	diese Arbeit
$\{[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{BPh}_4]\}_n$ ( <b>8a</b> )	199.5(6) - 224.3(6)	194.9(6) - 200.8(6)	diese Arbeit
$\{[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4\}_n$	207.2 - 211.7	192.0, 191.4	[119]
$[(\text{LiOPh})_2(18\text{-Krone-6})]$	195.8 - 224.1, 193.0 - 241.1	186.2, 186.9, 188.6, 190.2	[122]
$[(\text{LiBH}_4)_2(18\text{-Krone-6})]$	198.4 - 228.7	/	[123]
$[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Picrat}]^b$	197.0 - 251.3	192.6, 194.1	[121]
$[\text{Li}_2(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCMe})][\text{Ni}(\text{tdd})_2]^a$	194.4 - 225.0, 209.8 - 221.1	198.3, 189.6, 201.5	[120]

<sup>a</sup> TDD: Bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato); <sup>b</sup> Picrat: 2,4,6-Trinitrophenolat

3.5.3 Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{thf})][\text{BPh}_4]_2 \cdot 1.5\text{THF}$  (11a)

Die Verbindung  $[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{thf})][\text{BPh}_4]_2 \cdot 1.5\text{THF}$  (11a) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2). Es handelt sich hierbei um einen salzartig aufgebauten Komplex mit einem zweikernigen Kation und zwei Tetraphenylborat-Anionen pro asymmetrischer Einheit (Abbildung 50). Jedes  $\text{Na}^+$ -Ion des komplexen Kations wird von einer 18-Krone-6 unsymmetrisch über fünf Sauerstoffatome koordiniert mit Na-O-Abständen von 239.3(4) - 261.7(4) pm für Na(1) und 248.8(4) - 269.8(3) pm für Na(2). Des Weiteren erfolgt die Koordination eines Moleküls THF an das  $\text{Na}(2)^+$ -Ion mit einem Na(2)-O(13)-Abstand von 244.4(3) pm. Somit sind die Umgebungen an Na(1) und Na(2) unterschiedlich.

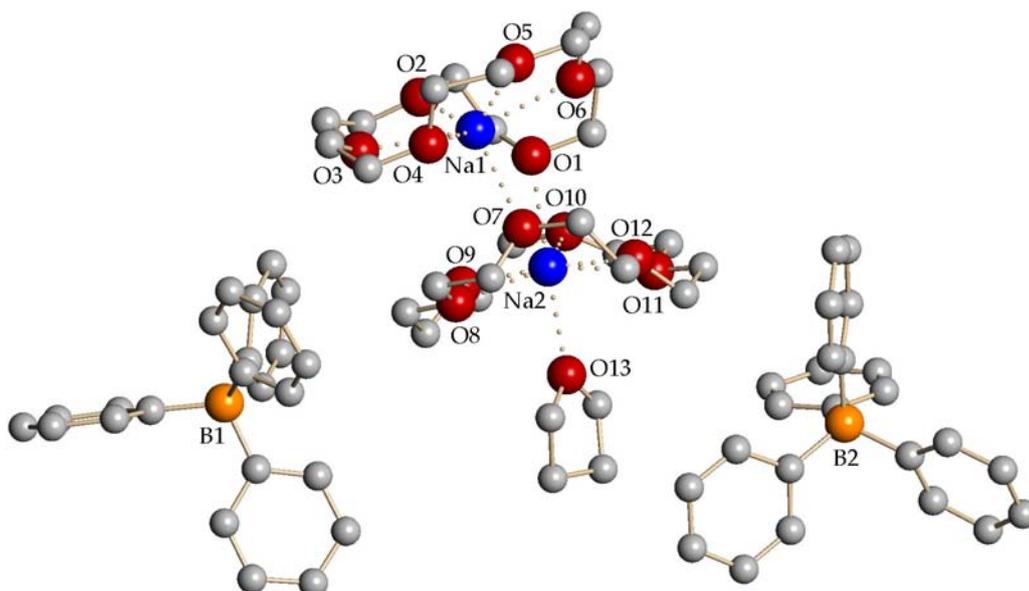
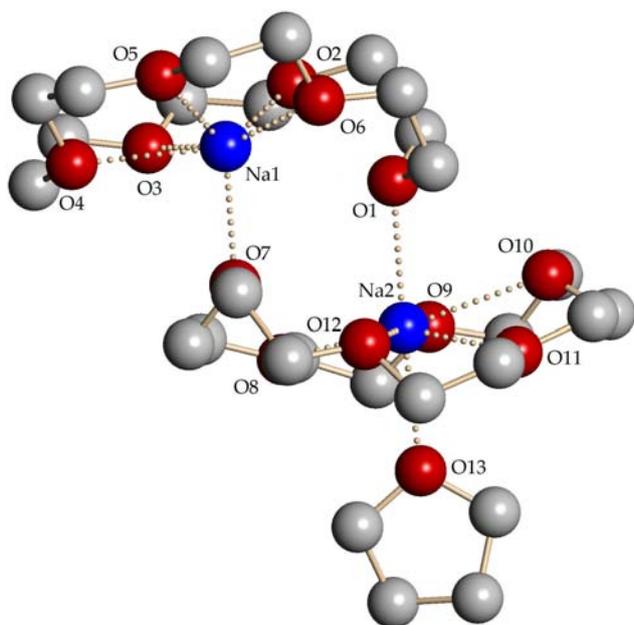
Abbildung 50: Darstellung der Verbindung  $[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{thf})][\text{BPh}_4]_2 \cdot 1.5\text{THF}$  (11a)

Abbildung 51: Kation der Verbindung 11a

Die zwei Polyether koordinieren jeweils an beide Natrium-Ionen und lassen sich als  $\mu^2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^5$ -Liganden beschreiben (Abbildung 51). Die Längen der  $\eta^1$  Kontakte liegen in der gleichen Größenordnung wie die Abstände der Na-O- $\eta^5$ -Wechselwirkungen (Na(1)-O(7): 245.2(4) pm; Na(2)-O(1): 251.1(3) pm). So entsteht ein komplexes zweikerniges Kation. In Tabelle 28 sind alle Werte der Na-O-Abstände aufgelistet.

Tabelle 28: Übersicht der Na-O-Abstände im komplexen Kation  $[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{thf})]^{2+}$ 

Bindung	Abstände (in pm)	Bindung	Abstände (in pm)
Na(1)-O(1)	291.2(3)*	Na(2)-O(7)	311.5(3)*
Na(1)-O(2)	239.3(4)	Na(2)-O(8)	251.2(4)
Na(1)-O(3)	260.9(4)	Na(2)-O(9)	248.8(4)
Na(1)-O(4)	261.7(4)	Na(2)-O(10)	269.8(3)
Na(1)-O(5)	245.9(3)	Na(2)-O(11)	252.9(3)
Na(1)-O(6)	256.5(3)	Na(2)-O(12)	261.9(3)
Na(1)-O(7)	245.2(4)	Na(2)-O(1)	251.1(3)
		Na(2)-O(13)	244.4(3)

\* Hier werden keine Bindungen mehr angenommen

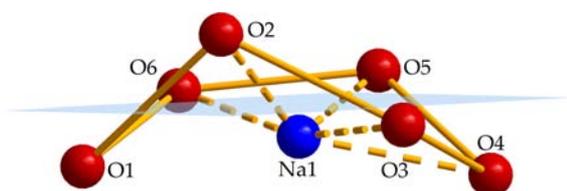


Abbildung 52: Darstellung der Wannenform um das  $\text{Na}(1)^+$ -Kation in **11a**

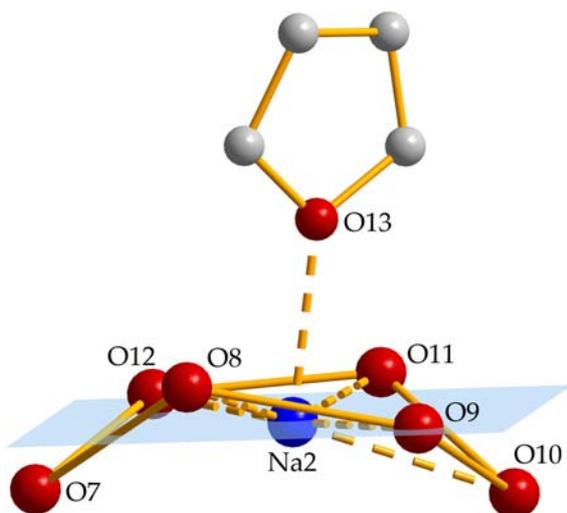


Abbildung 53: Darstellung der Wannenform um das  $\text{Na}(2)^+$ -Kation in **11a**

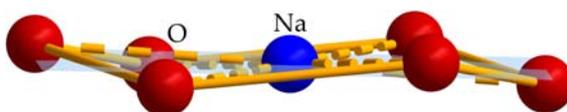
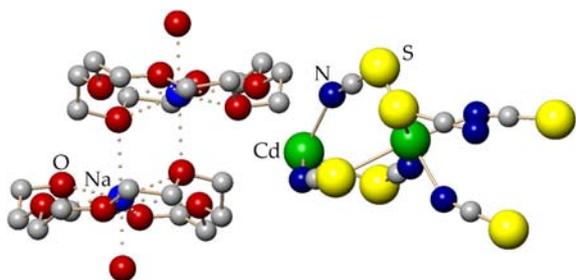


Abbildung 54: Darstellung der Sesselform um das  $\text{Na}^+$ -Ion in der Verbindung  $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{NaCp}_2]$

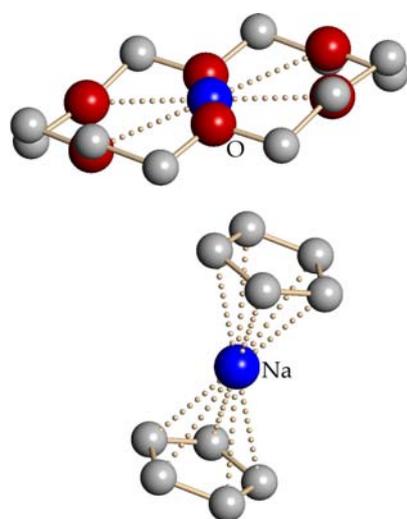
Die Kronenetherliganden bilden eine verzerrte Wannenform aus, welche für beide  $\text{Na}(18\text{-Krone-6})^+$ -Fragmente in den Abbildungen 52 und 53 dargestellt ist<sup>14</sup>. Betrachtet man die besten Ebenen durch die sechs Sauerstoffatome der beiden Kronenetherliganden, wird die Deformation deutlich. Die Abstände der Sauerstoffatome O(1) - O(6) zu deren besten Ebene liegen zwischen 16(2) und 102(2) pm. Die entsprechenden Werte für die O-Atome O(7) - O(12) befinden sich zwischen 1(2) und 101(3) pm. Im Vergleich dazu wird in der Verbindung  $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{NaCp}_2]$ <sup>[66]</sup> ein nahezu undeformierter Kronenetherligand mit Sesselform gefunden (Abbildung 54).

Der Ionenradius des  $\text{Na}^+$ -Kations ist für den Hohlraum des 18-Krone-6-Liganden zu klein, was sich in der großen Varianz der Na-O-Abstände von Natrium-18-Krone-6-Komplexen zeigt (Literaturbeispiele Tabelle 29).

<sup>14</sup> In den Abbildungen 51, 52 und 53 sind die besten Ebenen durch die O-Atome blau dargestellt. Die Striche zwischen den Sauerstoffatomen der Polyether sind keine Bindungen, sondern sollen die Sessel- bzw. Wannenform verdeutlichen


 Abbildung 55: Ausschnitt aus der Struktur von  $\{[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cd}(\text{SCN})_3]_2\}_n$ 

In **11a** bewegen sich Na(1) und Na(2) aus den Zentren der Kronenetherliganden heraus. Für beide Metall-Kationen wird dadurch eine pseudo 15-Krone-5 Umgebung gefunden. Wie in der Verbindung  $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (**10a**) liegt das Na(1)<sup>+</sup>-Ion bei **11a** in einer verzerrten pentagonalen-pyramidalen Koordinationssphäre vor mit dem Atom O(7) in axialer Position. Dagegen befindet sich das Na(2)<sup>+</sup>-Ion von **11a** in einer verzerrt pentagonalen-bipyramidalen Umgebung mit den Sauerstoffatomen O(1) und O<sub>THF</sub> in den axialen Positionen.


 Abbildung 56: Darstellung der Verbindung  $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Na}_2\text{Cp}]^{66}$ 

Die Na-O-Abstände sind gegenüber denen in **10a** etwas aufgeweitet (vergl. Tabelle 20, Kapitel B3.4). Dies gilt auch für den Na-O<sub>THF</sub>-Abstand. Leider kann hier kein genauer Vergleich mit der Verbindung  $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (**10a**, Kapitel B3.4) stattfinden, da der Kronenetherligand in **10a** fehlgeordnet vorliegt.

In der Literatur gibt es mit der Verbindung  $[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cd}(\text{SCN})_3]_2$ <sup>[124]</sup> bisher nur ein Beispiel mit einem zu **11a** analog aufgebauten zweikernigen Kation. Jedoch werden die Na<sup>+</sup>-Ionen hier von zwei Molekülen Wasser koordiniert (Abbildung 55). Ein dagegen etwas häufiger beschriebenes Kation in der Literatur ist das  $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})]^+$ -Ion (Abbildung 56).

 Tabelle 29: Übersicht ausgewählter Verbindungen mit einem  $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})]^+$ -Fragment

Verbindung	Na-O-Abstände (in pm)	min./max Abweichung <sup>a</sup>	Literatur
$[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{thf})][\text{BPh}_4]_2 \cdot 1.5\text{THF}$ ( <b>11a</b> )	239.3(4) - 261.7(4), 248.8(4) - 269.8(3)	16(2) - 102(2), 1(2) - 101(3)	diese Arbeit
$[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cd}(\text{SCN})_3]_2$	257.4 - 292.5, 256.9 - 293.0	19.3 - 66.9	[124]
$[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})][\text{W}(\text{CO})_5(\text{ap})]_2^{\text{a}}$	280.6 - 290.1, 281.4 - 289.9	22.8 - 24.4	[125]
$[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{NaCp}_2]$	265.8 - 280.8	15.4 - 16.0	[66]
$[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{MeOH})_2][\text{BPh}_4]$	250.4 - 276.0	2.9 - 80.6	[86]

<sup>a</sup> Min./max. Abweichung der O-Atome zu der besten Ebene durch die O-Atome des Polyethers;

<sup>b</sup> AP: 2-Aminopyridinyl

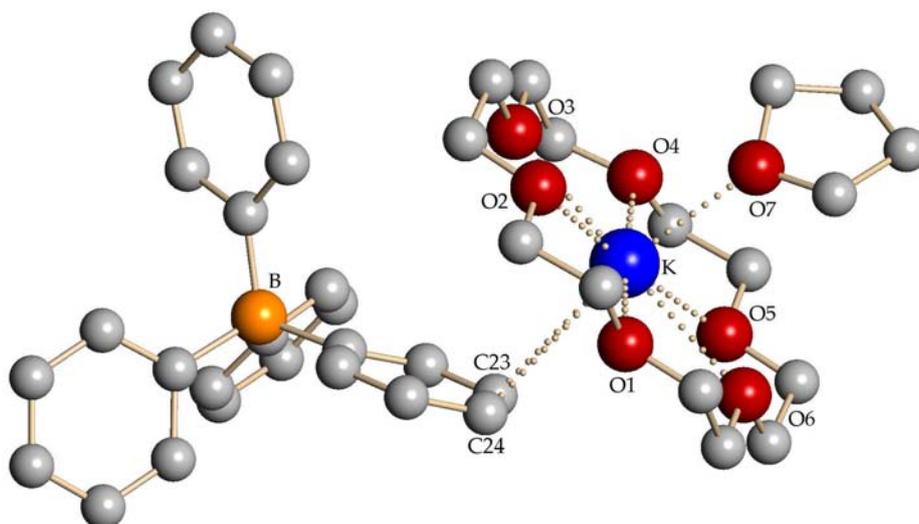
#### 3.5.4 Die Festkörperstrukturen von **7a**, **8a** und **11a** im Vergleich

In allen drei Verbindungen liegen als Kationen Lithium und Natrium vor. Diese sind zu klein für den Liganden 18-Krone-6 und so werden hier Verbindungen mit teilweise deformierten Kronenetherliganden gefunden. Die Strukturen der Komplexe  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{BPh}_4]_2$  (**7a**),  $\{[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{BPh}_4]\}_n$  (**8a**) und  $[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{thf})][\text{BPh}_4]_2 \cdot 1.5\text{THF}$  (**11a**) sind salzartig aufgebaut mit einer komplexen kationischen Einheit und nicht koordinierenden Tetraphenylborat-Anionen.

In den Strukturen **7a** und **8a** werden über Wasserstoffbrückenbindungen größere kationische Einheiten erhalten. Diese sind auf der einen Seite zweikernige Kationen (**7a**) und auf der anderen Seite polymere kationische Stränge (**8a**). Wie in **7a** liegt auch in **11a** ein zweikerniges Kation vor. Allerdings werden hier intermolekulare Na-O-Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Na}^+$ -Ionen und jeweils einem Sauerstoffatom des anderen Kronenetherliganden gefunden. Zusätzlich koordiniert ein Molekül THF an eines der Natriumkationen. Nur in **8a** liegen die Kronenetherliganden undeformiert vor. Dieses seltene Phänomen bei Verbindungen mit einem  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})]^+$ -Fragment kann durch das Vorhandensein der Wassermoleküle erklärt werden. Im Gegensatz zu vergleichbaren Strukturen bilden die Wassermoleküle hier ober- und unterhalb der Kronenetherliganden stabilisierende Wasserstoffbrückenbindungen aus. Dadurch liegen die Kationen annähernd in den besten Ebenen der Makrozyklen.

3.6 Röntgenstrukturanalysen der 18-Krone-6-Addukte von  $\text{MPh}_4$  ( $\text{M} = \text{K} - \text{Cs}$ )3.6.1 Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{KPh}_4(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$  (**13a**)

Die Verbindung  $[\text{KPh}_4(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$  (**13a**) liegt in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) vor. Dabei wird das Kalium-Kation sowohl von dem Kronenetherliganden über alle sechs Sauerstoffatome als auch vom Tetraphenylborat-Anion dihapto koordiniert. Zusätzlich erfolgt noch eine Koordination THF-Moleküls an das Metall-Kation. Es wird so die Koordinationszahl acht mit einer hexagonalen-bipyramidalen Umgebung (Abbildung 57) gefunden. Die K-O-Abstände zur 18-Krone-6 liegen in einem Bereich von 273.4(2) bis 287.8(2) pm. Der Abstand des  $\text{K}^+$ -Kations zum Sauerstoffatom O(7) des Moleküls THF ist mit 262.1(2) pm etwas kürzer. Auch in literaturbekannten Verbindungen wie  $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{thf})][\text{GaCl}_3\text{Fl}]$ <sup>[126]</sup> sind vergleichbare Abstände zwischen Kation und Kronenether gefunden worden. Allerdings wurde dort für den  $\text{K-O}_{\text{THF}}$ -Abstand mit etwa 274 pm ein größerer Wert gefunden als in **13a**. In Tabelle 30 sind die K-O-Abstände der Verbindung **13a** aufgezeigt. Der Makrozyklus liegt nahezu undeformiert vor.

Abbildung 57: Darstellung der Verbindung  $[\text{KPh}_4(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$  (**13a**)Tabelle 30: Übersicht der K-O-Abstände in  $[\text{KPh}_4(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$  (**13a**)

Bindung	Abstand (in pm)	Bindung	Abstand (in pm)
K-O(1)	279.4(2)	K-O(5)	287.8(2)
K-O(2)	274.8(2)	K-O(6)	281.5(2)
K-O(3)	273.4(2)	K-O(7)	262.1(2)
K-O(4)	283.1(2)		

Jeweils drei Sauerstoffatome befinden sich alternierend ober- bzw. unterhalb der besten Ebene durch die Sauerstoffatome mit Abständen von 17.9(2) pm bis 22.8(2) pm. Das Kalium-Ion ist mit einem Abstand von nur 7.5(2) pm praktisch in der Ebene der Lewis-Base lokalisiert. Die K-C-Abstände zu den Kohlenstoffatomen des Anions betragen 333.9(2) pm (C(23)) und 320.3(2) pm (C(24)). Der Abstand des Kations zum Mittelpunkt ( $C_{2Z}$ ) der beiden Kohlenstoffatome beträgt 319.8(4) pm. Damit werden hier vergleichbare K-C-Abstände wie im basenfreien  $KBPh_4$  gefunden (K-C-Abstände im basenfreien  $KBPh_4$ : 319.1 - 340.3).<sup>[76]</sup> Die anderen vier Kohlenstoffatome sind mit 399.4(2) pm bis 493.4(2) pm deutlich weiter vom Metall-Kation entfernt (Tabelle 31). Der Winkel zwischen der besten Ebene durch die Sauerstoffatome des Kronenetherliganden und des koordinierenden Phenyl-Rings des Anions beträgt 146.6(4)°. Das Kalium-Kation bildet mit dem O(7)-Atom und dem  $C_{2Z}$  einen Winkel von 169.5(4)°.

Tabelle 31: Übersicht der K-C-Abstände des koordinierenden Phenyl-Rings

Bindung	Abstand (in pm)	Bindung	Abstand (in pm)
K-C(21)	493.4(2)*	K-C(25)	399.4(2)*
K-C(22)	424.3(2)*	K-C(26)	476.6(2)*
K-C(23)	333.9(2)	K- $C_{2Z}$	319.8(4)
K-C(24)	320.3(2)		

\* Keine Wechselwirkung zum  $K^+$ -Kation;  $C_{2Z}$ : Mittelpunkt zwischen C(23) und C(24)

Im Gegensatz zu **13a** sind die Liganden in Verbindungen wie  $[Kf(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{Toluol}$ <sup>[32b]</sup> annähernd parallel zueinander angeordnet. Der Unterschied begründet sich in der Größe und räumlichen Anordnung des Tetraphenylborat-Anions. Während viele rein carbozyklische Anionen (z. B. Fluorenid) relativ klein und planar sind, besitzt das erheblich größere Tetraphenylborat-Anion einen tetraedrischen Aufbau. Um eine Koordination über alle sechs Kohlenstoffatome eines Phenyl-Rings zu erreichen, müsste sich das Kation aus der Kronenetherebene bewegen. Dies hätte eine erhebliche Schwächung der K-O-Wechselwirkungen zur Folge, die auch nicht durch die K-C-Wechselwirkungen zum Anion kompensiert werden können. In den Literaturverbindungen werden im Vergleich zu **13a** zum großen Teil leicht aufgeweitete K-O-Abstände gefunden. Das gleiche Bild zeigt sich bei den  $K-O_{\text{THF}}$ -Abständen. Bei den Komplexen mit kleineren bzw. weniger Raum beanspruchenden Anionen, wie in  $[K(\text{CCPh})(18\text{-Krone-6})]$ <sup>[32b]</sup>, sind kürzere K-C-Abstände zu finden als in Verbindungen wie z. B.  $[Kf(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{Toluol}$ <sup>[32b]</sup>. In Tabelle 32 sind verschiedene Literaturbeispiele im Vergleich zu **13a** gezeigt.

Tabelle 32: Ausgewählte Literaturverbindungen mit einem  $[K(18\text{-Krone-6})]^+$ -Fragment

Verbindung	K-O-Abstände (Krone, THF) (in pm)	K-C-Abstände (in pm)	Lit.
$[KBPh_4(18\text{-Krone-6})(thf)]$ ( <b>13a</b> )	273.4(2) - 287.8(2), 262.1(2)	320.3(2) - 333.9(2)	diese Arbeit
$KBPh_4$	/	319.1 - 340.3	[76]
$[KFl(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{Toluol}$	278.5 - 295.9	323.9 - 337.1	[32b]
$[K(18\text{-Krone-6})(thf)][GaCl_3Fl]$	279.2 - 289.1, 273.7	/	[126]
$[K(CCPh)(18\text{-Krone-6})]$	278.0 - 294.3	291.7	[127]
$[KC_6H_5Me(18\text{-Krone-6})]^a$	281.7 - 294.8	304.3 - 331.0	[128]
$[K(18\text{-Krone-6})(thf)][AlCl_3Fl]$	278.5 - 287.7, 269.6	/	[129]

<sup>a</sup>  $C_6H_5Me$  liegt als radikalisches Anion vor

### 3.6.2 Röntgenstrukturanalyse von $[RbBPh_4(18\text{-Krone-6})]$ (**14a**)

Die molekulare Verbindung  $[RbBPh_4(18\text{-Krone-6})]$  (**14a**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14). Das  $Rb^+$ -Ion wird einerseits von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden, andererseits hexapto von einem Phenyl-Rings des Tetraphenylborat-Anions koordiniert. Das Kation besitzt somit die Koordinationszahl sieben (Abbildung 58).

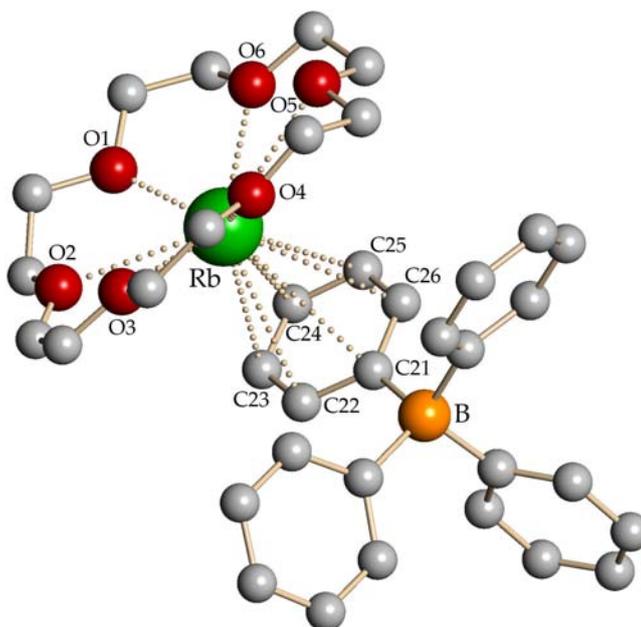


Abbildung 58: Darstellung der Verbindung  $[RbBPh_4(18\text{-Krone-6})]$  (**14a**)

Die Abstände des Rb<sup>+</sup>-Ions zu den Sauerstoffatomen des Polyethers liegen zwischen 286.7(2) und 300.2(2) pm. Dabei befindet sich das Kation 97.5(2) pm außerhalb der besten Ebene durch die Sauerstoffatome des Kronenetherliganden. Der Phenyl-Ring des Anions koordiniert annähernd symmetrisch an das Kation mit einem mittleren Rb-C-Abstand von 345.5(3) pm. Dabei beträgt der Rb-C<sub>Ebene</sub>-Abstand 316.4(2) pm (Tabelle 33). Die Abstände sind damit größer als im basenfreien RbBPh<sub>4</sub> mit 334.8(3) pm (mittlerer Rb-C-Abstand) bzw. 303.5(2) pm (Rb-C<sub>Ebene</sub>-Abstand).

Tabelle 33: Übersicht der Rb-O- und Rb-C-Abstände in der Verbindung [RbBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)] (14a)

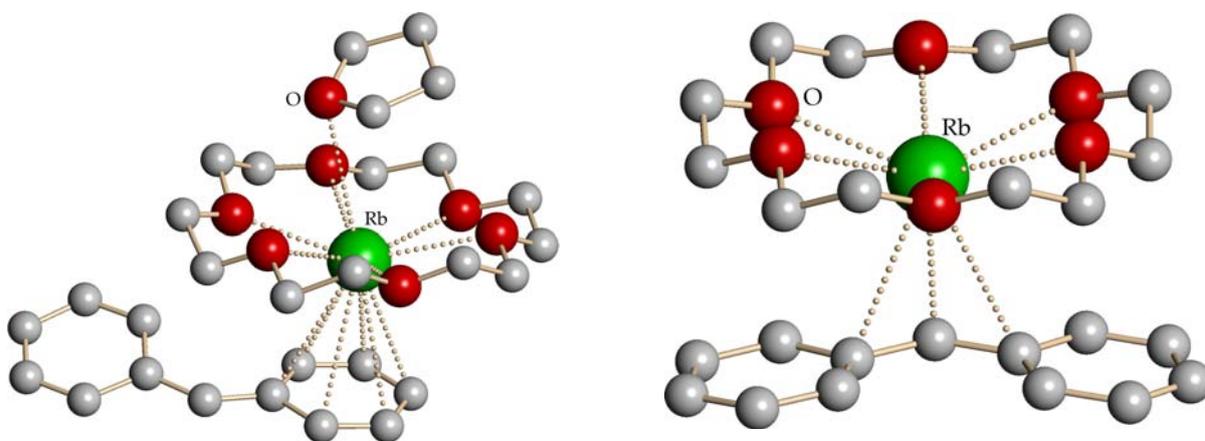
Bindung	Abstand (in pm)	Bindung	Abstand (in pm)
Rb-O(1)	296.5(2)	Rb-C(21)	350.7(2)
Rb-O(2)	291.9(3)	Rb-C(22)	342.1(3)
Rb-O(3)	290.6(2)	Rb-C(23)	339.5(3)
Rb-O(4)	286.7(2)	Rb-C(24)	344.8(3)
Rb-O(5)	300.2(2)	Rb-C(25)	348.1(3)
Rb-O(6)	286.6(2)	Rb-C(26)	348.0(3)
Rb-O <sub>Ebene</sub>	97.5(2)	Rb-C <sub>Ebene</sub>	316.4(2)
		Rb-C <sub>6Z</sub>	316.6(4)

Der Winkel zwischen der besten Ebene durch die Sauerstoffatome und der besten Ebene durch die Kohlenstoffatome des Phenyl-Rings liegt bei 161.9(2)°.

In der Literatur gibt es mit [Rb(CHPh<sub>2</sub>)(18-Krone-6)(thf)]<sup>[72]</sup> bisher nur ein Beispiel mit einem an das Rb<sup>+</sup>-Kation hexahapto koordinierenden Phenyl-Ring. Dort werden für die Rb-C- und Rb-O-Abstände ähnliche Werte gefunden wie in **14a**, allerdings variieren sie stärker. In der Verbindung [Rb(CHPh<sub>2</sub>)(18-Krone-6)]<sup>[72]</sup> erfolgt die Koordination an das Kation über das zentrale C-Atom des Anions. Die Rb-O-Abstände bewegen sich auch dort im gleichen Bereich wie in **14a**. Wie diese Beispiele zeigen, werden für Verbindungen mit einem [Rb(18-Krone-6)]<sup>+</sup>-Fragment hauptsächlich molekulare Strukturen gefunden. Ausnahmen stellen Komplexe wie das [Rb(AuCN<sub>4</sub>)(18-Krone-6)]<sub>n</sub><sup>[130]</sup> dar, welches polymer vorliegt. In Abbildung 59 sind die Strukturen mit einem Diphenylmethanid-Anion gezeigt. Tabelle 34 zeigt eine Übersicht ausgewählter literaturbekannter Verbindungen.

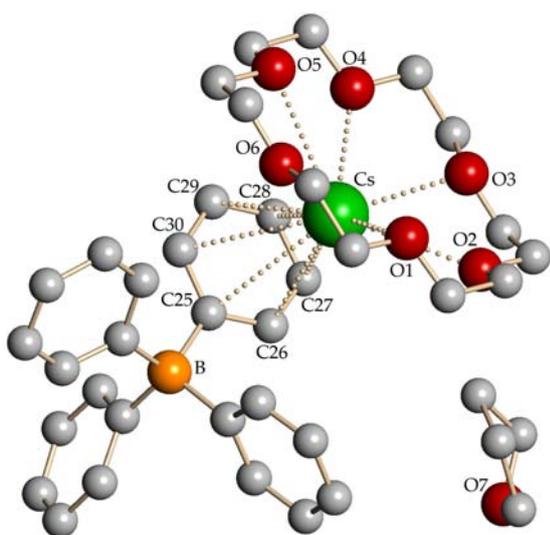
Tabelle 34: Übersicht ausgewählter literaturbekannter Verbindungen

Verbindung	Rb-O-Abstand (in pm)	Rb-C-Abstand (in pm)	Literatur
[RbBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)] ( <b>14a</b> )	286.6(2) - 300.2(2)	339.5(3) - 350.7(2)	diese Arbeit
RbBPh <sub>4</sub>	/	327.9(3) - 342.5(3)	diese Arbeit
[Rb(AuCN <sub>4</sub> )(18-Krone-6)] <sub>n</sub>	/	/	[130]
[RbN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (18-Krone-6)]	287.4 - 302.7	/	[132]
[Rb(CHPh <sub>2</sub> )(18-Krone-6)]	288.1 - 298.4	305.8 - 338.6	[72]
[Rb(CHPh <sub>2</sub> )(18-Krone-6)(thf)]	276.4 - 300.1	325.0 - 348.9	[72]


 Abbildung 59: Darstellung der Verbindungen [Rb(CHPh<sub>2</sub>)(18-Krone-6)(thf)] und [Rb(CHPh<sub>2</sub>)(18-Krone-6)]

### 3.6.3 Röntgenstrukturanalyse von [CsBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)]·THF (**16a**)

Der molekulare Komplex [CsBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)]·THF (**16a**) konnte in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) gelöst und verfeinert werden. Als Kristallsolvens liegt ein Molekül THF vor (Abbildung 60). Das Cs<sup>+</sup>-Ion wird von allen sechs Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden und von den sechs Kohlenstoffatomen eines Phenyl-Rings des Anions koordiniert (Cs-O-Abstände: 304.4(3) - 319.0(3) pm, Cs-C-Abstände: 351.5(4) - 376.2(4) pm, Tabelle 35). Der Abstand des Metall-Ions zur besten Ebene durch die Sauerstoffatome des Neutralliganden beträgt 134.7(2) pm. Dabei sind die Sauerstoffatome relativ gleichmäßig ober- bzw. unterhalb


 Abbildung 60: Darstellung der Verbindung [CsBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)]·THF (**16a**)

ihrer besten Ebene lokalisiert (min./max. Abweichung: 11.7(2)/27.5(2) pm). Die Cs-O-Abstände ähnlicher Verbindungen, wie z. B. CsCp(18-Krone-6)<sup>[32a]</sup>, befinden sich im gleichen Bereich wie die in **16a**, allerdings variieren sie stärker. Ähnlich verhält es sich mit den Abweichungen der Abstände der Sauerstoffatome zu ihrer besten Ebene. Ausnahmen stellen die Verbindungen [Cs(18-Krone-6)N(P(Ph)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[131]</sup> und [Cs(18-Krone-6)][TTBPP]<sup>[135]</sup> dar. Hier liegen die Polyether etwas deformiert vor (Tabelle 37). Dagegen sind die Cs-C-Abstände der literaturbekannten Verbindungen [CsR(18-Krone-6)] (R = Cp, Cp\*)<sup>[32a]</sup> kürzer als in **16a**. Im basenfreien CsBPh<sub>4</sub> werden mit Cs-C-Abständen von 341.1 bis 351.1 pm ebenfalls kleinere Werte gefunden.<sup>[78]</sup> Der Kronenether und der koordinierende Phenyl-Ring des Anions sind nicht parallel zueinander angeordnet, sondern bilden einen Winkel von 149.2(2)°. Stabilisiert wird diese Abwinkelung durch die Ausbildung von attraktiven C<sub>A</sub>-H...H-C<sub>K</sub>-Wechselwirkungen<sup>15</sup> zwischen den leicht negativ polarisierten Wasserstoffatomen des Anions und den positiv polarisierten Wasserstoffatomen des Kronenetherliganden. In Tabelle 36 sind die Wechselwirkungen aufgelistet. Der Winkel zwischen der besten Ebene durch die Sauerstoffatome des Polyethers und der besten Ebene des koordinierenden Anions lässt sich mit dem räumlichen Anspruch des Anions erklären. In Tabelle 37 ist eine Übersicht ausgewählter Literaturverbindungen gegeben.

 Tabelle 35: Übersicht ausgewählter Abstände in der Verbindung [CsBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)]·THF (**16a**)

Bindung	Abstand (in pm)	Bindung	Abstand (in pm)
Cs-O(1)	315.6(3)	Cs-C(25)	363.6(3)
Cs-O(2)	307.6(3)	Cs-C(26)	351.7(3)
Cs-O(3)	310.5(3)	Cs-C(27)	351.5(4)
Cs-O(4)	307.6(3)	Cs-C(28)	365.5(4)
Cs-O(5)	319.0(3)	Cs-C(29)	376.2(4)
Cs-O(6)	304.4(3)	Cs-C(30)	374.0(3)
		Cs-C <sub>Ebene</sub>	334.4(2)
		Cs-C <sub>6Z</sub>	336.3(5)

 Tabelle 36: Übersicht der attraktiven H...H-Wechselwirkungen zwischen Anion und Neutralligand in der Verbindung [CsBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)]·THF (**16a**)

Wechselwirkung	Abstand (in pm)
C(27)-H(27)...H(4B)-C(4)	289.1(2)
C(28)-H(28)...H(5A)-C(5)	268.0(4)
C(29)-H(29)...H(8B)-C(8)	249.5(4)

<sup>15</sup> C<sub>A</sub>: Kohlenstoffatom des Anions, C<sub>K</sub>: Kohlenstoffatom des Kronenetherliganden

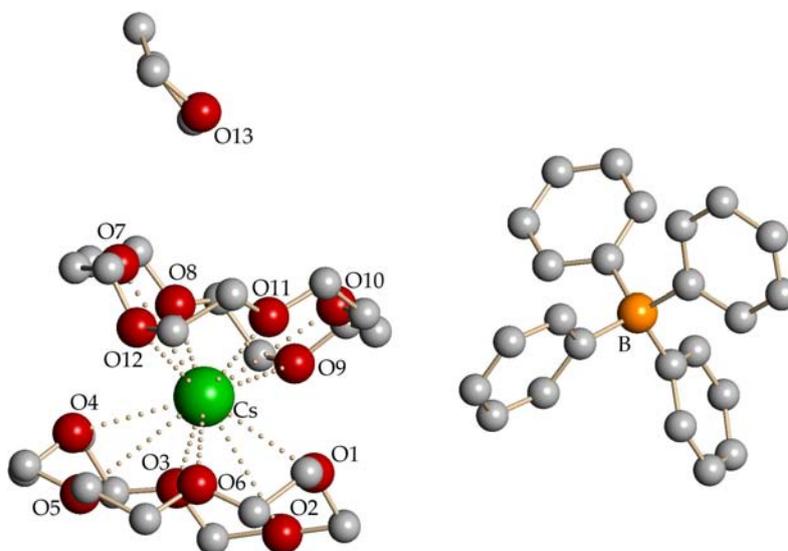
Tabelle 37: Übersicht ausgewählter Abstände (in pm) verschiedener literaturbekannter Verbindungen

Verbindung	Cs-O-Abstand	Cs-C-Abstand	min./max. Abweichung <sup>a</sup>	Literatur
CsBPh <sub>4</sub>	/	341.2 - 351.1	/	[75, 78]
[CsBPh <sub>4</sub> (12-Krone-4)] <sub>2</sub> ( <b>15a</b> )	/ <sup>b</sup>	347.9(2) - 365.0(3)	/	
[CsBPh <sub>4</sub> (15-Krone-5)]				[88]
[CsBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)]·THF ( <b>16a</b> )	304.4(3) - 319.0(3)	351.5(4) - 376.2(4)	11.7(2)/27.5(2)	diese Arbeit
{[CsBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)] <sub>2</sub> [Cs(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]} ( <b>18a</b> )	299.8(3) - 324.4(3) <sup>c</sup>	346.4(4) - 454.9(4) <sup>c</sup>	10.8(2)/31.2(2) <sup>c</sup> , 16.1(2)/29.7(2) <sup>c</sup>	diese Arbeit
[Cs(18-Krone-6)]NCS	304.4 - 327.0	/	16.2/24.6	[133]
[Cs(18-Krone-6)N(P(Ph) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	307.3 - 319.3	343.0 - 386.7	6.7/20.5	[131]
[Cs(18-Krone-6)][ICl <sub>2</sub> ]	302.8 - 326.3	/	13.3/24.3	[134]
[CsCp(18-Krone-6)]·THF	309.1 - 330.9	330.5 - 344.7	13.9/27.2	[32a]
[CsCp*(18-Krone-6)]·0.5THF	308.6 - 322.6	325.3 - 329.0	15.8/26.1	[32a]
[Cs(18-Krone-6)][TTBPP]·Toluol <sup>d</sup>	305.1 - 330.4	340.6 - 395.4	3.0/26.7	[135]

<sup>a</sup> Min./max. Abweichung der O-Atome zu der besten Ebene durch die O-Atome des Polyethers; <sup>b</sup> Keine Angaben aufgrund einer Fehlordnung der Kronenetherliganden <sup>c</sup> Eine genaue Übersicht der Abstände erfolgt im Kapitel B3.6.5; <sup>d</sup> TTBPP: Tri-*t*butylphenylphosphid

### 3.6.4 Röntgenstrukturanalyse von [Cs(18-Krone-6)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]·THF (**17a**)

Für den Komplex [Cs(18-Krone-6)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]·THF (**17a**) konnte die monokline Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* (Nr. 14) ermittelt werden. Die Verbindung ist salzartig aufgebaut mit einem Molekül THF als Kristallsolvens. Im komplexen Sandwich-Kation wird das zentrale Cs<sup>+</sup>-Ion von den zwei 18-Krone-6-Liganden über alle Sauerstoffatome koordiniert (Abbildung 61).

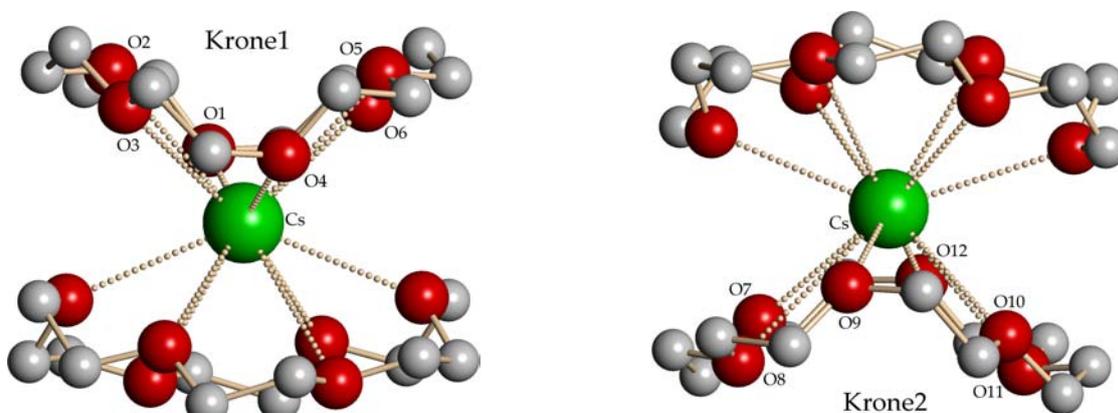

 Abbildung 61: Darstellung der Verbindung [Cs(18-Krone-6)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]·THF (**17a**)

Die Cs-O-Abstände liegen im Bereich zwischen 318.4(2) - 346.1(2) pm für die Krone1 (O(1) - O(6)) und im Bereich zwischen 313.1(2) und 366.7(2) pm für die Krone2 (O(7) - O(12)). Dabei befindet sich das Kation nahezu mittig zwischen beiden Polyethern. Die zwei Kronenetherliganden liegen deformiert vor mit zwei kurzen, zwei mittleren und zwei langen Cs-O-Abständen (Tabelle 38). In Abbildung 62 wird die Art der Deformation anschaulich gezeigt. Die Sauerstoffatome O(1) und O(4) der Krone1 sind deutlich näher am Cs<sup>+</sup>-Ion lokalisiert als die anderen Sauerstoffatome. Die Entfernung zwischen der besten Ebene durch die Sauerstoffatome O(2), O(3), O(5) und O(6) und den O-Atomen O(1) und O(4) beträgt 110.8(2) bzw. 102.1(2) pm. Um das Ausmaß der Deformierung der Krone1 herauszustellen, wird der Winkel zwischen den beiden Ebenen O(1), O(2), O(3) und O(4), O(5), O(6) berechnet. Dieser ist mit einem Wert von 90.9(5)° nahezu rechtwinklig. In der Verbindung [Cs(18-Krone-6)]NCS<sup>[133]</sup> sind die Sauerstoffatome des Kronenetherliganden mit Abständen von 16.2 - 24.6 pm relativ gleichmäßig von der besten Ebene durch die O-Atome entfernt. Der 18-Krone-6-Ligand liegt demnach symmetrisch vor. Hier wird statt 90.9(5)° ein mittlerer Winkel von nur 4° gefunden.

 Tabelle 38: Übersicht der Cs-O-Abstände in der Verbindung [Cs(18-Krone-6)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·THF (18a)

Krone1	Abstand (in pm)	Krone2	Abstand (in pm)
Cs-O(1)	318.4(2)	Cs-O(7)	333.3(2)
Cs-O(2)	339.8(2)	Cs-O(8)	366.7(2)
Cs-O(3)	331.8(2)	Cs-O(9)	313.1(2)
Cs-O(4)	320.3(2)	Cs-O(10)	332.3(2)
Cs-O(5)	346.1(2)	Cs-O(11)	362.9(2)
Cs-O(6)	334.4(2)	Cs-O(12)	313.5(2)
Cs-O <sub>Ebene1</sub> <sup>a</sup>	183.4(2)	Cs-O <sub>Ebene2</sub> <sup>a</sup>	193.9(2)

<sup>a</sup> O<sub>Ebene1</sub>: O(1) - O(6), O<sub>Ebene2</sub>: O(7) - O(12)


 Abbildung 62: Zwei Ansichten des Kations der Verbindung [Cs(18-Krone-6)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·THF (17a), jeweils um 90° gedreht

Für die Krone2 wird das gleiche Phänomen beobachtet. Jedoch variieren die Cs-O-Abstände dort noch stärker. Krone2 liegt demnach stärker deformiert vor als Krone1. Deutlich wird diese Deformierung auch durch die Abstände der Sauerstoffatome zu der besten Ebene durch alle O-Atome der Neutralliganden. Diese Abstände liegen zwischen 4.1(2) und 70.1(2) pm für die Krone1 und im Bereich von 6.1(2) bis 69.7(2) pm für die Krone2. Damit ist die Varianz der Abstände deutlich größer als im molekularen Komplex **16a** (vergl. Tabelle 37, Kapitel B3.6.3). Die beschriebene Deformation der Kronenetherliganden wird ausschließlich in Verbindungen mit einem komplexen  $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})_2]^+$ -Sandwich-Kation gefunden. Lediglich das Ausmaß der Krümmung der Liganden verändert sich in den verschiedenen Substanzen ein wenig (Tabelle 39).

Tabelle 39: Ausgewählte Abstände (in pm) literaturbekannter Verbindungen mit einem  $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})_2]^+$ -Fragment

Verbindung	Cs-O-Abstände	min./max. Abweichung <sup>a</sup>	Literatur
<b>17a</b>	318.4(2) - 346.1(2), 313.1(2) - 366.7(2)	4.1(2)/70.1(2), 6.1(2)/69.7(2)	diese Arbeit
<b>18a</b>	323.3(3) - 344.0(3) <sup>b</sup> , 313.8(3) - 355.5(3) <sup>b</sup>	6.6(2)/66.0(2) <sup>b</sup> , 4.8(2)/63.5(2) <sup>b</sup>	diese Arbeit
$[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})_2]\text{e}$	330.1 - 346.3	1.6/58.6	[137a, 137b]
$[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})_2]\text{SF}_5$	319.4 - 354.9	1.1/58.6	[138]
$[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})_2][\text{GaCl}_2\text{Fl}_2]$	318.9 - 34.8, 322.1 - 344.0	2.6/57.7, 7.4/58.2	[139]
$[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})_2][\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$	318.9 - 346.3, 314.1 - 355.5	5.0/64.9, 5.8/69.3	[48]
$[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})_2][\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	313.2 - 353.4, 321.0 - 372.6	3.5/64.1, 0.8/62.3	[140]

<sup>a</sup> Min./max. Abweichung der O-Atome zu der besten Ebene durch die sechs O-Atome des Polyethers; <sup>b</sup> Hier sind nur die Cs-O-Abstände der  $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})_2]^+$ -Einheit berücksichtigt worden

### 3.6.5 Röntgenstrukturanalyse von $\{[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\}$ (18a)

Bei der Umsetzung von  $\text{CsBPh}_4$  mit einem doppelten Überschuss an 18-Krone-6 konnte überraschenderweise eine Substanz der Zusammensetzung  $(\text{CsBPh}_4)_3 \cdot 4(18\text{-Krone-6})$  (18) isoliert werden (Abbildung 63). Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14).

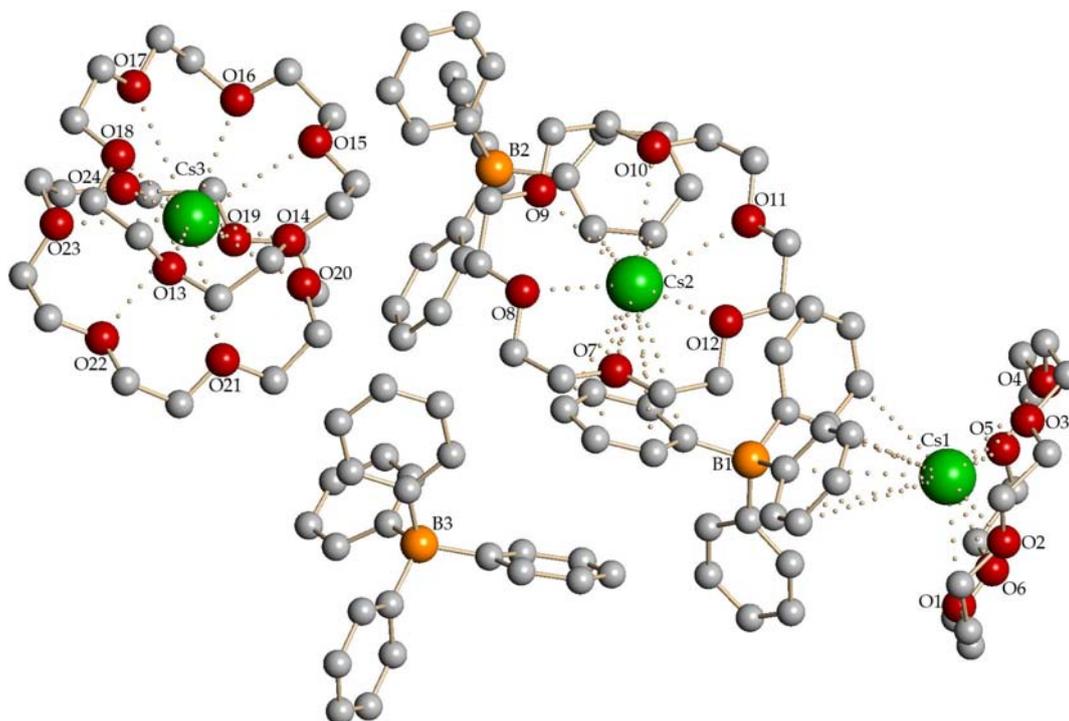


Abbildung 63: Darstellung der Verbindung  $\{[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\}$  (18a)

Der Kristall  $\{[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\}$  (18a) besteht aus einem salzartig aufgebauten  $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]$ -Fragment und einer neutralen  $[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]_2$ -Einheit. Zur besseren Übersicht wird im Folgenden auf die beiden Teile separat eingegangen.

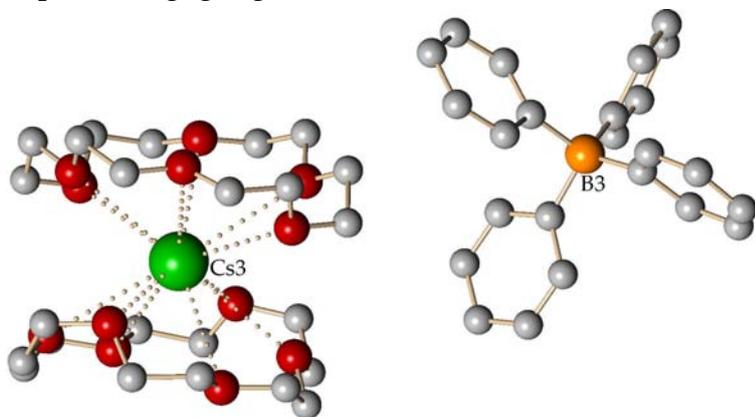


Abbildung 64: Darstellung der ionischen Einheit der Verbindung  $\{[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\}$  (18a)

Das  $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2]^+$ -Sandwich-Kation ist analog zu dem komplexen Kation von 17a aufgebaut. Auch hier ist das  $\text{Cs}(3)^+$ -Ion nahezu mittig von zwei 18-Krone-6-Liganden umgeben (Koordinationszahl zwölf, Abbildung 64). Beide Liganden zeigen wieder die gleiche starke Deformation (vergl. Abbildung 61, Kapitel

B3.6.4). Dies wird auch durch die im Vergleich zu **17a** ähnlichen O-O<sub>Ebene</sub>-Abstände deutlich (min./max. Abweichung: 6.6(2)/66.0(2) pm, 4.8(2)/63.5(2) pm). Für die Cs-O-Abstände wurden Werte vergleichbarer Größenordnung gefunden (Tabelle 40, vergl. Tabelle 39, Kapitel B3.6.4).

Tabelle 40: Übersicht der Cs(3)-O-Abstände in der ionischen Einheit der Verbindung  $\{[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\}$  (**18a**)

Krone1	Abstand (in pm)	Krone2	Abstand (in pm)
Cs(3)-O(13)	323.3(3)	Cs(3)-O(19)	355.5(3)
Cs(3)-O(14)	331.1(3)	Cs(3)-O(20)	324.4(3)
Cs(3)-O(15)	344.0(3)	Cs(3)-O(21)	336.0(3)
Cs(3)-O(16)	324.4(3)	Cs(3)-O(22)	344.9(3)
Cs(3)-O(17)	333.6(3)	Cs(3)-O(23)	313.8(3)
Cs(3)-O(18)	342.1(3)	Cs(3)-O(24)	333.0(3)
Cs(3)-O <sub>Ebene1</sub> <sup>a</sup>	182.1(2)	Cs(3)-O <sub>Ebene2</sub> <sup>a</sup>	186.0(2)

<sup>a</sup> O<sub>Ebene1</sub>: O(13) - O(18), O<sub>Ebene2</sub>: O(19) - O(24)

Der molekulare Teil der Verbindung **18a** stellt einen zweikernigen Komplex dar, der aus zwei verknüpften  $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]^+$ -Untereinheiten aufgebaut ist. Hier ist eine völlig neue Konnektivität zwischen den  $\text{Cs}(18\text{-Krone-6})^+$ -Kationen und den  $[\text{BPh}_4]^-$ -Anionen zu beobachten (Abbildung 65).

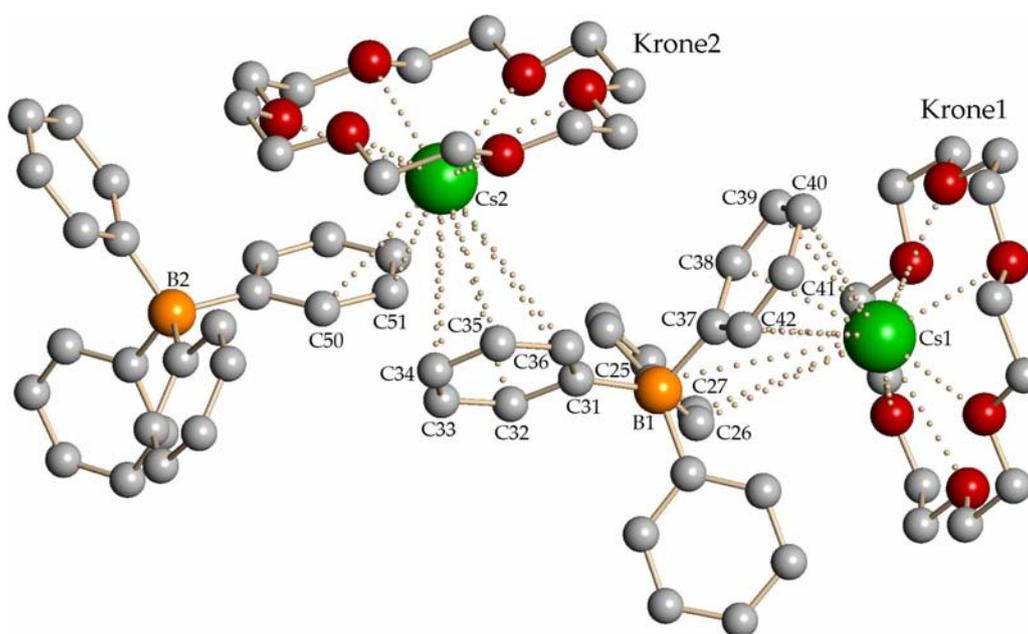


Abbildung 65: Die neutrale Einheit der Verbindung  $\{[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\}$  (**18a**)

Das Cs(1) wird von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden koordiniert und hat  $\eta^3:\eta^5$ -Kontakte zu zwei Phenylresten eines Tetraphenylborat-Anions. Das Ion Cs(2)<sup>+</sup> wird ebenfalls von den sechs Sauerstoffatomen eines Neutralliganden koordiniert, bindet aber zu beiden [BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anionen in einer  $\eta^2:\eta^6$  Art. Somit ist ein Anion als terminal  $\eta^2$ -bindig zu beschreiben, während der zweite Tetraphenylborato-Ligand als  $\mu^2-\eta^3:\eta^5:\eta^6$  Ligand gebunden vorliegt. Die Koordinationen erfolgen in allen Fällen unsymmetrisch. So werden Cs-C-Abstände zwischen 346.4(4) pm und 454.9(4) pm beobachtet (Tabelle 41). Für die weiten Abstände kommen allerdings nur noch schwache Wechselwirkungen in Frage, da sie knapp außerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien liegen.<sup>[136]</sup>

Tabelle 41: Übersicht ausgewählter Abstände (in pm) und Winkel (in °) in der Verbindung  
 {[CsBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)]<sub>2</sub>[Cs(18-Krone-6)]<sub>2</sub>}[BPh<sub>4</sub>] (18a)

Cs(1) <sup>+</sup> -Kation	Abstand	Cs(2) <sup>+</sup> -Kation	Abstand
Cs(1)-C(25)	419.4(3)	Cs(2)-C(31)	437.4(4)
Cs(1)-C(26)	370.3(3)	Cs(2)-C(32)	429.5(4)
Cs(1)-C(27)	410.3(4)	Cs(2)-C(33)	402.8(4)
Cs(1)-C(28)	489.3(4)*	Cs(2)-C(34)	378.4(4)
Cs(1)-C(29)	527.3(4)*	Cs(2)-C(35)	379.8(4)
Cs(1)-C(30)	494.8(4)*	Cs(2)-C(36)	407.6(4)
Cs(1)-C(37)	390.9(3)	Cs(2)-C(49)	505.2(4)*
Cs(1)-C(38)	346.4(4)	Cs(2)-C(50)	407.5(3)
Cs(1)-C(39)	379.6(4)	Cs(2)-C(51)	383.7(4)
Cs(1)-C(40)	449.9(4)	Cs(2)-C(52)	462.8(4)*
Cs(1)-C(41)	482.4(4)*	Cs(2)-C(53)	547.9(4)*
Cs(1)-C(42)	454.9(4)	Cs(2)-C(54)	566.0(4)*
Cs(1)-C <sub>Ebene1</sub>	349.6(4)	Cs(2)-C <sub>Ebene3</sub>	371.1(2)
Cs(1)-C <sub>Ebene2</sub>	338.9(3)	Cs(2)-C <sub>Ebene4</sub>	321.7(5)
Winkel			
O <sub>Ebene1</sub> -C <sub>Ebene1</sub> <sup>a</sup>	130.3(2)	O <sub>Ebene2</sub> -C <sub>Ebene3</sub> <sup>a</sup>	139.1(2)
O <sub>Ebene1</sub> -C <sub>Ebene2</sub> <sup>a</sup>	153.3(2)	O <sub>Ebene2</sub> -C <sub>Ebene4</sub> <sup>a</sup>	169.0(2)

\* Keine Wechselwirkung zum Cs<sup>+</sup>-Kation

<sup>a</sup> C<sub>Ebene1</sub>: C(25) - C(30); C<sub>Ebene2</sub>: C(37) - C(41); C<sub>Ebene3</sub>: C(31) - C(36); C<sub>Ebene4</sub>: C(49) - C(54); O<sub>Ebene1</sub>: O(1) - O(6); O<sub>Ebene2</sub>: O(7) - O(12)

Die Koordinationssphären der beiden Cs<sup>+</sup>-Ionen werden durch 18-Krone-6-Liganden abgesättigt. Hier liegen Cs-O-Abstände im Bereich von 301.7(3) - 324.4(3) pm für das Cs(1)<sup>+</sup>-Kation und 299.8(3) - 321.5(3) pm für das Cs(2)<sup>+</sup>-Kation vor. Die beiden Metall-Ionen sind etwa 138 pm von den besten Ebenen durch die Sauerstoffatome der Kronenetherliganden entfernt (Tabelle 42). Die Abstände der Sauerstoffatome zu ihrer besten Ebene bewegen sich zwischen 10.8(2) und 31.2(2) pm (Krone1) und zwischen 16.1(2) - 29.7(2) pm (Krone2). Damit werden Abstände im gleichen Bereich wie in der Verbindung [CsBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)]·THF (**16a**, siehe Kapitel B3.6.3) gefunden. Ein Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen ist in den Tabellen 37 (Kapitel B3.6.3) und 39 (Kapitel B3.6.4) gegeben. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang eine strukturelle Verwandtschaft zu der Verbindung [CsBPh<sub>4</sub>(12-Krone-4)]<sub>2</sub> (**15a**, Kapitel B3.3.4)

Tabelle 42: Übersicht ausgewählter Abstände und Winkel der molekularen Einheit in der Verbindung  
 {[CsBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)]<sub>2</sub>[Cs(18-Krone-6)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]} (**17a**)

Cs(1)	Abstand (in pm)	Cs(2)	Abstand (in pm)
Cs(1)-O(1)	302.8(3)	Cs(1)-O(7)	299.8(3)
Cs(1)-O(2)	320.5(3)	Cs(1)-O(8)	321.5(3)
Cs(1)-O(3)	306.6(2)	Cs(1)-O(9)	309.1(3)
Cs(1)-O(4)	320.2(3)	Cs(1)-O(10)	320.6(3)
Cs(1)-O(5)	301.7(3)	Cs(1)-O(11)	306.0(3)
Cs(1)-O(6)	324.4(3)	Cs(1)-O(12)	313.1(3)
Cs(1)-O <sub>Ebene1</sub> <sup>a</sup>	138.1(2)	Cs(2)-O <sub>Ebene2</sub> <sup>a</sup>	138.2(2)
Winkel (in °)			
O <sub>Ebene1</sub> -O <sub>Ebene2</sub>	98.7(2)		

<sup>a</sup> O<sub>Ebene1</sub>: O(1) - O(6); O<sub>Ebene2</sub>: O(7) - O(12)

### 3.6.6 Die Festkörperstrukturen von **13a**, **14a**, **16a**, **17a** und **18a** im Vergleich

Die drei Verbindungen  $[\text{KBPh}_4(18\text{-Krone-6})(\text{thf})]$  (**13a**),  $[\text{RbBPh}_4(18\text{-Krone-6})]$  (**14a**) und  $[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{THF}$  (**16a**) sind molekular und nahezu identisch aufgebaut. Es koordiniert jeweils ein Phenyl-Ring des Anions an das zentrale Metallion, wobei in **13a** nur zwei Kohlenstoffatome, in **14a** und **16a** alle sechs Kohlenstoffatome an der Koordination beteiligt sind. Zusätzlich liegt in **13a** ein an das  $\text{K}^+$ -Kation koordinierendes Molekül THF und in **16a** ein nicht koordinierendes Molekül THF vor. Im Gegensatz zu den Verbindungen **13a**, **14a** und **16a** liegt der Komplex  $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\cdot\text{THF}$  (**17a**) ionisch vor mit einem Sandwich-Kation und einem nicht koordinierenden Tetraphenylborat-Anion. Die Verbindung  $\{[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\}$  (**18a**) stellt eine bisher nicht beobachtete Ausnahme dar. Erstaunlicherweise werden hier sowohl die Strukturmerkmale der molekularen Verbindung **16a** als auch die Merkmale der ionischen Verbindung **17a** gefunden. Der ionische Teil der Verbindung **18a** ist dem Komplex **17a** sehr ähnlich in Bezug auf die Cs-O-Abstände und die beobachtete Deformation der Kronenetherliganden. Die molekulare Einheit besteht aus zwei miteinander verknüpften  $[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]$ -Fragmenten. Diese zeigen auch im Vergleich zu **16a** ähnlich große Werte, sowohl bei den Cs-O-Abständen, als auch bei den Cs-C-Abständen.

Die Verbindungen **16a**, **17a** und **18a** sind auch deshalb interessant, da alle drei über die gleiche Syntheseroute mit gleichen Ausgangsstoffen dargestellt werden können. Entscheidend ist einzig die Stöchiometrie der Reaktionen. Überraschenderweise wird bei einer Umsetzung von  $\text{CsBPh}_4$  mit doppeltem Überschuss an 18-Krone-6 der Komplex **18a** erhalten. Erst bei höherem Überschuss des Polyethers kann die Verbindung **17a** mit einem komplexen  $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2]^+$ -Sandwich-Kation isoliert werden. Ein ähnliches Verhalten kann bei entsprechenden Reaktionen mit 15-Krone-5 als Lewis-Base beobachtet werden. Nur wird dort bereits bei einem doppeltem Überschuss der Neutralbase das 2:1-Produkt erhalten. Damit ist das  $\text{CsBPh}_4$  die einzige Verbindung innerhalb der Alkalimetalltetraphenylborate, die mit den Kronenetherliganden 15-Krone-5 und 18-Krone-6 je nach Stöchiometrie Komplexe unterschiedlicher Zusammensetzung eingeht.

### 3.7 Vergleichende Diskussion der Tetraphenylborat-Anionen der Verbindungen 5a-18a

In allen in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen liegen Tetraphenylborat-Anionen als Gegenionen vor (Abbildung 66). Allerdings konnten sehr verschiedene Koordinationsbeteiligungen der Anionen an den Alkalimetall-Kationen gefunden werden. Diese reichen von nichtkoordinierend (z. B.  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (**5a**)) über dihapto-Koordinationen (z. B.  $[\text{KBPh}_4(18\text{-Krone-6})]$  (**13a**)), bis hin zu hexahapto-Beteiligungen (z. B.  $[\text{RbBPh}_4(18\text{-Krone-6})]$  (**14a**)). Interessante Ausnahmen bilden die Strukturen  $[\text{CsBPh}_4(12\text{-Krone-4})]_2$  (**15a**) und  $\{[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\}$  (**18a**) in denen die Anionen als verbrückende Liganden fungieren. In **18a** koordiniert ein Anion sogar mit drei der vier Phenyl-Ringe die Kationen. Trotz dieser verschiedenen

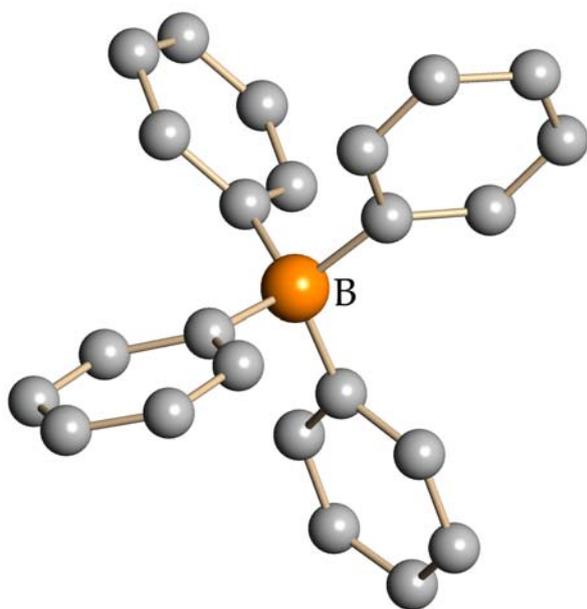


Abbildung 66: Darstellung des Tetraphenylborat-Anions

Koordinationsbeteiligungen der Anionen sind keine signifikanten Unterschiede der B-C-Abstände und der C-B-C-Winkel zu erkennen. Alle Anionen liegen als annähernd ideale Tetraeder vor. Dies zeigen sowohl die B-C-Abstände mit mittleren Werten von 165 pm, als auch die mittleren C-B-C-Winkel von  $109.5^\circ$ . In Tabelle 43 sind die B-C-Abstände und die C-B-C-Winkel der in diesem Kapitel untersuchten Verbindungen aufgelistet. Auch innerhalb der C-C-Abstände der Phenyl-Ringe sind keine Unterschiede in Abhängigkeit der Koordinationsbeteiligung zu erkennen.

### 3. Kronenetherhaltige Verbindungen der Alkalimetalltetraphenylborate

Tabelle 43: Übersicht ausgewählter Winkel und Abstände der Anionen der Verbindungen **5a** bis **18a**

Verbindung	B-C-Abstände (in pm)	C-B-C-Winkel (in °)
[Li(12-Krone-4)(thf)][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>5a</b> )	163.9(2) - 164.5(2)	101.7(2) - 113.7(2)
[Li(15-Krone-5)(thf)][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>6a</b> )	161.9(7) - 165.9(7) 162.8(7) - 166.7(7)	106.2(4) - 111.6(4) 107.1(4) - 111.0(4)
[Li(18-Krone-6)(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> [BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>7a</b> )	163.8(3) - 165.1(2)	108.6(2) - 110.1(2)
{[Li(18-Krone-6)(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> [BPh <sub>4</sub> ]} <sub>n</sub> ( <b>8a</b> )	164.1(4) - 166.2(4) 164.4(4) - 165.4(4)	106.9(2) - 111.7(3) 107.0(2) - 111.5(3)
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>9a</b> )	164(2) - 165(2)	106.7(9) - 112.2(9)
[Na(15-Krone-5)(thf)][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>10a</b> )	164.3(5) - 165.7(5) 164.1(5) - 165.9(5)	108.7(3) - 110.6(3) 109.7(2) - 110.7(3)
[Na <sub>2</sub> (18-Krone-6) <sub>2</sub> (thf)][BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>11a</b> )	164.1(6) - 165.4(7) 164.2(6) - 164.6(6)	108.8(4) - 110.1(4) 108.0(4) - 111.1(4)
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>12a</b> )	164.4(3) - 166.0(3)	108.2(2) - 111.0(2)
[KBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)] ( <b>13a</b> )	164.5(2) - 165.3(2)	106.7(2) - 112.5(2)
[RbBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)] ( <b>14a</b> )	164.5(3) - 165.6(3)	107.1(2) - 111.6(2)
[CsBPh <sub>4</sub> (12-Krone-4)] <sub>2</sub> ( <b>15a</b> )	163.4(3) - 164.6(3)	104.7(2) - 113.8(2)
[CsBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)] ( <b>16a</b> )	164.4(5) - 165.5(5)	107.9(3) - 111.3(3)
[Cs(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>17a</b> )	164.7(5) - 165.1(5) 164.3(2) - 165.0(2)	107.3(3) - 111.6(3) <sup>a</sup> 107.8(2) - 111.8(2)
{[CsBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)] <sub>2</sub> [Cs(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]} ( <b>18a</b> )	165.2(5) - 165.8(5) 163.8(5) - 165.0(5)	105.9(3) - 112.0(3) <sup>b</sup> 103.5(3) - 113.3(3) <sup>c</sup>

<sup>a</sup> verbrückende Ligand; <sup>b</sup> endständige Ligand; <sup>c</sup> nichtkoordinierende Ligand

## 4. Synthesen und Röntgenstrukturanalysen von Alkalimetall-Invers-Sandwich-Komplexen

### 4.1 Einleitung

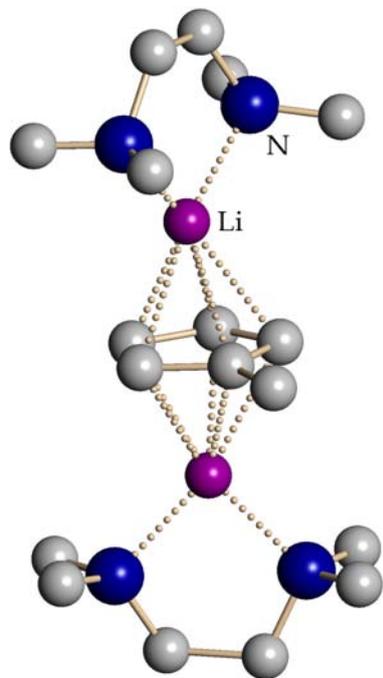


Abbildung 67: Darstellung des Kations  $[\text{Li}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{tmeda})_2]^+$

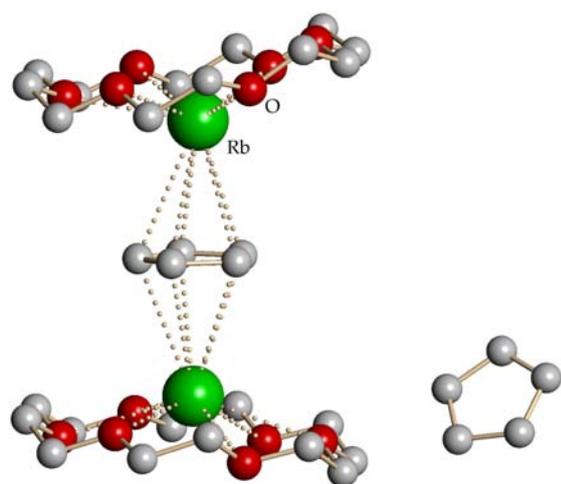


Abbildung 68: Struktur der Verbindung  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Cp}\cdot\text{THF}$  (ohne THF)

Eine besondere Variante von Alkalimetall-Cyclopentadienyl-Verbindungen stellen solche mit einem Alkalimetall-Invers-Sandwich-Kation vom Typ  $[(\text{L})\text{M}-\mu^2-\eta^5:\eta^5\text{Cp}-\text{M}(\text{L})]^+$  dar. Während die ersten Beispiele dieser Verbindungsklasse mit substituierten Cyclopentadienyl-Anionen isoliert wurden ( $[\text{Li}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{tmeda})_2][(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_6\text{U}_2\text{Me}]^{[141]}$  (Abbildung 67) und  $[\text{K}_2(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})(18\text{-Krone-6})_2][\text{UH}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_3]^{[142]}$ ), konnte mit dem komplexen  $[\text{Na}_2\text{Cp}(\text{thf})_6]^+$ -Kation erstmals ein unsubstituiertes Derivat vorgestellt werden.<sup>[143]</sup> Ein sehr interessantes Beispiel ist der Komplex  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Cp}\cdot\text{THF}^{[144a]}$  (Abbildung 68), einem Strukturisomer der molekularen Verbindung  $[\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})]^{[144b]}$ . Es sind bisher nur wenige weitere Beispiele in der Literatur beschrieben worden, von denen der größte Anteil auch eher zufällig isoliert wurde (Tabelle 44). Erwähnenswert ist auch die Verbindung  $[(\text{TAS})_2\text{Cp}]\text{Cp}^{16}$ .<sup>[145]</sup> Bei diesem Komplex werden, im Gegensatz zu den anderen gefundenen Verbindungen, zwei metallfreie  $\text{TAS}^+$ -Kationen über einen Cp-Liganden verbrückt.

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der systematischen Untersuchung von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{M}_2\text{Cp}(\text{Krone})_2][\text{BPh}_4]$  ( $\text{M}$  = Alkalimetall-Kation; Krone = „passender“<sup>17</sup> Kronenetherligand). Für alle Komplexe dient das Tetraphenylborat-Anion als Gegenion.

<sup>16</sup> TAS: Tris(dimethylamino)sulfonium-Ion

<sup>17</sup> Der Begriff „passend“ bezieht sich hier auf das Größenverhältnis zwischen maximalen Kronendurchmesser und Kationengröße (s. Kapitel B3.1)

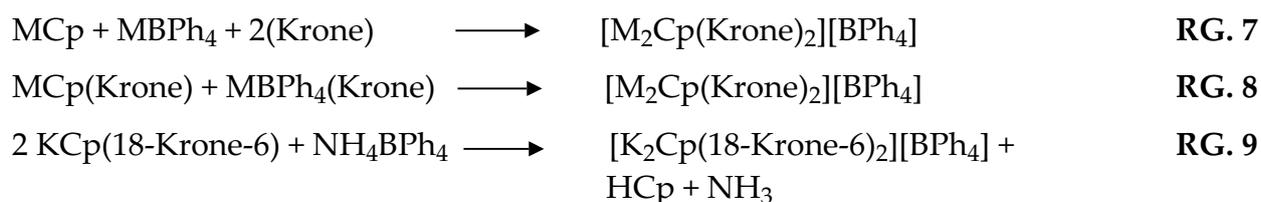
Tabelle 44: Übersicht ausgewählter Verbindungen mit einem Invers-Sandwich-Kation

Verbindung	Jahr der Veröffentlichung	Literatur
$[\text{Na}_2\text{Cp}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$		diese Arbeit
$[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\cdot\text{Dioxan}\cdot\text{THF}$		diese Arbeit
$[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\cdot 2\text{Dioxan}$		diese Arbeit
$[\text{Cs}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]$		diese Arbeit
$[\text{Li}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}(\text{tmeda})_2][(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_6\text{U}_2\text{Me}]$	1989	[141]
$[\text{K}_2(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})(18\text{-Krone-6})_2][\text{UH}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_3]$	1992	[142]
$[\text{Na}_2\text{Cp}(\text{thf})_6][(\text{YCp}_2)_3(\text{OMe})_2\text{O}]$	1992	[143]
$[\text{Cs}_2\text{C}_5\text{Me}_5(18\text{-Krone-6})_2]$	1999	[146]
$[\text{Cs}_4\text{Cp}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(18\text{-Krone-6})_2]\cdot 2\text{THF}$		
$[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Fl}\cdot\text{THF}$	1999	[147]
$[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{GaFl}_4]$	2000	[33]
$[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Cp}\cdot\text{THF}^a$	2000	[144a, 144b]
$[\text{Cs}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{GaFl}_4]$	2001	[148]
$[\text{Rb}_2\text{C}_5\text{Me}_5(18\text{-Krone-6})_2]$	2002	[37]
$[\text{Rb}_4\text{Cp}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(18\text{-Krone-6})_2]\cdot 2\text{THF}$		

<sup>a</sup> Die Verbindung  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Cp}$  wurde früher entdeckt als der Komplex  $[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Fl}$ , obwohl die letztere Verbindung eher veröffentlicht wurde<sup>[149]</sup>

## 4.2 Synthesen und Eigenschaften

Die Verbindungen können auf drei verschiedenen Syntheserouten dargestellt werden. Der eine Weg verläuft „in-situ“. Hier werden die beiden basenfreien Edukte MCp und MBPh<sub>4</sub> (M = Na - Cs) separat in THF gelöst, ineinander überführt und der Kronenetherligand, ebenfalls in THF gelöst, zugegeben (RG. 7). Nach Filtration der Lösung wird das Produkt mit *n*-Hexan gefällt, isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der zweite Weg verläuft über die Isolierung der Zwischenprodukte MCp(Krone) und MBPh<sub>4</sub>(Krone) (M = Na - Cs).



M = Na; Krone = 15-Krone-5

M = K - Cs; Krone = 18-Krone-6

Anschließend verläuft die Synthese analog zur ersten Variante (RG. 8). Eine dritte Möglichkeit wurde bisher ausschließlich für die Darstellung des Kalium-Salzes verwendet. Dafür wurde ein doppelter Überschuss  $\text{KCp}(18\text{-Krone-6})$  mit  $\text{NH}_4\text{BPh}_4$  umgesetzt (RG. 9).

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten von den Verbindungen  $[\text{Na}_2\text{Cp}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$  (**19**),  $[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4] \cdot \text{Dioxan} \cdot \text{THF}$  (**20**),  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4] \cdot 2\text{Dioxan}$  (**21**) und  $[\text{Cs}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]$  (**22**) gewonnen werden. Leider konnte die analoge Lithium-Verbindung „ $[\text{Li}_2\text{Cp}(12\text{-Krone-4})_2][\text{BPh}_4]$ “ nicht isoliert werden. Stattdessen wurde immer die Ausgangssubstanz  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (**5a**) erhalten.

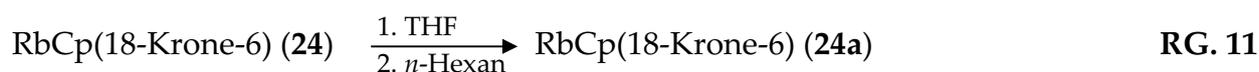
Alle Verbindungen können in guten Ausbeuten von 80 - 89% als weiße Pulver erhalten werden. Sie sind in fester, sowie in gelöster Form luft- und hydrolyseempfindlich, werden an Luft schwarz und zersetzen sich in einem Bereich von 120 - 170 °C. Die Löslichkeiten der Komplexe sind sehr ähnlich. So sind die Verbindungen alle gut in Tetrahydrofuran und heißem Dioxan und schlecht in Toluol, *n*-Hexan und Diethylether löslich. Eine Ausnahme bildet hier die Verbindung **20**, die sich in heißem Toluol löst. Spektroskopische und analytische Untersuchungen bestätigen die Zusammensetzungen der Einkristalle.

### 4.3 Untersuchung von RbCp(18-Krone-6) mittels Pulverdiffraktometrie

Die Umsetzung von basenfreiem Rubidiumcyclopentadienid mit 18-Krone-6 in THF lieferte zufällig Einkristalle der Zusammensetzung  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Cp}\cdot 2\text{THF}$ . Durch Umkristallisation der Substanz aus DME konnte der Komplex  $[\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{DME}$  erhalten werden. Die Aufklärung der Strukturen beider Verbindungen erfolgte mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse. Weitere Untersuchungen ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR, Elementaranalyse) erfolgten nur an dem Produkt der Reaktion von Rubidiumcyclopentadienid mit 18-Krone-6 in THF. Die Ergebnisse zeigen den Verlust der Lösungsmittelmoleküle, die in der Kristallstruktur gefunden wurden, an. Im Pulver liegt eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{RbCp}\cdot(18\text{-Krone-6})$  vor. Der Schmelzpunkt beträgt  $125\text{ }^\circ\text{C}$ . Eine Strukturuntersuchung der Verbindung im Pulver fand bisher nicht statt.<sup>[32a, 144a, 144b]</sup>

Der Komplex  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Cp}\cdot 2\text{THF}$  stellt den Grundstein für die in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen mit einem Invers-Sandwich-Kation dar. Daher ist es interessant zu untersuchen, ob sich die Einkristallstrukturen der Substanzen  $[\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{DME}$  und  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Cp}\cdot 2\text{THF}$  mit den Strukturen im Pulver gleichen.

Dazu wurde basenfreies RbCp zunächst mit 18-Krone-6 in warmen DME umgesetzt und das Produkt durch Zugabe von Diethylether gefällt (**24**, RG. 10). Anschließend wurde ein Teil des Pulvers in THF gelöst und mit *n*-Hexan wieder ausgefällt (**24a**, RG. 11).



Beide Pulver konnten in sehr guten Ausbeuten von 81% für **24** und 94% für **24a** erhalten werden, mit annähernd identischen Schmelzpunkten von  $128\text{ }^\circ\text{C}$  (**24**) und  $130\text{ }^\circ\text{C}$  (**24a**). Die Aufnahmen der Pulverdiagramme beider Substanzen erfolgten bei 298 K (RT) und bei 153 K (TT). Dadurch können eventuelle temperaturbedingte Phasenänderungen erkannt werden. Zudem erhöht sich die Aussagekraft der Vergleiche mit den Einkristalldatensätzen der untersuchten Kristalle, da diese bei 173 K (TT) erfasst worden sind.

Zum Vermessen der Proben<sup>18</sup> wurden diese mit großer Sorgfalt und unter Schutzgasatmosphäre in 0.5 mm Mark-Röhrchen (Glaskapillare) überführt und abgeschmolzen. Für beide Proben konnten jeweils temperaturunabhängig die gleichen Diagramme erhalten werden (Abbildungen 69 und 70). Weiterhin ist zu beobachten, dass sich die Pulverdiagramme der zwei kristallinen Pulver **24** und **24a** auch untereinander gleichen. Die beiden Verbindungen besitzen demzufolge im Pulver die gleiche Struktur.

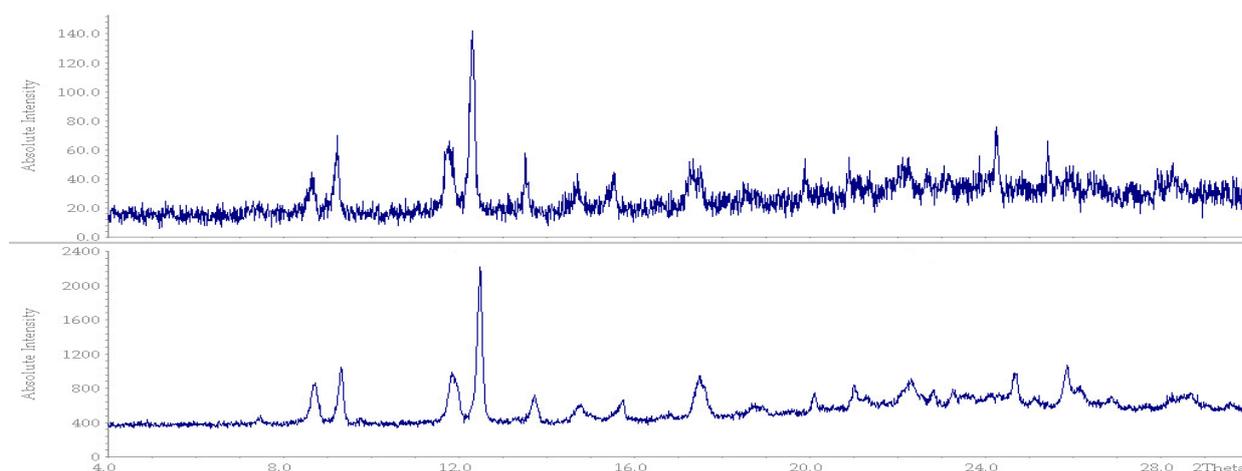


Abbildung 69: Pulverdiagramme von **24** bei RT (oben) und bei TT (unten)

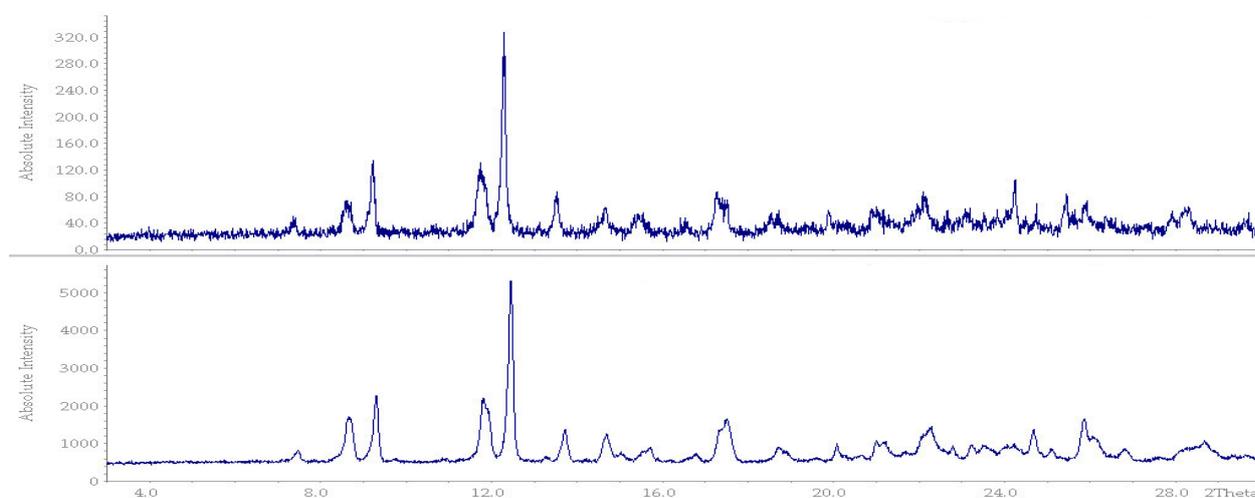


Abbildung 70: Pulverdiagramme von **24a** bei RT (oben) und bei TT (unten)

<sup>18</sup> Beide Pulver wurden vorher zwölf Stunden bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet

In Abbildung 71 sind die berechneten Pulverdiagramme aus den Kristalldatensätzen der Komplexe  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Cp}\cdot 2\text{THF}$  und  $[\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{DME}$  dargestellt. Diese Pulverdiagramme unterscheiden sich deutlich von denen der Substanzen **24** und **24a**.

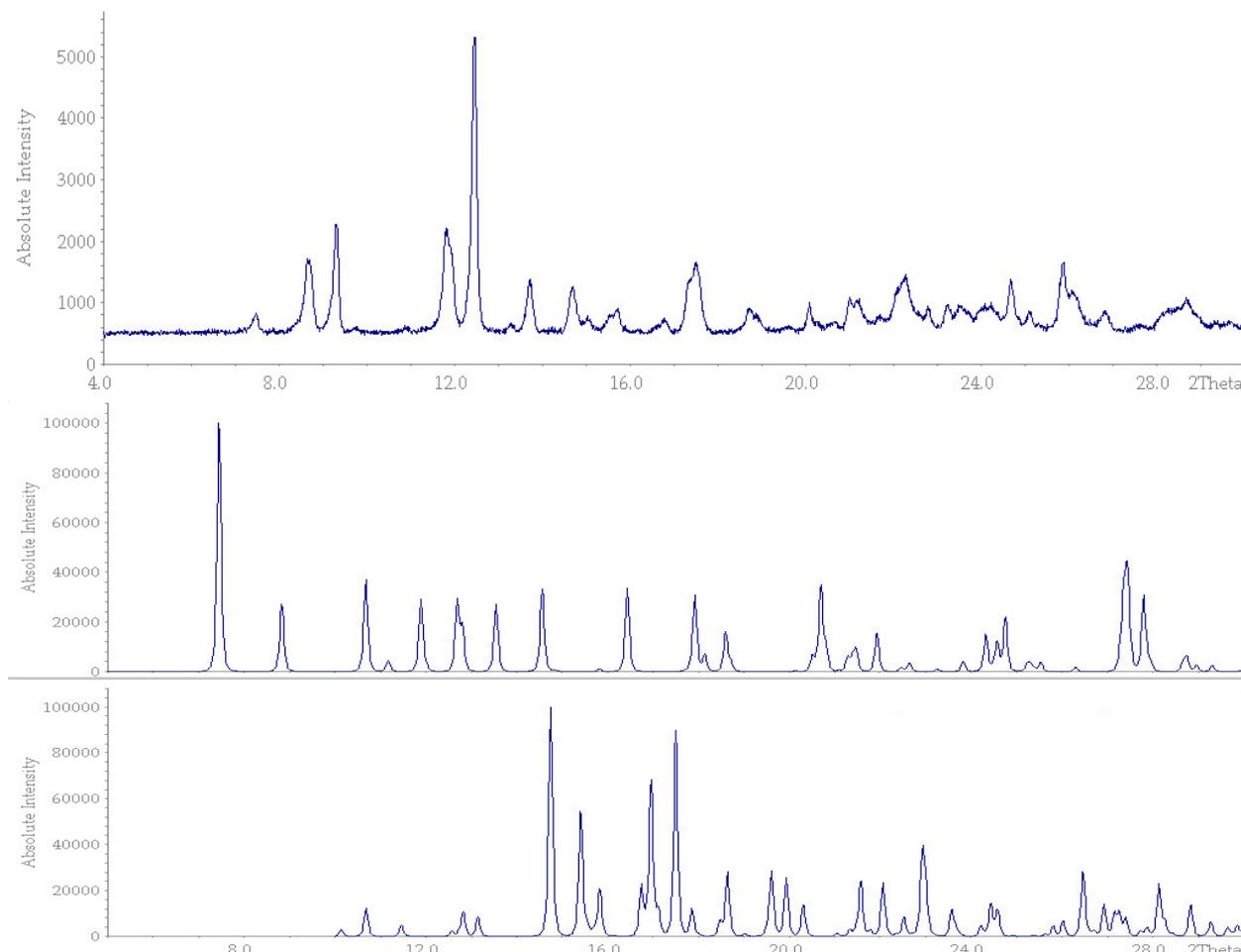


Abbildung 71: Vergleich des Pulverdiagramms von **24a** (TT, oben) mit den berechneten Pulverdiagrammen von  $[\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{DME}$  (Mitte) und  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Cp}\cdot 2\text{THF}$  (Unten)

Die Schmelzpunkte der Verbindungen **24**, **24a** und  $\text{RbCp}\cdot(18\text{-Krone-6})$  sind annähernd identisch. Daher liegen die dargestellten Pulver **24** und **24a** vermutlich lösungsmittelfrei vor. Wahrscheinlich kommt es durch diesen Verlust zu einer Neuordnung der Kristallstruktur im Pulver. Die beiden Verbindungen besitzen demnach im Pulver die Zusammensetzung  $\text{RbCp}\cdot(18\text{-Krone-6})$  mit einer bisher unbekanntem Kristallstruktur.

#### 4.4 Röntgenstrukturanalysen der Komplexe $[M_2Cp(Krone)_2][BPh_4]$ ( $M = Na - Cs$ )

Von allen vier Substanzen konnten aus THF Einkristalle gezüchtet werden. Für das Kalium- bzw. Rubidium-Salz konnten nur Mischkristalle schlechter Qualität der Zusammensetzung  $[M_2Cp(18-Krone-6)_2][M_2Cp(18-Krone-6)_2(thf)][BPh_4]_2 \cdot 4THF$  ( $M = K, Rb$ ) erhalten werden. Daher wurden die beiden Verbindungen aus einem Dioxan/THF-Gemisch erneut umkristallisiert. Aus diesem Gemisch konnten nun Einkristalle von genügender Qualität erhalten werden.

Die vier Komplexe  $[Na_2Cp(15-Krone-5)_2][BPh_4]$  (**19**),  $[K_2Cp(18-Krone-6)_2][BPh_4]$

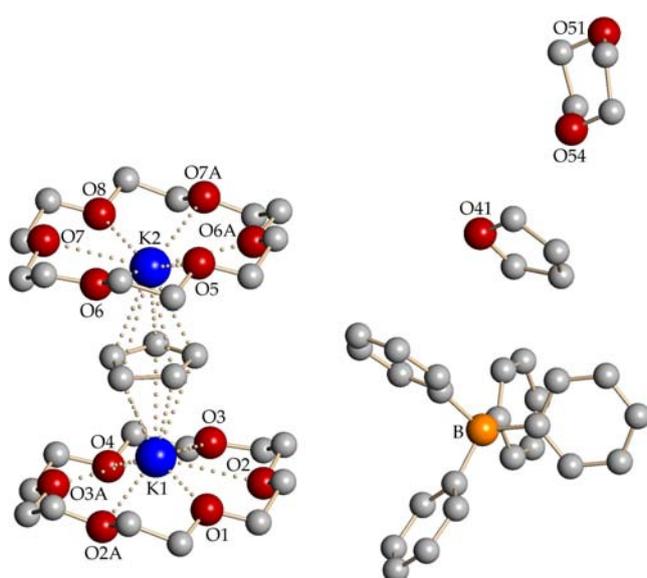


Abbildung 72: Darstellung der Verbindung  $[K_2Cp(18-Krone-6)_2][BPh_4] \cdot Dioxan \cdot THF$  (**20**)

$\cdot Dioxan \cdot THF$  (**20**),  $[Rb_2Cp(18-Krone-6)_2][BPh_4] \cdot 2Dioxan$  (**21**) und  $[Cs_2Cp(18-Krone-6)_2][BPh_4]$  (**22**) zeigen den gleichen globalen Aufbau mit der allgemeinen Formel  $[M_2Cp(Krone)_2][BPh_4]$  ( $M = Na - Cs$ , Krone = 15-Krone-5, 18-Krone-6). Abbildung 72 zeigt stellvertretend die Struktur der Verbindung  $[K_2Cp(18-Krone-6)_2][BPh_4] \cdot Dioxan \cdot THF$  (**20**). Es liegen hier solvens-separierte Ionenpaare mit einem komplexen Invers-Sandwich-Kation und einem nichtkoordinierenden Tetraphenylborat-Anion vor. Die An-

ionen der vier Verbindungen werden am Ende der Strukturdiskussion zusammenfassend beschrieben. In Tabelle 45 ist eine Übersicht ausgewählter kristallographischer Daten der Strukturen von **19** bis **22** gegeben.

Tabelle 45: Übersicht ausgewählter kristallographischer Daten der Komplexe **19 - 22**

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	Zellvolumen (in nm <sup>3</sup> )	ber. Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	Z
$[Na_2Cp(15-Krone-5)_2][BPh_4]$ ( <b>19</b> )	triklin	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	2364.26(11)	1.223	2
$[K_2Cp(18-Krone-6)_2][BPh_4] \cdot Dioxan \cdot THF$ ( <b>20</b> )	orthorhombisch	$Pbcm$ (Nr. 57)	6187.1(7)	1.236	4
$[Rb_2Cp(18-Krone-6)_2][BPh_4] \cdot 2Dioxan$ ( <b>21</b> )	orthorhombisch	$Ibam$ (Nr. 72)	6270(10)	1.340	4
$[Cs_2Cp(18-Krone-6)_2][BPh_4]$ ( <b>22</b> )	monoklin	$Cc$ (Nr. 9)	5564.1(5)	1.407	4

In den Invers-Sandwich-Komplexen werden zentrale Cyclopentadienyl-Ringe von zwei  $[M(\text{Krone})]^+$ -Einheiten koordiniert. Diese komplexen Kationen vereinen dabei zwei bereits in der Literatur beschriebene Strukturtypen. Die zentralen  $[M_2\text{Cp}]^+$ -Einheiten können als Teilstücke aus den polymeren Ketten der basenfreien Alkalimetallcyclopentadienid-Verbindungen<sup>[33]</sup> betrachtet werden. In diesen kationischen  $[M_2\text{Cp}]^+$ -Teilstücken ist der Cp-Ring nahezu mittig zwischen beiden  $M^+$ -Kationen lokalisiert. Erwartungsgemäß nimmt der Abstand vom Mittelpunkt des Anions zu den Metall-Ionen vom Na-Salz (**19**) bis zum Cs-Salz (**22**) stetig zu. Allerdings ist die Zunahme des Abstandes vom Rb-Salz (**21**) gegenüber dem K-Salz (**20**) mit nur vier pm überraschend gering. Ein Vergleich der Verbindungen **19** bis **22** mit den entsprechenden Neutralverbindungen  $M\text{Cp}(\text{Krone})$  und den basenfreien  $M\text{Cp}$ -Salzen zeigt keine einheitliche Tendenz in Bezug auf die  $M\text{-C}_{5Z}$ -Abstände (Tabelle 46).

 Tabelle 46: Ausgewählte Abstände (in pm) in den Kationen der Strukturen **19** - **22** und in zu vergleichenden Verbindungen

Verbindung	M-C- Abstand	M-C <sub>5Z</sub> - Abstand	M-C <sub>Ebene</sub> - Abstand	M-M- Abstand
$[\text{Na}_2\text{Cp}(\text{15-Krone-5})_2]$ $[\text{BPh}_4]$ ( <b>19</b> )	272.1(2) - 282.5(2), 263.6(2) - 296.3(2)	250.1(2), 252.0(2)	249.7(2), 248.5(2)	499.1(3)
$[\text{K}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]$ $[\text{BPh}_4] \cdot \text{Dioxan} \cdot \text{THF}$ ( <b>20</b> )	303(2) - 312.1(7), 297.9(7) - 316(2)	282.9(3), 281.3(3)	282.9(3), 281.3(3)	565.2(5)
$[\text{Rb}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]$ $[\text{BPh}_4] \cdot 2\text{Dioxan}$ ( <b>21</b> )	300(3) - 323(2), 310(3) - 332(3)	286(2)	285(2), 295(2)	583(2)
$[\text{Cs}_2\text{Cp}(\text{18-Krone-6})_2]$ $[\text{BPh}_4]$ ( <b>22</b> )	335.5(3) - 340.8(3), 332.7(3) - 345.6(3)	316.5(4), 317.4(3)	316.4(2), 316.9(2)	633.4(4)
$[\text{NaCp}(\text{15-Krone-5})]$	266.9 - 299.1	256.4	253.2	/
$[\text{KCp}(\text{18-Krone-6})]$	296.9 - 313.1	281.9	281.3	/
$[\text{RbCp}(\text{18-Krone-6})]$	311.6 - 325.9	295.4	294.8	/
$[\text{CsCp}(\text{18-Krone-6})] \cdot \text{THF}$	330.5 - 344.7, 329.9 - 349.5	316.6, 318.1	315.9, 316.6	/
NaCp	263.1 - 267.1	235.7	235.6	471.3
KCp	303.3 - 308.0, 295.5 - 314.0	281.6, 281.6	284.7	566.2
$\alpha$ -RbCp	317.3 - 326.3, 308.6 - 330.1	299.4, 295.3	299.1, 294.1	598.8, 590.3
$\beta$ -RbCp	315.9 - 319.6, 313.9 - 322.8	295.7, 296.7	296.6, 295.9	592.6
CsCp	329.6 - 338.6, 336.4 - 338.9	312.3, 315.7	315.7, 312.0	627.8

So ist in der Verbindung  $[\text{Na}_2\text{Cp}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$  (**19**) der mittlere M-C<sub>5Z</sub>-Abstand mit 251.1 pm deutlich größer als im basenfreien NaCp mit 235.7 pm. Während im Komplex **21** kürzere M-C<sub>5Z</sub>-Abstände als in den molekularen oder basenfreien Verbindungen gefunden werden. Allerdings erfolgt nicht immer eine symmetrische Koordination aller fünf Kohlenstoffatome des Cp-Ringes an die Metall-Ionen. Dies zeigt sich deutlich in der Varianz der M-C-Abstände. Im Komplex  $[\text{Na}_2\text{Cp}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$  (**19**) variieren diese Abstände zum einen Na<sup>+</sup>-Kation um 33 pm, zum anderen Kation nur um 10 pm. Diese Tendenz ist auch in den anderen Substanzen zu finden, wenngleich nicht so stark ausgeprägt.

Das basenfreie NaCp besteht aus linear aufgebauten Ketten. Im Gegensatz dazu konnte in **19** ein Na-C<sub>5Z</sub>-Na-Winkel von 167.5(2)° gefunden werden. Die drei Verbindungen **20**, **21** und **22** weisen dagegen keine großen Unterschiede zu den basenfreien Verbindungen in Bezug auf die M-C<sub>5Z</sub>-M-Winkel (M = K - Cs) auf. Eine genaue Übersicht ausgewählter Bindungen und Winkel der  $[\text{M}_2\text{Cp}]^+$ -Einheiten geben die Tabellen 46 und 47 wieder.

Tabelle 47: Ausgesuchte Winkel (in °) in den Kationen der Strukturen **19** - **22** und in zu vergleichenden Verbindungen

Verbindung	O <sub>Ebene1</sub> -O <sub>Ebene2</sub> <sup>a</sup>	O <sub>Ebene</sub> -C <sub>Ebene</sub> <sup>b</sup>	M-C <sub>5Z</sub> -M
$[\text{Na}_2\text{Cp}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$ ( <b>19</b> )	163.4(2)	172.1(3), 168.3(4)	167.5(2)
$[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]$ ·2Dioxan ( <b>20</b> )	178.3(2)	176.7(3), 178.5(3)	178.4(2)
$[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]$ ·Dioxan·THF( <b>21</b> )	180	173.4(9), 173.4(9)	176.5(2)
$[\text{Cs}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]$ ( <b>22</b> )	162.1(6)	147.7(8), 161.9(7)	175.2(2)
$[\text{NaCp}(15\text{-Krone-5})]$	/	k.A. <sup>c</sup>	/
$[\text{KCp}(18\text{-Krone-6})]$	/	176.5	/
$[\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})]$	/	178.7	/
$[\text{CsCp}(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{THF}$	/	154.7, 160.1	/
NaCp	/	/	180
KCp	/	/	174.6
α-RbCp	/	/	178.8, 176.1
β-RbCp	/	/	176.4
CsCp	/	/	176.8

<sup>a</sup> O<sub>Ebene</sub>: beste berechnete Ebene durch die Sauerstoffatome eines Kronenetherliganden

<sup>b</sup> C<sub>Ebene</sub>: beste berechnete Ebene durch die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienyl-Ringes

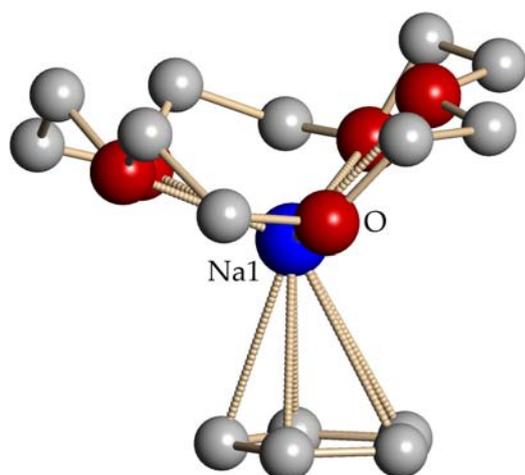
<sup>c</sup> Der Kronenetherligand liegt stark fehlgeordnet vor

Die zweite Struktureinheit, die hier gefunden wird, ist das [MCp(Krone)]-Fragment (M = Na, Krone = 15-Krone-5; M = K - Cs, Krone = 18-Krone-6). Die entsprechenden molekularen Verbindungen wurden bereits mittels Röntgenbeugungsversuchen untersucht.<sup>[32a, 35a, 35b]</sup> Ein Vergleich der M-O-Wechselwirkungen der Strukturen **19** - **22** mit den molekularen Verbindungen zeigt keine signifikanten Unterschiede. Dies gilt sowohl für die M-O-Abstände als auch für die Abstände der Metall-Ionen zu den besten Ebenen der Sauerstoffatome der Kronenetherliganden (Tabelle 48).

Während in den zwei Komplexen **20** und **21** die beiden besten Ebenen durch die Sauerstoffatome der Kronenetherliganden nahezu parallel zueinander stehen, werden in **19** und **22** Winkel von 165.5 bzw. 162.1° gefunden (Tabelle 47).

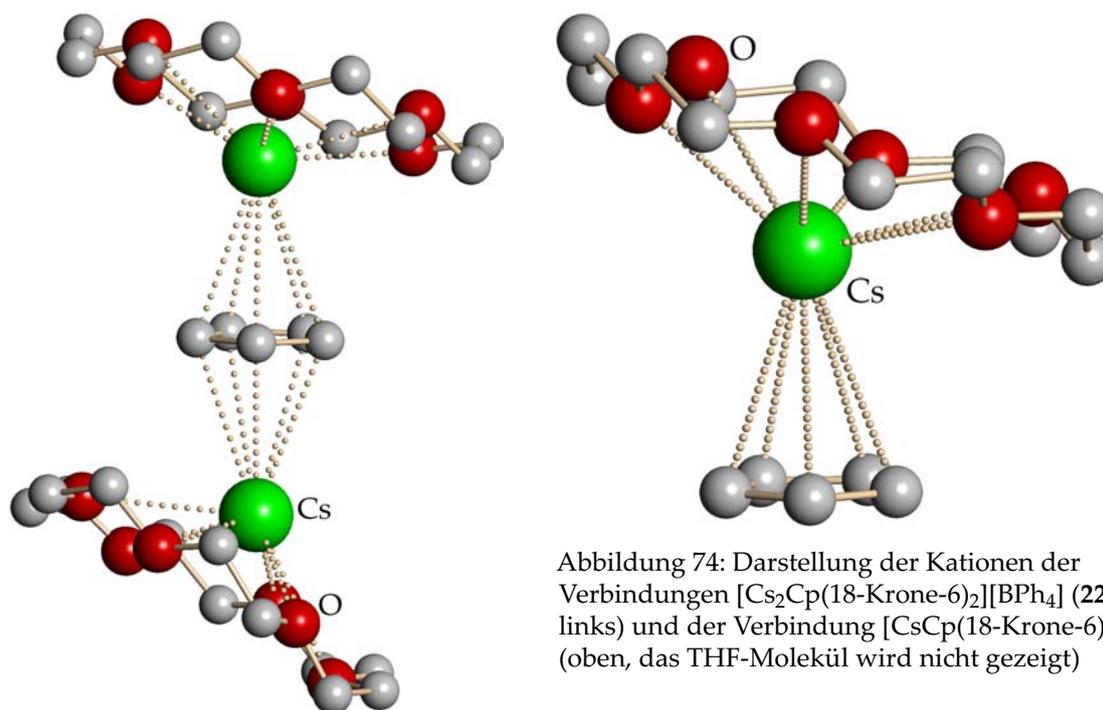
Tabelle 48: Ausgewählte Abstände in den Komplexen **19** - **22**

Verbindung	M-O-Abstand (in pm)	M-O <sub>Ebene</sub> -Abstand (in pm)
[Na <sub>2</sub> Cp(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>19</b> )	240.7(2) - 252.7(2), 244.4(2) - 256.3(2)	98.4(2), 98.9(2)
[K <sub>2</sub> Cp(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>20</b> )	279.7(2) - 301.4(2), 279.2(2) - 300.8(2)	83.4(2), 81.1(2)
[Rb <sub>2</sub> Cp(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>21</b> )	286.7(7) - 304.7(7), 284.6(8) - 300.7(5)	87.4(2)
[Cs <sub>2</sub> Cp(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>22</b> )	303.8(3) - 327.0(3)	146.0(2)
[NaCp(15-Krone-5)]	245(2) - 254(2)	/
[KCp(18-Krone-6)]	278.7 - 294.6	77.2
[RbCp(18-Krone-6)]	288.1 - 304.0	92.5
[CsCp(18-Krone-6)]·THF	309.1 - 330.9, 311.4 - 331.2	149.1, 149.3


 Abbildung 73: Ausschnitt des Kations von  $[\text{Na}_2\text{Cp}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$  (**19**)

In Abbildung 73 ist ein Ausschnitt aus dem Kation der Struktur  $[\text{Na}_2\text{Cp}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$  (**19**) gezeigt. Dieses neutrale  $[\text{NaCp}(15\text{-Krone-5})]$ -Fragment zeigt eine Deformation des Kronenetherliganden, welche auch im zweiten Liganden vorliegt. Dieses „verbiegen“ des Neutralliganden könnte dazu führen, dass auch die beste Ebene durch die Sauerstoffatome im Vergleich zur nicht deformierten 15-Krone-5 leicht gekippt wird, was zum beobachteten Winkel führen würde. Im Gegensatz zum  $[\text{Na}_2\text{Cp}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$  (**19**) kann in der Struktur  $[\text{Cs}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]$  (**22**) keine Deformation der Makrozyklen gefunden werden. Hier „knickt“

der gesamte Kronenetherligand ab, was den Winkel erklärt. Auch in anderen Cäsium-Verbindungen, wie  $[\text{CsCp}(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{THF}$ <sup>[32a]</sup> oder  $[\text{Cs}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{GaFl}_4]$ <sup>[36]</sup> wird diese Abwinkelung beobachtet. Abbildung 74 zeigt dieses Phänomen optisch.


 Abbildung 74: Darstellung der Kationen der Verbindungen  $[\text{Cs}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]$  (**22**, links) und der Verbindung  $[\text{CsCp}(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{THF}$  (oben, das THF-Molekül wird nicht gezeigt)

In den vier Verbindungen  $[\text{Na}_2\text{Cp}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$  (**19**),  $[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\cdot\text{Dioxan}\cdot\text{THF}$  (**20**),  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\cdot 2\text{Dioxan}$  (**21**) und  $[\text{Cs}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]$  (**22**) liegt jeweils ein Tetraphenylborat-Anion vor. Keines der Anionen zeigt eine Koordination zu den  $\text{M}^+$ -Kationen der komplexen Invers-Sandwich-Kationen. Daher können sie als „nackte“ Anionen bezeichnet werden. Die mittleren B-C-Bindungen betragen 165.1 pm und die mittleren C-B-C-Winkel zeigen Werte von  $109.5^\circ$  (Tabelle 49). Somit liegen die Anionen als annähernd ideale Tetraeder vor. Die C=C-Bindungen der Phenyl-Ringe zeigen keine signifikanten Unterschiede untereinander auf und besitzen ähnliche Abstände wie in Kapitel B3.7 beschrieben.

Tabelle 49: Übersicht der Winkel und Abstände in den Anionen der Komplexe **19 - 22**

Verbindung	B-C-Abstand (in pm)	C-B-C-Winkel (in °)
$[\text{Na}_2\text{Cp}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$ ( <b>19</b> )	165.0(2) - 165.6(2)	107.5(2) - 111.6(2)
$[\text{K}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\cdot\text{Dioxan}\cdot\text{THF}$ ( <b>20</b> )	163.4(3) - 164.4(3)	101.9(2) - 113.5(2)
$[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\cdot 2\text{Dioxan}$ ( <b>21</b> )	164.0(6)	102.5(4) - 113.7(5)
$[\text{Cs}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]$ ( <b>22</b> )	164.0(5) - 165.8(5)	107.4(3) - 111.6(3)

## 5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Alkalimetallorganyle. Als Organyl-Anionen werden dabei die  $\pi$ -delokalisierten, mesomeriestabilisierten Carbanionen Cyclopentadienid, Indenid und Fluorenid verwendet. Mit dem Einsatz von makrozyklischen Polyethern vom Kronenethertyp konnte eine Fülle neuartiger Komplexe erhalten werden, deren Strukturen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurden.

Die Arbeit gliedert sich in vier Kapitel. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit den Synthesen, Eigenschaften und Strukturen salzartiger Verbindungen mit einem  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Sandwich-Kation und einem freien zyklischen Carbanion. In den beiden Substanzen  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2]\text{Ind}$  (**1**, Abbildung 75) und  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2]\text{Fl}$  (**2**, Abbildung 76) werden die  $\text{Rb}^+$ -Ionen von den zwei Kronenetherliganden völlig umhüllt, so dass keine Rb-C-Kontakte zu den Anionen mehr vorhanden sind. Die Anionen liegen somit nicht koordiniert, also frei vor. In der Literatur gibt es bisher nur wenige Verbindungen, die solch ein „nacktes“ Indenid- bzw. Fluorenid-Anion aufweisen. Interessanterweise konnte in **1** erstmalig ein nicht fehlgeordnetes Indenid-Anion beobachtet werden. Dies lässt sich mit attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Anionen und den Wasserstoffatomen der Methylen-Gruppen der Kronenetherliganden begründen.

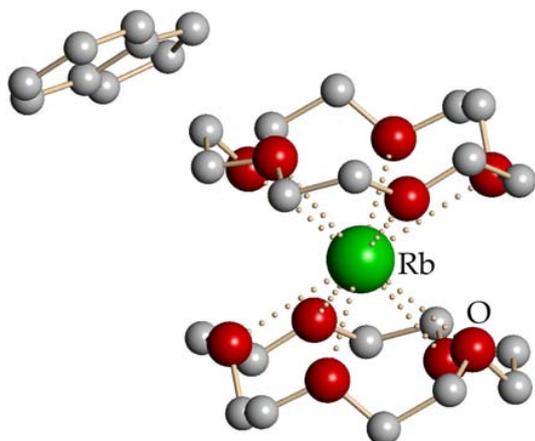


Abbildung 75: Struktur von  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2]\text{Ind}$  (**1**)

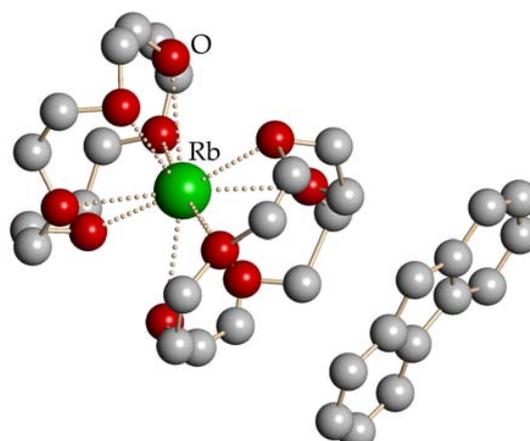


Abbildung 76: Struktur von  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2]\text{Fl}$  (**2**)

Im zweiten Kapitel werden heterobimetallische polymere Strukturen vorgestellt. Die zwei Verbindungen  $\{[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n \cdot n\text{THF}$  (**3**) und  $[\text{NaRbCp}_2(15\text{-Krone-5})]_n \cdot 0.25n\text{THF}$  (**4**) konnten durch Umsetzung von  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2]\text{Cp}$  mit  $\text{MCp}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) dargestellt werden. Die in Abbildung 77 gezeigte Verbindung **3** kristallisiert als Salz. Neben einem  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Sandwich-Kation liegt ein komplex aufgebaut-

tes polymeres Anion vor. In diesem Anion werden benachbarte RbCp-Zickzack-Ketten durch sandwichartige  $[\text{LiCp}_2]^-$ -Fragmente verknüpft.

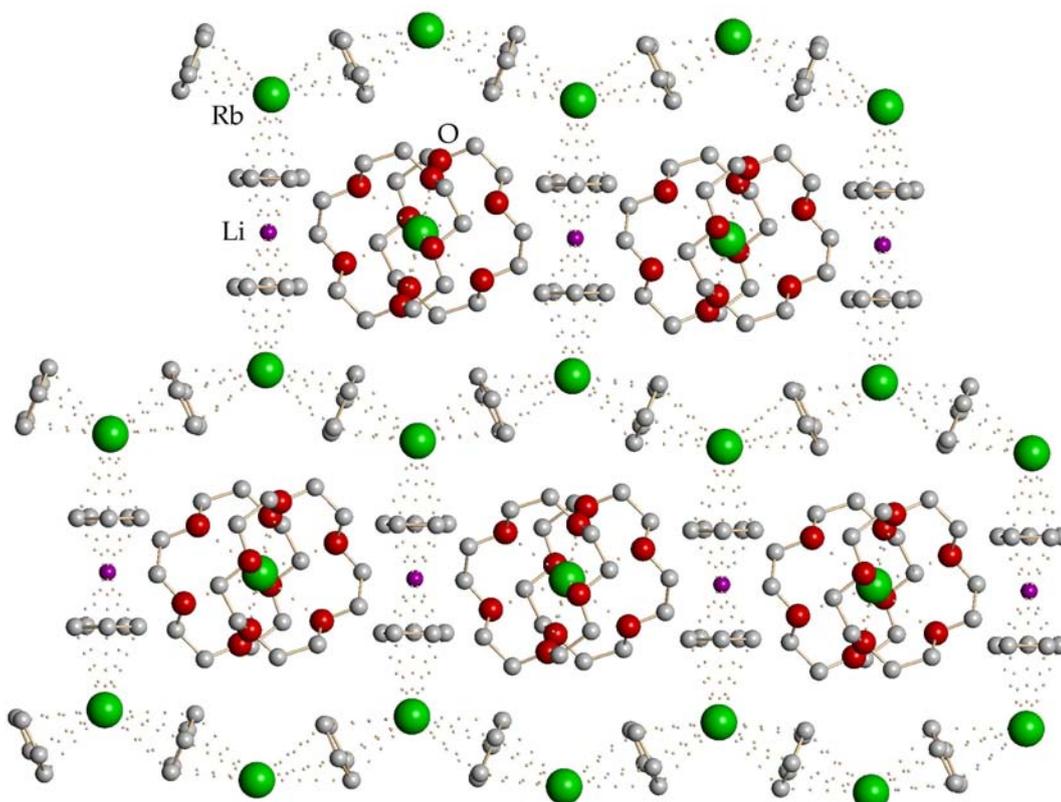


Abbildung 77: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von  $\{[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n \cdot n\text{THF}$  (3, ohne THF)

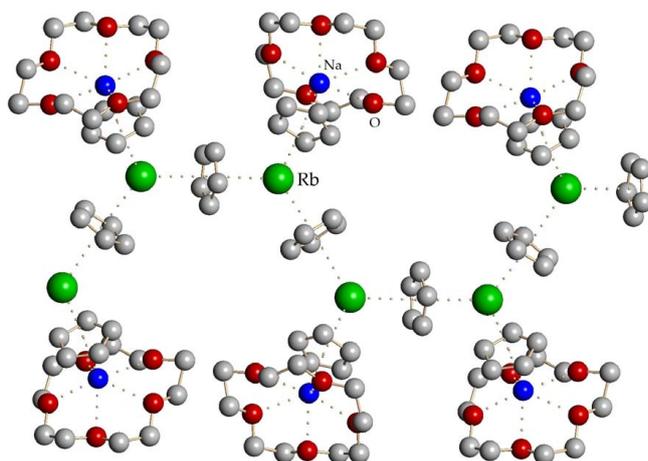


Abbildung 78: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von  $[\text{NaRbCp}_2(\text{15-Krone-5})]_n \cdot 0.25n\text{THF}$  (4, ohne THF)

Auf diese Weise entsteht eine anionische Schicht, über deren Hohlräume die komplexen Kationen lokalisiert sind. Im Gegensatz dazu besteht die Substanz 4 aus molekularen polymeren Strängen (Abbildung 78). Das Rückgrat dieser Stränge bilden wieder RbCp-Ketten. An diese Ketten docken neutrale  $[\text{NaCp}(\text{15-Krone-5})]$ -Einheiten an. Die beiden Strukturen 3 und 4 stellen die ersten Beispiele polymerer Verbindungen dar, in denen ein  $\text{Rb}^+$ -Kation von

drei  $\eta^5$ -gebundenen Cyclopentadienid-Anionen umgeben ist.

Das dritte Kapitel behandelt die Komplexe der kronenetherhaltigen Alkalimetalltetraphenylborate, welche eine erstaunliche Strukturvielfalt aufweisen. Als Beispiel sei die

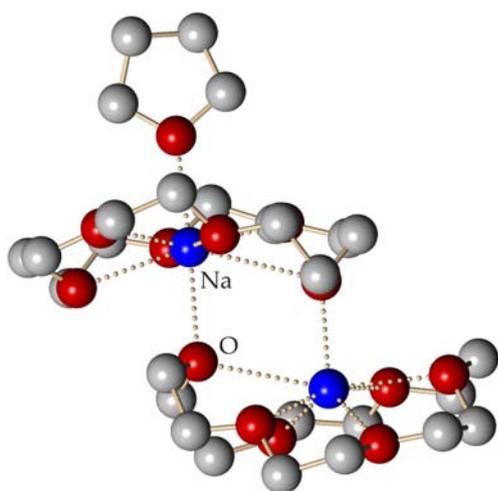


Abbildung 79: Darstellung des Kations der Verbindung  $[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{thf})][\text{BPh}_4]_2 \cdot 1.5\text{THF}$  (**11a**)

Substanz  $[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{thf})][\text{BPh}_4]_2 \cdot 1.5\text{THF}$  (**11a**) aufgeführt (Abbildung 79). Hier wurde ein zweikerniges Kation erhalten, in welchem die  $\text{Na}^+$ -Ionen an beide Kronenetherliganden koordinieren. Als Gegenionen dienen nichtkoordinierende Tetraphenylborat-Anionen. Während dieser Arbeit haben sich diese Substanzen als wertvolle Edukte für die Darstellung von Verbindungen mit einem komplexen Invers-Sandwich-Kation hervorgehoben.

Das vierte Kapitel beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung dieser Alkalimetall-Invers-Sandwich-Kationen. Dazu wurden kronenetherhaltige Alkalimetalltetraphenylborate mit den ebenfalls kronenetherhaltigen Alkalimetallcyclopentadienid-Verbindungen umgesetzt. In der Tat konnten mit den Metallen Natrium bis Cäsium entsprechende Komplexe erhalten werden. Alle vier Substanzen kristallisieren in der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{M}_2\text{Cp}(\text{Krone})_2][\text{BPh}_4]$ . Zwei Beispiele werden in den Abbildungen 80 und 81 vorgestellt. Wie dort zu sehen ist, koordinieren jeweils zwei  $[\text{M}(\text{Krone})]^+$ -Einheiten an einen zentralen Cyclopentadienyl-Ring, so dass das oben genannte Invers-Sandwich-Kation resultiert.

Auf dem Gebiet der komplexen Alkalimetallorganyle konnte eine enorme Variation an Strukturtypen aufgezeigt werden. Dabei wurden sowohl Verbindungen mit „nackten“ Organyl-Anionen als auch Komplexe mit einem Invers-Sandwich-Kation erzeugt. Zudem konnten die Strukturen von völlig neuartigen heterobimetallischen polymeren Substanzen aufgeklärt werden.

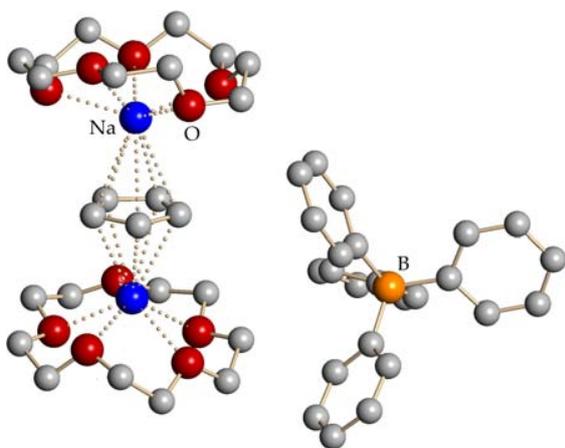


Abbildung 80: Struktur von  $[\text{Na}_2\text{Cp}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$  (**19**)

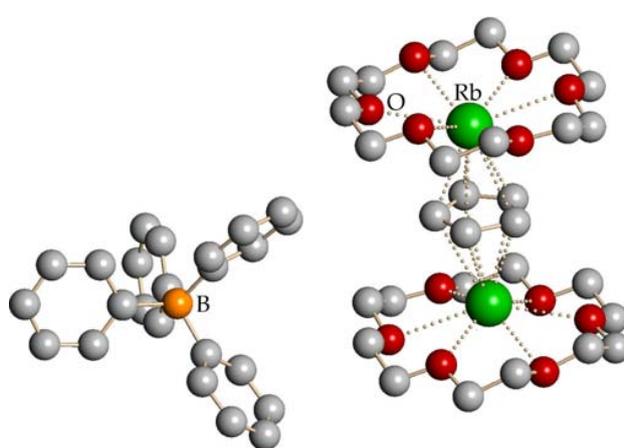


Abbildung 81: Struktur von  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4] \cdot 2\text{Dioxan}$  (**21**, ohne Kristallsolvvenz)

## 6. Summary

The present work describes new results in the field of the alkali metal organyles. The  $\pi$ -delocalized resonance-stabilized carbanions cyclopentadienide, indenide and fluorenyl are utilized as organyl anions. With the use of macrocyclic polyethers of the crown ether type a wealth of novel complexes were obtained the solid structures of which were determined by single-crystal x-ray diffraction.

This thesis is subdivided into four parts. The first part concerns the synthesis, properties and single-crystal structure analyses of salt-like compounds with a complex  $[\text{Rb}(\text{15-crown-5})_2]^+$ -sandwich-cation and a free cyclic carbanion. In both substances,  $[\text{Rb}(\text{15-crown-5})_2]\text{Ind}$  (**1**, Figure 82) and  $[\text{Rb}(\text{15-crown-5})_2]\text{Fl}$  (**2**, Figure 83), the  $\text{Rb}^+$  ion is completely covered by the two crown ether ligands, thus no Rb-C-contacts are present. The anions are not coordinated: they are free. In the literature, only a few examples of structures with „naked“ indenide or fluorenyl anions have been describes until now. Interestingly a non disordered indenide anion was found for the first time. This can be explained by attractive interactions between the anions and the hydrogen atoms of the methylene groups of the crown ether ligands.

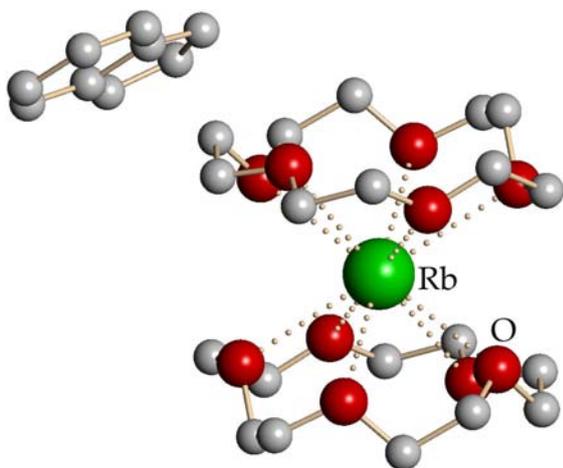


Figure 82: Structure of  $[\text{Rb}(\text{15-crown-5})_2]\text{Ind}$  (**1**)

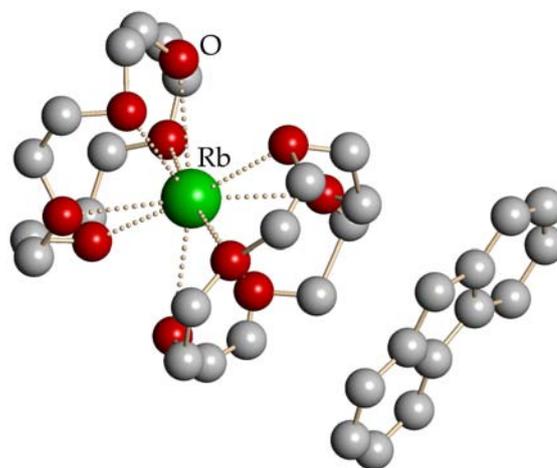


Figure 83: Structure of  $[\text{Rb}(\text{15-crown-5})_2]\text{Fl}$  (**2**)

The second part of this work presents hetero-bimetallic polymer structures. The two compounds  $\{[\text{Rb}(\text{15-crown-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n \cdot n\text{THF}$  (**3**) and  $[\text{NaRbCp}_2(\text{15-crown-5})]_n \cdot 0.25n\text{THF}$  (**4**) were synthesized by the reaction of  $[\text{Rb}(\text{15-crown-5})_2]\text{Cp}$  with  $\text{MCp}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ). The compound shown in Figure 84 crystallizes as a salt. Besides the  $[\text{Rb}(\text{15-crown-5})_2]^+$ -sandwich cation there is a complexly built polymer anion. In this anion, neighbouring  $\text{RbCp}$ -zigzag chains are linked by sandwich-like  $[\text{LiCp}_2]^-$ -fragments.

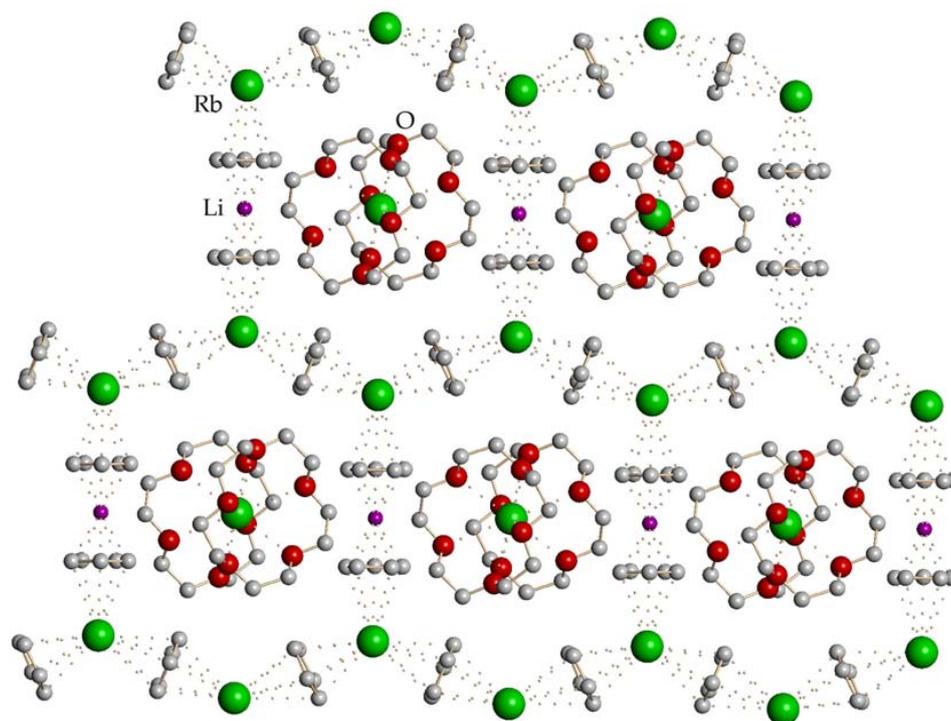


Figure 84: Facet of the polymeric structure of  $\{[\text{Rb}(\text{15-crown-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4]\}_n \cdot n\text{THF}$  (**3**, without THF)

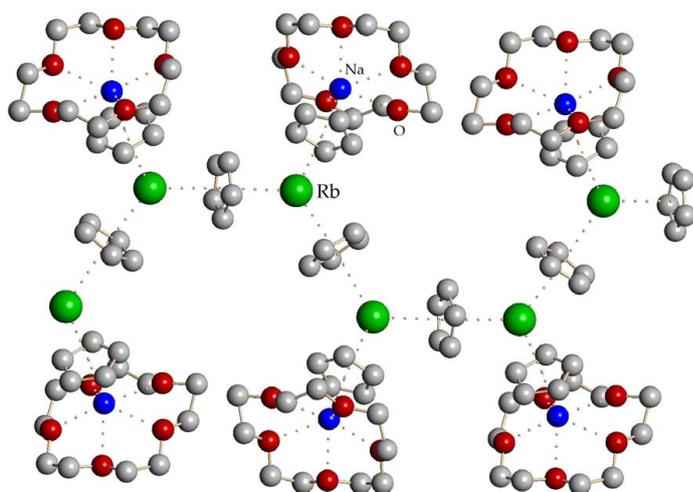


Figure 85: Facet of the polymeric structure of  $[\text{NaRbCp}_2(\text{15-crown-5})]_n \cdot 0.25n\text{THF}$  (**4**, without THF)

In this way, an anionic layer originates, above their cavities the complex cations are located. In contrast, the substance **4** consists of molecular polymer sticks (Figure 85). The backbone of these units is again composed of RbCp chains to which neutral  $[\text{NaCp}(\text{15-crown-5})]$  units are docked. Both structures **3** and **4** are the first examples of polymer compounds in which the  $\text{Rb}^+$  cation is surrounded

by three  $\eta^5$ -coordinated cyclopentadienide anions.

The third chapter deals with the structures of crown ether containing alkali metal tetraphenylborates, which present an amazing structural variety. As an example, the substance  $[\text{Na}_2(\text{18-crown-6})_2(\text{thf})][\text{BPh}_4]_2 \cdot 1.5\text{THF}$  (**11a**) is shown in Figure 86. Here a dinuclear cation was obtained in which both sodium cations coordinates to two crown ether ligands. The tetraphenylborate anions serve as counterions.

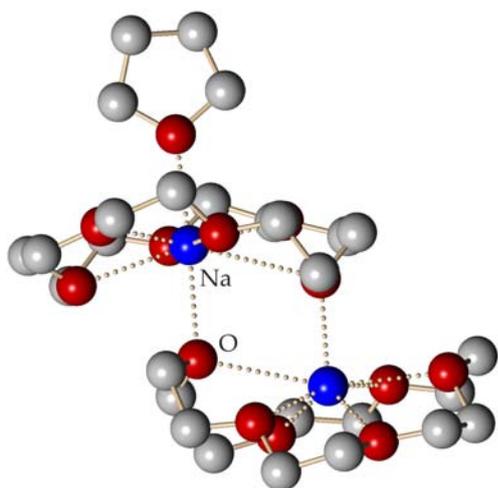


Figure 86: Structure of  $[\text{Na}_2(18\text{-crown-6})_2(\text{thf})][\text{BPh}_4]_2 \cdot 1.5\text{THF}$  (**11a**)

In the course of this work, these substances turned out to be important educts for the synthesis of complex compounds with an inverse sandwich cation. The fourth chapter deals with the synthesis and characterisation of these alkali metal inverse sandwich cations. For this purpose, the crown ether containing alkali metal tetraphenylborates were converted with the also crown ether containing alkali metal cyclopentadienide compounds. It was indeed possible to obtain the corresponding compounds with the metals ranging from sodium to cesium.

All four substances crystallize in the general composition  $[\text{M}_2\text{Cp}(\text{crown})_2][\text{BPh}_4]$ . Two examples are shown in Figures 87 and 88. As there can be seen, there are always two  $\text{M}(\text{crown})^+$ -units coordinating to a central cyclopentadienide ring, so that the above mentioned inverse sandwich cation originates.

An enormous variation of structure types could be shown to exist in the area of complex alkali metal organyls. Substances with „naked“ organyl anions as well as complexes with an inverse sandwich cation were obtained. Finally, structures of totally new hetero-bimetallic polymeric compounds were determined.

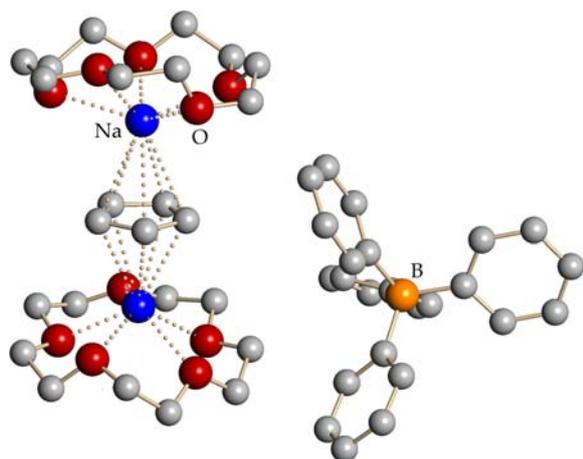


Figure 87: Structure of  $[\text{Na}_2\text{Cp}(15\text{-crown-5})_2][\text{BPh}_4]$  (**19**)

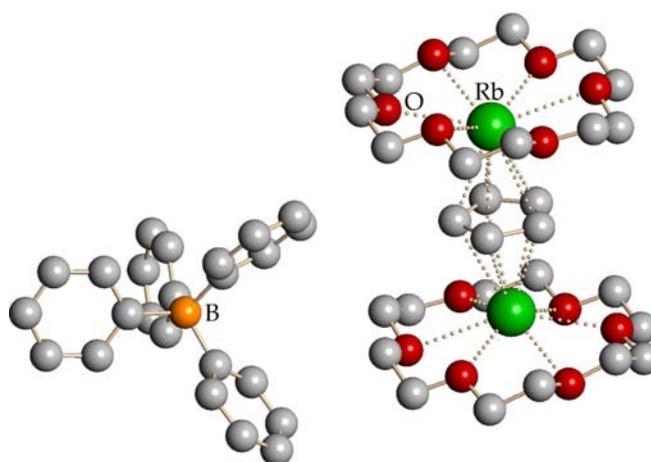


Figure 88: Structure of  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-crown-6})_2][\text{BPh}_4] \cdot \text{dioxane}$  (**21**, without crystalsolvent)

## C. Experimenteller Teil

### 1. Allgemeine Arbeitstechniken

#### 1.1 Präparative Methoden

Alle luft- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen wurden unter Schlenk-Bedingungen<sup>[150, 151]</sup> in Apparaturen mit Paraffinöl-Überdruckventilen und nachgereinigtem Argon (Oxisorp Anlage, Fa. Messer Griesheim) als Inertgas dargestellt und charakterisiert. Die Glasgeräte wurden vor dem Einsatz sorgfältig im Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Es wurden ausschließlich getrocknete Lösungsmittel verwendet.

#### 1.2 Käuflich erworbene Verbindungen und deren Trocknung

Folgende Chemikalien wurden von der Firma *Merck KGaA* (Darmstadt) bezogen: 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6, Benzophenon, *n*-BuLi/Hexan-Lösung, Cäsiumchlorid, Dicyclopentadien, Fluoren, Hexamethyldisilazan, Inden, Kalium, Kaliumhydrid, Kaliumhydroxid, Lithiumchlorid, Magnesiumsulfat, Natrium, Natriumhydrid, Natriumtetraphenylborat, Phosphorpentoxid, Pyridin, Rubidiumcarbonat und Aceton-*d*<sub>6</sub>. Tetrahydrofuran-*d*<sub>8</sub> wurde bei der Firma *Isocom AG* (Landshut) bestellt. Rubidium und Cäsium wurden von der Firma *ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH* und Schweiß-Argon bei der Firma *Linde* bezogen.

Die Entfernung von Wasser- und Sauerstoffspuren in den verwendeten Lösungsmitteln wurde in den üblichen Umlaufdestillationsapparaturen vorgenommen. Als Trockenmittel wurde entweder eine Natrium-Kalium-Legierung (Diethylether), Kalium (THF, *n*-Hexan) oder Natrium (Dioxan, Pyridin) eingesetzt.

Der Kronenether 18-Krone-6 wurde mehrere Wochen über Phosphorpentoxid unter vermindertem Druck getrocknet. Die Kronenether 12-Krone-4 und 15-Krone-5 wurden zur Reinigung destilliert und anschliessend über Phosphorpentoxid gelagert. Das Inertöl für die Präparation der Einkristalle bei der Röntgenstrukturanalyse, sowie das Nujol, welches bei der Aufnahme der IR-Spektren verwendet wurde, wurden mehrfach entgast und über Phosphorpentoxid gelagert.

### 1.3 Untersuchungsmethoden

#### 1.3.1 IR-Spektroskopie

Die luft- und hydrolyseempfindlichen Feststoffe wurden unter Argon als Verreibung in getrocknetem, sauerstofffreiem Nujol zwischen NaCl-Platten aufgenommen und auf einem FT-IR-Gerät (PE 1720 FT-IR) der Firma *Perkin-Elmer* vermessen. Die Nujolbanden (2953, 2924, 2854, 1460, 1377, 701  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[101]</sup> werden im Folgenden nicht mehr berücksichtigt. Die luftstabilen Verbindungen wurden als KBr-Presslinge vermessen.

#### 1.3.2 NMR-Spektroskopie

Zur Messung der Spektren standen ein Gerät mit 200 MHz (Varian Gemini-2000BB) und ein Gerät mit 400 MHz (Bruker Avance 400) zur Verfügung. Die Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden getrocknetes THF- $d_8$  und Aceton- $d_6$  verwendet. Die Signale von THF ( $^1\text{H-NMR}$ : 1.73, 3.58 ppm,  $^{13}\text{C-NMR}$ : 25.5, 67.7 ppm) und Aceton ( $^1\text{H-NMR}$ : 2.16 ppm,  $^{13}\text{C-NMR}$ : 30.81, 206.55 ppm) werden im Folgenden nicht mehr berücksichtigt.<sup>[101]</sup>

#### 1.3.3 Elementaranalyse

Zur Durchführung der Elementaranalysen standen die Geräte CHNO-Rapid und vario EL III Mikroverbrennungsanalyse) der Firma *elementar*, sowie das Gerät EA 1108 (GC) der Firma *Carlo Erba instruments* zur Verfügung. Die Einwaagen erfolgten unter Stickstoff als Inertgas.

#### 1.3.4 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte (Zersetzungspunkte) wurden in abgeschmolzenen Kapillaren unter Argon mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt.

#### 1.3.5 Röntgenstrukturanalyse

Für die Kristallauswahl unter einem Polarisationsmikroskop wurden die Einkristalle in ein inertes, viskoses Paraffinöl überführt. Ein geeigneter Kristall wurde auf die Spitze einer dünn ausgezogenen Glaskapillare geheftet. Der Goniometerkopf mit der Glaskapillare wurde anschließend auf das Diffraktometer montiert. Durch den kalten Stickstoffstrom der Tieftemperaturanlage erstarrte das Öl, und der Kristall befand sich bis zum Ende der Messung in einer inerten, festen Umgebung. Der Kristall wurde genau im Röntgenstrahl zentriert und zur Ermittlung der Streufähigkeit ein Rotationsbild angefertigt. Zur Verfügung stand ein Diffraktometer mit Flächenzähler der Firma *Bru-*

ker mit der Bezeichnung SMART CCD, betrieben mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm). Nach der Bestimmung der Gitterparameter erfolgte die Messung der Intensitäten der Reflexe nach der  $\omega$ -Scan-Technik. Nach der Messung wurden die aufgenommenen Beugungsbilder (frames) mit dem Programm SAINT<sup>[152a]</sup> ausgelesen und reduziert. Mit dem Programm SADABS<sup>[152b]</sup> erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur (multi-scan-Methode). Die Bestimmung der Raumgruppe aufgrund von systematischen Auslöschungsbedingungen wurde mit dem Programm XPREP<sup>[153]</sup> vorgenommen. Anschließend konnte das Phasenproblem mit Hilfe der „Direkten Methoden“ oder der Patterson-Methode durch das Programm SHELXS-97<sup>[154]</sup> gelöst werden. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97<sup>[155]</sup> herangezogen. Die Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren nach dem „Reitermodell“ geometrisch positioniert. Die Lagen der Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und die Positionen dieser Atome fixiert (DFIX-Option). Dazu wurden die O-H-Abstände auf 84 pm und die H-H-Abstände auf 132.8 pm festgelegt. Dieses ergibt einen idealen Wasserwinkel von 104.5°. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, sofern keine Fehlordnungen vorlagen. Sämtliche Strukturzeichnungen wurden mit den Programmen XSHELL<sup>[156a]</sup> und Diamond<sup>[156b]</sup> angefertigt. Bei den Abbildungen der Strukturen wurden die H-Atome zur besseren Übersicht weggelassen, sofern sie nicht Teil der Diskussion waren. Die kristallographischen Daten der vermessenen Verbindungen, sowie Strukturzeichnungen mit vollständig beschrifteten Atomen und Zellzeichnungen befinden sich im röntgenographischen Teil (Kapitel E). Um das Strukturmodell mit der „Wirklichkeit“ zu vergleichen, sind im Röntgenographischen Teil die sogenannten „Zuverlässigkeitsfaktoren“ (residuals) oder R-Werte angegeben. Diese sind wie folgt definiert:<sup>[157]</sup>

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

### 1.3.6 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für die Aufnahmen der Pulverdiagramme stand ein Stadi-P-Gerät der Firma STOE Cie GmbH (Debye-Scherrer-Geometrie, Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung, Germaniumprimärmono-

chromator (Johann-Typ), linearer ortsempfindlicher Proportionalzähler (PSD)) zur Verfügung. Die Datensammlung erfolgte mit dem Programmsystem WinX<sup>POW</sup>.<sup>[158]</sup> Die für die Messungen benötigten Mark-Röhrchen mit 0.3 mm Durchmesser wurden unter Schlenk-Bedingungen und Argon als Inertgas abgeschmolzen.

## 2. Darstellung der Verbindungen

Die Synthesen der Ausgangsverbindungen MCp (M = Li - Cs)<sup>[7, 32a, 159, 160]</sup>, MBPh<sub>4</sub> (M = Li, K - Cs)<sup>[76, 80, 84, 161]</sup> und RbR (R = Ind, Fl, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>[52, 53]</sup> erfolgten nach literaturbekannten Vorschriften.

### 2.1 Darstellung von RbInd·2(15-Krone-5) (1)

Eine Lösung aus 0.37 g (1.9 mmol) RbInd in 15 mL THF wird filtriert. Zum klaren, grünfarbenen Filtrat werden 0.67 mL (3.7 mmol) 15-Krone-5 gegeben. Aus der Lösung wird das hellgrüne Produkt mit 20 mL *n*-Hexan gefällt, anschließend isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Durch Übersichten der in THF gelösten Verbindung mit *n*-Hexan können Einkristalle der Zusammensetzung [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>]Ind (1) erhalten werden.

- **Ausbeute:** Es konnten 1.01 g (1.58 mmol) RbInd·2(15-Krone-5) erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 86% in Bezug auf RbInd.
- **Charakterisierung:** RbInd·2(15-Krone-5) ist ein hell gelb-grüner Feststoff.
- **IR (Nujol):**  $\nu$  (in cm<sup>-1</sup>): 3048 m, 3019 m, 2914 vs, 2730 w, 1950 vw, 1819 vw, 1738 vw, 1666 vw, 1576 vw, 1527 vw, 1408 w, 1359 s, 1318 s, 1278 m, 1254 vs, 1215 w, 1121 vs, 1095 vs, 1071 s, 1034 s, 995 w, 938 vs, 853 vs, 828 vw, 679 m.
- **NMR:**

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.34 (s, 40H, H<sub>Krone</sub>), 5.81 (d, 2H, H<sub>Ind</sub>), 6.20 (m, 2H, H<sub>Ind</sub>), 6.44 (t, 1H, H<sub>Ind</sub>), 7.14 (m, 2H, H<sub>Ind</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 69.83 (C-Krone), 93.63 (C-Ind), 111.16 (C-Ind), 118.56 (C-Ind), 131.42 (C-Ind).

- **Summenformel:** C<sub>29</sub>H<sub>47</sub>O<sub>10</sub>Rb
- **Schmelzpunkt (in °C):** 150 (Zersetzung)
- **Molare Masse (in g/mol):** 641.16

- **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	54.3	7.4	25.0
gefunden	54.1	7.5	n. b.

- **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	Dioxan	<i>n</i> -Hexan
Kalt	gut	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht
Heiß	gut	schlecht	mäßig	gut	schlecht

## 2.2 Darstellung von RbFl·2(15-Krone-5) (2)

89 mg (0.36 mmol) RbFl werden in 12 mL THF gelöst und filtriert. Zum dunkelroten Filtrat werden 0.15 mL (0.75 mmol) 15-Krone-5 gegeben. Anschließend wird das Produkt mit 20 mL *n*-Hexan gefällt, isoliert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Durch Überschichten der in THF gelösten Verbindung mit *n*-Hexan können Einkristalle der Zusammensetzung [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>]Fl erhalten werden.

- **Ausbeute:** Es konnten 186 mg (0.269 mmol) erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 76% in Bezug auf RbFl.
- **Charakterisierung:** RbFl·2(15-Krone-5) ist ein orangefarbener Feststoff.
- **IR (Nujol):**  $\nu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3159 w, 2728 w, 1871 vw, 1846 vw, 1597 w, 1566 m, 1359 s, 1319 s, 1243 s, 1220 s, 1191 w, 1120 s, 1093 s, 1029 s, 981 m, 936 s, 854 s, 825 w, 745 s, 660 vw, 571 w, 492 vw, 428 w, 418 w.

- **NMR:**

<sup>1</sup>H-NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.57 (s, 40H, H<sub>Krone</sub>), 7.52 (m, 13H, H<sub>Fl</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte kein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

- **Summenformel:** C<sub>33</sub>H<sub>49</sub>O<sub>10</sub>Rb
- **Schmelzpunkt (in °C):** 105 (Zersetzung)
- **Molare Masse (in g/mol):** 691.22
- **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	57.3	7.1	12.4
gefunden	56.6	7.1	n. b.

- **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Dioxan	<i>n</i> -Hexan	Toluol
Kalt	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht
Heiß	gut	schlecht	schlecht	schlecht	mäßig

### 2.3 Darstellung von $\text{LiRb}_3\text{Cp}_4 \cdot 2(15\text{-Krone-5})$ (3)

0.24 g (0.41 mmol)  $\text{RbCp} \cdot 2(15\text{-Krone-5})$  werden in 15 mL THF gelöst und über eine G3-Fritte filtriert. Zur klaren Lösung wird anschließend eine Lösung von 0.102 g (1.42 mmol)  $\text{LiCp}$  in 10 mL THF gegeben. Die leicht trübe Lösung wird über eine G3-Fritte filtriert. Das Produkt wird mit *n*-Hexan gefällt, isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Einkristalle der Zusammensetzung  $\{[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2][\text{LiRb}_2\text{Cp}_4(\text{thf})_2]\}_n$  wachsen nach einigen Stunden bei Raumtemperatur aus der klaren, leicht gelben Lösung.

- **Ausbeute:** Es konnten 0.31 g (0.28 mmol) erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 69% in Bezug auf  $\text{RbCp} \cdot 2(15\text{-Krone-5})$ .
- **Charakterisierung:**  $\text{LiRb}_3\text{Cp}_4 \cdot 2(15\text{-Krone-5})$  ist ein hell oranges Pulver.
- **IR (Nujol):**  $\nu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3063 s, 3045 s, 2732 m, 1941 w, 1731 vw, 1658 w, 1602 w, 1524 w, 1401 m, 1357 vs, 1304 s, 1290 s, 1245 s, 1120 vs, 1092 vs, 1041 s, 1012 s, 943 vs, 923 m, 853 s, 827 w, 710 s, 682 s, 567 w, 553 vw, 517 w, 504 w.

- **NMR:**

$^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_8$ , 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.54 (s, 40 H,  $\text{H}_{\text{Krone}}$ ), 5.41 (s, 20 H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (THF- $d_8$ , 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 69.94 (C-Krone), 104.10 (C-Cp).

- **Summenformel:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_{10}\text{LiRb}_3$
- **Schmelzpunkt (in °C):** 155 (Zersetzung)
- **Molare Masse (in g/mol):** 964.26
- **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	50.2	7.2	21.6
gefunden	50.6	7.5	n. b.

- **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	<i>n</i> -Hexan	Dioxan
Kalt	mäßig	schlecht	mäßig	schlecht	mäßig
Heiß	gut	schlecht	mäßig	schlecht	mäßig

### 2.4 Darstellung von $\text{NaRbCp}_2 \cdot 15\text{-Krone-5}$ (4)

Zu einer Lösung von 50 mg (0.57 mmol)  $\text{NaCp}$  in 10 mL THF wird eine Lösung von 138 mg (0.233 mmol)  $\text{RbCp} \cdot 2(15\text{-Krone-5})$  gegeben. Die rötliche Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Filtrat auf die Hälfte eingengt und das Produkt mit *n*-Hexan gefällt. Dieses wird isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Einkristalle der Zusammensetzung  $[\text{NaRbCp}_2(15\text{-Krone-5})]_n \cdot 0.25n\text{THF}$  können durch Überschichten der in THF gelösten Verbindung mit *n*-Hexan erhalten werden.

- **Ausbeute:** Es konnten 140 mg (0.294 mmol) Produkt erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 60% in Bezug auf NaCp.
- **Charakterisierung:** NaRbCp<sub>2</sub>·15-Krone-5 ist ein weißes Pulver.
- **IR (Nujol):**  $\nu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3059 m, 2942 vs, 2894 vs, 2883 vs, 2872 vs, 2723 vw, 2687 vw, 2403 vw, 1966 vw, 1726 vw, 1629 vw, 1451 s, 1353 m, 1294 w, 1277 w, 1249 m, 1121 m, 1006 m, 944 m, 863 w, 829 w, 683 m, 541 vw, 523 vw.

- **NMR:**

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 200 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.61 (s, 20H, H<sub>Krone</sub>), 5.61 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 50 MHz),  $\delta$  (in ppm): Aufgrund der geringen Löslichkeit in THF-d<sub>8</sub> konnte kein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

- **Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>NaRb
- **Schmelzpunkt (in °C):** 150 (Zersetzung)
- **Molare Masse (in g/mol):** 458.92
- **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	52.9	6.8	17.6
gefunden	53.0	8.2	n. b.

- **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	<i>n</i> -Hexan	Dioxan	Aceton
Kalt	mäßig	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht	gut
Heiß	mäßig	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht	gut

### 2.5 Darstellung von LiBPh<sub>4</sub>·12-Krone-4·THF (5)

Es werden 0.29 g (9.1 mmol) LiBPh<sub>4</sub> in 20 mL THF gelöst und unter Rühren 0.15 mL (0.16 g, 9.1 mmol) 12-Krone-4 zugegeben. Der Ansatz wird über eine G3-Fritte filtriert. Anschließend wird das Produkt durch Zugabe von 20 mL *n*-Hexan gefällt. Der Feststoff wird über eine G3-Fritte isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  können durch Überschichten der in THF gelösten Verbindung mit *n*-Hexan erhalten werden.

- **Ausbeute:** Es konnten 0.48 g (8.4 mmol) des Produktes erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 92% in Bezug auf LiBPh<sub>4</sub>.
- **Charakterisierung:** LiBPh<sub>4</sub>·12-Krone-4·THF ist ein weißes Pulver.

• **IR (KBr):**  $\nu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3053 vs, 3009 m, 2929 m, 2879 m, 1957 w, 1888 w, 1831 w, 1774 vw, 1579 s, 1477 vs, 1455 m, 1244 m, 1118 vs, 1093 vs, 1041 vs, 735 vs.

• **NMR:**

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 1.78 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{THF}}$ ), 3.61 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{THF}}$ ), 3.73 (s, 16H,  $\text{H}_{\text{Krone}}$ ), 6.77 (t, 4H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 6.92 (t, 8H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.32 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 25.88 (C-THF), 67.79 (C-THF), 68.77 (C-Krone), 121.96 (C4-Tetraphenylborat), 125.71 (C2-Tetraphenylborat), 136.74 (C3-Tetraphenylborat), 164.65 (C1-Tetraphenylborat).

• **Summenformel:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{O}_5\text{BLi}$

• **Schmelzpunkt (in  $^\circ\text{C}$ ):** 220 (Zersetzung)

• **Molare Masse (in g/mol):** 574.50

• **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	75.3	7.7	13.9
gefunden	74.4	7.6	n. b.

• **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	Diglyme	Aceton	Pyridin
Kalt	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	gut
Heiß	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	gut

## 2.6 Darstellung von $\text{LiBPh}_4 \cdot 15\text{-Krone-5}$ (6)

Zu einer klaren, farblosen Lösung von 100 mg (0.31 mmol)  $\text{LiBPh}_4$  in 3 mL THF wird eine Lösung von 0.07 mL (0.36 mmol) 15-Krone-5 in 1 mL THF gelöst, gegeben. Der klare Reaktionsansatz wird filtriert und das Produkt mit 10 mL *n*-Hexan gefällt, isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Einkristalle der Zusammensetzung  $[\text{Li}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (**6a**) können durch Übersichten einer gesättigten Lösung der Verbindung in THF mit *n*-Hexan erhalten werden.

• **Ausbeute:** Es konnten 150 mg (0.27 mmol) des Produktes erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 91% in Bezug auf  $\text{LiBPh}_4$ .

• **Charakterisierung:** Das Produkt ist ein weißes Pulver.

• **IR (KBr):**  $\nu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3055 m, 3034 m, 2916 s, 2873 s, 1949 vw, 1883 vw, 1822 vw, 1768 vw, 1651 w, 1580 w, 1477 m, 1456 m, 1424 w, 1353 s, 1290 m, 1249 m, 1121 vs, 1093 vs, 1033 m, 942 s, 842 m, 735 vs, 612 m.

- **NMR:**

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.63 (s, 20H,  $\text{H}_{\text{Krone}}$ ), 6.80 (t, 4H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 6.94 (t, 8H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.33 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 70.28 (C-Krone), 122.97 (C4-Tetraphenylborat), 126.71 (C2-Tetraphenylborat), 137.73 (C3-Tetraphenylborat), 165.33 (C1-Tetraphenylborat).

- **Summenformel:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{BLi}$

- **Schmelzpunkt (in °C):** 180

- **Molare Masse (in g/mol):** 546.44

- **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	74.3	7.4	14.6
gefunden	71.7	7.5	n. b.

- **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	Diglyme	Aceton	Pyridin
Kalt	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	gut
Heiß	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	gut

## 2.7 Darstellung von $\text{LiBPh}_4 \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7)

Zu einer Lösung von 214 mg (0.656 mmol)  $\text{LiBPh}_4$  in 10 mL THF werden 168 mg (0.637 mmol) 18-Krone-6, in 1 mL THF gelöst, gegeben. Der Reaktionsansatz wird anschließend über eine G4-Fritte filtriert und das Produkt durch Zugabe von *n*-Hexan aus dem Filtrat gefällt. Der weiße Feststoff wird isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Einkristalle der Zusammensetzung  $\{[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})][\text{BPh}_4]\}_2$  konnten durch Übersichten der in THF gelösten Verbindung mit *n*-Hexan erhalten werden.

- **Ausbeute:** Es konnten 297 mg (0.489 mmol)  $\text{LiBPh}_4 \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot \text{H}_2\text{O}$  erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 75% in Bezug auf  $\text{LiBPh}_4$ .

- **Charakterisierung:**  $\text{LiBPh}_4 \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist ein weißer Feststoff.

- **IR (KBr):**  $\nu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056 s, 3034 s, 1946 vw, 1884 vw, 1825 vw, 1768 vw, 1615 w, 1580 m, 1477 s, 1356 m, 1250 m, 1122 vs, 1104 vs, 928 s, 845 m, 834 m, 736 vs, 704 vs, 613 s, 470 m.

- **NMR:**

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.61 (s, 48H,  $\text{H}_{\text{Krone}}$ ), 3.75 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ ), 6.79 (t, 8H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 6.93 (t, 16H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.33 (m, 16H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 70.0 (C-Krone), 121.7 (C4-Tetraphenylborat), 125.5 (C2-Tetraphenylborat), 136.5 (C3-Tetraphenylborat), 164.5 (C1-Tetraphenylborat).

- **Summenformel:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_7\text{BLi}$
- **Schmelzpunkt (in °C):** 170
- **Molare Masse (in g/mol):** 608.51
- **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	71.1	7.6	18.4
gefunden	69.6	7.5	n. b.

- **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	<i>n</i> -Hexan	Aceton	Dioxan
Kalt	gut	schlecht	schlecht	schlecht	gut	schlecht
Heiß	gut	schlecht	schlecht	schlecht	gut	schlecht

## 2.8 Darstellung von $\text{LiBPh}_4 \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (8)

130 mg (0.40 mmol)  $\text{LiBPh}_4$  werden in 8 mL THF gelöst. Zu der Lösung werden 110 mg (0.40 mmol) 18-Krone-6, in 1 mL THF gelöst, gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert und das Produkt mit 15 mL *n*-Hexan gefällt, isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Einkristalle der Zusammensetzung  $\{[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{BPh}_4]\}_n$  können durch Überschichten der in THF gelösten Verbindung mit *n*-Hexan erhalten werden.

- **Ausbeute:** Es konnten 501 mg (0.261 mmol)  $\text{LiBPh}_4 \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 65% in Bezug auf  $\text{LiBPh}_4$ .
- **Charakterisierung:**  $\text{LiBPh}_4 \cdot 18\text{-Krone-6} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  ist ein weißer Feststoff.
- **IR (KBr):**  $\nu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056 s, 3034 s, 2917 s, 2881 s, 1947 vw, 1883 vw, 1824 vw, 1768 vw, 1619 w, 1579 m, 1476 s, 1454 m, 1424 m, 1354 s, 1297 m, 1250 s, 1108 vs, 1078 vs, 1033 m, 959 m, 928 m, 843 w, 833 w, 735 vs.
- **NMR:**

$^1\text{H}$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.61 (s, 48H,  $\text{H}_{\text{Krone}}$ ), 3.75 (s, 8H,  $\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ ), 6.79 (t, 8H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 6.93 (t, 16H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.33 (m, 16H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 70.0 (C-Krone), 121.7 (C4-Tetraphenylborat), 125.5 (C2-Tetraphenylborat), 136.5 (C3-Tetraphenylborat), 164.5 (C1-Tetraphenylborat).

- **Summenformel:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{BLi}$

- **Schmelzpunkt (in °C):** 150
- **Molare Masse (in g/mol):** 626.52
- **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	69.1	7.7	20.4
gefunden	69.1	7.8	n. b.

- **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	<i>n</i> -Hexan	Aceton	Dioxan
Kalt	gut	schlecht	schlecht	schlecht	gut	mäßig
Heiß	gut	schlecht	schlecht	schlecht	gut	gut

## 2.9 Darstellung von NaBPh<sub>4</sub>·2(12-Krone-4) (9)

0.199 g (0.581 mmol) NaBPh<sub>4</sub> und 0.22 g (1.3 mmol) 12-Krone-4 werden in jeweils 5 mL THF gelöst, anschließend zusammengeführt und filtriert. Mit 15 mL *n*-Hexan wird das Produkt aus dem Filtrat gefällt. Durch Überschichten der in THF gelösten Verbindung mit *n*-Hexan können Einkristalle der Zusammensetzung [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]·THF erhalten werden.

- **Ausbeute:** Es konnten 0.24 g (0.35 mmol) des Produktes erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 60% in Bezug auf NaBPh<sub>4</sub>.
- **Charakterisierung:** NaBPh<sub>4</sub>·2(12-Krone-4) ist ein weißes Pulver.
- **IR (KBr):**  $\nu$  (in cm<sup>-1</sup>): 3053 m, 2998 m, 2964 m, 2910 s, 2868 s, 1936 vw, 1885 vw, 1812 vw, 1765 vw, 1714 vw, 1581 w, 1479 s, 1444 m, 1364 m, 1304 m, 1289 m, 1245 m, 1137 vs, 1132 s, 1093 vs, 1065 m, 1023 s, 917 s, 850 s, 739 s, 625 vw, 607 m, 552 w.
- **NMR:**

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.68 (s, 16H, H<sub>Krone</sub>), 6.78 (t, 1H, H<sub>Ph</sub>), 6.92 (t, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.33 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 66.41 (C-Krone), 122.26 (C4-Tetraphenylborat), 126.01 (C2-Tetraphenylborat), 137.04 (C3-Tetraphenylborat), 164.94 (C1-Tetraphenylborat).
- **Summenformel:** C<sub>40</sub>H<sub>52</sub>O<sub>8</sub>BNa
- **Schmelzpunkt (in °C):** 260 (Zersetzung)
- **Molare Masse (in g/mol):** 694.65

- **Elementaranalyse (in °C):**

	C	H	O
berechnet	69.2	7.6	18.8
gefunden	69.0	7.5	n. b.

- **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Dioxan	Aceton	Pyridin	<i>n</i> -Hexan
Kalt	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	schlecht
Heiß	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	schlecht

### 2.10 Darstellung von NaBPh<sub>4</sub>·15-Krone-5 (10)

Es werden 0.56 g (1.6 mmol) NaBPh<sub>4</sub> in 20 mL THF vorgelegt. Zur Suspension werden 0.38 g (0.35 mL; 1.73 mmol) 15-Krone-5, in 10 mL THF gelöst, gegeben. Die nun klare Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert und das Filtrat unter Rühren mit 40 mL *n*-Hexan versetzt und 2 h gerührt. Das entstandene Produkt wird abfiltriert. Das Produkt wird 15 h im Trockenschrank bei 80 °C und danach im Ölpumpenvakuum getrocknet. Kristalle der Zusammensetzung [Na(15-Krone-5)(thf)][BPh<sub>4</sub>] können durch Überschichten der in THF gelösten Verbindung mit *n*-Hexan erhalten werden.

- **Ausbeute:** Es konnten 0.82 g (1.3 mmol) NaBPh<sub>4</sub>·15-Krone-5 erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 79% in Bezug auf NaBPh<sub>4</sub>.
- **Charakterisierung:** NaBPh<sub>4</sub>·15-Krone-5 ist ein weißes Pulver.
- **IR (KBr):**  $\nu$  (in cm<sup>-1</sup>): 3052 s, 3008 m, 2996 m, 2983 m, 2929 m, 2878 m, 1957 vw, 1887 vw, 1831 vw, 1579 m, 1477 s, 1454 m, 1424 m, 1354 m, 1309 m, 1293 m, 1244 s, 1176 w, 1117 vs, 1092 vs, 1078 vs, 1040 s, 985 w, 944 s, 925 m, 861 m, 843 w, 826 w, 809 w, 734 vs, 612 s, 523 w, 415 w.
- **NMR:**
  - <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.71 (s, 20H, H<sub>Krone</sub>), 6.77 (t, 1H, H<sub>Ph</sub>), 6.91 (t, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.33 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>).
  - <sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 69.00 (C-Krone), 122.22 (C4-Tetraphenylborat), 126.02 (C2-Tetraphenylborat), 137.05 (C3-Tetraphenylborat), 159.12 (C1-Tetraphenylborat).
- **Summenformel:** C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>BNa
- **Schmelzpunkt (in °C):** 235 (Zersetzung)
- **Molare Masse (in g/mol):** 562.49

• **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	71.9	7.6	15.1
gefunden	72.2	7.3	n. b.

• **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	Diglyme	Aceton	Pyridin
Kalt	gut	schlecht	schlecht	mäßig	gut	gut
Heiß	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	gut

**2.11 Darstellung von NaBPh<sub>4</sub>·18-Krone-6 (11)**

0.285 g (0.829 mmol) NaBPh<sub>4</sub> werden in 2 mL THF gelöst. Eine Lösung von 0.24 g (0.91 mmol) 18-Krone-6 in 0.5 mL THF wird hinzugegeben. Nach anschließender Filtration wird das Produkt mit *n*-Hexan aus dem Filtrat gefällt. Durch Überschichten der in THF gelösten Verbindung mit *n*-Hexan können Einkristalle der Zusammensetzung [Na<sub>2</sub>(18-Krone-6)<sub>2</sub>(thf)][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·1.5THF erhalten werden.

• **Ausbeute:** Es konnten 0.95 g (0.74 mmol) erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 89% in Bezug auf NaBPh<sub>4</sub>.

• **Charakterisierung:** NaBPh<sub>4</sub>·18-Krone-6 ist ein weißes Pulver.

• **IR (KBr):**  $\nu$  (in cm<sup>-1</sup>): 3053 s, 2980 s, 2913 s, 2868 s, 1941 vw, 1882 vw, 1820 vw, 1762 vw, 1709 vw, 1605 vw, 1577 m, 1474 s, 1454 m, 1423 s, 1353 s, 1295 m, 1247 s, 1174 w, 1096 vs, 1032 s, 959 s, 948 s, 861 w, 839 m, 756 s, 732 vs, 623 w, 612 s, 528 w, 467 w.

• **NMR:**

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.57 (s, 48H, H<sub>Krone</sub>), 6.79 (t, 8H, H<sub>Ph</sub>), 6.93 (t, 16H, H<sub>Ph</sub>), 7.33 (m, 16H, H<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 70.20 (C-Krone), 122.28 (C4-Tetraphenylborat), 126.02 (C2-Tetraphenylborat), 137.5 (C3-Tetraphenylborat), 164.96 (C1-Tetraphenylborat).

• **Summenformel:** C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>BNa

• **Schmelzpunkt (in °C):** 180

• **Molare Masse (in g/mol):** 606.54

- **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	71.0	7.5	16.2
gefunden	71.2	7.3	n. b.

- **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	Dioxan	Aceton	<i>n</i> -Hexan
Kalt	gut	schlecht	schlecht	schlecht	gut	schlecht
Heiß	gut	schlecht	schlecht	schlecht	gut	schlecht

## 2.12 Darstellung von $\text{KBPh}_4 \cdot 2(12\text{-Krone-4})$ (12)

0.17 g (0.47 mmol)  $\text{KBPh}_4$  werden in 5 mL THF suspendiert und eine Lösung aus 0.15 mL (0.17 g, 0.97 mmol) 12-Krone-4 in 1 mL THF zugegeben. Die klare Lösung wird filtriert und das Produkt aus dem Filtrat mit *n*-Hexan gefällt, isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Einkristalle der Zusammensetzung  $[\text{K}(12\text{-Krone-4})_2][\text{BPh}_4]$  können durch Überschichten der in THF gelösten Verbindung mit *n*-Hexan erhalten werden.

- **Ausbeute:** Es konnten 0.29 g (0.41 mmol) des Produktes erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 88% in Bezug auf  $\text{KBPh}_4$ .
- **Charakterisierung:**  $\text{KBPh}_4 \cdot 2(12\text{-Krone-4})$  ist ein weißes Pulver.
- **IR (KBr):**  $\nu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3053 s, 3050 s, 2952 s, 2901 s, 2862 s, 1935 vw, 1885 vw, 1823 vw, 1770 vw, 1709 vw, 1577 w, 1479 s, 1443 m, 1423 w, 1395 vw, 1362 m, 1300 m, 1286 s, 1244 s, 1132 vs, 1093 vs, 1060 m, 1020 vs, 911 s, 844 s, 749 m, 732 vs, 609 m, 551 w, 467 vw.
- **NMR:**
  - $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $\text{d}_6$ , 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.64 (s, 32H,  $\text{H}_{\text{Krone}}$ ), 6.78 (t, 1H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 6.92 (t, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.33 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ).
  - $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $\text{d}_6$ , 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 68.60 (C-Krone), 122.25 (C4-Tetraphenylborat), 126.00 (C2-Tetraphenylborat), 137.04 (C3-Tetraphenylborat), 164.95 (C1-Tetraphenylborat).
- **Summenformel:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_8\text{BK}$
- **Schmelzpunkt (in °C):** 180
- **Molare Masse (in g/mol):** 710.76

• **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	67.6	7.3	18.0
gefunden	66.6	7.3	n. b.

• **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	Dioxan	Aceton	<i>n</i> -Hexan
Kalt	mäßig	schlecht	schlecht	schlecht	gut	schlecht
Heiß	gut	schlecht	schlecht	schlecht	gut	schlecht

**2.13 Darstellung von KBPh<sub>4</sub>·18-Krone-6 (13)**

Eine Lösung von 0.633 g (1.77 mmol) KBPh<sub>4</sub> in 15 mL THF wird mit 0.48 g (1.8 mmol) 18-Krone-6 versetzt. Der Reaktionsansatz wird filtriert und das Produkt mit *n*-Hexan gefällt. Das Pulver wird isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Einkristalle der Zusammensetzung [KBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)(thf)] können durch Überschichten der gelösten Verbindung in THF mit *n*-Hexan erhalten werden.

• **Ausbeute:** Es konnten 1.22 g (1.75 mmol) KBPh<sub>4</sub>·18-Krone-6 erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 99% in Bezug auf KBPh<sub>4</sub>.

• **Charakterisierung:** KBPh<sub>4</sub>·18-Krone-6 ist ein weißer Feststoff.

• **IR (KBr):**  $\nu$  (in cm<sup>-1</sup>): 3057 m, 3041 m, 3001 w, 2983 w, 2906 s, 1946 vw, 1882 vw, 1818 vw, 1759 vw, 1579 w, 1562 vw, 1474 m, 1455 w, 1451 w, 1426 m, 1351 s, 1295 w, 1283 w, 1249 m, 1175 vw, 1104 vs, 1032 w, 958 s, 840 m, 734 vs, 613 m, 469 vw.

• **NMR:**

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.61 (s, 12H, H<sub>Krone</sub>), 6.77 (t, 1H, H<sub>Ph</sub>), 6.92 (t, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.32 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 70.94 (C-Krone), 122.27 (C4-Tetraphenylborat), 126.03 (C2-Tetraphenylborat), 137.06 (C3-Tetraphenylborat), 164.80 (C1-Tetraphenylborat).

• **Summenformel:** C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>BK

• **Schmelzpunkt (in °C):** 260 (Zersetzung)

• **Molare Masse (in g/mol):** 622.65

• **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	69.4	7.1	15.4
gefunden	69.1	7.4	n. b.

• **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	Diglyme	Aceton	<i>n</i> -Hexan
Kalt	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	schlecht
Heiß	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	schlecht

**2.14 Darstellung von RbBPh<sub>4</sub>·18-Krone-6 (14)**

Zu einer Suspension aus 0.71 g (1.73 mmol) RbBPh<sub>4</sub> in 18 mL THF werden 0.49 g (1.85 mmol) 18-Krone-6, gelöst in 5 mL THF gegeben. Die klare, farblose Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Das Produkt wird aus dem Filtrat durch Zugabe von 25 mL *n*-Hexan gefällt. Kristalle der Zusammensetzung RbBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6) können durch Überschichten der in THF gelösten Verbindung mit *n*-Hexan erhalten werden.

• **Ausbeute:** Es werden 1.01 g (1.51 mmol) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 87% in Bezug auf RbBPh<sub>4</sub>.

• **Charakterisierung:** RbBPh<sub>4</sub>·(18-Krone-6) ist ein weißes Pulver.

• **IR (in KBr):**  $\nu$  (in cm<sup>-1</sup>): 3057 m, 2980 w, 2905 m, 1946 w, 1882 w, 1820 w, 1765 w, 1579 w, 1474 m, 1454 w, 1426 w, 1351 s, 1249 w, 1108 vs, 1032 w, 958 s, 838 m, 746 m, 734 s, 613 m, 509 w, 467 w.

• **NMR:**

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.64 (s, 24H, H<sub>Krone</sub>), 6.76 (t, 1H, H<sub>Ph</sub>), 6.91 (t, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.33 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 70.79 (C-Krone), 122.22 (C4-Tetraphenylborat), 126.02 (C2-Tetraphenylborat), 137.05 (C3-Tetraphenylborat), 159.12 (C1-Tetraphenylborat).

• **Summenformel:** C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>BRb

• **Schmelzpunkt (in °C):** 235

• **Molare Masse (in g/mol):** 669.02

• **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	64.6	6.6	63.6
gefunden	63.5	6.6	n. b.

• **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	Diglyme	Aceton	Pyridin
Kalt	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	gut
Heiß	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	gut

### 2.15 Darstellung von CsBPh<sub>4</sub>·(12-Krone-4) (15a)

Zu einer Suspension aus 183 mg (0.405 mmol) CsBPh<sub>4</sub> in 5 mL THF wird eine Lösung aus 75 mg (0.426 mmol, 0.122 mL) 12-Krone-4 in 5 mL THF gegeben. Der Reaktionsansatz wird filtriert und das Produkt mit *n*-Hexan aus dem Filtrat gefällt, isoliert und im Vakuum getrocknet. Allerdings wird nach dem Trocknen nur basenfreies CsBPh<sub>4</sub> erhalten. Um Einkristalle der Zusammensetzung [CsBPh<sub>4</sub>(12-Krone-4)]<sub>2</sub> zu erhalten, muss der Reaktionsansatz mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet werden.

- **Ausbeute:** Es konnten 489 mg (0.389 mmol) [CsBPh<sub>4</sub>(12-Krone-4)]<sub>2</sub> erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 96% in Bezug auf CsBPh<sub>4</sub>.
- **Charakterisierung:** [CsBPh<sub>4</sub>(12-Krone-4)]<sub>2</sub> besteht aus farblosen, klaren Kristallen.
- **Summenformel:** C<sub>64</sub>H<sub>72</sub>O<sub>8</sub>B<sub>2</sub>Cs<sub>2</sub>
- **Schmelzpunkt (in °C):** 190
- **Molare Masse (in g/mol):** 1256.71
- **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	<i>n</i> -Hexan	Dioxan	Aceton	Pyridin
Kalt	gut	schlecht	schlecht	schlecht	gut	gut
Heiß	gut	schlecht	schlecht	schlecht	gut	gut

### 2.16 Darstellung von CsBPh<sub>4</sub>·18-Krone-6 (16)

Eine Suspension von 0.87 g (1.9 mmol) CsBPh<sub>4</sub> in 40 mL THF wird mit einer Lösung von 0.51 g (2.0 mmol) 18-Krone-6 in 20 mL THF versetzt. Die klare, farblose Lösung wird filtriert und das Produkt mit 40 mL *n*-Hexan aus dem Filtrat gefällt, isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Einkristalle der Zusammensetzung [CsBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)]·THF können durch Überschichten der Verbindung in THF mit *n*-Hexan gezüchtet werden.

- **Ausbeute:** Es werden 1.18 g (1.65 mmol) CsBPh<sub>4</sub>·18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 87% in Bezug auf CsBPh<sub>4</sub>.
- **Charakterisierung:** CsBPh<sub>4</sub>·18-Krone-6 ist ein weißes Pulver.
- **IR (KBr):**  $\nu$  (in cm<sup>-1</sup>): 3056 m, 3038 w, 3011 w, 2983 w, 1950 w, 1883 w, 1821 w, 1767 w, 1579 w, 1477 m, 1452 w, 1426 w, 1351 s, 1298 w, 1285 w, 1249 m, 1186 w, 1108 vs, 1032 w, 954 s, 863 w, 837 m, 749 m, 734 s, 612 m, 470 w.
- **NMR:**  
<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.61 (s, 12H, H<sub>Krone</sub>), 6.78 (t, 1H, H<sub>Ph</sub>), 6.92 (t, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.33 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 70.48 (C-Krone), 122.17 (C4-Tetraphenylborat), 125.91 (C2-Tetraphenylborat), 136.94 (C3-Tetraphenylborat), 164.12 (C1-Tetraphenylborat).

- **Summenformel:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{BCs}$
- **Schmelzpunkt (in °C):** 235 (Zersetzung)
- **Molare Masse (in g/mol):** 716.46
- **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	60.3	6.2	16.0
gefunden	60.3	6.1	n. b.

- **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	Diglyme	Aceton	Pyridin	<i>n</i> -Hexan
Kalt	gut	schlecht	mäßig	mäßig	gut	gut	schlecht
Heiß	gut	schlecht	mäßig	mäßig	gut	gut	schlecht

### 2.17 Darstellung von $\text{CsBPh}_4 \cdot 2(18\text{-Krone-6})$ (17)

254 mg (0.562 mmol)  $\text{CsBPh}_4$  werden in 10 mL THF suspendiert. In 2 mL THF werden 0.45 g (1.7 mmol) 18-Krone-6 gelöst und zur Suspension gegeben. Der klare, farblose Ansatz wird über eine G4-Fritte filtriert und das Produkt aus dem Filtrat mit 15 mL *n*-Hexan gefällt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Einkristalle der Zusammensetzung  $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4] \cdot \text{THF}$  können durch Überschichten der in THF gelösten Verbindung mit *n*-Hexan erhalten werden. Eine weitere Darstellungsmethode ist die Umsetzung von  $\text{Cs}_3\text{BPh}_4 \cdot 1.33(18\text{-Krone-6})$  mit doppeltem Überschuß 18-Krone-6.

- **Ausbeute:** Es werden 510 mg (0.482 mmol)  $\text{CsBPh}_4 \cdot 2(18\text{-Krone-6})$  erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 88% in Bezug auf  $\text{CsBPh}_4$ .
- **Charakterisierung:** Das Produkt ist ein weißes Pulver.
- **IR (KBr):**  $\nu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3054 m, 2980 w, 1960 vw, 1876 vw, 1815 vw, 1765 vw, 1636 vw, 1580 w, 1475 m, 1448 w, 1425 w, 1353 s, 1300 w, 1286 w, 1251 s, 1108 vs, 1032 m, 953 s, 858 w, 840 m, 735 s, 705 s, 613 m, 511 w, 469 w.
- **NMR:**

$^1\text{H}$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.61 (s, 48H,  $\text{H}_{\text{Krone}}$ ), 6.77 (t, 1H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 6.92 (t, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.32 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 70.85 (C-Krone), 122.25 (C4-Tetraphenylborat), 126.00 (C2-Tetraphenylborat), 137.04 (C3-Tetraphenylborat), 164.94 (C1-Tetraphenylborat).

- **Summenformel:**  $\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{O}_{12}\text{BCs}$
- **Schmelzpunkt (in °C):** 155 (Zersetzung)
- **Molare Masse (in g/mol):** 980.78
- **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	58.8	7.0	19.6
gefunden	59.2	6.7	n. b.

- **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	Diglyme	Aceton	Pyridin
Kalt	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	gut
Heiß	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	gut

### 2.18 Darstellung von $\text{CsBPh}_4 \cdot 1.33(18\text{-Krone-6})$ (18)

0.810 g (1.79 mmol)  $\text{CsBPh}_4$  werden in 40 mL THF suspendiert und mit 0.98 g (3.7 mmol) 18-Krone-6, gelöst in 20 mL THF, versetzt. Die klare, farblose Lösung wird filtriert und das Filtrat mit 50 mL *n*-Hexan vermischt. Das Produkt wird isoliert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Durch Umkristallisation aus THF/*n*-Hexan (1:1) können Einkristalle der Zusammensetzung  $\{[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\}$  erhalten werden.

- **Ausbeute:** Es werden 1.35 g (1.68 mmol) des Produktes erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 94% in Bezug auf  $\text{CsBPh}_4$ .
- **Charakterisierung:** Das Produkt ist ein weißes Pulver.
- **IR (KBr):**  $\nu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056 s, 3000 m, 2984 m, 2898 s, 1967 w, 1883 w, 1826 w, 1765 w, 1580 m, 1561 w, 1478 s, 1452 m, 1426 s, 1352 s, 1301 m, 1285 m, 1250 s, 1107 vs, 1033 m, 957 s, 862 m, 838 s, 734 s, 707 vs, 612 s, 512 w.

- **NMR:**

$^1\text{H}$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.62 (s, 96H,  $\text{H}_{\text{Krone}}$ ), 6.76 (t, 12H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 6.91 (t, 24H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.32 (m, 24H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 70.75 (C-Krone), 122.21 (C4-Tetraphenylborat), 125.96 (C2-Tetraphenylborat), 137.03 (C3-Tetraphenylborat), 164.68 (C1-Tetraphenylborat).

- **Summenformel:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_8\text{BCs}$

- **Schmelzpunkt (in °C):** 210 (Zersetzung)
- **Molare Masse (in g/mol):** 804.57
- **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	59.7	6.5	15.9
gefunden	59.6	6.6	n. b.

- **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	Aceton	Pyridin	<i>n</i> -Hexan
Kalt	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	schlecht
Heiß	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	schlecht

### 2.19 Darstellung von Na<sub>2</sub>BPh<sub>4</sub>Cp·2(15-Krone-5) (19)

Die Verbindungen **19**, **20**, **21** und **22** können auf drei unterschiedlichen Syntheserouten erhalten werden (s. Kapitel **B4.2**). Hier wird für alle Verbindungen nur eine gemeinsame Synthese beschrieben.

Es wird eine rote Lösung von 80 mg (0.26 mmol) NaCp·15-Krone-5 in 3 mL THF vorgelegt. Eine farblose Lösung von 157 mg (0.247 mmol) NaBPh<sub>4</sub>·15-Krone-5·THF in 5 mL THF wird hinzugegeben. Die orange farbene Lösung wird filtriert. Das Filtrat wird mit 10 mL *n*-Hexan versetzt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit weiteren 5 mL *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Einkristalle der Zusammensetzung [Na<sub>2</sub>Cp(15-Krone-5)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>] können durch Überschichten der in THF gelösten Verbindung mit *n*-Hexan erhalten werden.

- **Ausbeute:** Es konnten 171 mg (0.196 mmol) erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 80% in Bezug auf NaBPh<sub>4</sub>·15-Krone-5·THF.
- **Charakterisierung:** Na<sub>2</sub>BPh<sub>4</sub>Cp·2(15-Krone-5) ist ein weißes Pulver.
- **IR (Nujol):**  $\nu$  (in cm<sup>-1</sup>): 2918 vs, 2857 s, 2722 w, 958 vw, 1883 vw, 1821 vw, 1768 vw, 1578 w, 1352 m, 1292 w, 1246 w, 1117 m, 1090 m, 1040 w, 1005 w, 945 w, 862 vw, 841 vw, 828 vw, 733 m, 611 m.
- **NMR:**

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.48 (s, 40H, H<sub>Krone</sub>), 5.78 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 6.72 (t, 4H, H<sub>C</sub>), 6.87 (t, 8H, H<sub>B</sub>), 7.27 (m, 8H, H<sub>A</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 69.69 (C-Krone), 103.62 (C-Cp), 121.91 (C4-Tetraphenylborat), 125.75 (C2-Tetraphenylborat), 137.27 (C3-Tetraphenylborat), 165.51 (C1-Tetraphenylborat).
- **Summenformel:** C<sub>49</sub>H<sub>65</sub>O<sub>10</sub>BNa<sub>2</sub>

- **Schmelzpunkt (in °C):** 170 (Zersetzung)
- **Molare Masse (in g/mol):** 870.85
- **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	67.5	7.5	18.4
gefunden	67.7	7.4	n. b.

- **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	Dioxan	Aceton	<i>n</i> -Hexan
Kalt	mäßig	schlecht	schlecht	schlecht	gut	schlecht
Heiß	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	schlecht

## 2.20 Darstellung von $K_2BPh_4Cp \cdot 2(18\text{-Krone-6}) \cdot \text{Dioxan} \cdot \text{THF}$ (20)

1.95 g (1.97 mmol)  $K_2BPh_4Cp \cdot 2(18\text{-Krone-6})$  werden zur Umkristallisation aus Dioxan/THF zunächst in 30 mL Dioxan suspendiert. In der Hitze werden 30 mL THF zugegeben und der Ansatz heiß filtriert. Nach Filtration der Lösung wird das Produkt mit *n*-Hexan gefällt, isoliert und im Vakuum getrocknet.

- **Ausbeute:** Es konnten 2.09 g (1.94 mmol)  $K_2BPh_4Cp \cdot 2(18\text{-Krone-6}) \cdot \text{Dioxan} \cdot \text{THF}$  erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 98% in Bezug auf  $K_2BPh_4Cp \cdot 2(18\text{-Krone-6})$ .
- **Charakterisierung:**  $K_2BPh_4Cp \cdot 2(18\text{-Krone-6}) \cdot \text{Dioxan} \cdot \text{THF}$  ist ein weißes Pulver.
- **IR (Nujol):**  $\nu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3050 s, 2920 s, 2745 w, 1976 vw, 1935 vw, 1879 vw, 1812 vw, 1579 w, 1524 vw, 1455 s, 1351 s, 1284 m, 1248 m, 1103 s, 1031 w, 1003 w, 963 s, 887 w, 874 m, 837 m, 729 m, 625 w, 612 w, 603 w.
- **NMR:**

$^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_8$ , 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.49 (s, 48H,  $H_{\text{Krone}}$ ), 3.56 (s, 8H,  $H_{\text{Dioxan}}$ ), 5.75 (s, 5H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.73 (t, 4H,  $H_{\text{C}}$ ), 6.87 (t, 8H,  $H_{\text{B}}$ ), 7.28 (m, 8H,  $H_{\text{A}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (THF- $d_8$ , 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 67.91 (C-Dioxan), 71.04 (C-Krone), 104.87 (C-Cp), 121.87 (C4-Tetraphenylborat), 125.73 (C2-Tetraphenylborat), 137.28 (C3-Tetraphenylborat), 164.55 (C1-Tetraphenylborat).
- **Summenformel:**  $C_{61}H_{89}O_{15}BK_2$
- **Schmelzpunkt (in °C):** 170 (Zersetzung)
- **Molare Masse (in g/mol):** 1079.27

• **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	63.4	7.7	19.3
gefunden	62.9	7.8	n. b.

• **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	Dioxan	<i>n</i> -Hexan	Aceton
Kalt	mäßig	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht	gut
Heiß	gut	schlecht	gut	gut	schlecht	gut

**2.21 Darstellung von Rb<sub>2</sub>BPh<sub>4</sub>Cp·2(18-Krone-6)·2Dioxan (21)**

Zu einer Lösung von 0.321 g (0.480 mmol) RbBPh<sub>4</sub>·18-Krone-6 in 5 mL THF wird eine Lösung von 0.200 g (0.482 mmol) RbCp·18-Krone-6 in 5 mL gegeben. Die farblose Lösung wird filtriert und das Produkt aus dem Filtrat mit 15 mL *n*-Hexan gefällt. Einkristalle der Zusammensetzung [Rb<sub>2</sub>Cp(18-Krone-6)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]·2Dioxan (**21**) können durch Umkristallisation aus einem heißen Dioxan/THF-Gemisch erhalten werden.

- **Ausbeute:** Es konnten 0.458 g (0.423 mmol) Rb<sub>2</sub>BPh<sub>4</sub>Cp·2(18-Krone-6)·2Dioxan erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 88% in Bezug auf RbBPh<sub>4</sub>·18-Krone-6.
- **Charakterisierung:** Rb<sub>2</sub>BPh<sub>4</sub>Cp·2(18-Krone-6)·2Dioxan ist ein weißer Feststoff.
- **IR (Nujol):**  $\nu$  (in cm<sup>-1</sup>): 3120 w, 3053 vs, 2792 m, 2741 w, 2707 w, 2687 w, 2400 vw, 2248 vw, 2052 vw, 1972 vw, 1941 vw, 1881 vw, 1819 vw, 1766 vw, 1580 w, 1563 w, 1455 vs, 1430 m, 1350 vs, 1283 s, 1249 s, 1109 vs, 1057 m, 1032 w, 1004 m, 961 vs, 866 vw, 838 s, 735 s, 703 vs, 625 w, 613 m.
- **NMR:**

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.49 (s, 48H, H<sub>Krone</sub>), 3.75 (s, 8H, H<sub>Dioxan</sub>), 5.82 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 6.73 (t, 4H, H<sub>Ph</sub>), 6.88 (t, 8H, H<sub>Ph</sub>), 7.28 (m, 8H, H<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 67.76 (C-Dioxan), 71.13 (C-Krone), 106.14 (C-Cp), 121.90 (C4-Tetraphenylborat), 125.79 (C2-Tetraphenylborat), 137.28 (C3-Tetraphenylborat), 165.04 (C1-Tetraphenylborat).
- **Summenformel:** C<sub>61</sub>H<sub>89</sub>O<sub>16</sub>BRb<sub>2</sub>
- **Schmelzpunkt (in °C):** 120 (Zersetzung)
- **Molare Masse (in g/mol):** 1260.12

• **Elementaranalyse (in %):**

	C	H	O
berechnet	58.1	7.1	20.3
gefunden	58.4	7.0	n. b.

• **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	Dioxan	Aceton	<i>n</i> -Hexan
Kalt	gut	schlecht	schlecht	schlecht	gut	schlecht
Heiß	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	schlecht

**2.22 Darstellung von Cs<sub>2</sub>BPh<sub>4</sub>Cp·2(18-Krone-6) (22)**

1.00 g (1.39 mmol) CsBPh<sub>4</sub>·18-Krone-6 werden in 15 mL THF gelöst und in eine Lösung von 0.64 g (1.39 mmol) CsCp·18-Krone-6 in 15 mL THF überführt. Die klare, rötliche Lösung wird filtriert und das Produkt mit 20 mL *n*-Hexan aus dem Filtrat gefällt. Einkristalle der Zusammensetzung [Cs<sub>2</sub>Cp(18-Krone-6)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>] können durch Übersichten der gelösten Verbindung in THF mit *n*-Hexan erhalten werden.

• **Ausbeute:** Es konnten 1.28 g (1.09 mmol) Cs<sub>2</sub>BPh<sub>4</sub>Cp·2(18-Krone-6) erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 78% in Bezug auf CsBPh<sub>4</sub>·18-Krone-6.

• **Charakterisierung:** Cs<sub>2</sub>BPh<sub>4</sub>Cp·2(18-Krone-6) ist ein weißer Feststoff.

• **IR (in Nujol):**  $\nu$  (in cm<sup>-1</sup>): 3053 m, 2920 s, 2733 w, 1974 vw, 1882 vw, 1820 vw, 1580 w, 1350 s, 1284 m, 1248 m, 1111 s, 1054 m, 1006 w, 959 m, 838 w, 749 vw, 733 m, 612 m.

• **NMR:**

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 400 MHz),  $\delta$  (in ppm): 3.46 (s, 48H, H<sub>Krone</sub>), 5.71 (s, 5H, H<sub>Cp</sub>), 6.73 (t, 4H, H<sub>Ph</sub>), 6.87 (t, 8H, H<sub>Ph</sub>), 7.28 (m, 8H, H<sub>Ph</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 100 MHz),  $\delta$  (in ppm): 70.85 (C-Krone), 107.17 (C-Cp), 121.91 (C4-Tetraphenylborat), 125.76 (C2-Tetraphenylborat), 137.26 (C3-Tetraphenylborat), 165.03 (C1-Tetraphenylborat).

• **Summenformel:** C<sub>53</sub>H<sub>73</sub>O<sub>12</sub>BCs<sub>2</sub>

• **Schmelzpunkt (in °C):** 140 (Zersetzung)

• **Molare Masse (in g/mol):** 1178.88

• **Elementaranalyse (in %):**

	C (in %)	H (in %)	O (in %)
berechnet	54.0	6.2	16.3
gefunden	52.3	6.5	n. b.

• **Löslichkeit:**

	THF	Diethylether	Toluol	Dioxan	Aceton	<i>n</i> -Hexan
Kalt	gut	schlecht	schlecht	mäßig	gut	schlecht
Heiß	gut	schlecht	schlecht	gut	gut	schlecht

**2.23 Darstellung von RbCp·(18-Krone-6) (24)**

Zu 0.380 g (2.53 mmol) RbCp werden in 20 mL warmen DME 0.693 g (2.62 mmol) 18-Krone-6 gegeben. Der Ansatz wird nach 30 min. rühren über eine G4-Fritte filtriert und das Produkt aus dem Filtrat mit Diethylether gefällt. Anschließend wird das Pulver isoliert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

- **Ausbeute:** Es konnten 0.849 g (2.05 mmol) RbCp·(18-Krone-6) erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 81% in Bezug auf RbCp.
- **Charakterisierung:** RbCp·(18-Krone-6) ist ein weißer Feststoff.
- **Summenformel:** C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>Rb
- **Schmelzpunkt (in °C):** 128 (Zersetzung)
- **Molare Masse (in g/mol):** 414.88

**2.24 Umkristallisation von RbCp·(18-Krone-6) aus THF (24a)**

0.336 g (0.810 mmol) RbCp·(18-Krone-6) (24) werden in 15 mL THF gelöst und über eine G4-Fritte filtriert. Mit 20 mL *n*-Hexan wird im Folgenden das Pulver ausgefällt, isoliert und zwölf Stunden bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet.

- **Ausbeute:** Es konnten 0.316 g (0.762 mmol) RbCp·(18-Krone-6) (24a) erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 94% in Bezug auf RbCp·(18-Krone-6).
- **Charakterisierung:** RbCp·(18-Krone-6) ist ein weißer Feststoff.

**Summenformel:** C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>Rb

- **Schmelzpunkt (in °C):** 130 (Zersetzung)

**Molare Masse (in g/mol):** 414.88

## D. Sicherheit und Entsorgung

Die dargestellten Alkalimetallorganyle werden mittels eines Ethanol/Wasser-Gemisches vorsichtig hydrolysiert. Die organische Phase wird anschließend mit *n*-Hexan ausgeschüttelt und in den Sammelbehälter für organische, halogenfreie Lösemittel entsorgt. Nachdem die wässrige Phase neutralisiert wurde, wird sie in den Ausguss gegeben. Die verwendeten organischen Lösungsmittel werden in die entsprechenden Sammelbehälter für halogenfreie und halogenhaltige Lösungsmittel entsorgt. Die Alkalimetalle und Alkalimetallhydride werden unter Schutzgas in einem inerten Lösungsmittel durch vorsichtiges Zutropfen von 2-Propanol und anschließender Zugabe von Wasser entsorgt.

Tabelle 50: Sicherheitsdaten verwendeter Substanzen <sup>[162a, 162b]</sup>

Verbindung	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
2-Propanol	F, Xi	11-36-67	7-16-24-26
12-Krone-4	/	/	/
15-Krone-5	Xn	22	25
18-Krone-6	Xn	22	24/25
Aceton	F, Xi	11-36-66-67	9-16-26
Argon	/	/	/
Benzophenon	N	50/53	61
Cäsiumchlorid	/	/	/
Dicyclopentadien	F, Xn, N	11-20/22-36/37/38-51/53	36/37-61
Diethylether	F+, Xn	12-19-22-66-67	9-16-29-33
Diglyme	T	60-61-10-19	53-45
Dioxan	F, Xn	11-19-36/37-40-66	9-16-36/37-46
Essigsäure, 100%	C	10-35	23.2-26-45
Ethanol	F	11	7-16
Ethylacetat	F, Xi	11-36-66-67	16-26-33
Fluoren	/	/	/
Hexamethyldisilazan	F, C	11-20/21/22-34	16-36/37/39-45
Inden	/	/	/

## D. Sicherheit und Entsorgung

Fortsetzung der Tabelle 50: Sicherheitsdaten verwendeter Substanzen

Kalium	F, C	14/15-34	5.3-8-43.6-45
Kaliumhydrid	F, C	15-34	7/8-26-36/37/39-43.6-45
Kaliumhydroxid	C	22-35	26-36/37/39-45
Lithiumchlorid	Xn	22-36/38	/
Magnesiumsulfat	/	/	/
Methanol	F, T	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45
<i>n</i> -Butyllithium	F, C, N	11-14/15-17-34-48/20- 51/53-62-65	6.1-16-26-33-36/37/39- 45-61
<i>n</i> -Hexan	F, Xn, N	11-38-48/20-51/53-62- 65-67	9-16-29-33-36/37- 61-62
Natrium	F, C	14/15-34	5.3-8-43.7-45
Natriumhydrid	F, C	15-34	7/8-26-36/37/39-43.6-45
Natriumtetra- phenylborat	Xn	22	/
Phosphorpentoxid	C	11-20/22-29-50	61
Pyridin	F, Xn	11-20/21/22	26-28.1
Rubidium	F, C	14/15-34	8-26-36/37/39-43.7-45
Rubidiumcarbonat	/	/	/
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33

## E. Röntgenographischer Teil

Nachfolgend sind alle in dieser Arbeit dargestellten und diskutierten Strukturen zusammengefasst, inklusive der Verbindungsnummern und den Hinterlegungsnummern, sofern vorhanden.

### 1. Verbindungsübersicht

Tabelle 51: Übersicht der Strukturen 1 bis 22

Verbindung		CCDC-Nr/REFCODE	Seite
[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ]Ind	<b>(1)</b>	XUSQOR	9
[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ]Fl	<b>(2)</b>	/ <sup>a</sup>	9
n[Rb(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][LiRb <sub>2</sub> Cp <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> ·nTHF	<b>(3)</b>	/ <sup>a</sup>	17
[NaRbCp <sub>2</sub> (15-Krone-5)] <sub>n</sub> ·0.25nTHF	<b>(4)</b>	/ <sup>a</sup>	21
[Li(12-Krone-4)(thf)][BPh <sub>4</sub> ]	<b>(5a)</b>	XACJER	32
[Li(15-Krone-5)(thf)][BPh <sub>4</sub> ]	<b>(6a)</b>	/ <sup>a</sup>	41
[Li(18-Krone-6)(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> [BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	<b>(7a)</b>	NAXFAU	44
{[Li(18-Krone-6)(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> [BPh <sub>4</sub> ]} <sub>n</sub>	<b>(8a)</b>	NAXFEY	47
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·THF	<b>(9a)</b>	YARMUA	34
[Na(15-Krone-5)(thf)][BPh <sub>4</sub> ]	<b>(10a)</b>	AVIFUG	41
[Na <sub>2</sub> (18-Krone-6) <sub>2</sub> (thf)][BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·1.5THF	<b>(11a)</b>	/ <sup>a</sup>	53
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]	<b>(12a)</b>	LAGPUF	36
[KBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)(thf)]	<b>(13a)</b>	XESWEX	57
[RbBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)]	<b>(14a)</b>	XESWIB	59
[CsBPh <sub>4</sub> (12-Krone-4)] <sub>2</sub>	<b>(15a)</b>	YAQZEW	38
[CsBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)]·THF	<b>(16a)</b>	QULTIA	61
[Cs(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·THF	<b>(17a)</b>	UHITOU	63
{[CsBPh <sub>4</sub> (18-Krone-6)] <sub>2</sub> [Cs(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]} <sub>n</sub>	<b>(18a)</b>	XACJAN	66
[Na <sub>2</sub> Cp(15-Krone-5) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]	<b>(19)</b>	ISARID	79
[K <sub>2</sub> Cp(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·Dioxan·THF	<b>(20)</b>	CALMIN	79
[Rb <sub>2</sub> Cp(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·2Dioxan	<b>(21)</b>	623875	79
[Cs <sub>2</sub> Cp(18-Krone-6) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]	<b>(22)</b>	YAQZAS	79

<sup>a</sup> zu schlechte Qualität der Einkristalle; keine Hinterlegung möglich

## 2. Kristallographische Daten, Strukturmodelle und Zellzeichnungen

Die Datensätze sowie die vollständigen kristallographischen Daten mit Atomkoordinaten, anisotropen Temperaturfaktoren, Bindungslängen, Winkel, berechnete und beobachtete Strukturparameter können auf Wunsch angefordert oder eingesehen werden bei:

Priv.-Doz. Dr. Falk Olbrich

Universität Hamburg,

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie,

Martin-Luther-King-Platz, 20146 Hamburg

Tel.: 040/42838-7177

E-Mail: [olbrich@chemie.uni-hamburg.de](mailto:olbrich@chemie.uni-hamburg.de)

Die „Crystal Information Files“ (\*.cif) können kostenfrei unter den angegebenen CCDC-Nummern/REFCODE's unter folgender Adresse angefordert werden:

The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK

FAX: +44-1223-336033;

E-Mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)

Url: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>

2.1 [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>]Ind (1)

Tabelle 52: Kristallographische Daten von 1

Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>47</sub> O <sub>10</sub> Rb	
Molare Masse (in g/mol)	641.16	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zellparameter	a = 897.46(4)	
(Gitterkonstanten in pm;	b = 2005.84(8)	β = 94.5960(10)
Winkel in °)	c = 1736.54(7)	
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	3.1160(2)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.367	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	1.710	
F(000)	1352	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.26 • 0.26 • 0.22	
Θ - Messbereich (in °)	2.35 bis 32.58	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -30 ≤ k ≤ 30, -26 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	84613	
Unabhängige Reflexe	11282 [R(int) = 0.0546]	
Vollständigkeit bis Θ = 32.58°	99.2%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.7140 Min.: 0.6749	
Anzahl der Parameter	382	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	0.846	
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0782	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0804, wR2 = 0.0860	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 1.000 Min.: -0.776	
Datensatz (intern)	Ollil	

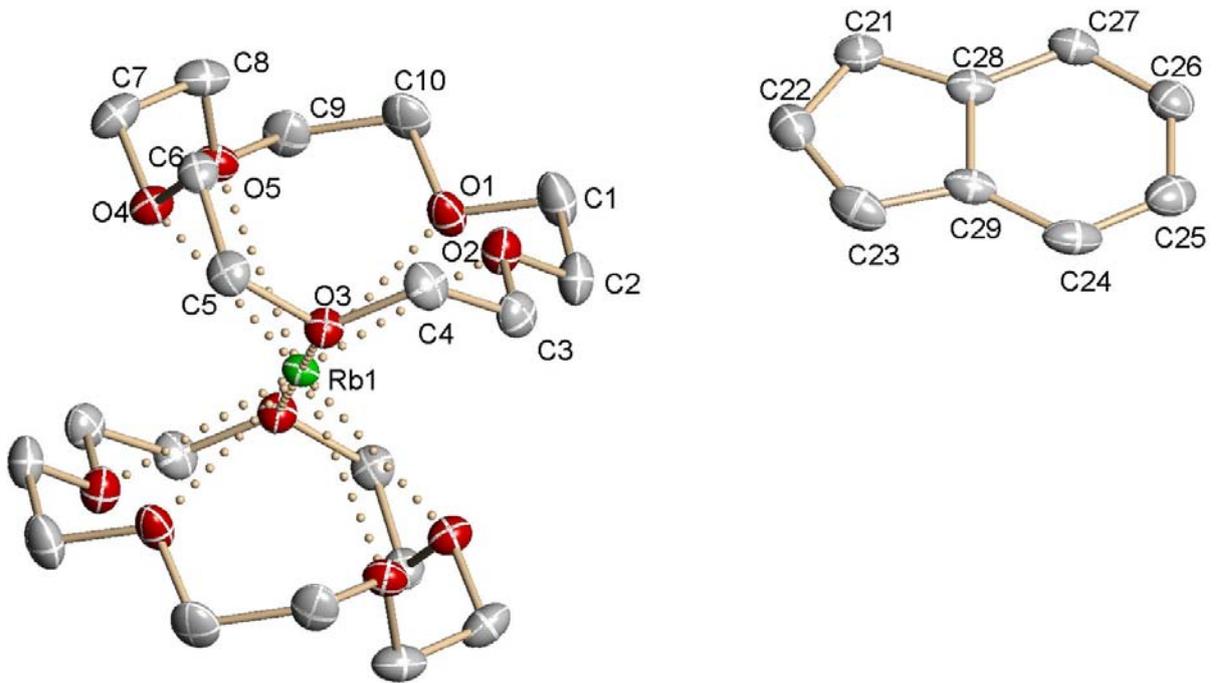


Abbildung 89: Darstellung der Verbindung [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>]Ind (1)

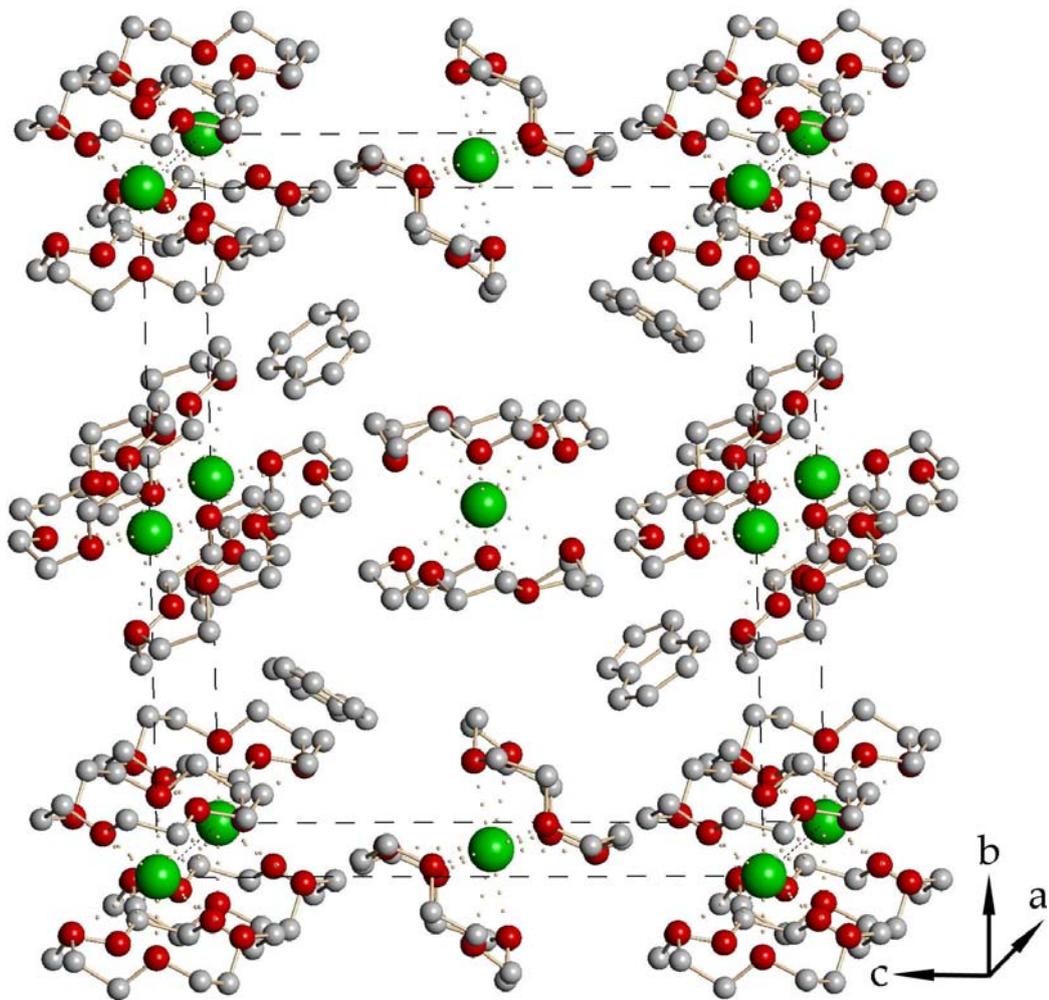


Abbildung 90: Zellzeichnung von [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>]Ind (1)

2.2 [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>]F1 (2)

Tabelle 53: Kristallographische Daten von 2

Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>49</sub> O <sub>10</sub> Rb	
Molare Masse (in g/mol)	691.19	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zellparameter	a = 1434.7(8)	
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1511.9(8)	β = 108.697(8)
Winkel in °)	c = 1642.4(8)	
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	3.38(1)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.360	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	1.521	
F(000)	1456	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.55 • 0.14 • 0.12	
Θ - Messbereich (in °)	1.88 bis 25.00	
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	31682	
Unabhängige Reflexe	5933 [R(int) = 0.1878]	
Vollständigkeit bis Θ = 25.00°	99.9%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.8385 Min.: 0.3758	
Anzahl der Parameter	365	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.203	
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1384, wR2 = 0.3794	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.2059, wR2 = 0.4046	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 1.354 Min.: -0.609	
Extinktionskoeffizient	0.030(5)	
Datensatz (intern)	ng7bw	

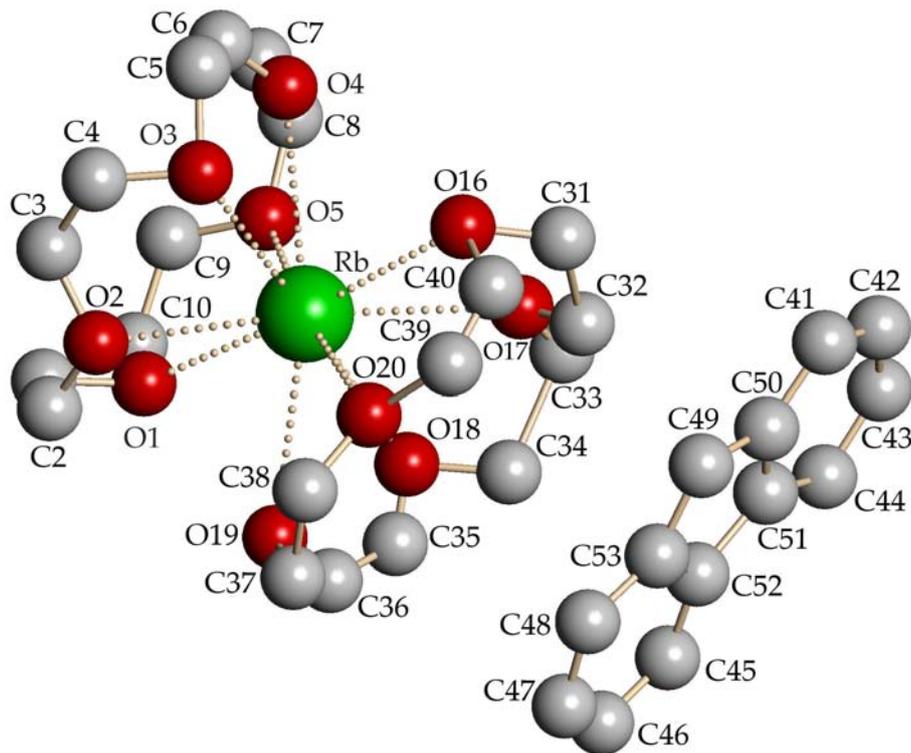


Abbildung 91: Darstellung der Verbindung  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]\text{F1} (2)$

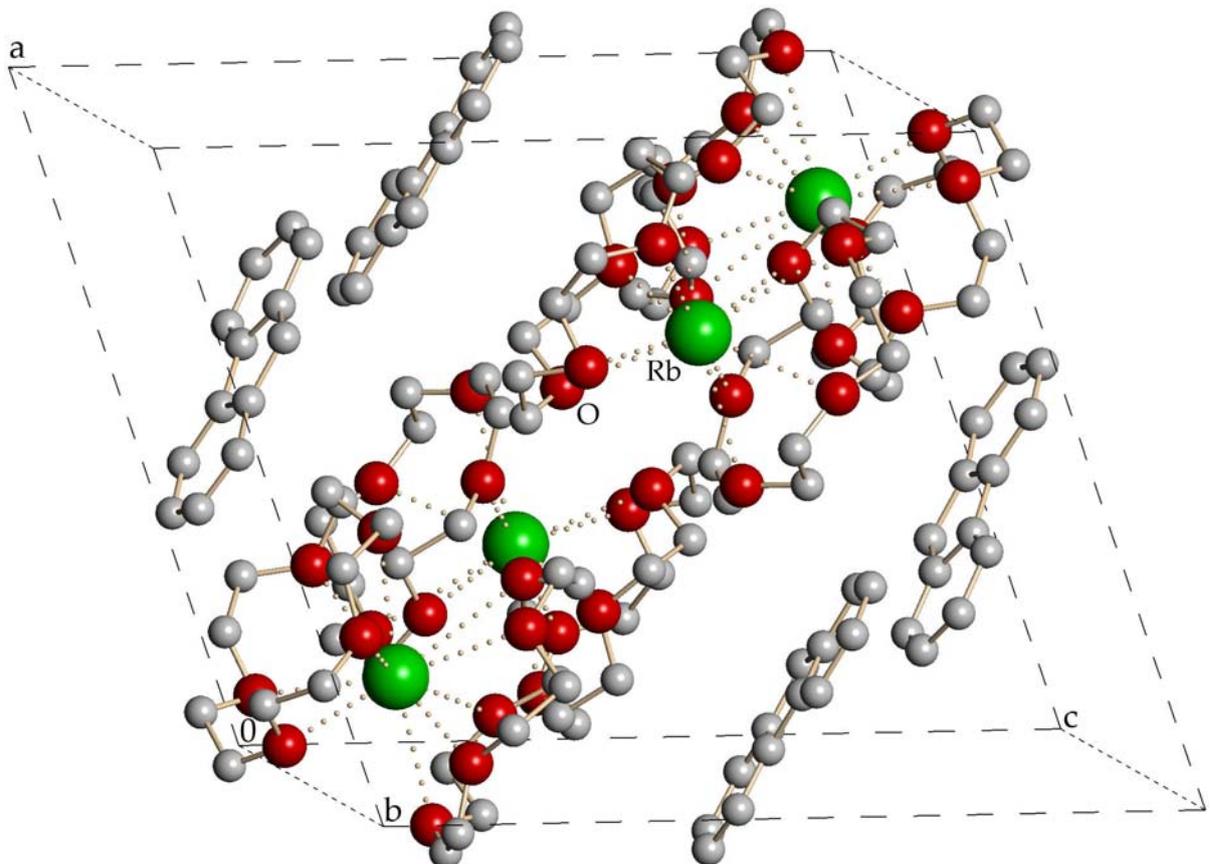


Abbildung 92: Zellzeichnung von  $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]\text{F1} (2)$

2.3 {[Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>][LiRb<sub>2</sub>Cp<sub>4</sub>]}<sub>n</sub>·nTHF (3)

Tabelle 54: Kristallographische Daten von 3

Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>68</sub> O <sub>11</sub> LiRb <sub>3</sub>
Molare Masse (in g/mol)	1036.37
Messtemperatur (in K)	153
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	C11a
Zellparameter	a = 2204.12(18)
(Gitterkonstanten in pm;	b = 4955.6(3)
Winkel in °)	c = 980.68(14)
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	10.7118(14)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.375
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	2.785
F(000)	4592
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.72 • 0.24 • 0.19
Θ - Messbereich (in °)	1.01 bis 27.00
Indexbereich	-28 ≤ h ≤ 28, -62 ≤ k ≤ 63, -12 ≤ l ≤ 12
Gemessene Reflexe	31587
Unabhängige Reflexe	5842 [R(int) = 0.0538]
Vollständigkeit bis Θ = 27.00°	99.7%
Max. und min. Transmission	Max.: 0.6197 Min.: 0.2390
Anzahl der Parameter	248
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.063
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0773, wR2 = 0.1909
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0996, wR2 = 0.2039
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 1.540 Min.: -0.677
Datensatz (intern)	bw4fach

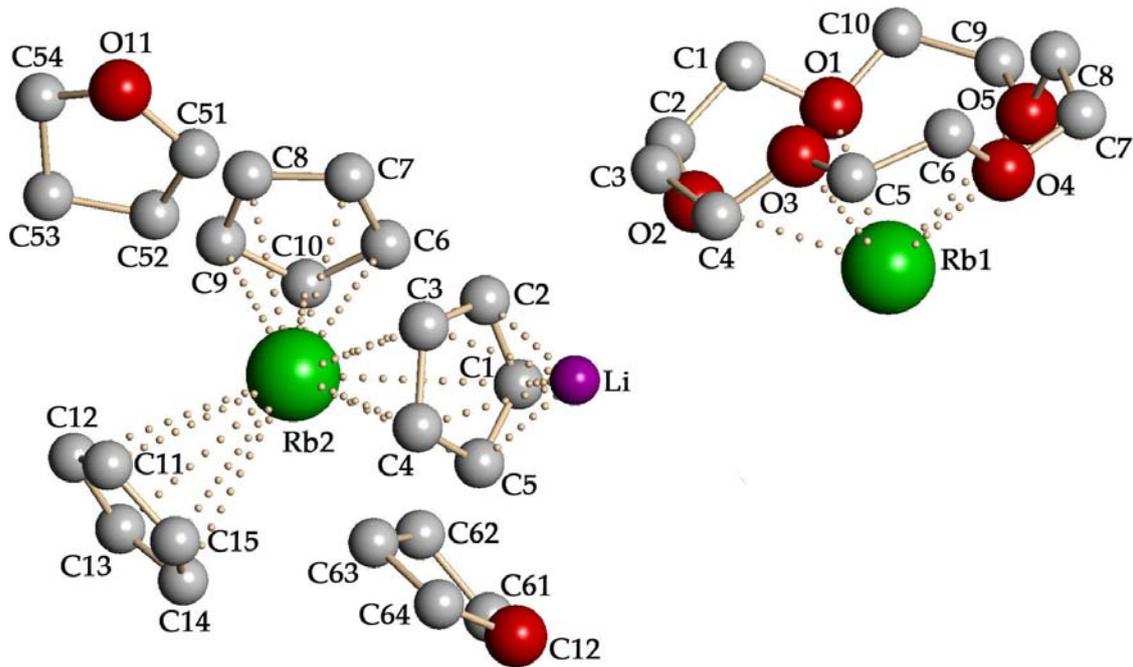


Abbildung 93: Asymmetrische Einheit von {[Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>][LiRb<sub>2</sub>Cp<sub>4</sub>]}<sub>n</sub>·nTHF (3)

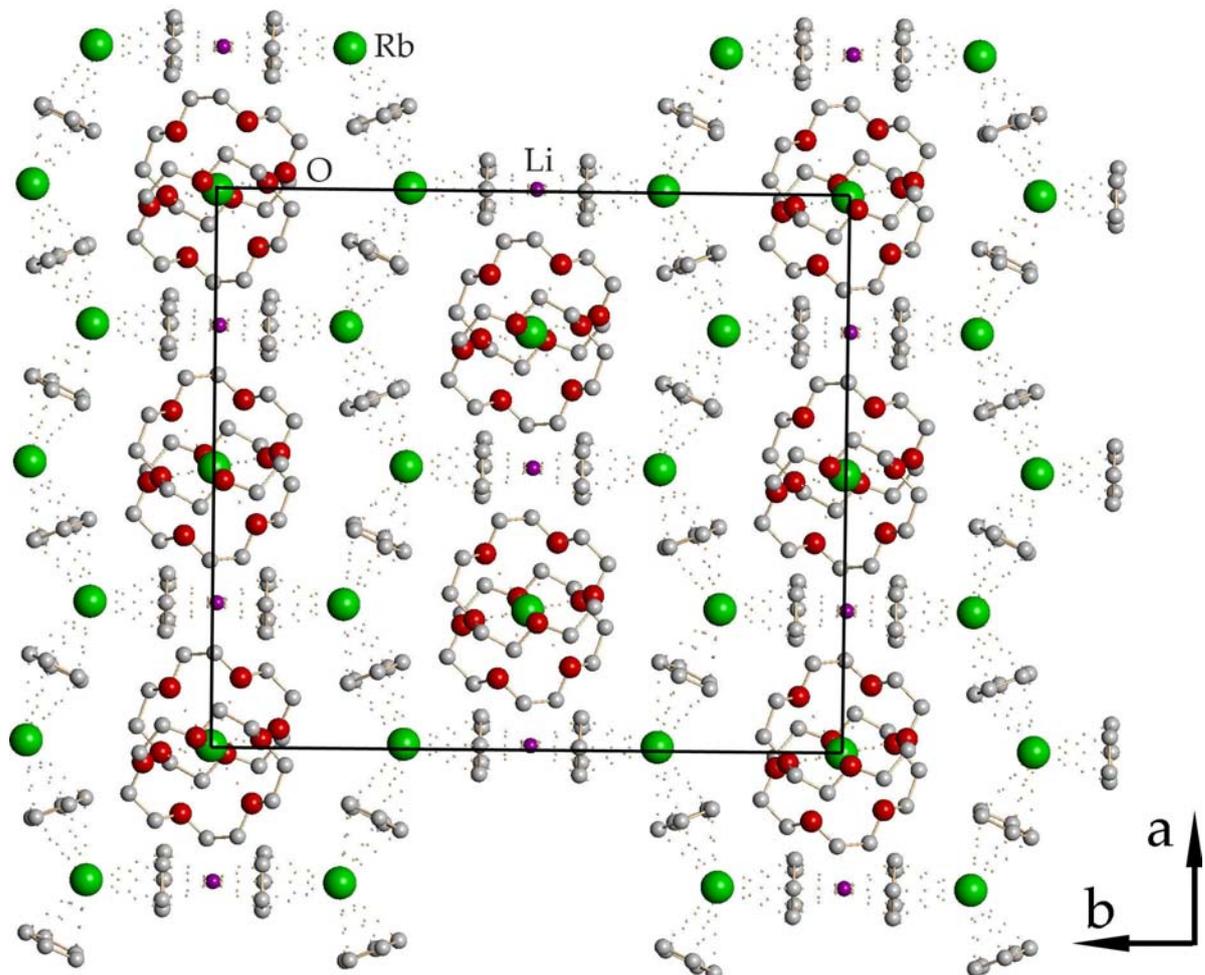


Abbildung 94: Zellzeichnung von {[Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>][LiRb<sub>2</sub>Cp<sub>4</sub>]}<sub>n</sub>·nTHF (3, ohne THF)

2.4 {[NaRbCp<sub>2</sub>(15-Krone-5)]<sub>n</sub>·0.25n THF (4)

Tabelle 55: Kristallographische Daten von 4

Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>5.25</sub> NaRb	
Molare Masse (in g/mol)	476.93	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellparameter	a = 2274.0(4)	
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1289.4(2)	β = 110.822(3)
Winkel in °)	c = 1791.9(3)	
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	4.9107(16)	
Formeleinheiten pro Zelle	8	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.290	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	2.061	
F(000)	1984	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.72 • 0.12 • 0.05	
Θ - Messbereich (in °)	1.85 bis 25.12	
Indexbereich	-27 ≤ h ≤ 27, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	24128	
Unabhängige Reflexe	4359 [R(int) = 0.2276]	
Vollständigkeit bis Θ = 25.12°	99.3%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9040 Min.: 0.3185	
Anzahl der Parameter	243	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	0.966	
R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.1066, wR2 = 0.2343	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.2699, wR2 = 0.2972	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 0.932 Min.: -0.316	
Datensatz (intern)	m2bw	

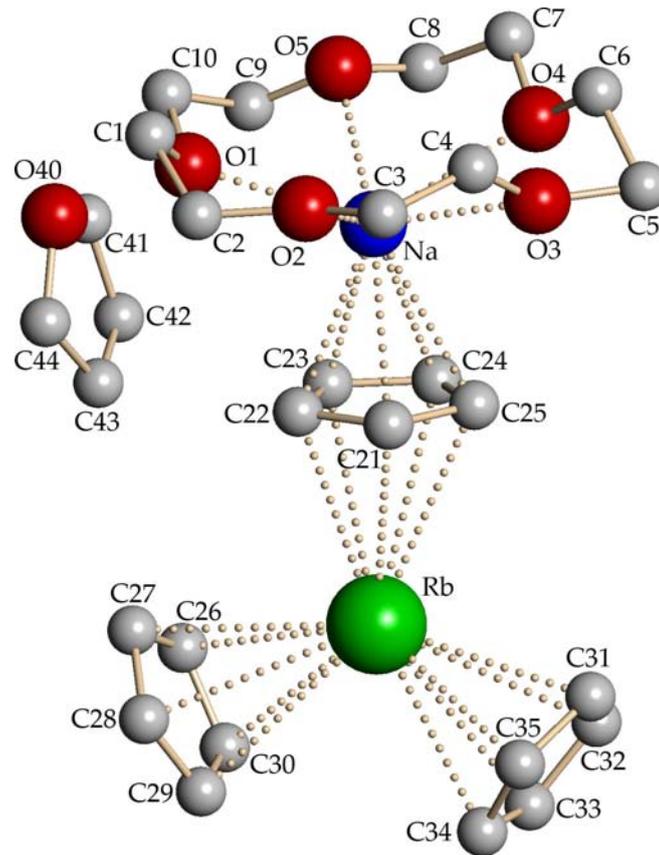


Abbildung 95: Asymmetrische Einheit von  $[\text{NaRbCp}_2(15\text{-Krone-5})]_n \cdot 0.25n\text{THF}$  (4)

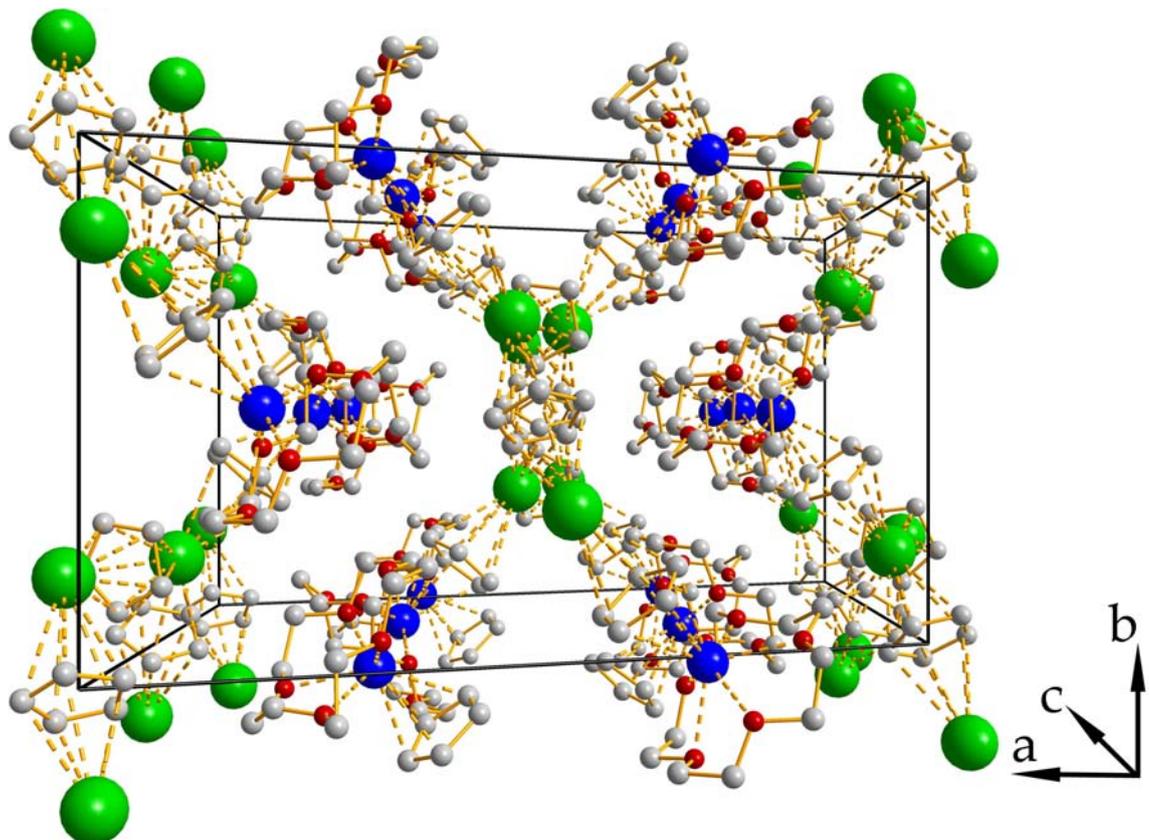


Abbildung 96: Zellzeichnung von  $\{[\text{NaRbCp}_2(15\text{-Krone-5})]_n \cdot 0.25n\text{THF}\}$  (4)

2.5 [Li(12-Krone-4)(thf)][BPh<sub>4</sub>] (5a)

Tabelle 56: Kristallographische Daten von 5a

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>44</sub> O <sub>5</sub> BLi	
Molare Masse (in g/mol)	574.46	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	
Zellparameter	a = 1047.45(7)	
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1045.67(7)	β = 98.587(10)
Winkel in °)	c = 1482.2(10)	
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	1.6052(2)	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.189	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.076	
F(000)	616	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.62 • 0.38 • 0.14	
Θ - Messbereich (in °)	2.23 bis 27.50	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	19298	
Unabhängige Reflexe	7203 [R(int) = 0.0335]	
Vollständigkeit bis Θ = 27.50°	99.4%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9894 Min.: 0.9542	
Anzahl der Parameter	391	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	0.873	
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0630	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0551, wR2 = 0.0668	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 0.169 Min.: -0.138	
Datensatz (intern)	5m12k	

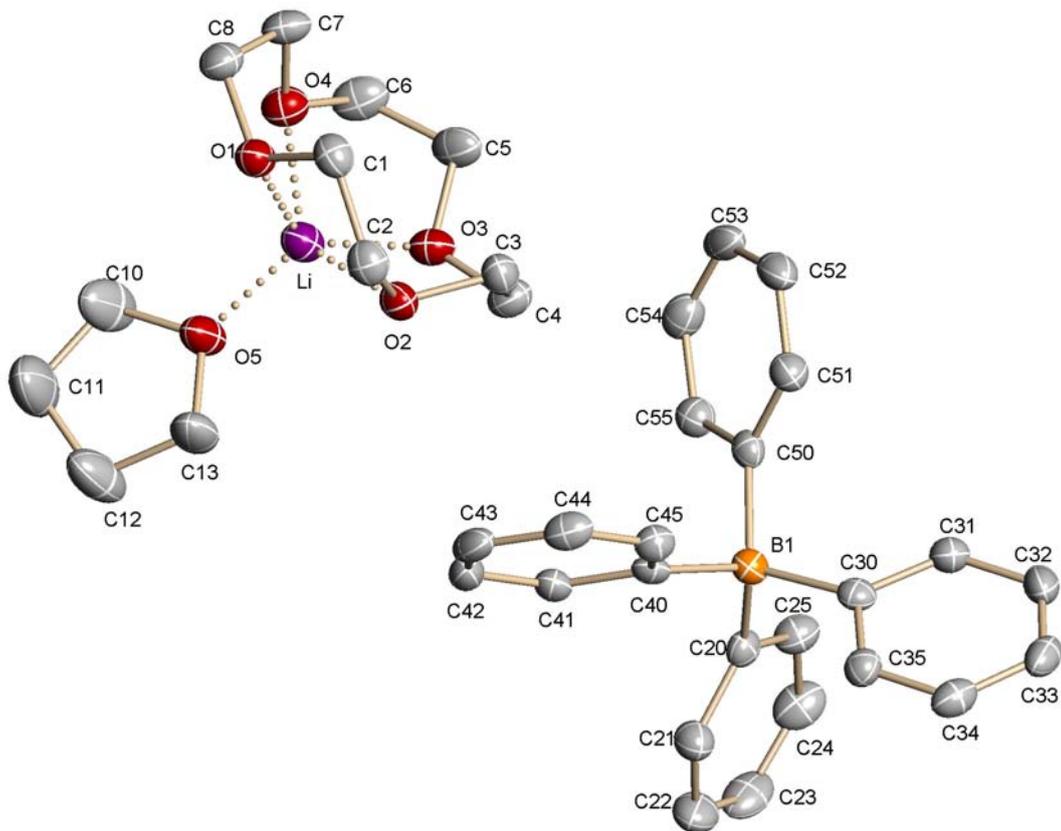


Abbildung 97: Darstellung der Verbindung  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (5a)

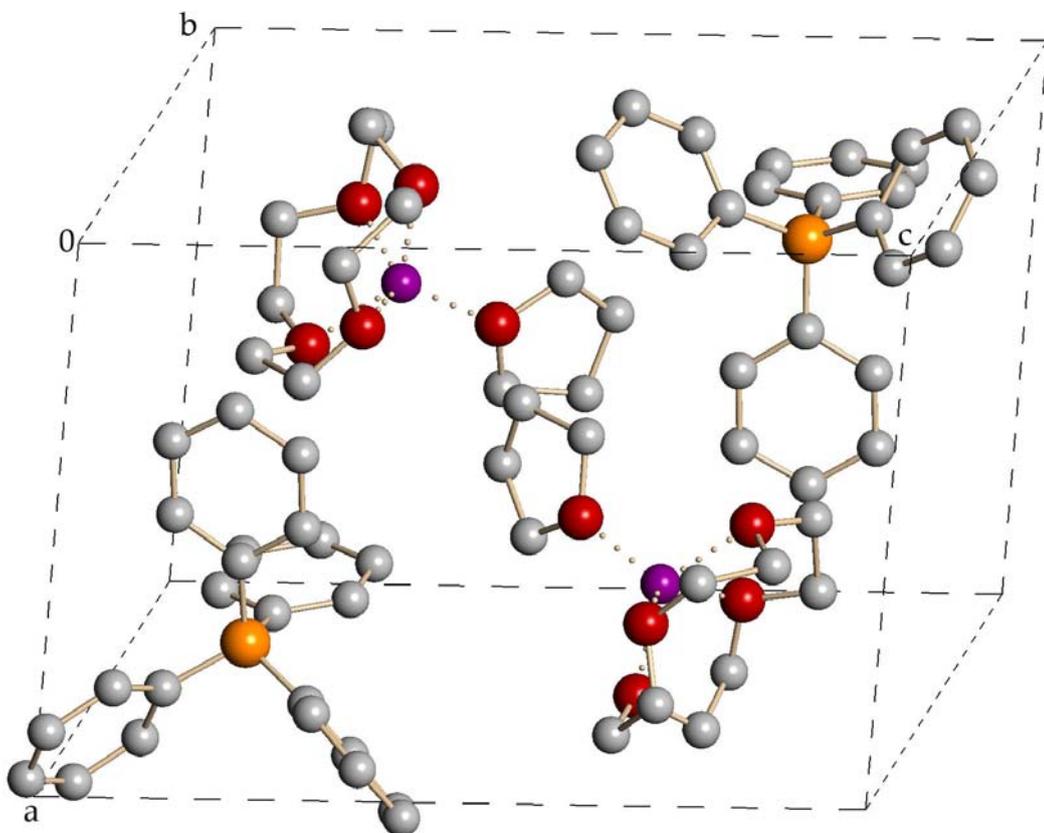


Abbildung 98: Zellzeichnung von  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (5a)

2.6 [Li(15-Krone-5)(thf)][BPh<sub>4</sub>] (6a)

Tabelle 57: Kristallographische Daten von 6a

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub> BLi	
Molare Masse (in g/mol)	618.51	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /c	
Zellparameter	a = 2210.6(2)	
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1409.84(14)	β = 100.683(2)
Winkel in °)	c = 2243.7(2)	
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	6.8716(12)	
Formeleinheiten pro Zelle	8	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.196	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.078	
F(000)	2656	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.38 • 0.29 • 0.07	
Θ - Messbereich (in °)	2.35 bis 22.50	
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 23, -15 ≤ k ≤ 14, -24 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	30551	
Unabhängige Reflexe	8974 [R(int) = 0.1119]	
Vollständigkeit bis Θ = 22.50°	99.8%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9946 Min.: 0.9709	
Anzahl der Parameter	869	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	0.847	
R-Wert [I>2σ(I)]	R1 = 0.0715, wR2 = 0.0727	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.1840, wR2 = 0.0900	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 0.400 Min.: -0.307	
Datensatz (intern)	372bw	

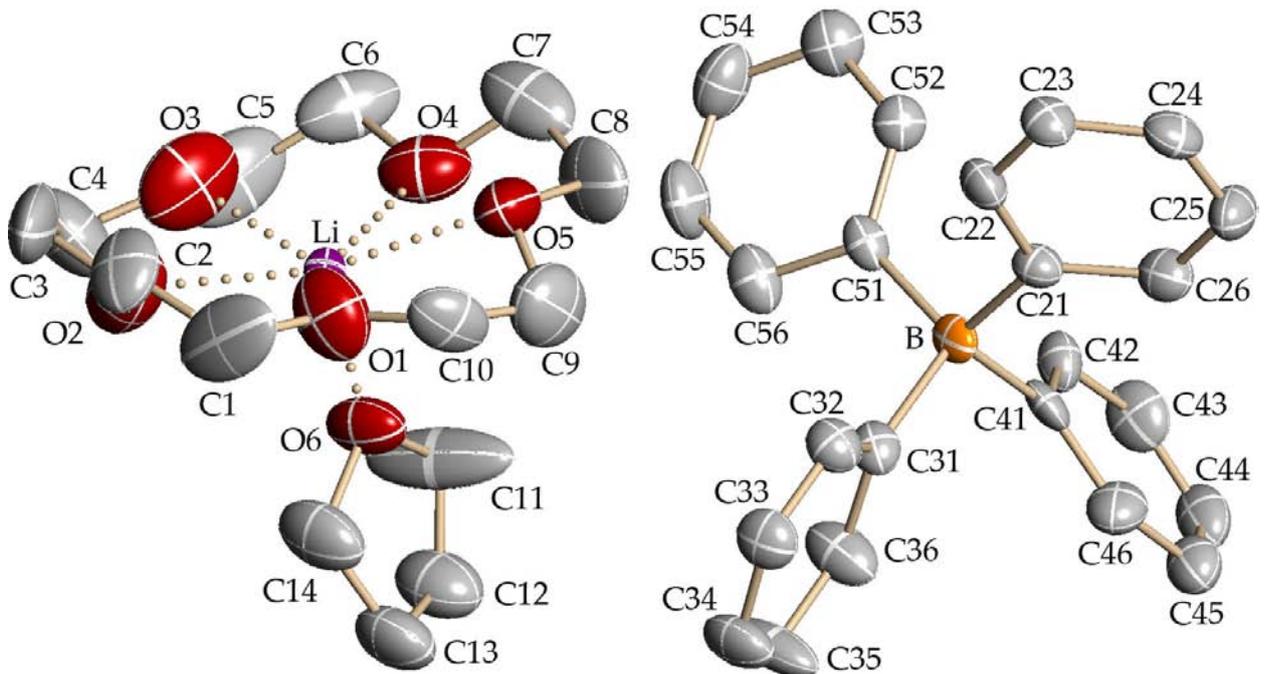


Abbildung 99: Darstellung von  $[\text{Li}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (6a)

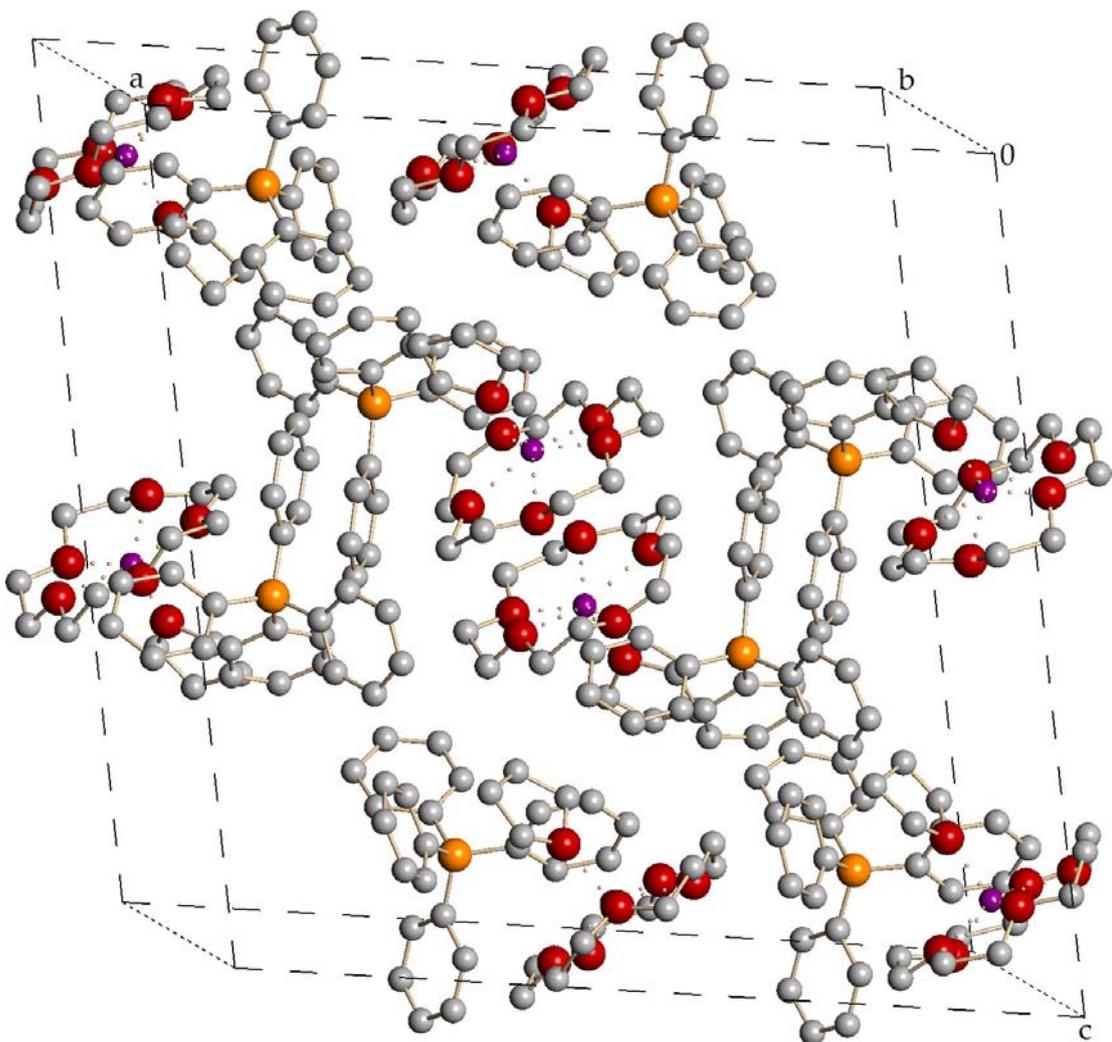


Abbildung 100: Zellzeichnung von  $[\text{Li}(15\text{-Krone-5})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (6a)

2.7 [Li(18-Krone-6)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>[BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (7a)

Tabelle 58: Kristallographische Daten von 7a

Summenformel	C <sub>72</sub> H <sub>92</sub> O <sub>14</sub> B <sub>2</sub> Li <sub>2</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	1217.02	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zellparameter	a = 1095.39(8)	
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1967.04(15)	β = 97.385(2)
Winkel in °)	c = 1542.77(11)	
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	3.2966(4)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.226	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.082	
F(000)	1304	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.60 • 0.24 • 0.07	
Θ - Messbereich (in °)	2.07 bis 25.00	
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 23, -18 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	18362	
Unabhängige Reflexe	5794[R(int) = 0.0505]	
Vollständigkeit bis Θ = 25.00°	99.9%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9943 Min.: 0.9522	
Anzahl der Parameter	412	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	0.899	
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0451	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0496, wR2 = 0.0773	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 0.198 Min.: -0.154	
Datensatz (intern)	e7k	

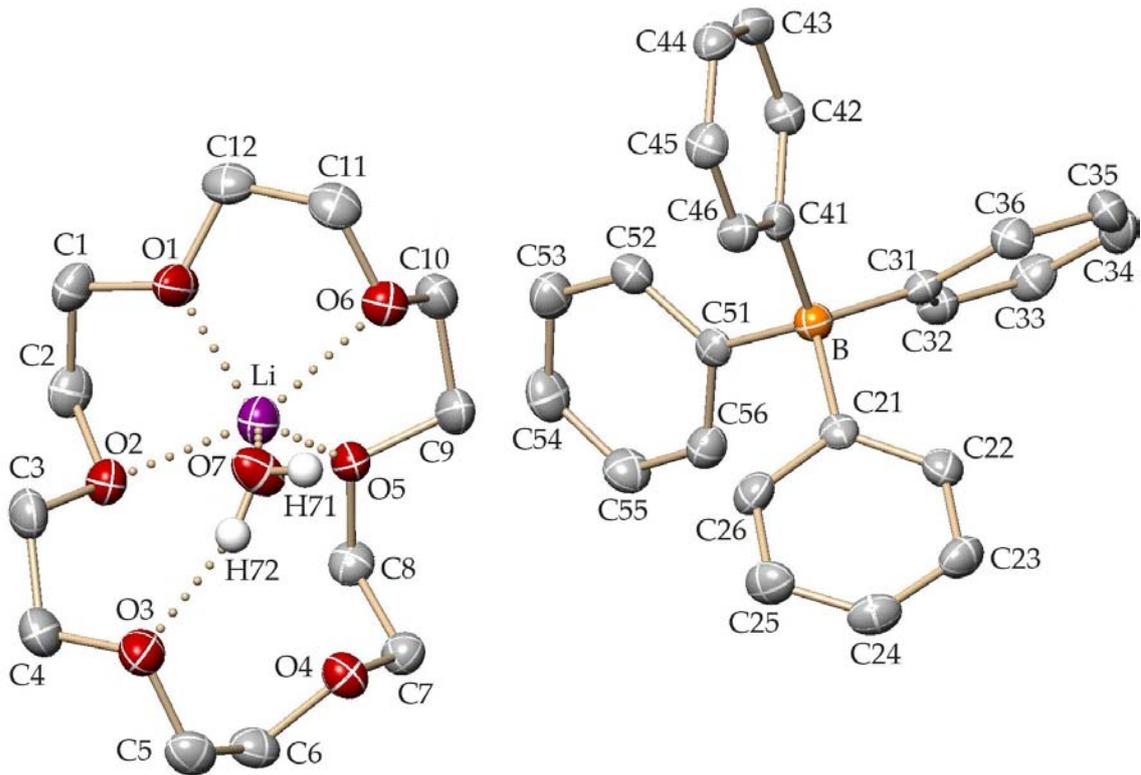


Abbildung 101: Asymmetrische Einheit von  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{BPh}_4]_2$  (7a)

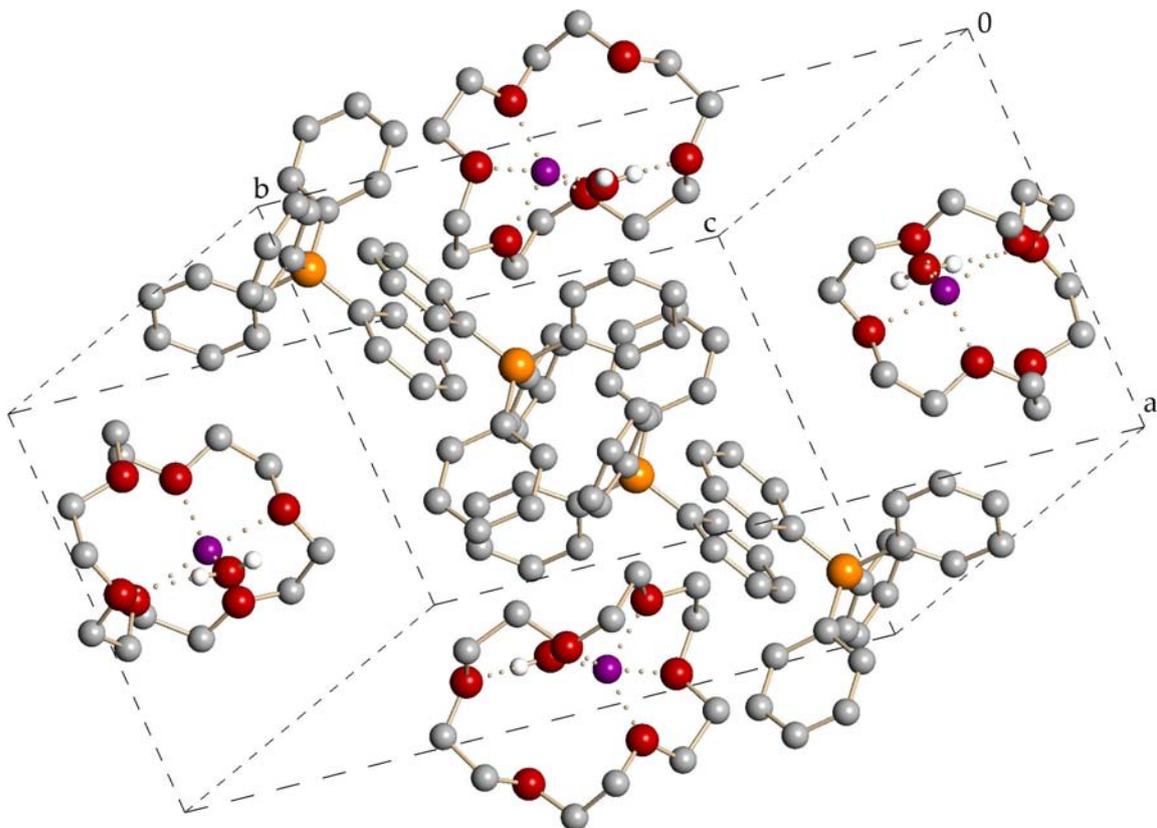


Abbildung 102: Zellzeichnung von  $[\text{Li}(18\text{-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{BPh}_4]_2$  (7a)

2.8 {[Li(18-Krone-6)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]}<sub>n</sub> (8a)

Tabelle 59: Kristallographische Daten von 8a

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>48</sub> O <sub>8</sub> BLi	
Molare Masse (in g/mol)	626.49	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	
Zellparameter	a = 1132.92(6)	
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1368.30(13)	β = 98.9910(10)
Winkel in °)	c = 2222.49(13)	
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	3.4029(3)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.223	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.084	
F(000)	1344	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.53 • 0.43 • 0.38	
Θ - Messbereich (in °)	2.17 bis 26.00	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 27	
Gemessene Reflexe	20935	
Unabhängige Reflexe	6936 [R(int) = 0.0397]	
Vollständigkeit bis Θ = 26.00°	99.4%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9689 Min.: 0.9569	
Anzahl der Parameter	869	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.010	
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0447, wR2 = 0.0917	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0584, wR2 = 0.0969	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 0.420 Min.: -0.427	
Datensatz (intern)	e1k	

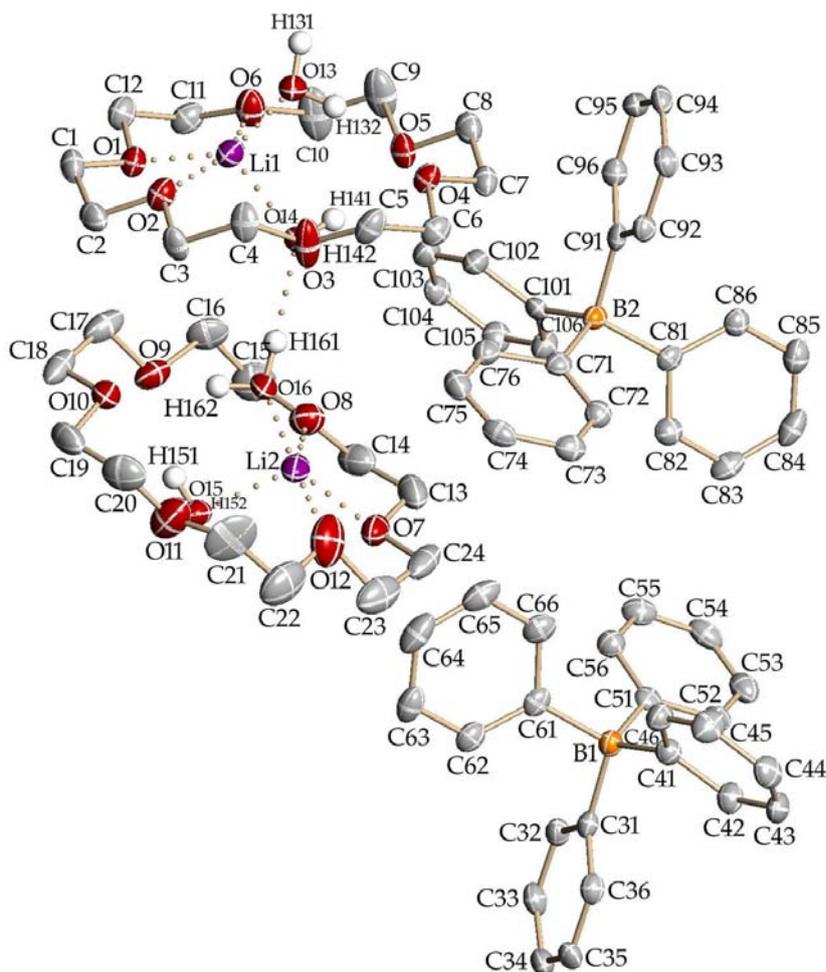


Abbildung 103: Darstellung der Verbindung  $\{\text{Li}(\text{18-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2\}[\text{BPh}_4]_n$  (**8a**)

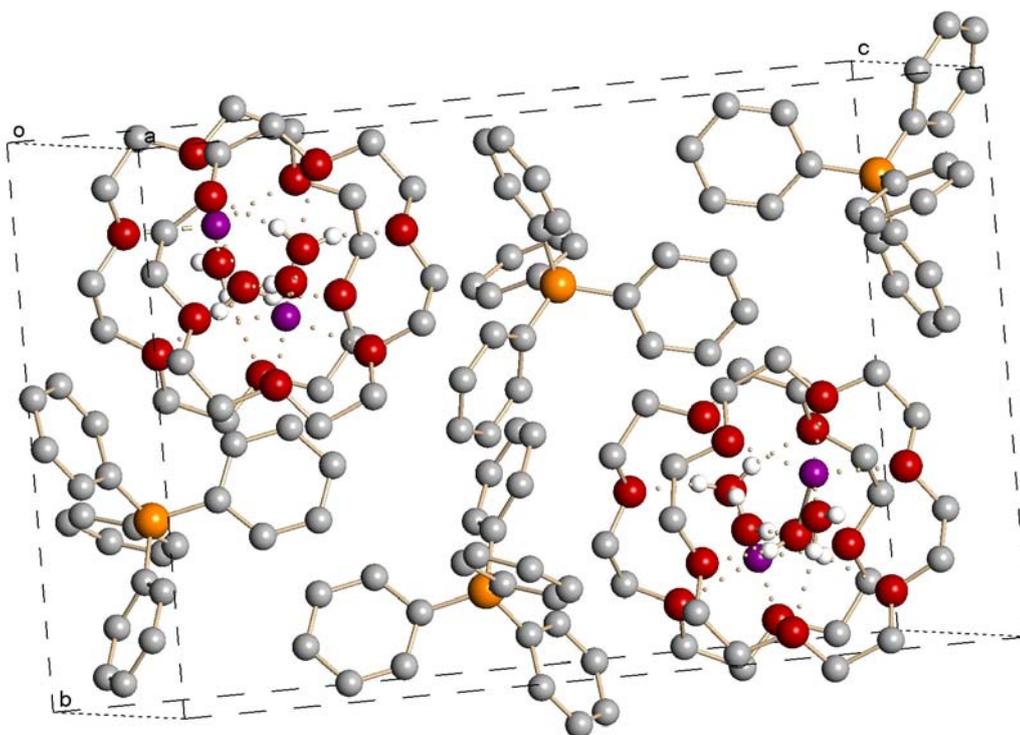


Abbildung 104: Zellzeichnung von  $\{\text{Li}(\text{18-Krone-6})(\text{H}_2\text{O})_2\}[\text{BPh}_4]_n$  (**8a**)

2.9 [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]-THF (9a)

Tabelle 60: Kristallographische Daten von 9a

Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>60</sub> O <sub>9</sub> BNa	
Molare Masse (in g/mol)	766.72	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zellparameter	a = 1202.84(4)	
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1288.43(4)	β = 93.157(10)
Winkel in °)	c = 2692.95(8)	
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	4.1671(2)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.222	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.092	
F(000)	1648	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.62 • 0.50 • 0.36	
Θ - Messbereich (in °)	2.19 bis 30.00	
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 13, -35 ≤ l ≤ 37	
Gemessene Reflexe	55750	
Unabhängige Reflexe	11917 [R(int) = 0.0461]	
Vollständigkeit bis Θ = 30.00°	98.1%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9676 Min.: 0.9452	
Anzahl der Parameter	518	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.005	
R-Wert [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0509, wR2 = 0.1186	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0817, wR2 = 0.1270	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 0.411 Min.: -0.331	
Datensatz (intern)	BW46d	

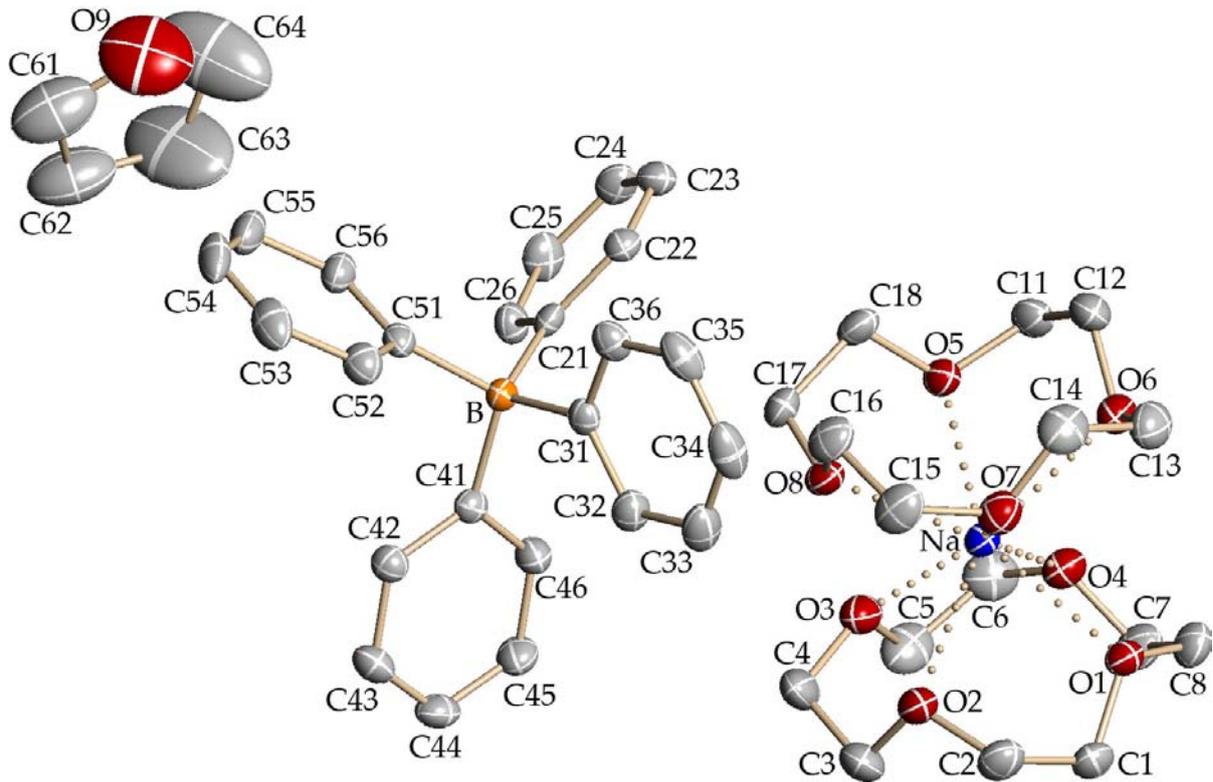


Abbildung 105: Darstellung von  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{BPh}_4] \cdot \text{THF}$  (9a)

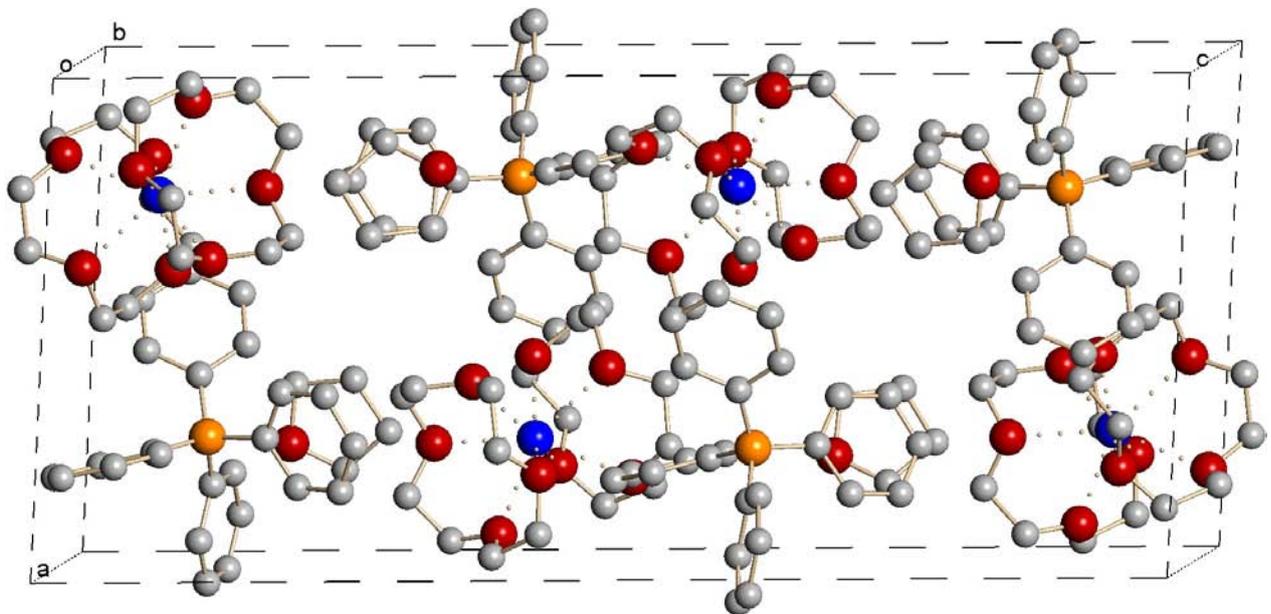


Abbildung 106: Zellzeichnung von  $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2][\text{BPh}_4] \cdot \text{THF}$  (9a)

2.10 [Na(15-Krone-5)(thf)][BPh<sub>4</sub>] (10a)

Tabelle 61: Kristallographische Daten von 10a

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub> BNa	
Molare Masse (in g/mol)	634.56	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zellparameter	a = 2165.97(12)	
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1771.84(10)	β = 96.8600(10)
Winkel in °)	c = 1825.93(11)	
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	6.9573(7)	
Formeleinheiten pro Zelle	8	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.212	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.090	
F(000)	2720	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.72 • 0.53 • 0.14	
Θ - Messbereich (in °)	2.22 bis 28.03	
Indexbereich	-28 ≤ h ≤ 28, -22 ≤ k ≤ 23, -23 ≤ l ≤ 24	
Gemessene Reflexe	83170	
Unabhängige Reflexe	16328 [R(int) = 0.0546]	
Vollständigkeit bis Θ = 28.03°	96.6%	
Anzahl der Parameter	839	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.093	
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1056, wR2 = 0.2985	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.1618, wR2 = 0.3403	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 1.452 Min.: -0.504	
Datensatz (intern)	1_03hh	

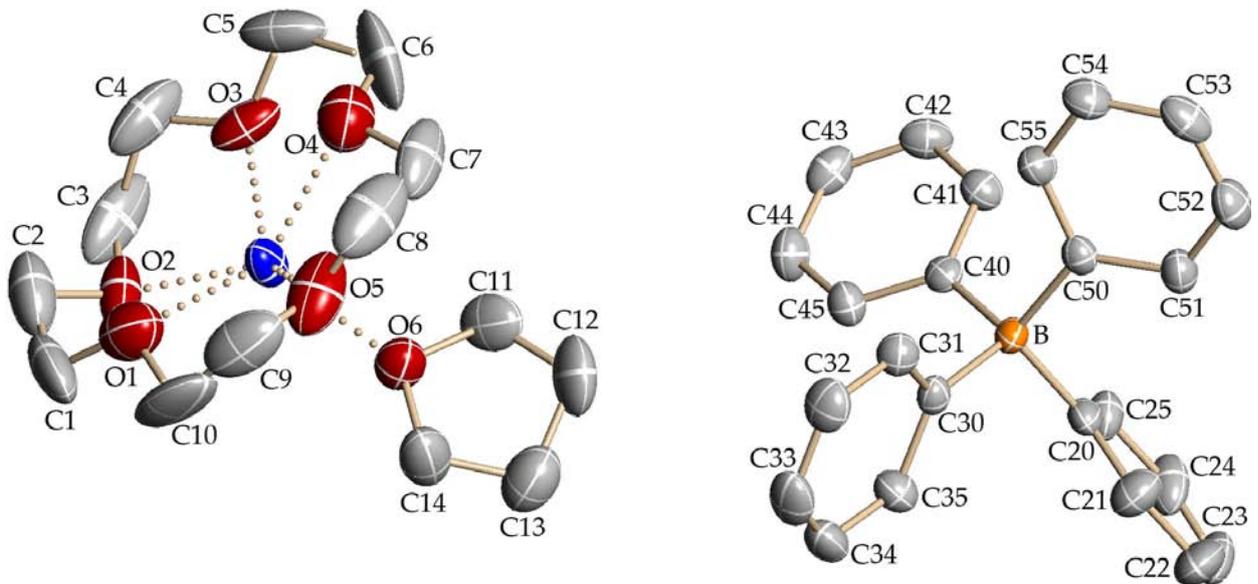


Abbildung 107: Darstellung von  $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (10a)

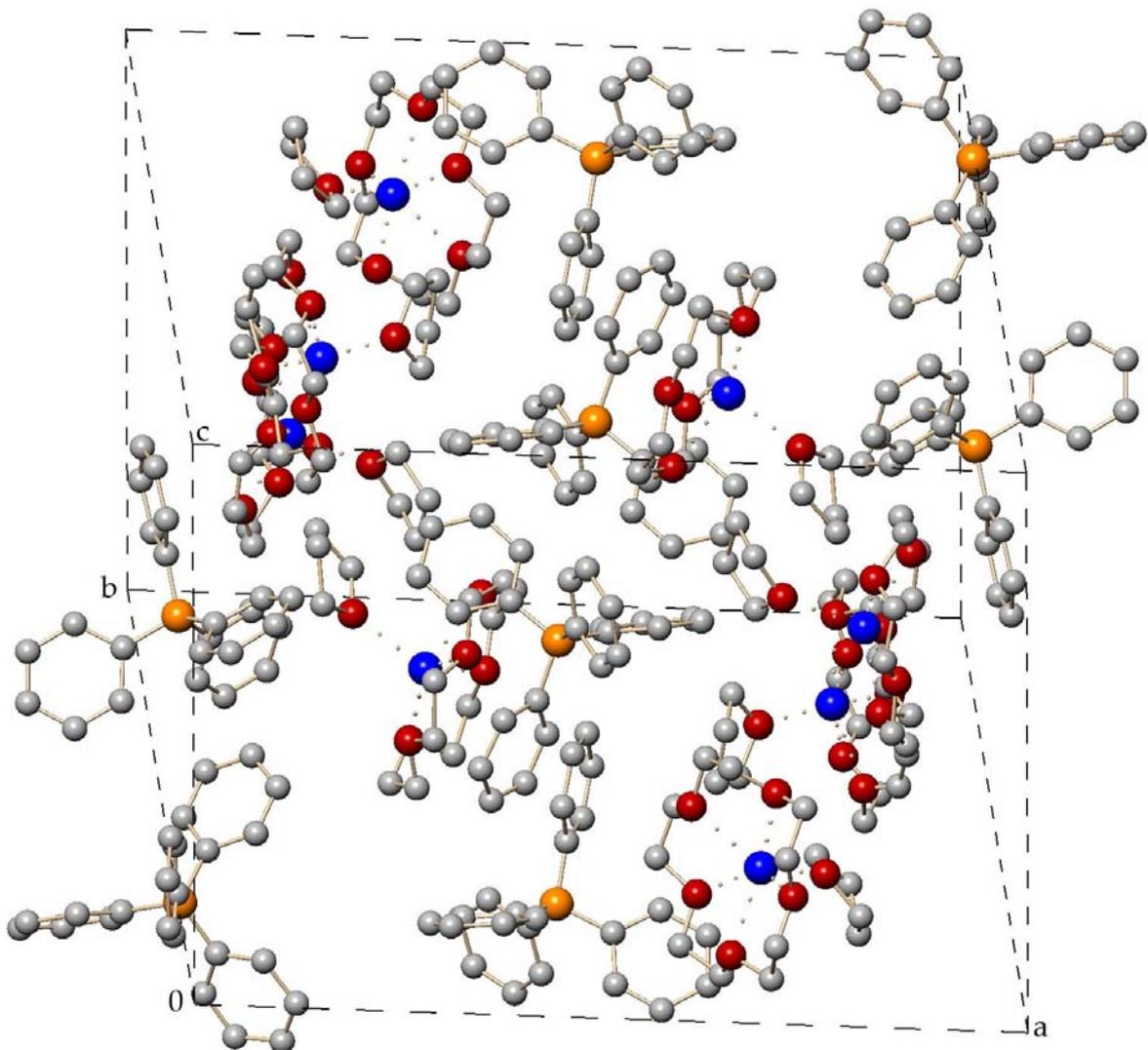


Abbildung 108: Zellzeichnung von  $[\text{Na}(\text{15-Krone-5})(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  (10a)

2.11 [Na<sub>2</sub>(18-Krone-6)<sub>2</sub>(thf)][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·1.5THF (11a)

Tabelle 62: Kristallographische Daten von 11a

Summenformel	C <sub>82</sub> H <sub>108</sub> O <sub>14.5</sub> B <sub>2</sub> Na <sub>2</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	1393.28	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zellparameter	a = 1388.57(8)	$\alpha$ = 94.5210(10)
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1393.96(8)	$\beta$ = 96.1840(10)
Winkel in °)	c = 2190.04(12)	$\gamma$ = 113.8690(10)
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	3.8189(4)	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.212	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.090	
F(000)	1496	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.29 • 0.22 • 0.10	
$\Theta$ - Messbereich (in °)	2.31 bis 27.00	
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -27 ≤ l ≤ 27	
Gemessene Reflexe	45387	
Unabhängige Reflexe	16493 [R(int) = 0.1010]	
Vollständigkeit bis $\Theta$ = 27.00°	98.9%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9910 Min.: 0.9742	
Anzahl der Parameter	906	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	0.740	
R-Wert [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0579, wR2 = 0.0680	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0837, wR2 = 0.2073	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 0.398 Min.: -0.308	
Datensatz (intern)	f142d	

Aus Gründen mangelnder Übersicht wird hier auf eine vollbeschriftete asymmetrische Einheit der Struktur  $[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{thf})][\text{BPh}_4]_2 \cdot 1.5\text{THF}$  (**11a**) verzichtet.

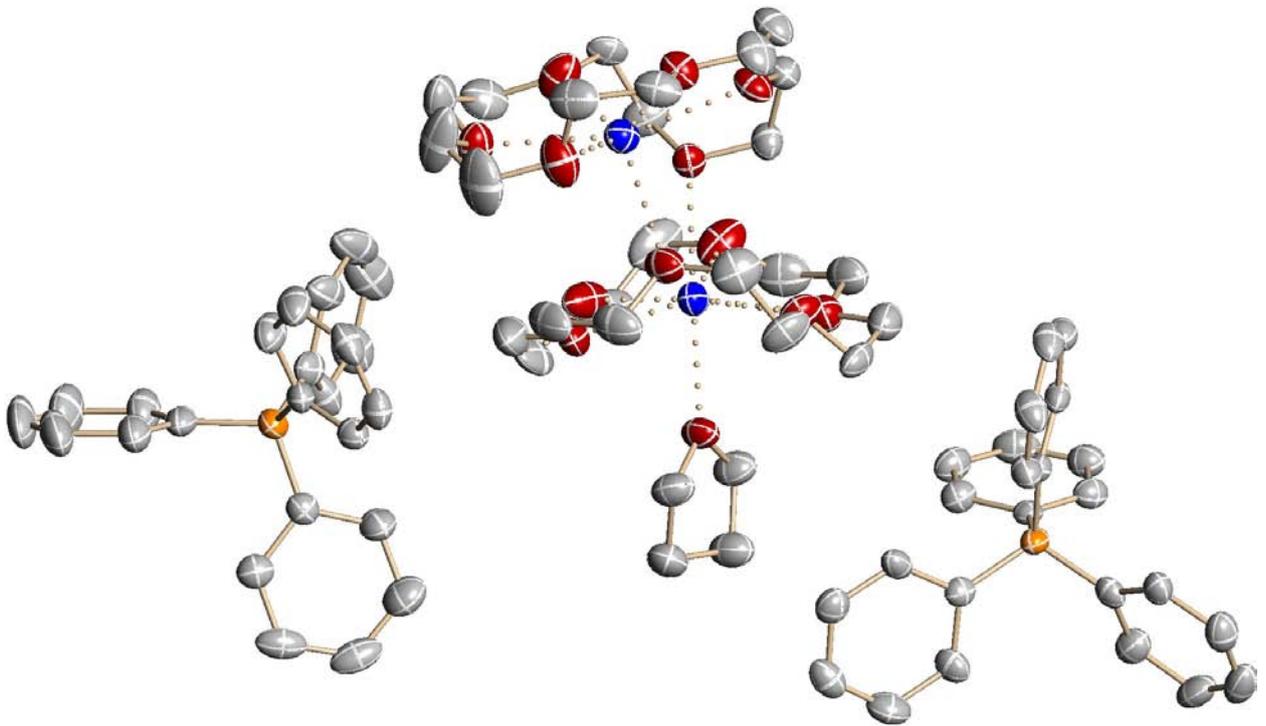


Abbildung 109: Struktur von  $[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{thf})][\text{BPh}_4]_2 \cdot 1.5\text{THF}$  (**11a**, ohne Kristallsolvvenz)

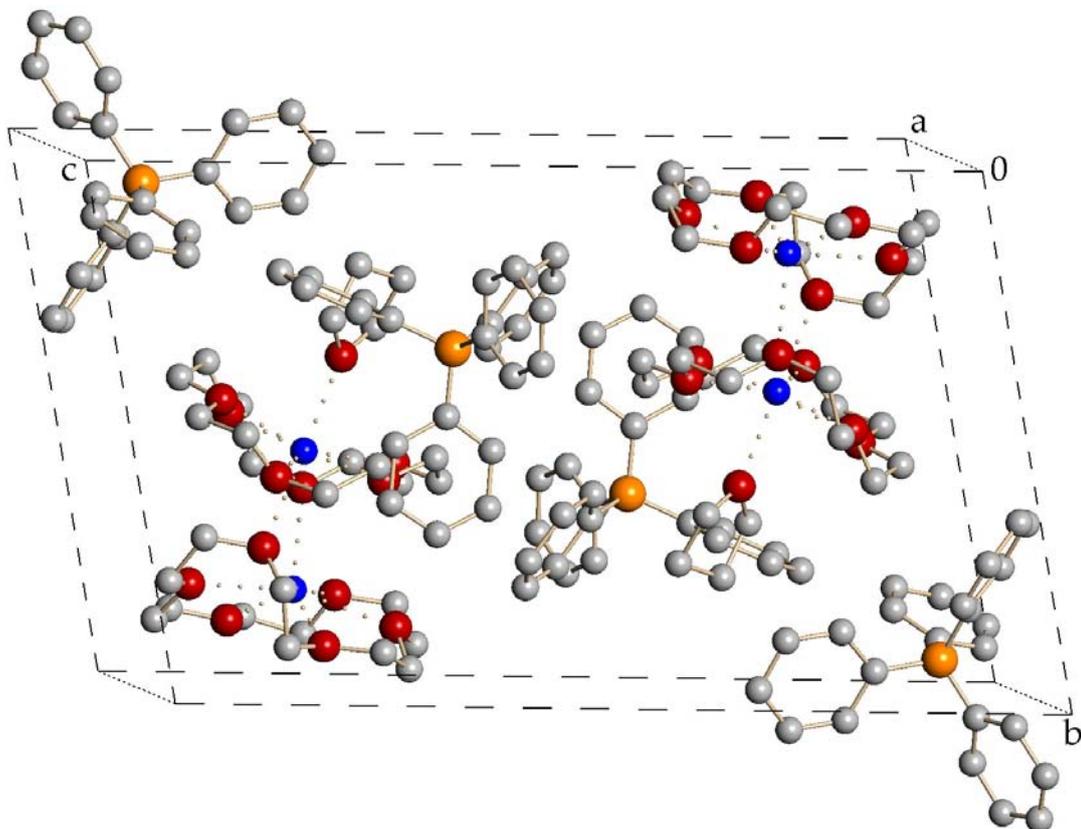


Abbildung 110: Zellzeichnung von  $[\text{Na}_2(18\text{-Krone-6})_2(\text{thf})][\text{BPh}_4]_2 \cdot 1.5\text{THF}$  (**11a**, ohne Kristallsolvvenz)

2.12 [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>] (12a)

Tabelle 63: Kristallographische Daten von 12a

Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>52</sub> O <sub>8</sub> BK	
Molare Masse (in g/mol)	710.73	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zellparameter	a = 1130.3(4)	$\alpha$ = 95.245(7)
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1267.7(5)	$\beta$ = 99.634(7)
Winkel in °)	c = 1372.4(5)	$\gamma$ = 100.810(7)
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	1.889(10)	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.250	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.192	
F(000)	760	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.60 • 0.50 • 0.41	
$\Theta$ - Messbereich (in °)	2.09 bis 27.50	
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	39865	
Unabhängige Reflexe	8625 [R(int) = 0.0679]	
Vollständigkeit bis $\Theta$ = 27.50°	99.4%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9256 Min.: 0.8937	
Anzahl der Parameter	451	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	0.995	
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1181	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0695, wR2 = 0.1264	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 0.643 Min.: - 0.304	
Datensatz (intern)	F139	

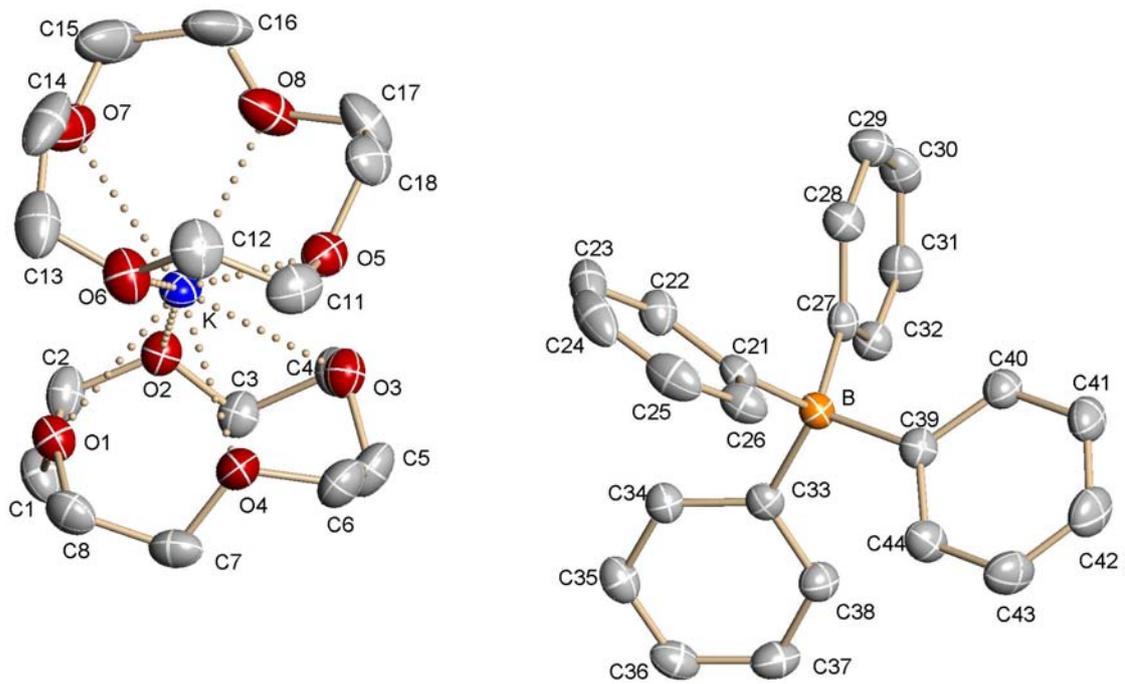


Abbildung 111: Struktur der Verbindung  $[K(12\text{-Krone-}4)_2][BPh_4]$  (12a)

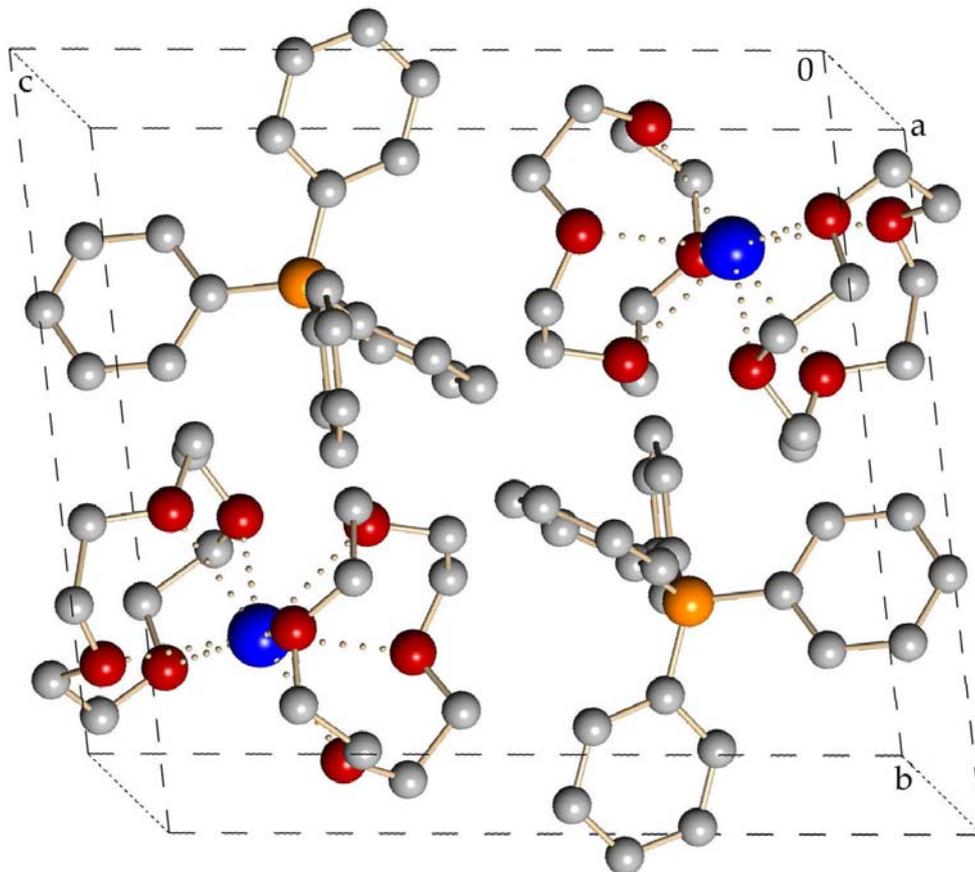


Abbildung 112: Zellzeichnung von  $[K(12\text{-Krone-}4)_2][BPh_4]$  (12a)

2.13 [KBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)(thf)] (13a)

Tabelle 64: Kristallographische Daten von 13a

Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>52</sub> O <sub>7</sub> BK	
Molare Masse (in g/mol)	694.73	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zellparameter	a = 1486.370(10)	
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1509.52(3)	β = 111.2840(10)
Winkel in °)	c = 1815.53(3)	
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	3.79574(7)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.216	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.187	
F(000)	1488	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.60 • 0.60 • 0.50	
Θ - Messbereich (in °)	1.53 bis 27.50	
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 19, -23 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	23956	
Unabhängige Reflexe	8709 [R(int) = 0.0344]	
Vollständigkeit bis Θ = 27.50°	99.8%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9122 Min.: 0.8960	
Anzahl der Parameter	446	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.028	
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1006	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0736, wR2 = 0.1151	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 0.258 Min.: -0.306	
Datensatz (intern)	37_99md	



2.14 [RbBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)] (14a)

Tabelle 65: Kristallographische Daten von 14a

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub> BRb
Molare Masse (in g/mol)	668.99
Messtemperatur (in K)	173
Wellenlänge (in pm)	154.178
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Zellparameter	a = 1441.1(2)
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1390.50(10)    β = 110.980(10)
Winkel in °)	c = 1745.2(3)
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	3.2653(8)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.361
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	2.442
F(000)	1400
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.80 • 0.35 • 0.10
Θ - Messbereich (in °)	3.43 bis 76.36
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 18, -17 ≤ k ≤ 5, -21 ≤ l ≤ 0
Gemessene Reflexe	7122
Unabhängige Reflexe	6845 [R(int) = 0.0224]
Vollständigkeit bis Θ = 76.36°	100.0%
Max. und min. Transmission	Max.: 0.7923 Min.: 0.2455
Anzahl der Parameter	411
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	0.843
R-Wert [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0928
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0416, wR2 = 0.0957
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 0.594 Min.: -0.803
Datensatz (intern)	rbbph

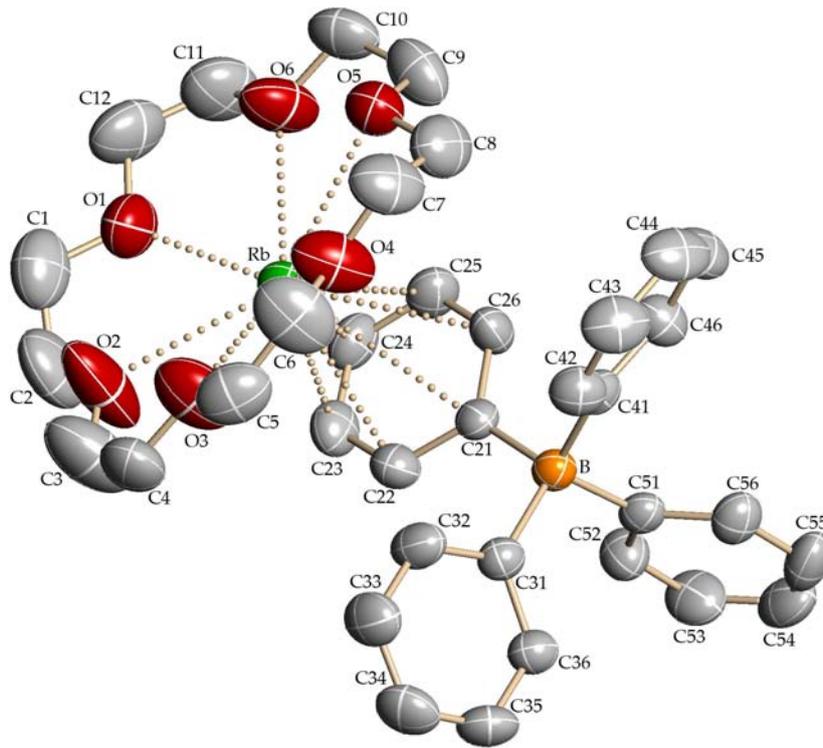


Abbildung 115: Darstellung der Verbindung [RbBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)] (14a)

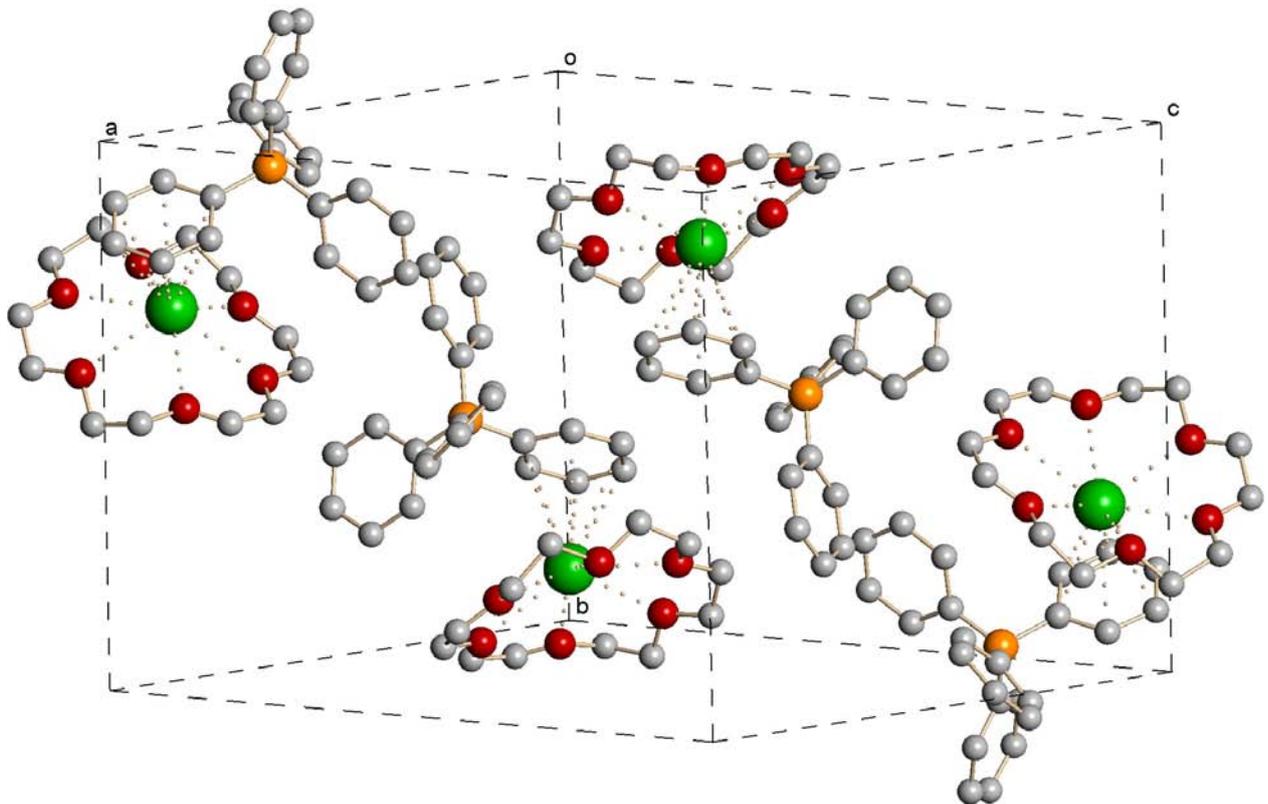


Abbildung 116: Zellzeichnung von [RbBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)] (14a)

2.15 [CsBPh<sub>4</sub>(12-Krone-4)]<sub>2</sub> (15a)

Tabelle 66: Kristallographische Daten von 15a

Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>72</sub> O <sub>8</sub> B <sub>2</sub> Cs <sub>2</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	1256.66	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zellparameter	a = 1001.50(6)	$\alpha$ = 104.561(10)
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1073.96(6)	$\beta$ = 97.605(10)
Winkel in °)	c = 1482.35(8)	$\gamma$ = 101.565(10)
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	1.4835(2)	
Formeleinheiten pro Zelle	1	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.407	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	1.282	
F(000)	640	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.60 • 0.40 • 0.15	
Θ - Messbereich (in °)	2.32 bis 27.50	
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	17865	
Unabhängige Reflexe	6614 [R(int) = 0.0340]	
Vollständigkeit bis Θ = 27.50°	97.3%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.8310 Min.: 0.5135	
Anzahl der Parameter	394	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.010	
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0253, wR2 = 0.0635	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0646	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 0.752 Min.: -0.718	
Datensatz (intern)	2_04hh	

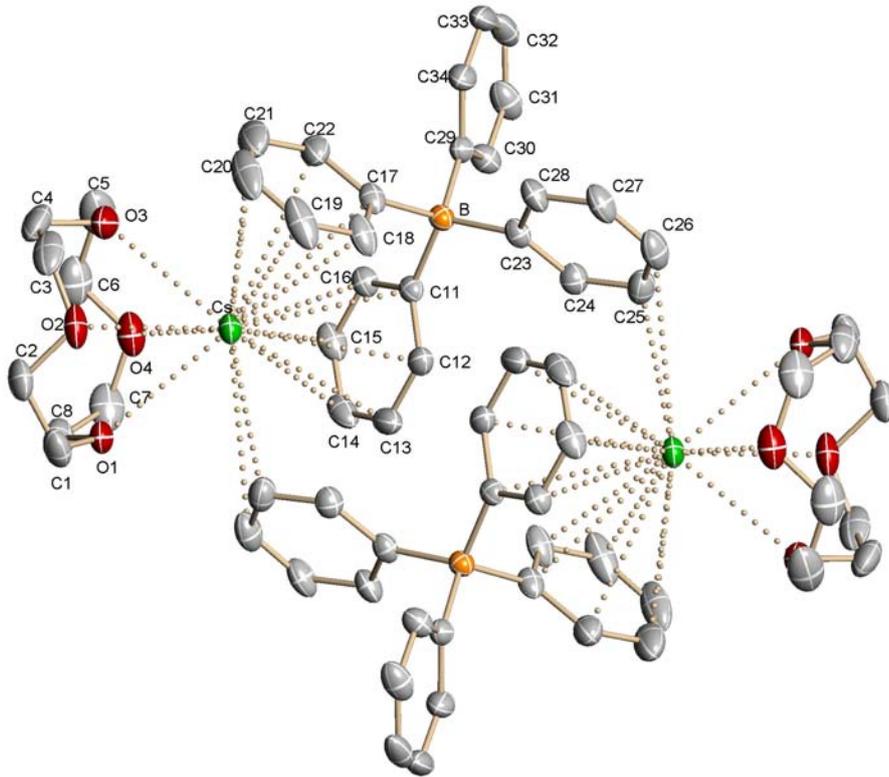


Abbildung 117: Darstellung von  $[\text{CsBPh}_4(12\text{-Krone-4})]_2$  (15a)

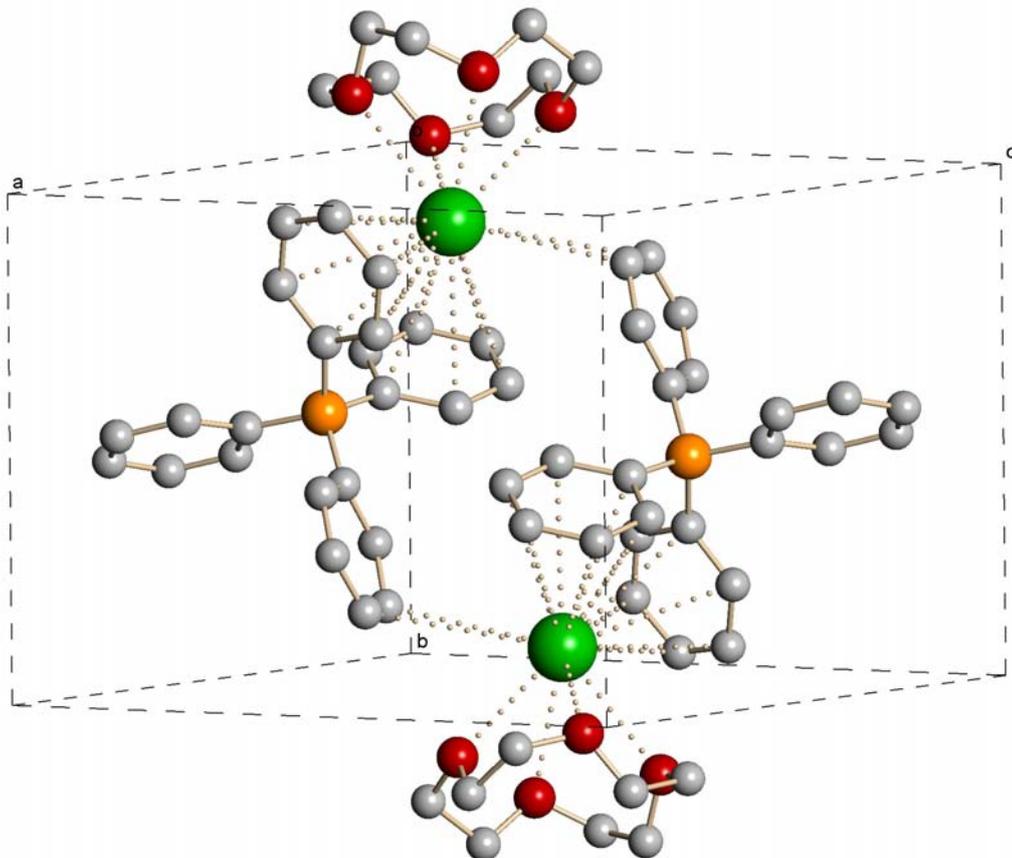


Abbildung 118: Zellzeichnung von  $[\text{CsBPh}_4(12\text{-Krone-4})]_2$  (15a)

2.16 [CsBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)]·THF (16a)

Tabelle 67: Kristallographische Daten von 16a

Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>52</sub> O <sub>7</sub> BCs	
Molare Masse (in g/mol)	788.54	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zellparameter	a = 1103.(18)	$\alpha$ = 104.725(3)
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1321.3(2)	$\beta$ = 92.399(3)
Winkel in °)	c = 1423.8(2)	$\gamma$ = 106.911(2)
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	1.9058(5)	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.374	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	1.019	
F(000)	816	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.40 • 0.40 • 0.40	
$\Theta$ - Messbereich (in °)	1.91 bis 27.51	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 14, -10 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	12198	
Unabhängige Reflexe	8152 [R(int) = 0.0314]	
Vollständigkeit bis $\Theta$ = 27.51°	93.0%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.6861 Min.: 0.6861	
Anzahl der Parameter	459	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.011	
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.1119	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1162	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 1.194 Min.: -0.681	
Datensatz (intern)	BW20d	

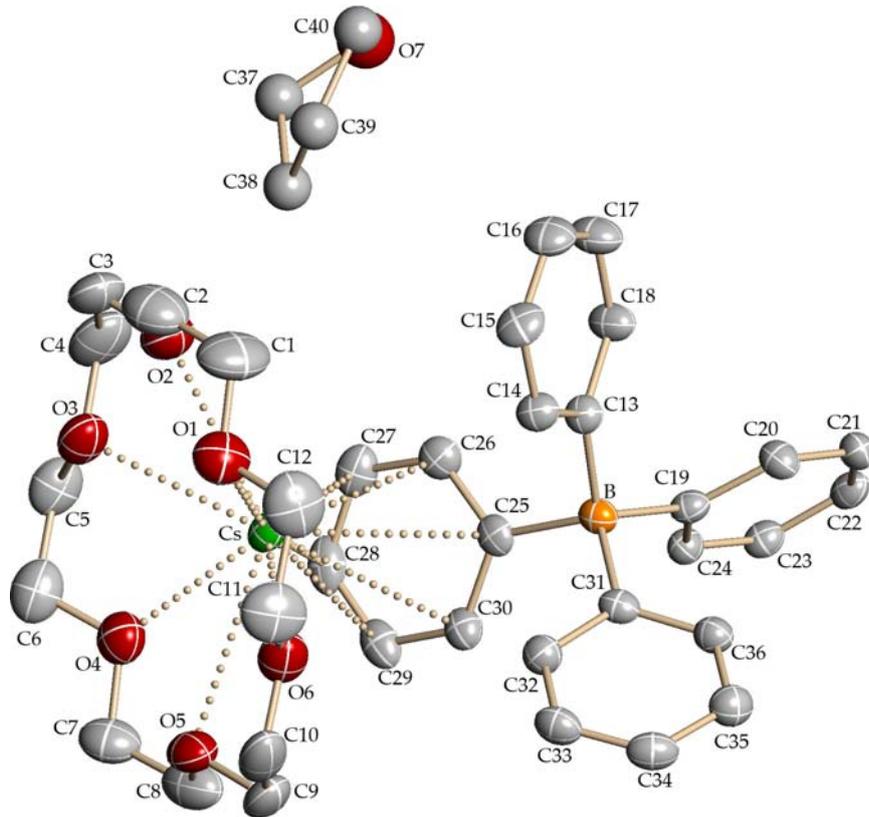


Abbildung 119: Asymmetrische Einheit von  $[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{THF}$  (**16a**)

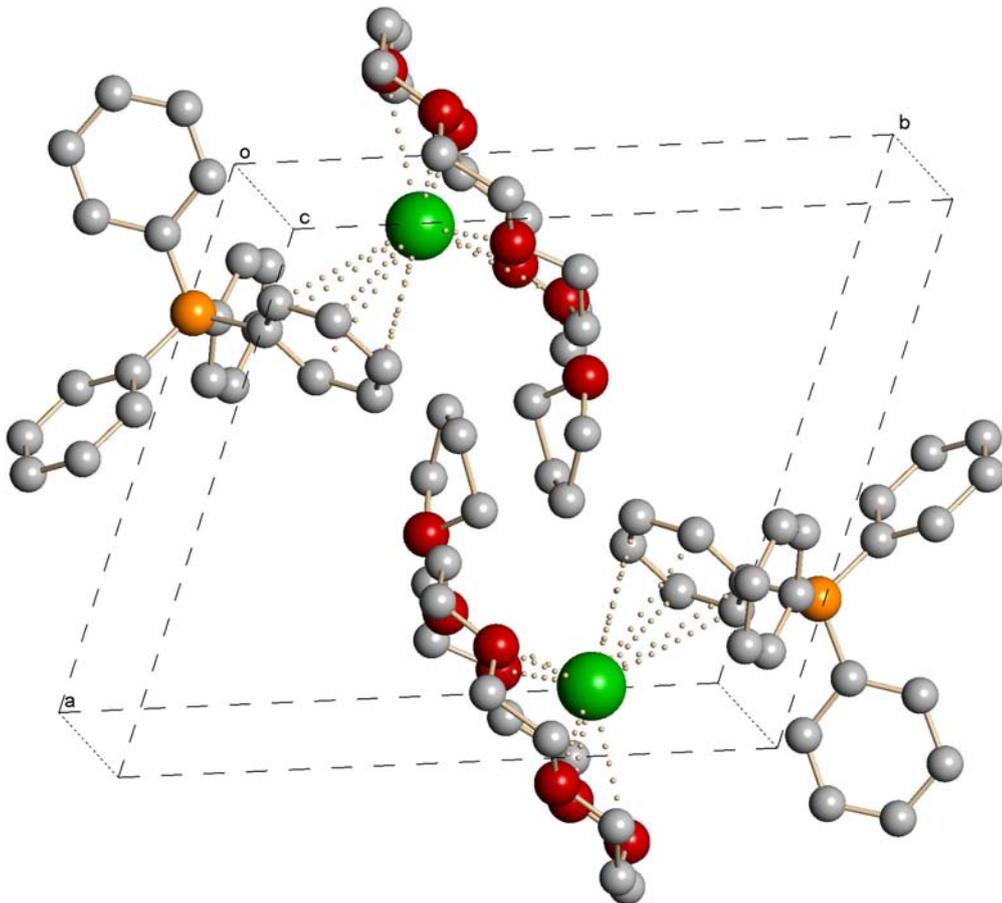


Abbildung 120: Zellzeichnung von  $[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{THF}$  (**16a**)

2.17 [Cs(18-Krone-6)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·THF (17a)

Tabelle 68: Kristallographische Daten von 17a

Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>76</sub> O <sub>13</sub> BCs	
Molare Masse (in g/mol)	1052.85	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zellparameter	a = 1800.26(7)	
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1743.73(7)	β = 106.3240(10)
Winkel in °)	c = 1759.38(7)	
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	5.3003(4)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.319	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.759	
F(000)	2208	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.53 • 0.29 • 0.07	
Θ - Messbereich (in °)	2.34 bis 32.50	
Indexbereich	-27 ≤ h ≤ 27, -26 ≤ k ≤ 26, -26 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	142215	
Unabhängige Reflexe	19154 [R(int) = 0.0628]	
Vollständigkeit bis Θ = 32.50°	99.8%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9488 Min.: 0.6892	
Anzahl der Parameter	604	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.010	
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.767	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0614, wR2 = 0.0810	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 1.020 Min.: -1.065	
Datensatz (intern)	bw49d	

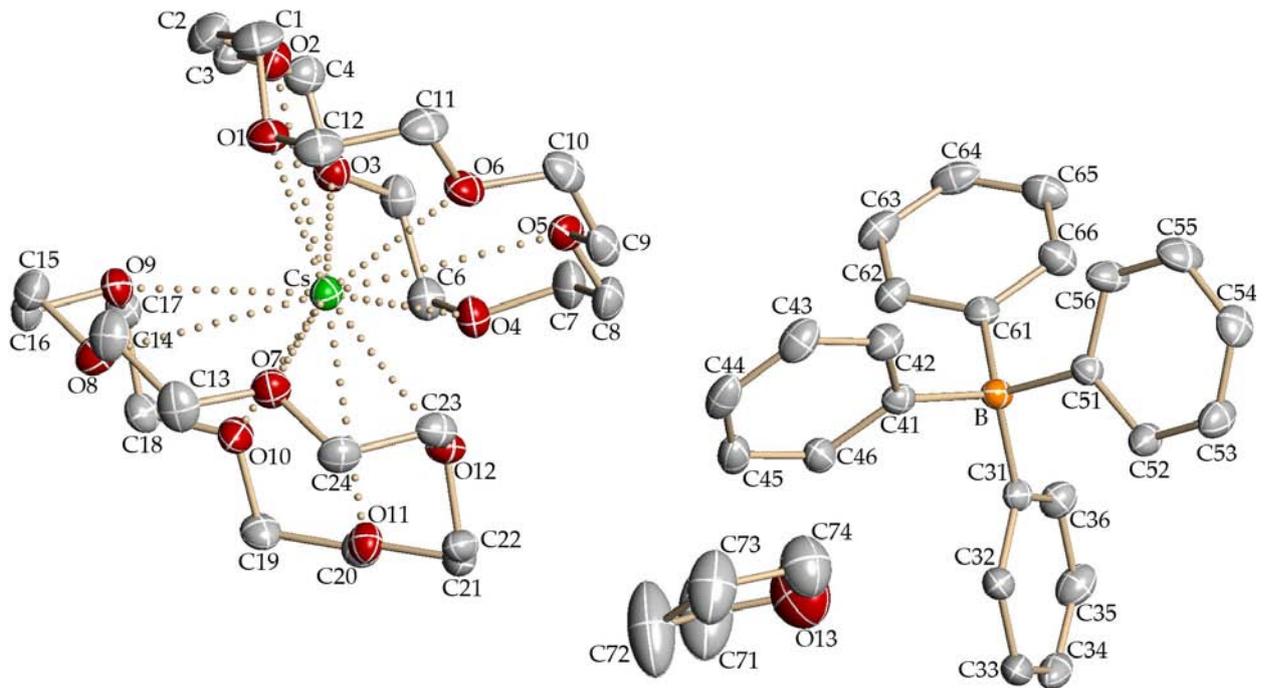


Abbildung 121: Darstellung von  $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\cdot\text{THF}$  (17a)

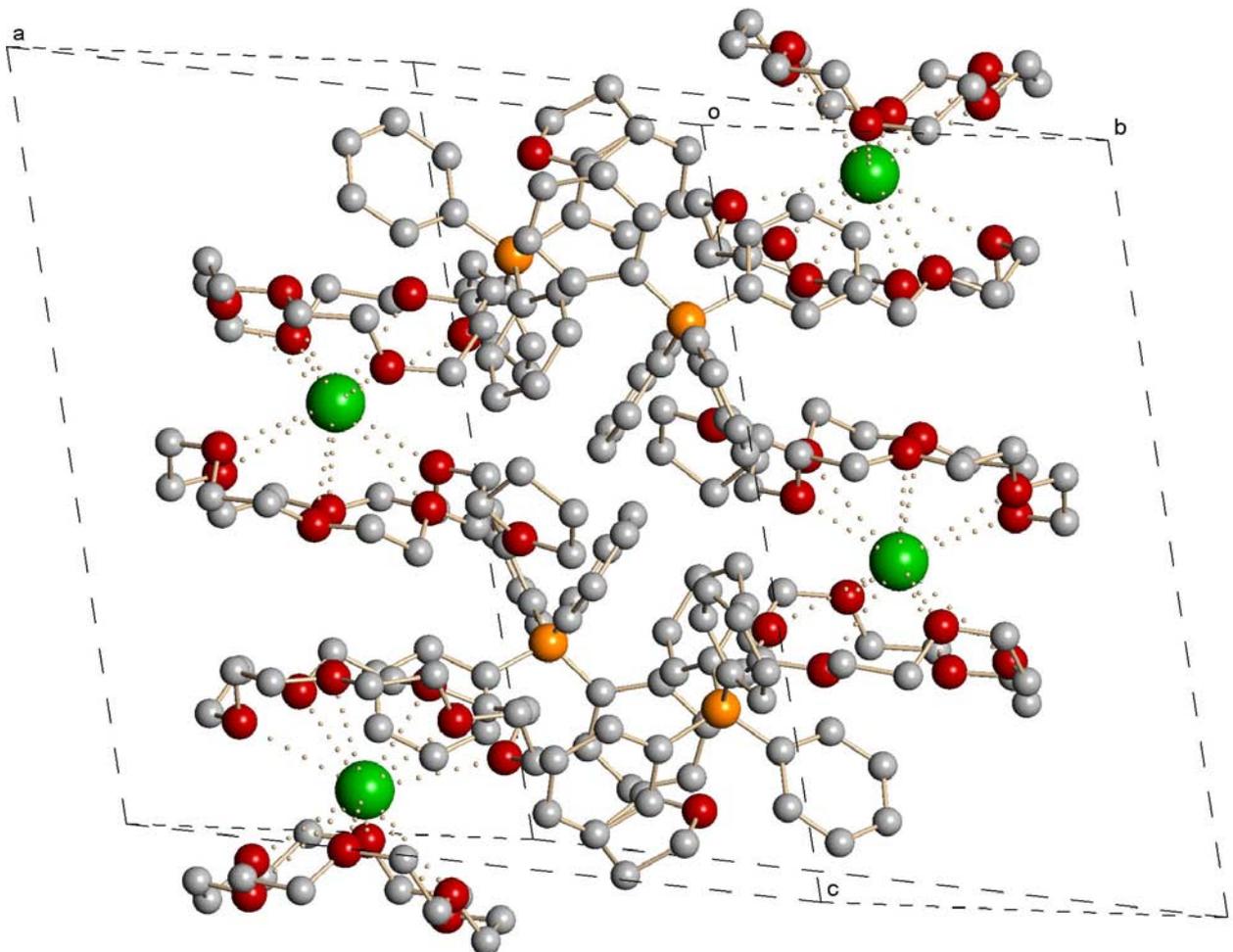


Abbildung 122: Zellzeichnung von  $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\cdot\text{THF}$  (17a)

2.18 {[CsBPh<sub>4</sub>(18-Krone-6)]<sub>2</sub>[Cs(18-Krone-6)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]} (18a)

Tabelle 69: Kristallographische Daten von 18a

Summenformel	C <sub>120</sub> H <sub>156</sub> O <sub>24</sub> B <sub>3</sub> Cs <sub>3</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	2416.61	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zellparameter	a = 1867.91(8)	
(Gitterkonstanten in pm;	b = 3516.29(16)	β = 93.3400(10)
Winkel in °)	c = 1785.64(8)	
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	11.7084(9)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.369	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.998	
F(000)	4992	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.46 • 0.36 • 0.29	
Θ - Messbereich (in °)	2.05 bis 25.00	
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22, -41 ≤ k ≤ 41, -21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	118769	
Unabhängige Reflexe	20621 [R(int) = 0.0429]	
Vollständigkeit bis Θ = 25.00°	100.0%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.7606 Min.: 0.6567	
Anzahl der Parameter	1355	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.123	
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0434, wR2 = 0.0788	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0477, wR2 = 0.0805	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 0.736 Min.: -0.562	
Datensatz (intern)	csb2k	

Aus Gründen mangelnder Übersicht wird hier auf eine vollbeschriftete asymmetrische Einheit der Struktur  $\{[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\}$  (18a) verzichtet.

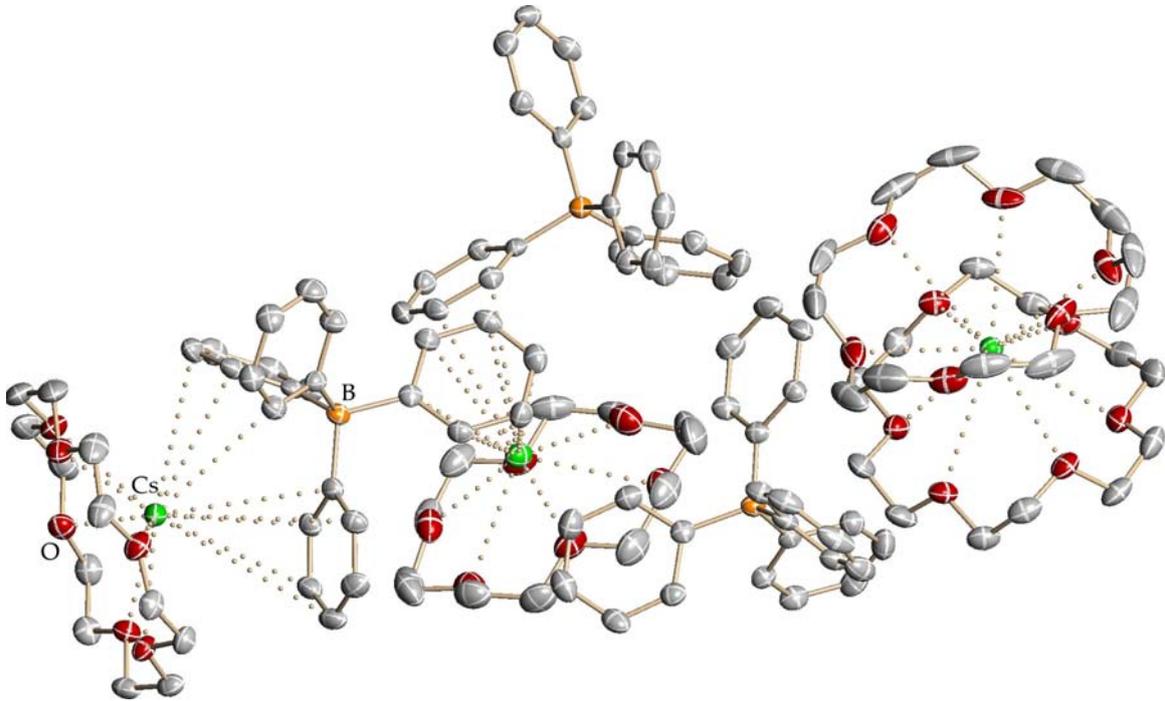


Abbildung 123: Asymmetrische Einheit von  $\{[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\}$  (18a)

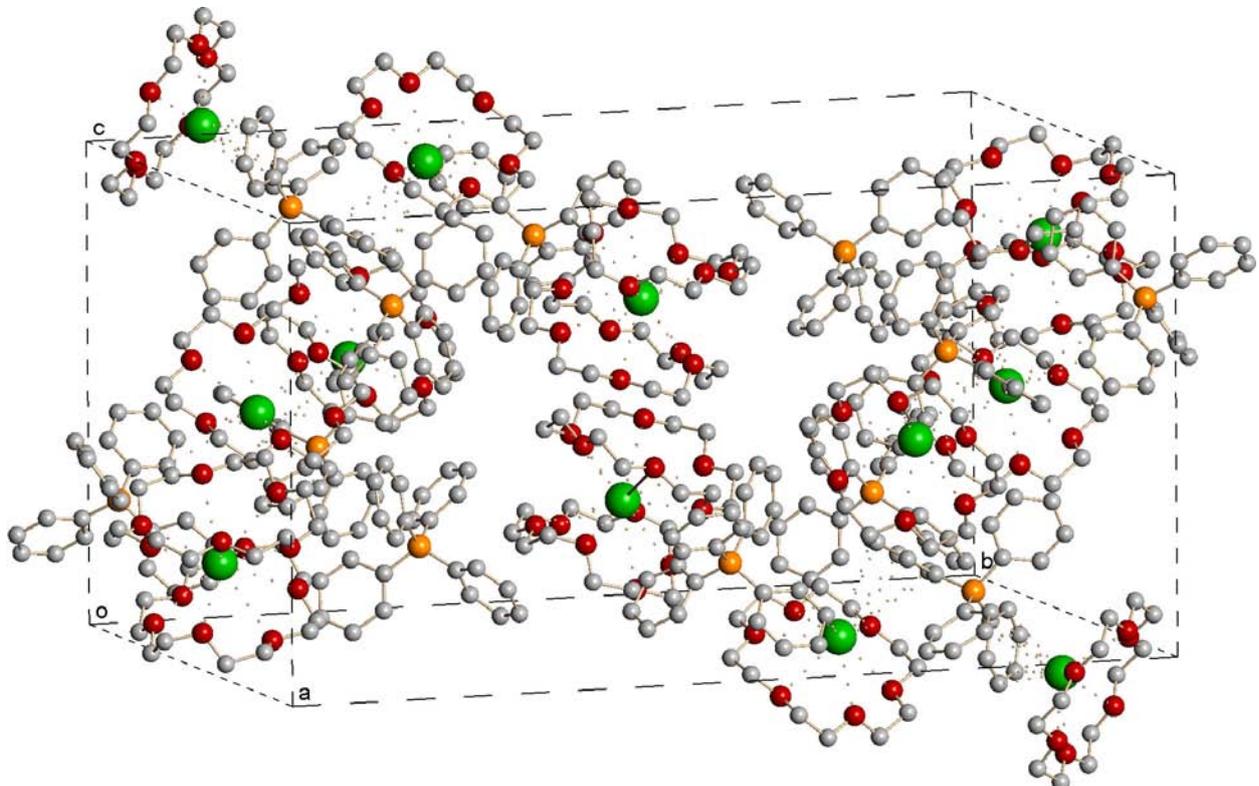


Abbildung 124: Zellzeichnung von  $\{[\text{CsBPh}_4(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\}$  (18a)

2.19 [Na<sub>2</sub>Cp(15-Krone-5)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>] (19)

Tabelle 70: Kristallographische Daten von 19

Summenformel	C <sub>49</sub> H <sub>65</sub> O <sub>10</sub> BNa <sub>2</sub>	
Molare Masse (in g/mol)	870.80	
Messtemperatur (in K)	153	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zellparameter	a = 1206.44(3)	$\alpha$ = 65.2270(10)
(Gitterkonstanten in pm;	b = 1458.34(4)	$\beta$ = 75.2030(10)
Winkel in °)	c = 1620.18(4)	$\gamma$ = 66.7560(10)
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	2.36426(11)	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.223	
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.099	
F(000)	932	
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.67 • 0.50 • 0.46	
$\Theta$ - Messbereich (in °)	2.43 bis 30.00	
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 20, -22 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	59467	
Unabhängige Reflexe	13587 [R(int) = 0.0329]	
Vollständigkeit bis $\Theta$ = 30.00°	98.5%	
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9560 Min.: 0.9368	
Anzahl der Parameter	562	
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.010	
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0447, wR2 = 0.1137	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1201	
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 0.638 Min.: -0.313	
Datensatz (intern)	bw40d	

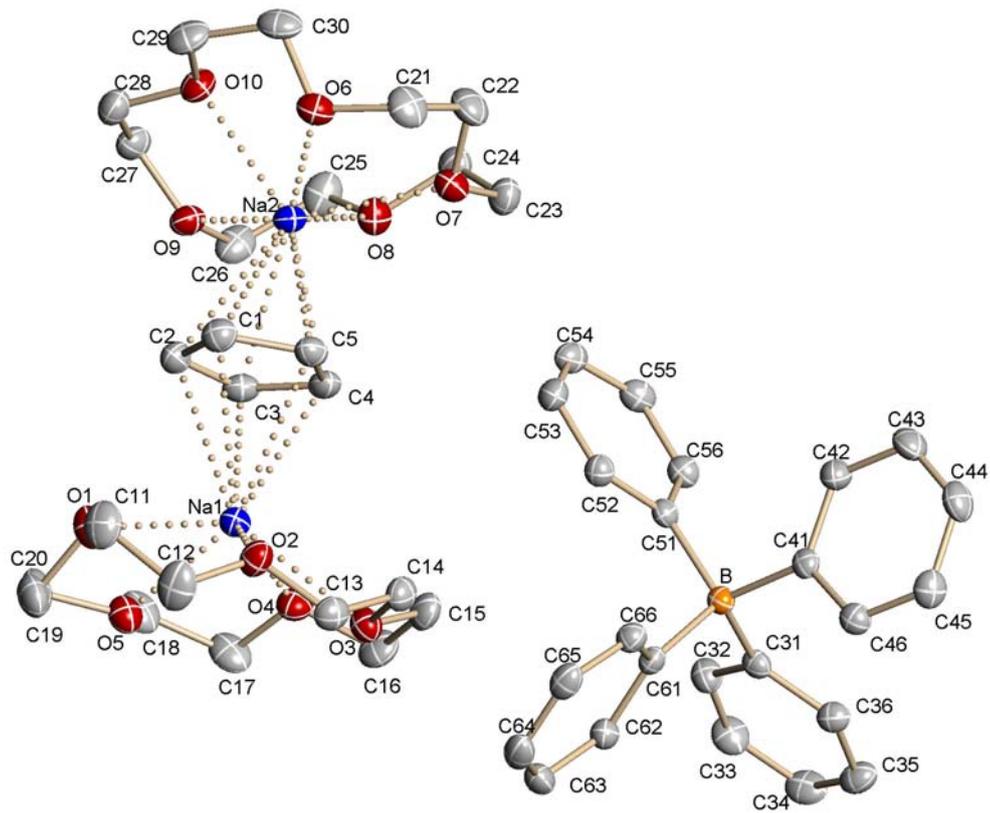


Abbildung 125: Darstellung von  $[\text{Na}_2\text{Cp}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$  (19)

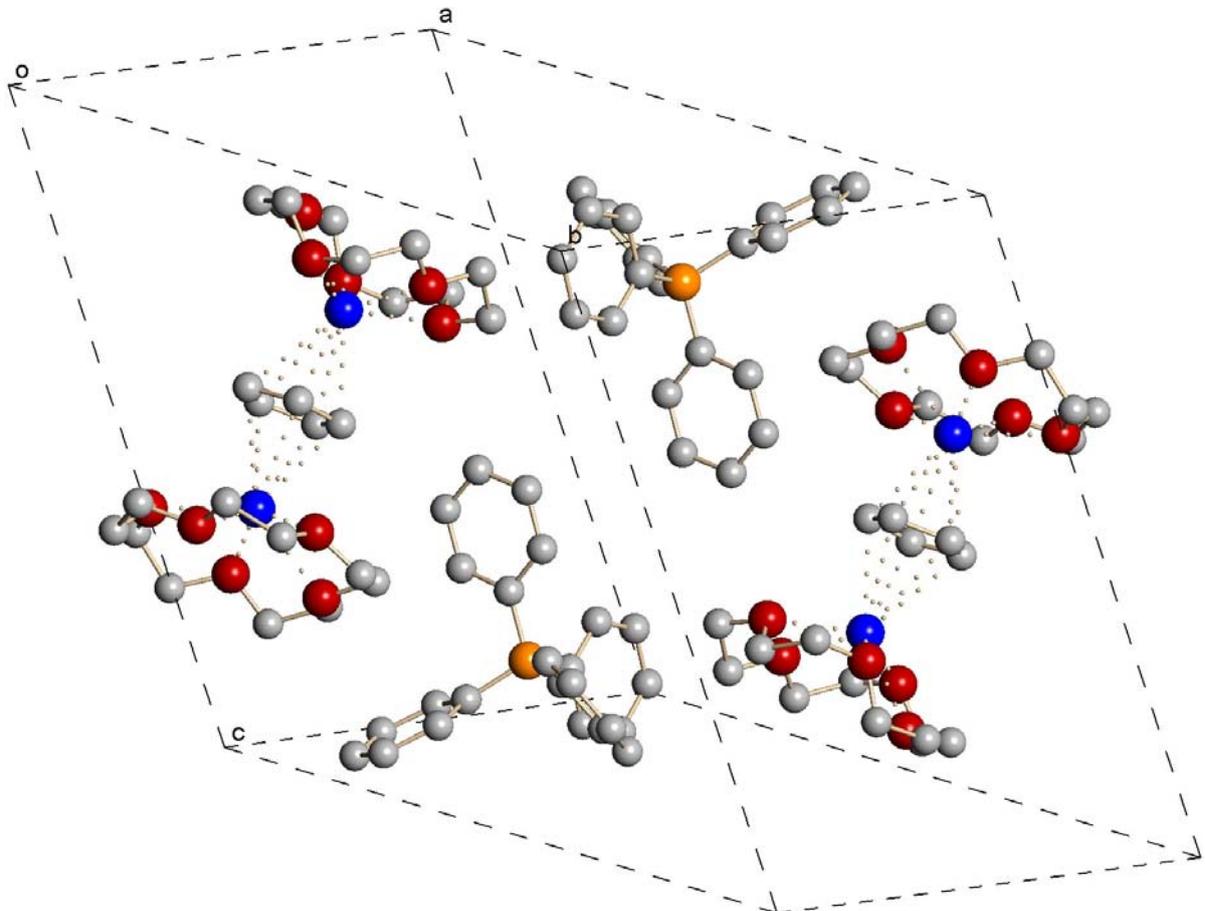


Abbildung 126: Zellzeichnung von  $[\text{Na}_2\text{Cp}(15\text{-Krone-5})_2][\text{BPh}_4]$  (19)

2.20 [K<sub>2</sub>Cp(18-Krone-6)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]·Dioxan·THF (20)

Tabelle 71: Kristallographische Daten von 20

Summenformel	C <sub>61</sub> H <sub>89</sub> O <sub>15</sub> BK <sub>2</sub>
Molare Masse (in g/mol)	1151.33
Messtemperatur (in K)	153
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcm</i>
Zellparameter	a = 2162.70(13)
(Gitterkonstanten in pm;	b = 951.32(6)
Winkel in °)	c = 3007.21(18)
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	6.1871(7)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.236
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	0.217
F(000)	2472
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.40 • 0.30 • 0.10
Θ - Messbereich (in °)	2.43 bis 27.55
Indexbereich	-27 ≤ h ≤ 22, -11 ≤ k ≤ 12, -38 ≤ l ≤ 32
Gemessene Reflexe	35447
Unabhängige Reflexe	7189 [R(int) = 0.0439]
Vollständigkeit bis Θ = 27.55°	98.7%
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9787 Min.: 0.9183
Anzahl der Parameter	405
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	0.929
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0599, wR2 = 0.1629
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.1050, wR2 = 0.1833
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 0.609 Min.: -0.413
Datensatz (intern)	3_02hh

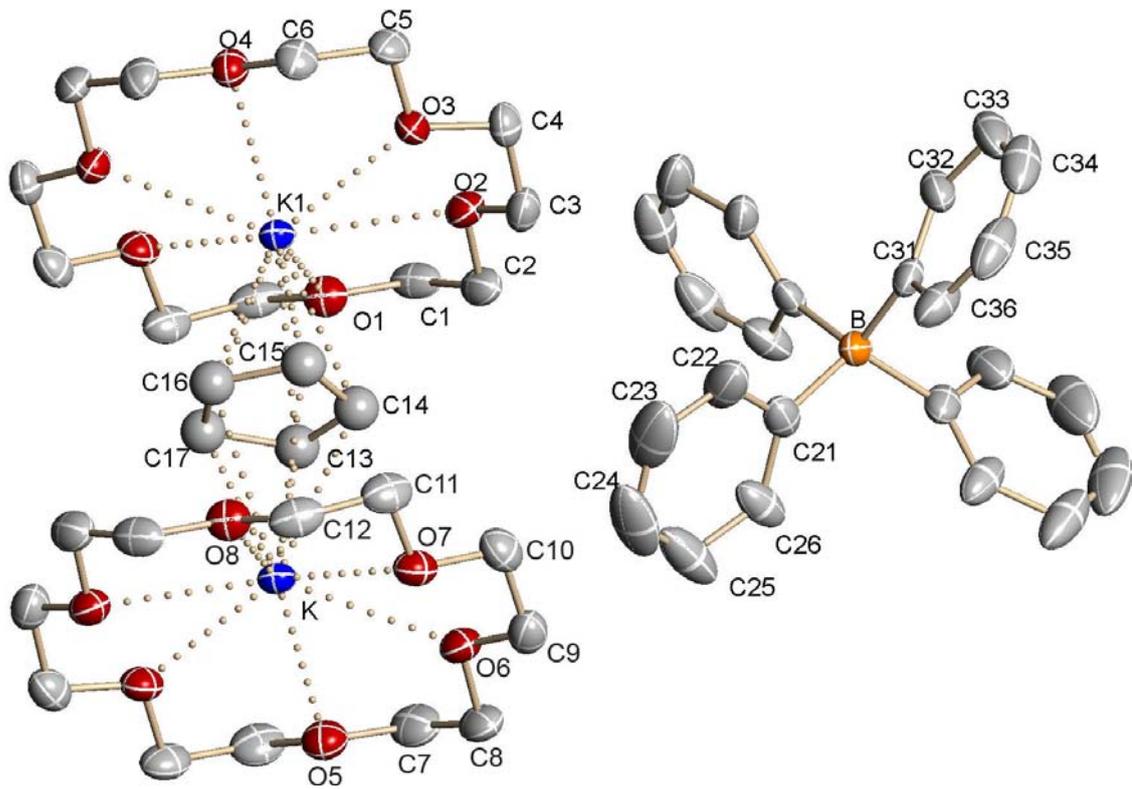


Abbildung 127: Darstellung von  $[K_2Cp(18\text{-Krone-}6)_2][BPh_4]\cdot\text{Dioxan}\cdot\text{THF}$  (20)

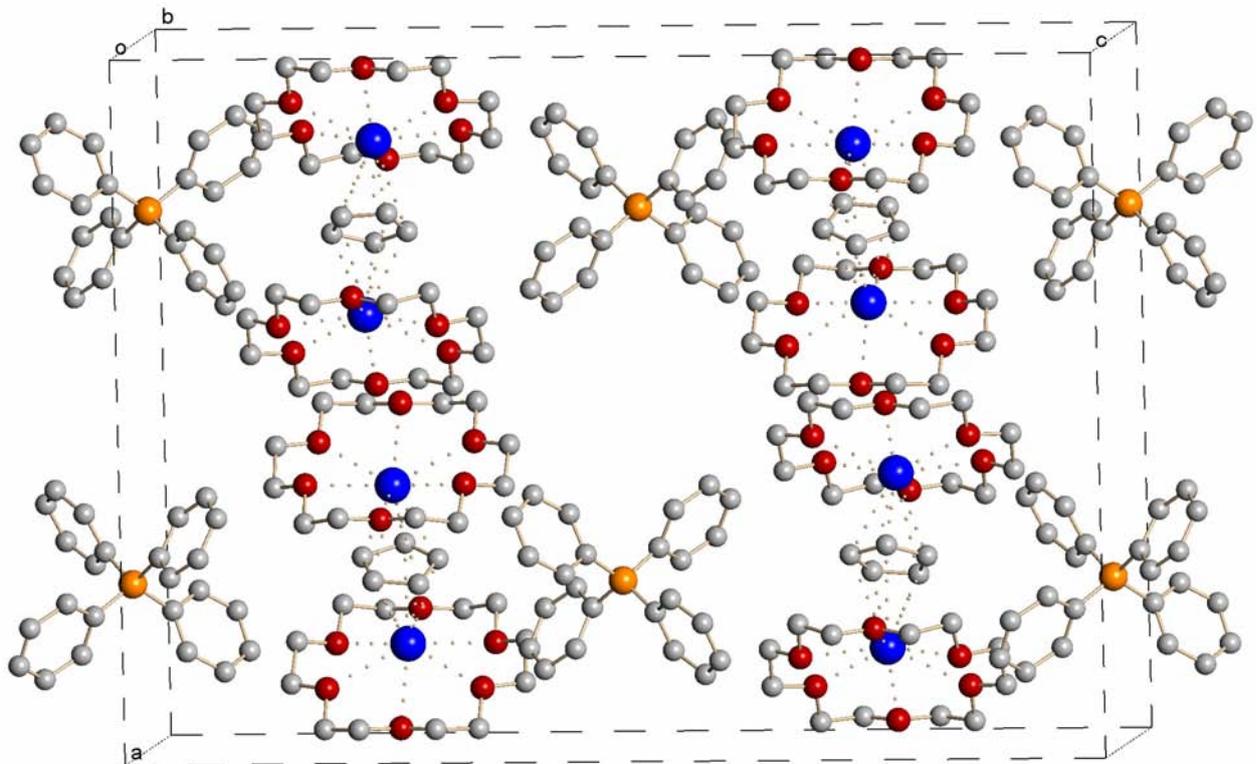


Abbildung 128: Zellzeichnung von  $[K_2Cp(18\text{-Krone-}6)_2][BPh_4]\cdot\text{Dioxan}\cdot\text{THF}$  (20)

2.21 [Rb<sub>2</sub>Cp(18-Krone-6)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]·2Dioxan (21)

Tabelle 72: Kristallographische Daten von 21

Summenformel	C <sub>61</sub> H <sub>89</sub> O <sub>16</sub> BRb <sub>2</sub>
Molare Masse (in g/mol)	1260.07
Messtemperatur (in K)	153
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Ibam</i>
Zellparameter	a = 952.1(4)
(Gitterkonstanten in pm;	b = 2198.7(9)
Winkel in °)	c = 2993.5(14)
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	6.270(10)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.336
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	1.627
F(000)	2648
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.48 • 0.10 • 0.05
Θ - Messbereich (in °)	1.85 bis 25.00
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 11, -24 ≤ k ≤ 26, -35 ≤ l ≤ 34
Gemessene Reflexe	16853
Unabhängige Reflexe	2821 [R(int) = 0.1716]
Vollständigkeit bis Θ = 25.00°	99.9%
Max. und min. Transmission	Max.: 0.9231 Min.: 0.5090
Anzahl der Parameter	174
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.000
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0596, wR2 = 0.1060
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.1171, wR2 = 0.1351
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 0.728 Min.: -0.885
Datensatz (intern)	bw55d

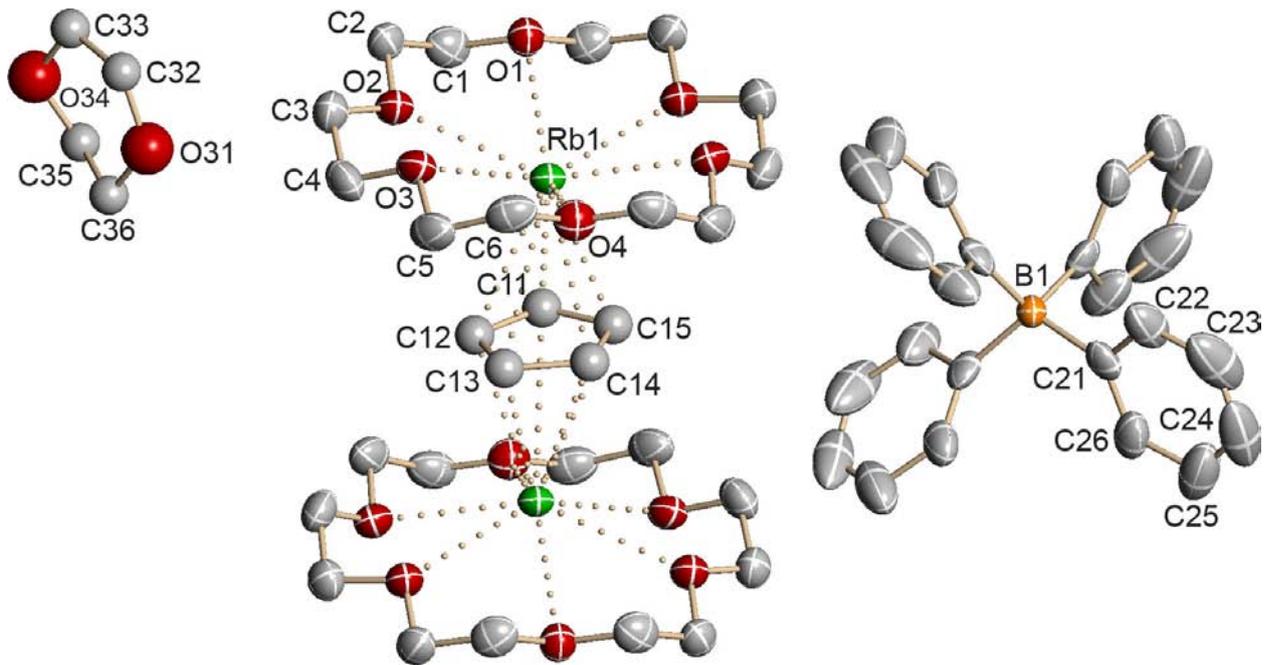


Abbildung 129: Darstellung von  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\cdot 2\text{Dioxan}$  (21)

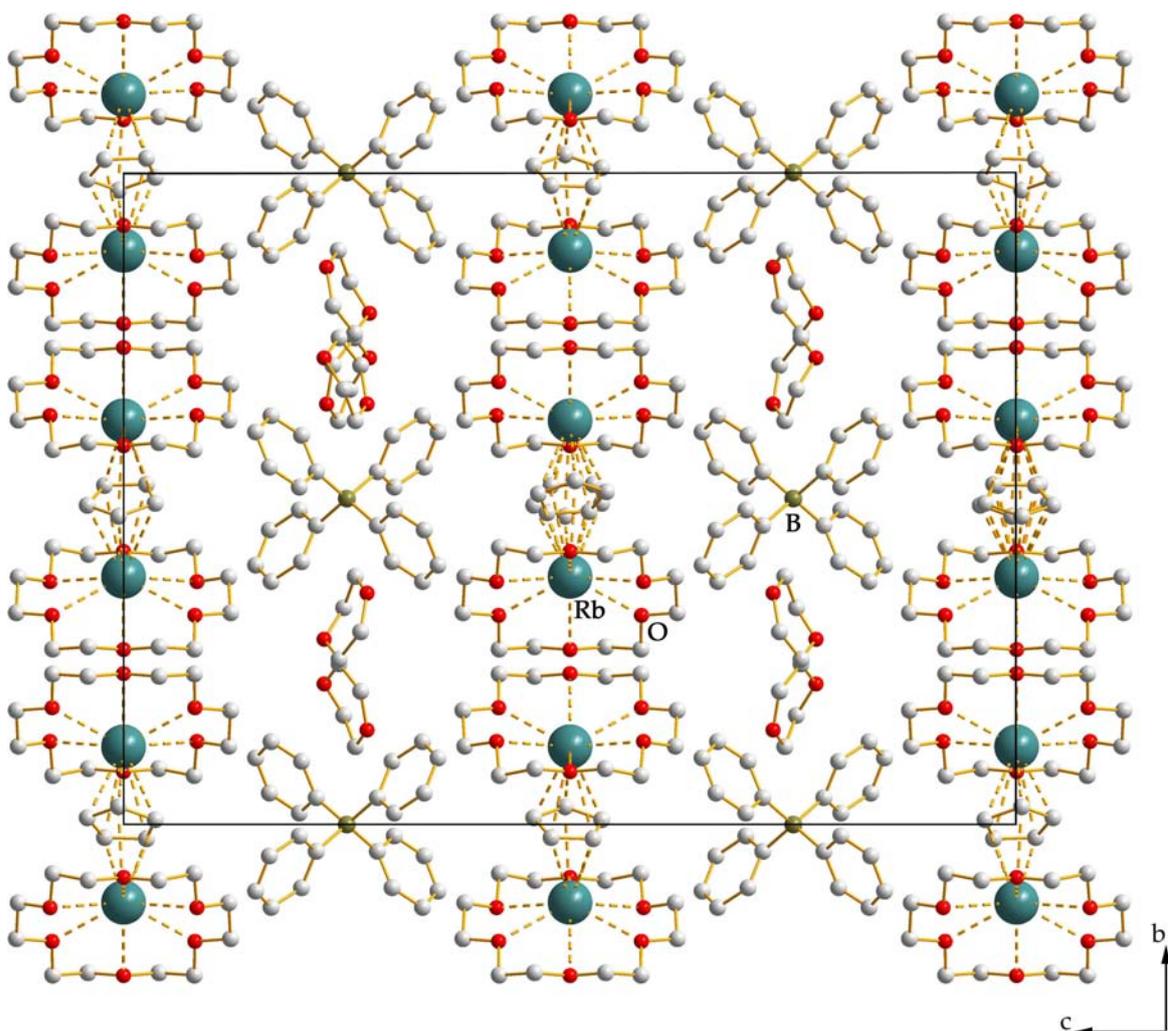


Abbildung 130: Zellzeichnung von  $[\text{Rb}_2\text{Cp}(18\text{-Krone-6})_2][\text{BPh}_4]\cdot 2\text{Dioxan}$  (21)

2.22 [Cs<sub>2</sub>Cp(18-Krone-6)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>] (22)

Tabelle 73: Kristallographische Daten von 22

Summenformel	C <sub>53</sub> H <sub>73</sub> O <sub>12</sub> BCs <sub>2</sub>
Molare Masse (in g/mol)	1178.74
Messtemperatur (in K)	153
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Zellparameter	a = 984.65(5)
(Gitterkonstanten in pm;	b = 3328.00(15)      β = 97.7080
Winkel in °)	c = 1713.45(8)
Volumen (in nm <sup>3</sup> )	5.5641(5)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m <sup>3</sup> )	1.407
Absorptionskoeffizient (in mm <sup>-1</sup> )	1.367
F(000)	2408
Kristallgröße (in mm <sup>3</sup> )	0.72 • 0.36 • 0.10
Θ - Messbereich (in °)	2.18 bis 30.00
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -46 ≤ k ≤ 40, -24 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	37667
Unabhängige Reflexe	13752 [R(int) = 0.0390]
Vollständigkeit bis Θ = 30.00°	97.6%
Max. und min. Transmission	Max.: 0.8754 Min.: 0.4395
Anzahl der Parameter	767
Goof-Wert an F <sup>2</sup>	1.006
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0739
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0421, wR2 = 0.0751
Restelektronendichte (in e/Å <sup>3</sup> )	Max.: 1.829 Min.: -1.256
Datensatz (intern)	bw44d



## F. Literaturverzeichnis

- [1] J. L. Wardell in: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford **1982**, 1, 43.
- [2] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501.
- [3] M. A. Beswick, D. S. Wright in: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Elsevier Science Ltd., Oxford **1995**, 1, 1.
- [4] J. D. Smith, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 43, 267.
- [5] S. Harder, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 17.
- [6] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969.
- [7] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1901**, 34, 68.
- [8] N. Hagihara, M. Kumada, R. Okawara, *Handbook of Organometallic Compounds*, W. A. Benjamin Inc., New York **1968**, 3.
- [9] J. E. Macintyre, A. J. Hodgson, *Dictionary of Organometallic Compounds, second edition*, Chapman & Hall, Weinheim **1995**, Vol. 1 - Vol. 5.
- [10] H. F. Ebel, A. Lüttringhaus in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1970**, Bd. 13/1, 255.
- [11] C. Lambert, P. von Ragué Schleyer in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1993**, Bd. E19d, 1.
- [12] C. Schade, P. von Ragué Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 169.
- [13] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255.
- [14] M. Könemann, G. Erker, M. Grehl, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11215.
- [15] R. Fierro, M. D. Rausch, G. S. Herrmann, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 11.
- [16] W. Kaminsky, R. Engehausen, J. Kopf, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2469; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2273.
- [17] W. A. Herrmann, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1996**, Vol. 1-8.
- [18] Verschiedene Autoren in *Metallocenes: Synthesis Reactivity Applications*, A. Togni, R. L. Haltermann, Ed., Wiley-VCH Verlag, Weinheim **1998**, Vol. 1 + 2.
- [19] F. H. Allen, O. Kennard, Cambridge Structural Database: Datenbank für Röntgenstrukturen von organischen und metallorganischen Verbindungen, *Chem. Des. Automatic News* **1993**, 8, 31; Version 5.27/Con Quest 1.9, **2007**.
- [20] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford **1982**, Vol. 1 - Vol. 9.
- [21] E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Elsevier Science Ltd., Oxford **1995**, Vol. 1 - Vol. 14.

- [22] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855.
- [23] R. E. Dinnebier, F. Olbrich, S. van Smaalen, P. W. Stephens, *Acta Crystallogr., Sect B: Struct. Sci* **1997**, *B53*, 153.
- [24] R. E. Dinnebier, F. Olbrich, G. M. Bendele, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct.* **1997**, *C53*, 699.
- [25] M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer-Verlag, Berlin, **1973**.
- [26] L. Brandsma, *Preparative Polar Organometallic Chemistry 2*, Springer, Berlin, **1990**.
- [27] C. F. Hobbs, C. K. McMillin, E. P. Papadopoulos, C. A. Vander Werf, *J. Am. Chem.Soc.* **1962**, *84*, 43.
- [28] E. P. Papadopoulos, K. I. Y. Tabetto, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1299.
- [29] P. S. Skell, G. P. Bean, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4655.
- [30] C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1998**, *17*, 3512.
- [31] H. Chen, P. Jutzi, W. Leffers, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1991**, *10*, 1282.
- [32a] S. Neander, *Dissertationsschrift* **1999**, Universität Hamburg.
- [32b] S. Neander, F. E. Tio, R. Buschmann, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 58.
- [33] F. Olbrich, *Habilitationsschrift* **2000**, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.
- [34] B. Wilde, *Diplomarbeit* **2002**, Universität Hamburg.
- [35a] M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 896.
- [35b] T. Kähler, U. Behrens, S. Neander, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 50.
- [36] S. Körner, *Diplomarbeit* **2001**, Universität Hamburg.
- [37] J. Paap, *Dissertationsschrift* **2004**, Universität Hamburg.
- [38] J. Körnich, F. Olbrich, *priv. Commun.* **1999**, CCDC-Refcode: HORROV.
- [39] K. Niediek, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 2088.
- [40] S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1744.
- [41] J. Wessel, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2565; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2376.
- [42] D. Hoffmann, F. Hampel, P von Ragué Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 13.
- [43] M. Bollmann, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2003**, CCDC-Refcode: IPUQOZ.
- [44] S. B. Dawes, D. L. Ward, O. Fussa-Rydel, R. H. Huang, J. L. Dye, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2132.
- [45] D. L. Ward, R. H. Huang, J. L. Dye, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct.* **1990**, *C46*, 1838.

- [46] J. Baldas, J. F. Boas, S. F. Colmanet, A. D. Rae, G. A. Williams, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1993**, 442, 437.
- [47] N. S. Fender, S. S. Finegan, D. Müller, M. Mitchell, I. A. Kahwa, F. R. Fronczek, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4002.
- [48] D. M. Jenkins, Weijie Teng, U. Englich, D. Stone, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **2001**, 20, 4600.
- [49] T. Akutagawa, N. Takamatsu, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **2002**, 376, 39.
- [50] S. T. Liddle, W. Clegg, C. A. Morrison, *Dalton Trans.* **2004**, 2514.
- [51] I. Heldt, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 749.
- [52] F. T. Edelmann, F. Pauer, M. Wedler, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4143.
- [53] S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 604, 59.
- [54] T. B. Marder, I. D. Williams, *Chem. Commun.* **1987**, 1478.
- [55] G. Boche, B. Ledig, M. Marsch, K. Harms, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2001**, 57, m570.
- [56] A. Jaenschke, *Dissertationsschrift* **2006**, Universität Hamburg.
- [57] S. Buchholz, K. Harms, M. Marsch, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 72.
- [58] H. Bock, C. Nather, Z. Havlas, A. John, C. Arad, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 875.
- [59] H. Viebrock, D. Abeln, E. Weiss, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, 49, 89.
- [60] T. Kähler, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2001**, CCDC-Refcode: BADPUS.
- [61a] J. R. Fulton, M. W. Bouwkamp, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8799.
- [61b] J. R. Fulton, S. Sklenak, M. W. Bouwkamp, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4722.
- [62] S. Filliponi, J. N. Jones, J. A. Johnson, A. H. Cowley, F. Grepioni, D. Braga, *Chem. Commun.* **2003**, 2716.
- [63] A. Zaeni, F. T. Edelmann, T. Kähler, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2003**, CCDC-Refcode: ULOWAT.
- [64a] M. J. Frisch, H. B. Schlegel und weitere Autoren, *Gaussian 03*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [64b] Vielen Dank an Herrn Prof. Dr. Marc Prosenc für die Durchführung der DFT-Rechnungen.
- [65] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York **1995**, 101, 123.
- [66] T. Kähler, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2002**, CCDC-Refcode: MIVVAO.
- [67] M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, N. Makropoulos, M. Warchhold, H. Noth, H. Piotrowski, K. Karaghiosoff, *Organometallics* **2002**, 21, 4335.

- [68] C. Dohmeier, E. Baum, A. Ecker, R. Koppe, H. Schnockel, *Organometallics* **1996**, *15*, 4702.
- [69] G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, D. L. Clark, B. L. Scott, *Dalton Trans.* **2003**, 2658.
- [70] Wai-Kwok Wong, Lilu Zhang, Wing-Tak Wong, Feng Xue, T. C. W. Mak, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4593.
- [71] J. C. Gallucci, M. R. Sivik, L. A. Paquette, F. Zaegel, P. Meunier, B. Gautheron, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 1673.
- [72] J. S. Alexander, D. G. Allis, B. S. Hudson, K. Ruhlandt-Senge, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15002.
- [73] S. D. Bunge, T. J. Boyle, H. D. Pratt III, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6035.
- [74] S. Kheradmandan, H. W. Schmalle, H. Jacobsen, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, M. Gross, S. Decurtins, *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 2526.
- [75] S. Arnott, S. C. Abrahams, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 449.
- [76] K. Hoffmann, E. Weiß, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, 221.
- [77] J. Ozols, S. Vimba, A. Ievins, *Kristallografiya* **1962**, *7*, 362.
- [78] J. C. Bryan, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2000**, *215*, 621.
- [79] D. A. Owen, A. Siegel, R. Lin, D. W. Slocum, B. Conway, M. Moronski, S. Duraj, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1980**, 90.
- [80] G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert, P. Raff, *Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 563, 110.
- [81] G. Wittig, P. Raff, *US 2853525*, **1958**.
- [82] J. Ozols, S. Vimba, A. Ievins, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis* **1961**, *4*, 93.
- [83] A. Pajzderska, H. Maluszynska, J. Wasicki, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57a*, 847.
- [84] J. Krtil, M. Fojtik, M. Kyrs, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1962**, *27*, 2069.
- [85] J. W. Steed, P. C. Junk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2141.
- [86] J. W. Steed, K. Johnson, C. Legido, P. C. Junk, *Polyhedron* **2003**, *22*, 769.
- [87] S. Eggers, S. Trzaska, M. Bollmann, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2002**, CCDC-Refcode: PUYGIZ.
- [88] M. Bollmann, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2003**, CCDC-Refcode: IPUQUF.
- [89] M. Bollmann, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2004**, CCDC-Refcode: IQOVOZ.
- [90] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495.
- [91] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
- [92] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 391.
- [93] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, *84(1)*, 16.
- [94] J. J. Christensen, D. J. Eatough, R. M. Izatt, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 351.
- [95] J. Huheey, *Anorganische Chemie*, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York **1998**, 583.

- [96] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie, 4. Auflage*, Verlag Chemie, Weinheim **1982**, 160.
- [97] G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands, in Monographs in Supramolecular Chemistry*, ed. J. F. Stoddart, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, 1991.
- [98] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag **1995**, 101. Aufl., 1185.
- [99] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 16.
- [100] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [101] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. überarb. Aufl. **2005**, Thieme, Stuttgart.
- [102] J. Su, S. D. Goodwin, X.-W. Li, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12994.
- [103] G. E. Underiner, R. P. Tan, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8437.
- [104] M. Bollmann, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2004**, CCDC-Refcode: IQOVUF.
- [105] W. C. A. Willis, M. J. Scott, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4333.
- [106] P. Groth, *Acta Chem. Scand. A* **1981**, 35, 463.
- [107] F. P. Boer, M. A. Neuman, F. P. Remoortere, E. C. Steiner, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2826.
- [108] K. Wijaya, D. Henschel, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1997**, 52, 1219.
- [109] T. Kähler, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2002**, CCDC-Refcode: MIVVIW.
- [110] S. T. Liddle, W. Clegg, *Polyhedron* **2003**, 22, 3507.
- [111] S. Trzaska, *Diplomarbeit* **2004**, Universität Hamburg.
- [112] S. T. Liddle, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 402.
- [113] P. C. Stark, M. Huff, E. A. Babaiian, L. M. Barden, D. C. Hrnrcir, S. G. Bott, J. L. Atwood, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1987**, 5, 683.
- [114] S. Chadwick, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **1997**, 16, 5792.
- [115] R. Boulatov, Bin Du, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4554.
- [116] M. Hernandez-Arganis, S. Hernandez-Ortega, R. A. Toscano, V. Garcia-Montalvo, R. Cea-Olivares, *Chem. Commun.* **2004**, 310.
- [117] G. Krauter, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, 44, 444.
- [118] H. Noth, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1115.
- [119] P. Groth, *Acta Chem. Scand. A* **1982**, 36, 109.
- [120] T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, S. Takeda, T. Inabe, K. Sugiura, Y. Sakata, A. E. Underhill, *Chem.-Eur. J.* **2001**, 7, 4902.
- [121] N. K. Dalley, J. D. Lamb, A. Y. Nazarenko, *Supramol. Chem.* **1997**, 8, 345.

- [122] K. A. Watson, S. Fortier, M. P. Murchie, J. W. Bovenkamp, A. Rodrigue, G. W. Buchanan, C. I. Ratcliffe, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1201.
- [123] A. S. Antsyshkina, G. G. Sadikov, M. A. Porai-Koshits, V. N. Konoplev, T. A. Silina, A. S. Sizareva, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)* **1994**, *20*, 274.
- [124] Hong Zhang, Ximin Wang, B. K. Teo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11813.
- [125] D. J. Darensbourg, B. J. Frost, D. L. Larkins, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1993.
- [126] J. Körnich, F. Olbrich, *priv. Commun.* 1999, CCDC-Refcode: HORRAH.
- [127] T. Kähler, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2001**, CCDC-Refcode: BADPOM.
- [128] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 189.
- [129] M. Bollmann, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2002**, CCDC-Refcode: BADNIE.
- [130] J. A. Manskaya, K. V. Domasevitch, V. V. Ponomareva, J. Sieler, V. N. Kokozay, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1998**, *53*, 683.
- [131] J. Ellermann, W. Bauer, M. Schutz, F. W. Heinemann, M. Moll, *Monatsh. Chem.* **1998**, *129*, 547.
- [132] T. Kähler, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2001**, CCDC-Refcode: BADQAZ.
- [133] M. Dobler, R. P. Phizackerley, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1974**, *30*, 2748.
- [134] M. El Essawi, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1998**, *53*, 263.
- [135] G. W. Rabe, L. M. Liable-Sands, C. D. Incarvito, Kin-Chung Lam, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4342.
- [136] L. Pauling, *The nature of Chemical Bond* **1960**, Cornell University Press, Ithaca, New York.
- [137a] S. B. Dawes, D. L. Ward, Rui He Huang, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3534.
- [137b] R. H. Huang, J. L. Eglin, S. Z. Huang, L. E. H. McMills, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9542.
- [138] M. Clark, C. J. Kellen-Yuen, K. D. Robinson, H. Zhang, Z.-Y. Yang, K. V. Madapat, J. W. Fuller, J. L. Atwood, J. S. Thrasher, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 809.
- [139] S. Körner, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2001**, CCDC-Refcode: QULTUM.
- [140] T. Kähler, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2002**, CCDC-Refcode: BANNAG.
- [141] S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4507.
- [142] J.-C. Berthet, C. Villiers, J.-F. Le Marechal, B. Delavaux-Nicot, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 53.
- [143] W. J. Evans, M. S. Sollberger, J. L. Shreeve, J. M. Olofson, J. H. Hain Junior, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2492.

- [144a] S. Neander, F. Olbrich, U. Behrens, *priv. Commun.* **2000**, CCDC-Refcode: QIR-FIG.
- [144b] S. Neander, F. Olbrich, U. Behrens, *priv. Commun.* **2000**, CCDC-Refcode: QEX-TIW.
- [145] J. Wessel, U. Behrens, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 516; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 443.
- [146] J. Paap, F. Olbrich, *priv. Commun.* **1999**, CCDC-Refcode: HOJJUL.
- [147] J. Paap, F. Olbrich, *priv. Commun.* **1999**, CCDC-Refcode: HOJJOF.
- [148] S. Körner, F. Olbrich, *priv. Commun.* **2001**, CCDC-Refcode: QULVAU.
- [149] F. Olbrich, private Mitteilung.
- [150] E. Müller (Hrsg.), Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. 1/2, Thieme Verlag, Stuttgart, **1976**.
- [151] D. Shriver, M. Drezdson, *The manipulation of air-sensitive compounds*, John Wiley&Sons, New York, NY, **1986**.
- [152a] Bruker Industrial Automation, *SAINT 6.02 A*, Program for data reduction, **2000**.
- [152b] SADABS, Program for area detector absorption corrections, Siemens Analytical X-Ray Instruments.
- [153] G. Sheldrick, *SHELXTL-NT V 5.1*, Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instr. Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- [154] G. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [155] G. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [156a] Bruker AXS, *XSHELL*, V 4.01, **2000**.
- [156b] K. Brandenburg, *Diamond V3.1 1997 - 2005*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [157] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 4. überarb. Aufl., Teubner Verlag **2005**.
- [158] Stoe & Cie GmbH, *Stoe WinX<sup>POW</sup>*, Darmstadt, V. 1.10, **2002**.
- [159] B. O. Wagner, H. F. Ebel, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5155.
- [160] K. Ziegler, H. Froitzheim, K. Hafner, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 434.
- [161] G. Wittig, P. Raff, *Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *573*, 195.
- [162a] Der Laborkatalog Merck: *Chemikalien und Reagenzien*, Fa Merck Eurolab GmbH, Darmstadt **2002**.
- [162b] Der Laborkatalog Merck: *Chemikalien und Reagenzien*, Fa Merck Eurolab GmbH, Darmstadt **1999**.

## G. Anhang

### 1. Danksagung

Mein erster Dank gilt meinen beiden Doktorvätern Prof. Dr. Ulrich Behrens und Priv.-Doz. Dr. Falk Olbrich für die Überlassung des abwechslungsreichen und interessanten Themas sowie für die Freiheiten bei der Bearbeitung dessen. Ferner möchte ich mich bei beiden für die wertvolle Unterstützung und den zahlreichen Diskussionen und Anregungen, sowie den hervorragenden experimentellen Bedingungen bedanken. Ich möchte mich herzlich bei meinen Kollegen im Arbeitskreis Dr. Hoda Esbak, Dr. Anja Jaenschke, Silke Trzaska, Marc Bollmann, Dr. Kai Fichtel und Torsten Kähler für die stets tolle Unterstützung und das sehr gute Arbeitsklima bedanken. Hier gilt ein besonderer Dank meinem „Leidensgenossen“ aus dem fünften und zweiten Stock, Marc Bollmann. Vieles wäre ohne Dich nur halb so „rosa“ gewesen. Bei Dr. Hoda Esbak möchte ich mich für die „weibliche Note“ im zweiten Stock bedanken.

Allen Studenten, die mich im Rahmen des AC-Fortgeschrittenen-Praktikums mit ihrem hochmotivierten Engagement unterstützt haben, gilt mein Dank. Insbesondere möchte ich mich bei Elena Dimos bedanken, nicht nur für ihren Einsatz im Rahmen des Schwerpunktpraktikums bei mir, sondern auch für ihre jahrelange Unterstützung und Freundschaft. Danke Elena!

Christian Dohrn danke ich für die schöne Zeit in den verschiedenen Praktika und für viele tolle Erlebnisse während und außerhalb des Studiums - und danke für das 12:3!

Bei allen Serviceabteilungen bedanke ich mich sehr für ihre schnellen und unkomplizierten Bemühungen. Gabi und Heinz Gräske, aber auch Jens Köster und Thorsten Roth möchte ich für viele anregende Gespräche danken. Ein besonderer Dank gilt hier Isabelle Nevoigt für die freundschaftlichen Diskussionen und die enorme Geduld.

Meiner lieben Familie möchte ich für die jahrelange Unterstützung herzlich danken. Aber auch dafür, dass sie immer zu mir gestanden hat und für mich da war.

Bei Alexandra Villaverde möchte ich mich ganz besonders bedanken. Du hast immer an mich geglaubt und mich unterstützt. Ohne Dich hätte ich mein Studium nicht in dieser Form beenden können.

## 2. Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name Björn Wilde  
Geburtsdatum und -ort 12. Juli 1975 in Hamburg

### Schulausbildung

August 1982 - Juli 1986 Grundschule Königstraße  
August 1986 - Juli 1995 Gymnasium Allee Altona,  
Abschluss: Abitur

### Grundwehrdienst

Oktober 1995 - September 1996 Grundwehrdienst

### Hochschulstudium

Oktober 1996 - April 1999 Grundstudium der Chemie an der Universität Hamburg

April 1999 Mündliche Vordiplomsprüfungen

April 1999 - August 2001 Hauptstudium der Chemie an der Universität Hamburg

Juni 2001 Sachkundeprüfung nach §5 der Chemikalien-Verbotsverordnung

Dezember 2001 Mündliche Diplomsprüfungen

Januar 2002 - Juli 2002 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Behrens. Thema: „Darstellung und Strukturuntersuchung von neuartigen Organometallverbindungen mit einem  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Sandwich-Kation“

seit August 2002 Promotion am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Behrens

### Berufliche Tätigkeiten

Oktober 2002 - März 2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Hamburg; Zuständig für die Betreuung im Grundpraktikum der Anorganischen und Angewandten Chemie

Oktober 2002 - Juli 2006 Lehrbeauftragter an der Universität Hamburg im Department Chemie zur Durchführung von Chemiepraktika für Medizin- und Zahnmedizinstudenten