

# **Metallocen-Verbindungen des Bariums**

## **Darstellungen und Strukturuntersuchungen von Cyclopentadienyl-, Indenyl-, Fluorenyl- und Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Kai Fichtel**

Hamburg 2004



**Universität Hamburg**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2001 bis Oktober 2004 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens durchgeführt.

Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Behrens

Mitgutachter: Prof. Dr. Dieter Rehder

Mündliche Prüfungen: 16. Dezember 2004

**Für meine Eltern**

## Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>Allgemeiner Teil</b> .....	1
	Verzeichnis verwendeter Abkürzungen.....	1
<b>1.</b>	<b>Einleitung</b> .....	2
<b>2.</b>	<b>Aufgabenstellung</b> .....	4
<b>B</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	5
<b>1.</b>	<b>Synthese und Eigenschaften der Ausgangsverbindung Barium- bis(hexamethyldisilazid) (Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>)</b> .....	5
1.1	Einleitung.....	5
1.2	Synthese und Charakterisierung von Ba[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	7
1.3	Röntgen-Pulverdiffraktometrie von Ba[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	9
	a) Möglichkeiten der Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	9
	b) Pulverdiffraktogramme von Ba[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	10
<b>2.</b>	<b>Synthese und Eigenschaften von unsubstituierten Cyclopentadienyl- Verbindungen des Bariums</b> .....	12
2.1	Einleitung.....	12
2.2	Synthese und Charakterisierung von Bis(cyclopentadienyl)barium (Ba(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , <b>1b</b> ) und Bis(cyclopentadienyl)barium(18-Krone-6) ([Ba(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (18-Krone-6)], <b>2a</b> ).....	14
2.3	Festkörperstruktur von Bis(cyclopentadienyl)barium-dimethylsulfoxid (Ba(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> • DMSO, <b>1c</b> ).....	18
2.4	Festkörperstruktur von Bis(cyclopentadienyl)barium(18-Krone-6) ( <b>2a</b> ).....	20
2.5	Röntgen-Pulverdiffraktometrie von Ba(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> und [Ba(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (18-Krone-6)].....	22
2.6	Diskussion der Strukturen von Ba(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> • DMSO ( <b>1c</b> ) und [Ba(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (18-Krone-6)] ( <b>2a</b> ).....	26
<b>3.</b>	<b>Synthesen und Eigenschaften von Indenyl-Verbindungen des Bariums</b> .....	31
3.1	Einleitung.....	31
3.2	Synthese und Charakterisierung von solvatarmem Bis(indenyl)barium ( <b>3</b> , <b>4</b> ).....	34
3.3	Röntgen-Pulverdiffraktometrie von solvatarmem Bis(indenyl)barium, BaInd <sub>2</sub> ( <b>3</b> , <b>4</b> ); Versuch der Strukturaufklärung.....	39
3.4	Synthese und Charakterisierung von Kronenether-Basenaddukten aus Bis(indenyl)barium.....	43
3.5	Festkörperstruktur von Bis(indenyl)barium(18-Krone-6)-dipyridin ( <b>5a</b> ).....	49
3.6	Festkörperstruktur von 2-(η <sup>5</sup> -Indenyliden-pentaethoxy)-phenolatobarium- dipyridin ( <b>6a</b> ).....	52

3.7	Festkörperstruktur von Bis(indenyl)barium-sesqui(Dibenzo-18-Krone-6)-dipyridin ( <b>7a</b> ).....	57
3.8	Festkörperstruktur von [Bis(Benzo-15-Krone-5)barium]-bis[tri(indenyl)pyridin-barat] ( <b>8a</b> ).....	59
3.9	Festkörperstruktur von Benzo-15-Krone-5.....	62
3.10	Diskussion der Festkörperstrukturen der Indenyl-Verbindungen des Bariums.....	64
3.11	Röntgen-Pulverdiffraktometrie von Kronenether-Basenaddukten aus Bis(indenyl)barium.....	69
<b>4.</b>	<b>Synthesen und Eigenschaften von Fluorenyl-Verbindungen des Bariums</b> .....	<b>71</b>
4.1	Einleitung.....	71
4.2	Synthese und Charakterisierung von Bis(fluorenyl)barium-tetrahydrofuran ( <b>9</b> ).....	75
4.3	Darstellung und Strukturuntersuchung von Bis(fluorenyl)barium-tripyridin.....	77
	a) Synthese und Charakterisierung von Bis(fluorenyl)barium-tripyridin ( <b>10</b> ).....	77
	b) Festkörperstruktur von Bis(fluorenyl)barium-tripyridin ( <b>10a</b> ).....	82
4.4	Röntgen-Pulverdiffraktometrie von Bis(fluorenyl)barium-tetrahydrofuran ( <b>9</b> ) und Bis(fluorenyl)barium-tripyridin ( <b>10</b> ).....	86
4.5	Synthese und Charakterisierung von makrocyclischen Polyether-Addukten aus Bis(fluorenyl)barium.....	90
4.6	Festkörperstruktur von Bis(fluorenyl)barium(18-Krone-6)-dipyridin ( <b>12a</b> ).....	94
4.7	Festkörperstruktur von Bis(fluorenyl)barium(Dibenzo-18-Krone-6)-tripyridin ( <b>13a</b> ).....	97
4.8	Festkörperstruktur von $\mu_2$ -Hydroxodi(barium(Kryptand 222))trifluorenid-pyridin ( <b>14a</b> ).....	99
4.9	Festkörperstruktur von Tetra( $\mu_3$ -hydroxobarium(Benzo-18-Krone-6))-tetrafluorenid-nonapyridin ( <b>15a</b> ).....	101
4.10	Diskussion der Festkörperstrukturen von makrocyclischen Polyether-Addukten aus Bis(fluorenyl)barium.....	103
4.11	Röntgen-Pulverdiffraktometrie von makrocyclischen Polyether-Addukten aus Bis(fluorenyl)barium.....	107
<b>5.</b>	<b>Synthesen und Eigenschaften von Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen des Bariums</b> .....	<b>110</b>
5.1	Einleitung.....	110
5.2	Synthese und Charakterisierung von Pentamethylcyclopentadienylbarium-hexamethyldisilazid ( <b>16</b> ).....	113

5.3	a) Synthese und Charakterisierung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)barium-tripyridin ( <b>17</b> )	115
	b) Festkörperstruktur von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)barium-tripyridin ( <b>17a, b</b> )	116
<b>6.</b>	<b>Weitere Darstellungen und Polymerisationsversuche</b>	120
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	123
<b>8.</b>	<b>Summary</b>	127
<b>C</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	132
<b>1.</b>	<b>Allgemeine Arbeitstechniken</b>	132
1.1	Präparative Methoden	132
1.2	Käuflich erworbene Verbindungen und deren Trocknung	132
<b>2.</b>	<b>Untersuchungsmethoden</b>	133
2.1	IR-Spektren	133
2.2	NMR-Spektren	133
2.3	Schmelzpunktbestimmung	133
2.4	Elementaranalysen	133
2.5	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	134
2.6	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	135
<b>3.</b>	<b>Darstellung der Verbindungen</b>	136
3.1	Darstellung von Barium-bis(hexamethyldisilazid)	136
3.2	Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)barium ( <b>1a-c</b> )	138
3.3	Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)barium(18-Krone-6) ( <b>2, 2a</b> )	139
3.4	Darstellung von Bis(indenyl)barium ( <b>3</b> )	141
3.5	Darstellung von Bis(indenyl)barium-tripyridin ( <b>4</b> )	142
3.6	Darstellung von Bis(indenyl)barium(18-Krone-6) ( <b>5, 5a</b> )	144
3.7	Darstellung von Bis(indenyl)barium(Dibenzo-18-Krone-6)-dipyridin ( <b>7, 7a</b> )	146
3.8	Darstellung von Bis(indenyl)barium(Monobenzo-18-Krone-6) ( <b>6, 6a</b> )	147
3.9	Darstellung von Hexakis(indenyl)tribarium-bis(Benzo-15-Krone-5)-dipyridin ( <b>8, 8a</b> )	149
3.10	Darstellung von Bis(flourenyl)barium-tetrahydrofuran ( <b>9</b> )	151
3.11	Darstellung von Bis(flourenyl)barium-tripyridin ( <b>10, 10a</b> )	153
3.12	Darstellung von Bis(flourenyl)barium(18-Krone-6)-pyridin ( <b>12, 12a</b> )	155
3.13	Darstellung von Bis(flourenyl)barium(Dibenzo-18-Krone-6)-pyridin ( <b>13, 13a</b> )	156
3.14	Darstellung von Bis(flourenyl)barium(Kryptand 222) ( <b>14, 14a</b> )	158

3.15	Darstellung von Fluorenylhydroxobarium(Benzo-18-Krone-6) ( <b>15</b> , <b>15a</b> ).....	160
3.16	Darstellung von Pentamethylcyclopentadienylbarium-hexamethyldisilazid ( <b>16</b> ).....	162
3.17	Darstellung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)barium-tripyridin ( <b>17</b> , <b>17a</b> , <b>b</b> ).....	164
3.18	a) Weitere Darstellungen ( <b>a1</b> bis <b>a7</b> ).....	165
	b) Polymerisationsversuche.....	167
	c) Kristallisationsversuche.....	169
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -Ligand ( <b>c1</b> bis <b>c7</b> ).....	169
	Indenyl-Ligand ( <b>c8</b> bis <b>c13</b> ).....	170
	Fluorenyl-Ligand ( <b>c14</b> bis <b>c26</b> ).....	171
	Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand ( <b>c27</b> bis <b>c40</b> ).....	174
<b>4.</b>	<b>Sicherheitsdaten und Entsorgung</b> .....	177
4.1	Sicherheitsdaten der verwendeten Substanzen.....	177
4.2	Entsorgung.....	178
<b>D</b>	<b>Röntgenographischer Anhang</b> .....	178
1.	Kristallographische Daten von Ba(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> • DMSO ( <b>1c</b> ).....	179
2.	Kristallographische Daten von [Ba(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (18-Krone-6)] ( <b>2a</b> ).....	181
3.	Kristallographische Daten von BaInd <sub>2</sub> (18-Krone-6)(py) <sub>2</sub> ( <b>5a</b> ).....	182
4.	Kristallographische Daten von BaInd <sub>2</sub> (Dibenzo-18-Krone-6) <sub>1.5</sub> (py) <sub>1.7</sub> ( <b>7a</b> ).....	184
5.	Kristallographische Daten von [(-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> -PhO]BaInd] • 2 Py ( <b>6a</b> ).....	185
6.	Kristallographische Daten von [Ba(Benzo-15-Krone-5) <sub>2</sub> ][BaInd <sub>3</sub> (py)] <sub>2</sub> ( <b>8a</b> ).....	187
7.	Kristallographische Daten von [BaFl <sub>2</sub> (py) <sub>3</sub> ] • Py ( <b>10a</b> ).....	188
8.	Kristallographische Daten von BaFl <sub>2</sub> (18-Krone-6)(py) <sub>2</sub> ( <b>12a</b> ).....	190
9.	Kristallographische Daten von BaFl <sub>2</sub> (Dibenzo-18-Krone-6)(py) <sub>3</sub> ( <b>13a</b> ).....	191
10.	Kristallographische Daten von [[Ba(Kryptand 222)] <sub>2</sub> (OH)][Fl] <sub>3</sub> • Py ( <b>14a</b> ).....	193
11.	Kristallographische Daten von [Ba(OH)(Benzo-18-Krone-6)] <sub>4</sub> [Fl] <sub>4</sub> • 9 Py ( <b>15a</b> ).....	194
12.	Kristallographische Daten von [BaCp <sup>*</sup> <sub>2</sub> (py) <sub>3</sub> ] ( <b>17a</b> ).....	196
13.	Kristallographische Daten von [BaCp <sup>*</sup> <sub>2</sub> (py) <sub>3</sub> ] ( <b>17b</b> ).....	196
14.	Kristallographische Daten von Benzo-15-Krone-5.....	198
<b>E</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	199
<b>F</b>	<b>Anhang</b> .....	205
1.	Danksagung.....	205
2.	Lebenslauf.....	206
3.	Veröffentlichung.....	207



## Liste der verwendeten 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
Ae	Erdalkali-Metall
Ba[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	Barium-bis(hexamethyldisilazid), Ba(HMDS) <sub>2</sub>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Cyclopentadienyl, Cp
C <sub>5Z</sub>	Zentrum des Fünfrings
COSY	Correlation Spectroscopy
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl, C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>
D	Deuterium
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
CSD	Cristallographic Stucture Datebase
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
Fl	Fluorenyl
HMDS	Hexamethyldisilazan
HMPTA	Hexamethylphosphorsäureamid
IR	Infrarot
Ind	Indenyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl, ( <sup>2i</sup> )
Kyptand 222	4,7,13,16,21,24,-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8.]hexacosan
M	(Alkali-)Metall
Me	Methyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
PMDTA	Pentamethyldiethylentriamin
Py	Pyridin
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan

# A Allgemeiner Teil

## 1. Einleitung

In den 50 Jahren seit der Entdeckung des Ferrocens<sup>[1]</sup> wird dieses Metallocen mit seiner gestaffelten Aufstellung zweier koplanarer Cyclopentadienyl-Ringe (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringe) als der typische metallorganische Komplex angesehen. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass die klassische Sandwich-Geometrie nur für eine von vielen Strukturtypen stellvertretend steht, die als Bis(cyclopentadienyl)-Verbindungen bekannt sind. Dieses gilt im Besonderen für Komplexe der Hauptgruppen-Metalle (s- und p-Blockelemente)<sup>[2-4]</sup>. Sogar innerhalb dieser Gruppe ist eine beträchtliche Vielfalt an Erscheinungsformen zu verzeichnen: Als Beispiel seien die Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe der Erdalkalimetalle genannt, deren struktureller Aufbau sowohl ein „slipped“ (unregelmäßig koordiniertes) Beryllocen<sup>[45]</sup> (Be(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), ein ferrocen-typisches Magnesiumocen<sup>[51]</sup> (Mg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), als auch als ein polymeres Calcocen<sup>[52]</sup> (Ca(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) umfassen. Wenn Verbindungen mit substituierten Cyclopentadienyl-Anionen und solche mit ein oder drei C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringen am Metallzentrum ebenfalls mit einbezogen werden, steigt die Anzahl der mögliche Komplexe um ein Vielfaches.

Cyclopentadienyl-Derivate, die an Metallen der zweiten Hauptgruppe koordinieren, sind vor allem deswegen so interessant, weil die bereits erwähnten Strukturvariationen scheinbar nur aufgrund der einfachen elektrostatischen Bindungen zwischen dem Metallkation und den Liganden in Erscheinung treten ([C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup> [Ae]<sup>++</sup> [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup>, Ae = Erdalkalimetall). Manche Fragen, die sich auf den Ursprung dieser strukturellen Vielfalt und die Unterschiede in der chemischen Reaktivität beziehen, wurden durch die Ausweitung der Forschung in der Organometallchemie der Erdalkali-Elemente in den letzten fünfzehn Jahren beantwortet. Einige Verbindungen, über die in letzter Zeit berichtet wurde, konnten das Verständnis von der Chemie der zweiten Hauptgruppe verbessern und haben Übereinstimmungen mit ähnlich aufgebauten Cyclopentadienyl-Komplexen von anderen Metallkationen hervorheben können<sup>[5]</sup>. Das Voranschreiten der Entdeckungen deutet daraufhin, dass die noch mögliche Chemie, die aus verschiedenen Kombinationen eines Komplextypus (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>n</sub>AeL<sub>m</sub> (L = Neutralbasen-Ligand) zugänglich ist, noch längst nicht ausgeschöpft ist.

Die Organometallchemie der schweren Erdalkalimetalle kann über 100 Jahre zurückverfolgt werden, dessen vorrangige Zielsetzung es war, hoch reaktive „Grignard-Analoga“ für Synthesenanwendungen darzustellen<sup>[6]</sup>. Die Annahme, dass die Chemie der schweren Erdalkali-Metallorganyle der des Magnesiums ähnelt, spornte Bemühungen an, entsprechende

Moleküle zu synthetisieren, die kleine organische Liganden tragen. Jedoch trübten die Darstellungen von entweder instabilen oder schwer löslichen Verbindungen die Hoffnung, diese mit hinreichendem Erfolg für Synthesen nutzen zu können<sup>[7]</sup>. Die meisten Anwendungen beschränkten sich daher auf in-situ-Präparationen, ohne die Aufmerksamkeit auf die Struktur der reaktive Spezies zu lenken.

Über die Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)barium wurde erstmals 1961 berichtet<sup>[8]</sup>. Die erste Strukturaufklärung einer Metallocen-Verbindung des Bariums im Festkörper gelang 1988 mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)barium<sup>[131]</sup>. Es wurden Aggregate in gewinkelter Sandwich-Anordnung vorgefunden, die über side-on-Kontakte zwischen Methylgruppen und Bariumzentren zu polymeren Ketten verbrückt sind. Über Anwendungen von Bariumorganyle wurde bislang nur vereinzelt berichtet: Verbindungen wie z. B. Barium-bis(triphenylmethanid)-bis(tetrahydrofuran)<sup>[9]</sup> eignen sich Reaktionsstarter in der anionischen Polymerisation. Verdampfbare und thermisch stabile Organyle des Bariums können als Precursor-Moleküle im MOCVD-Verfahren (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition)<sup>[10]</sup> oder beim kürzlich entwickelten Prozess, Atomic Layer Deposition (ALD), eingesetzt werden. Für das Auftragen dünner Schichten von BaTiO<sub>3</sub> als Dielektrika von Kondensatoren oder Widerständen durch das ALD-Verfahren eignen sich besonders substituierte Bis(cyclopentadienyl)barium-Verbindungen, die neben den bereits genannten Eigenschaften auch eine hohe Reaktivität mit Wasser und Sauerstoff zeigen, welches die Darstellung keramischer Oxide ermöglicht. Als Beispiel sei der in Abbildung 1 dargestellte Komplex Bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)barium-bis(tetrahydrofuran) ([BaCp\*<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>]) genannt<sup>[11, 76, 129]</sup>.

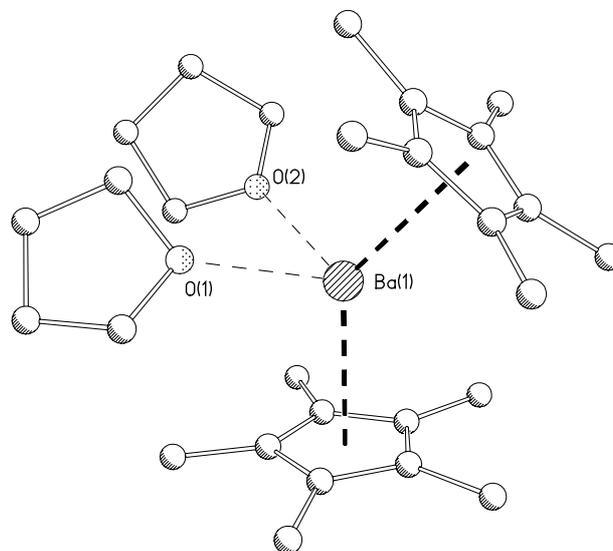


Abb. 1: Darstellung der Molekülstruktur des Komplexes [BaCp\*<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] ohne Wasserstoffatome

## 2. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten mit Hilfe der Ausgangsverbindung Bariumbis(hexamethyldisilazid),  $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ , metallorganische Bariumkomplexe des Metallocen-Typs mit den anionischen Liganden Cyclopentadienyl, Indenyl und Fluorenyl sowie mit dem permethylierten Pentamethylcyclopentadienyl-Anion dargestellt und charakterisiert werden.

Ein Schwerpunkt bei dieser Arbeit sollte in die Strukturaufklärung der erhaltenen Produkte mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelegt werden. Dabei sollten sowohl basenfreie Verbindungen als auch Neutralbasen-Addukte aus Metallocen-Komplexen des Bariums als Einkristalle gezüchtet und röntgenographisch vermessen werden. Einige der in dieser Arbeit verwendeten makrocyclischen Polyether (Kronenether und Kryptanden) sind in Abbildung 2 dargestellt. Zur Reproduktion sollten alle dargestellten Bariumkomplexe als Kristallpulver synthetisiert und durch NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Elementaranalytik charakterisiert werden. Weiterhin sollte eine Strukturaufklärung dieser Pulver durch vergleichende Röntgen-Pulverdiffraktometrie durchgeführt werden.

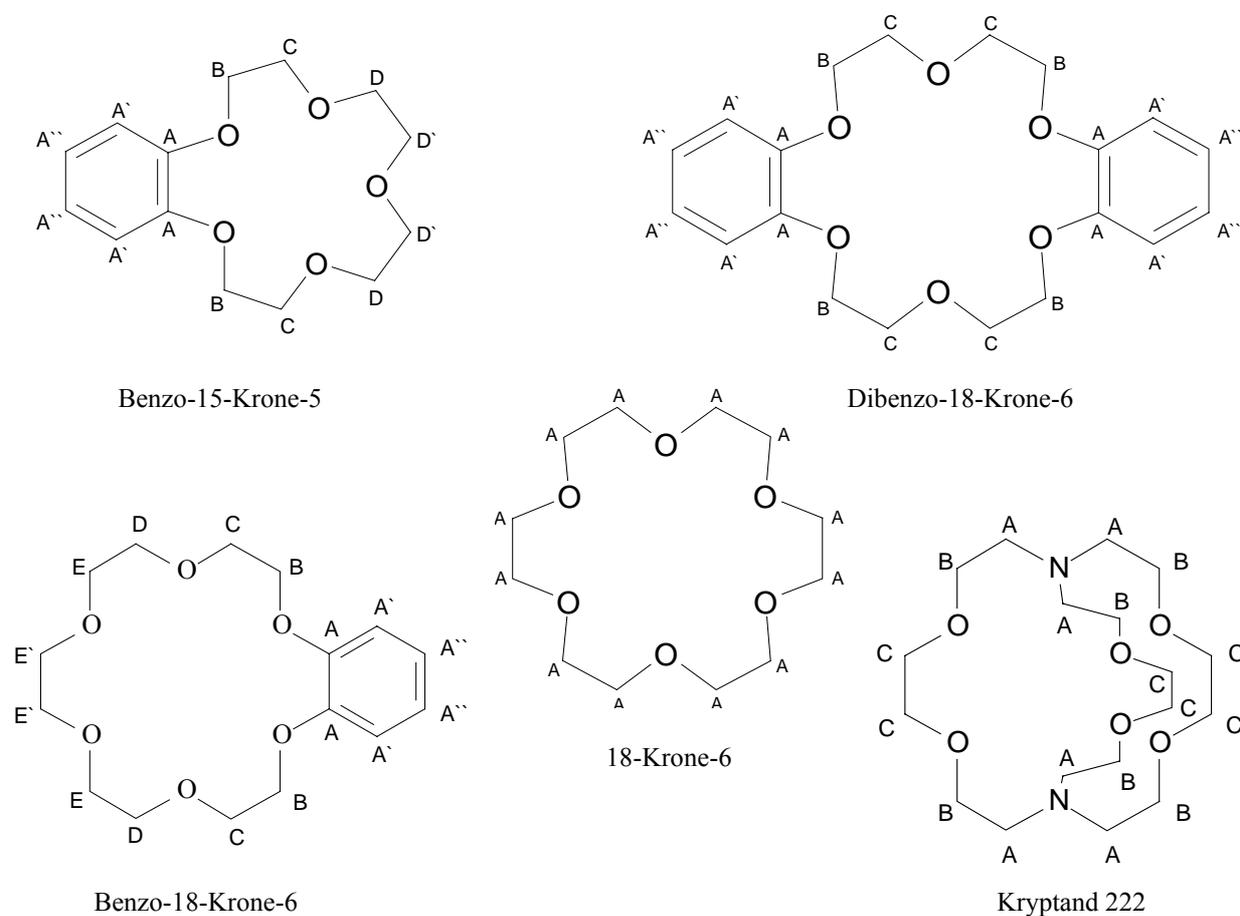


Abb. 2: Abkürzungen und Atombelegungen von einigen makrocyclischen Polyethern

## B Ergebnisse und Diskussion

### 1. Synthese und Eigenschaften der Ausgangsverbindung

#### Barium-bis(hexamethyldisilazid)-bis(tetrahydrofuran)

##### 1.1 Einleitung

Die Hexamethyldisilazide der Alkalimetalle ( $MN(\text{SiMe}_3)_2$ ) wurden 1959 erstmals dargestellt und sind in ihrem strukturellen Aufbau durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (RSA) aufgeklärt worden<sup>[12]</sup>. Die basenfreien  $MN(\text{SiMe}_3)_2$  weisen im Festkörper unterschiedliche Aggregationen auf. So liegen die Hexamethyldisilazide des Lithiums und des Natriums ( $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>[13]</sup> und  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>[14]</sup>) im festen Zustand in cyclischen Trimeren vor, wobei  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  in einer zusätzlichen Modifikation linear-polymere Ketten ausbildet<sup>[15]</sup>. Die schweren Alkalimetall-hexamethyldisilazide des Kaliums, des Rubidiums und des Cäsiums ( $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>[16]</sup>,  $\text{RbN}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>[17]</sup> und  $\text{CsN}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>[17]</sup>) kristallisieren als Dimere, in denen die Zentralatome über planare Dimetall-Distickstoff-Ringe ( $M_2N_2$ -Ringe) zweifach koordinieren. Ihren Einsatz finden die  $MN(\text{SiMe}_3)_2$ -Verbindungen (mit  $M = \text{Li, Na, K}$ ) in der organischen Chemie als Deprotonierungsmittel, wobei sich ihre starke Brönstedt-Basizität ( $\text{pK}_a$ -Wert von Hexamethyldisilazan: 25.8) und ihre geringen nukleophilen Eigenschaften als vorteilhaft erweisen<sup>[18, 19]</sup>. In der anorganischen Chemie werden Alkalimetall-hexamethyldisilazide häufig als Edukte in Metathese-Reaktionen verwendet, in denen sie die sterisch anspruchsvolle Hexamethyldisilazid-Gruppe auf andere Metallzentren übertragen<sup>[39]</sup>. Außerdem reagieren  $MN(\text{SiMe}_3)_2$ -Verbindungen in Metallierungsreaktionen mit CH-aciden Verbindungen wie z. B. Cyclopentadien<sup>[21]</sup> oder Pyrrol<sup>[22]</sup> nach dem Säure/Base-Prinzip. Dabei kommt auch ihre hervorragende Löslichkeit in allen gängigen inerten Lösungsmitteln zum Tragen.

Bei den basenfreien Hexamethyldisilaziden der Erdalkalimetalle ( $\text{Ae}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ) liegt Beryllium-hexamethyldisilazid ( $\text{Be}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ) als einzige Verbindung bei Raumtemperatur im flüssiger Form vor. Die Strukturaufklärung wurde 1969 mittels Elektronenbeugung in der Gasphase durchgeführt und wies monomere Moleküle auf<sup>[23, 24, 34]</sup>. Bei Magnesium-hexamethyldisilazid ( $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ) führten Elektronendiffraktions-Untersuchungen zu monomeren Einheiten in der Gasphase<sup>[25]</sup>, während im Festkörper cyclisch-dimere Aggregate vorgefunden wurden<sup>[26]</sup>. In Analogie zu den schweren Alkalimetall-hexamethyldisilaziden

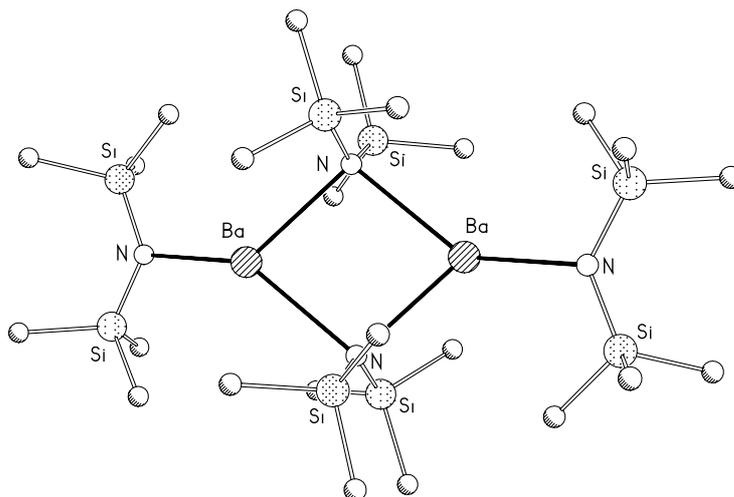


Abb. 3: Molekülstruktur von dimerem  $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]$  ohne Wasserstoffatome (H-Atome)

dimerisiert  $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  in planaren  $\text{Mg}_2\text{N}_2$ -Ringen. Es liegt jedoch eine dreifache Koordination des Zentralatoms vor.

Die schweren  $\text{Ae}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  des Calciums<sup>[27]</sup>, Strontiums<sup>[28]</sup> und des Bariums<sup>[29]</sup> kristallisieren ebenfalls in cyclischen Dimeren. Stellvertretend für die vier letztgenannten Verbindungen wird in Abbildung 3 die Molekülstruktur von  $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]$  dargestellt. Bei den homoleptischen Hexamethyldisilaziden des Bariums sind die Festkörperstrukturen von zwei THF-Solvatkomplexen bekannt: Dimeres  $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2]$  kristallisiert mit einem THF-Molekül pro Bariumatom und mit der seltenen Koordinationszahl vier am Bariumatom<sup>[29]</sup> (Abb. 4). Das monomere Bis(thf)-Addukt Barium-bis(hexamethyldisilazid)-bis(tetrahydrofuran) ( $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2]$ ) weist ebenfalls ein vierfach koordiniertes Ba-Atom<sup>[29]</sup> auf (Abb. 5).

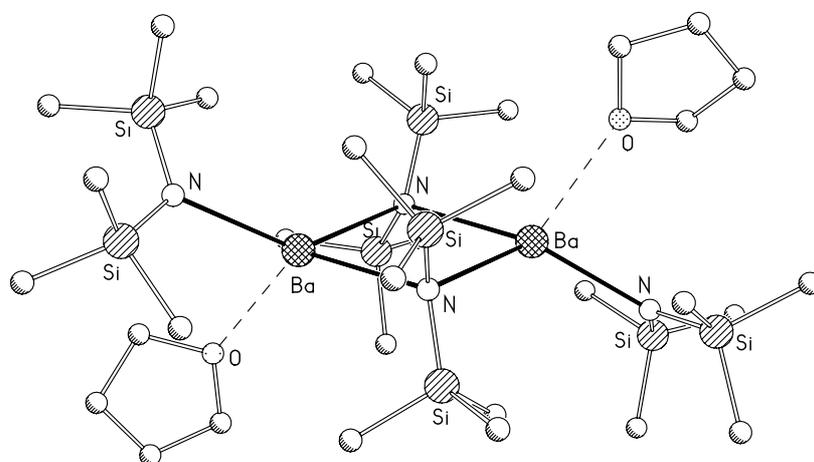


Abb. 4: Molekülstruktur von dimerem  $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2]$  ohne H-Atome

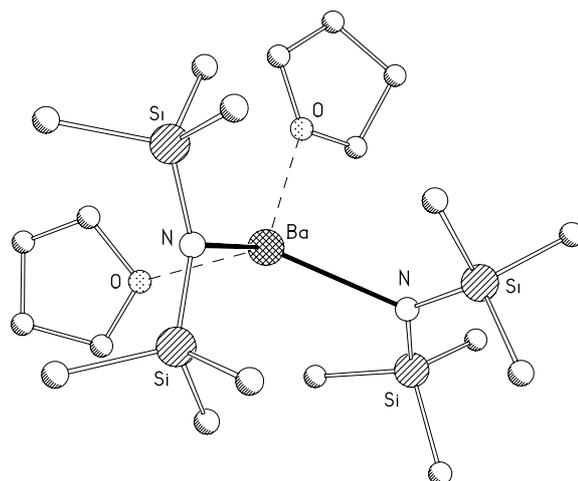


Abb. 5: Molekülstruktur von monomerem  $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2]$  ohne H-Atome

Über die Anwendung von  $\text{Ae}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  in der organischen Chemie wurde vereinzelt berichtet, wobei die Verwendung von  $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  zur Darstellung reaktiver Zwischenstufen für Aldol-Additionen<sup>[31]</sup> oder Silyl-Enolether-Synthesen<sup>[32]</sup> im Vordergrund steht. In der anorganischen Chemie werden Hexamethyldisilazide der Erdalkalimetalle von Calcium bis Barium seit geraumer Zeit als Vorstufen in Metallierungsreaktionen zur Darstellung von substituierten Cyclopentadienyl-Verbindungen verwendet<sup>[35, 36]</sup>. Eine weitere Einsatzmöglichkeit liegt in der Synthese von Siloxiden<sup>[37]</sup> und Alkoxiden<sup>[38]</sup> als Precursor für MOCVD-Prozesse durch die Umsetzung von  $\text{Ae}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit den korrespondierenden Alkoholen.

## 1.2 Synthese und Charakterisierung

Die Darstellung der ersten Hexamethyldisilazid-Verbindung eines Erdalkalimetalls ( $\text{Ae}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ) gelang 1963 durch U. Wannagat mit der Durchführung einer Metallierungsreaktion von Dibutylmagnesium mit Hexamethyldisilazan. Es wurde zunächst ein Diethylether-Addukt von  $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  dargestellt<sup>[23, 24]</sup>, welches durch Vakuumdestillation basenfrei erhalten werden konnte. Über die Synthese von Berylliumhexamethyldisilazid ( $\text{Be}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ) wurde erstmals 1965 berichtet: In einer Metathese-Reaktion aus Berylliumchlorid-Etherat und  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  wurde basenfreies  $\text{Be}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  dargestellt<sup>[33]</sup>, welches bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand vorliegt. Für die Hexamethyldisilazide von Calcium, Strontium und Barium gibt es verschiedene Darstellungsmethoden:

1. Die Transmetallierungsreaktion<sup>[30, 39, 40]</sup> mit Quecksilber - oder Zinn-Hexamethyldisilazid und den elementaren Erdalkalimetallen in Toluol führt zu basenfreiem dimeren  $Ae[N(SiMe_3)_2]_2$ .
2. Die Metathesereaktion<sup>[41]</sup> mit  $MN(SiMe_3)_2$  (mit  $M = Li, Na, K$ ) und Erdalkalimetall-Halogeniden, -Alkoxiden oder *p*-Toluolsulfonaten in Diethylether führt zu basenfreiem dimeren  $Ae[N(SiMe_3)_2]_2$ .
3. Die Metallierungsreaktion<sup>[29]</sup> von Barium-Metall mit Hexamethyldisilazan in THF und gasförmigem Ammoniak führt zum monomeren Bis(thf)-Addukt Barium-bis(hexamethyldisilazid)-bis(tetrahydrofuran) ( $[Ba[N(SiMe_3)_2]_2(thf)_2]$ ).  
Durch Umkristallisation aus Toluol kann das dimere THF-Solvat  $[Ba[N(SiMe_3)_2]_2(thf)]_2$  erhalten werden (Abb. 4).

Bei der hier vorliegenden Arbeit wurde die Metallierungsreaktion Nr. **3.** gewählt, wodurch eventuelle Verunreinigungen des Produktes  $Ba[N(SiMe_3)_2]_2$  durch die Metalle Hg oder Sn aus **1.** oder durch die Alkalimetalle Li, Na, oder K sowie anfallende Barium-Halogenide aus **2.** vermieden werden konnten. Da viele weitere Umsetzungen mit der Vorstufe  $Ba[N(SiMe_3)_2]_2$  in dem Lösungsmittel THF durchgeführt wurden, erwies sich der Einsatz des THF-Solvats  $[Ba[N(SiMe_3)_2]_2(thf)_2]$  als sinnvoll. Bei der Synthese von  $Ba[N(SiMe_3)_2]_2$  wurde Barium-Metall im Lösungsmittel THF mit Hexamethyldisilazan umgesetzt (Schema 1). Zur Aktivierung der Metalloberfläche wurde kurzzeitig Ammoniakgas eingeleitet, bis der Reaktionsstart durch die Bildung von Wasserstoffgas ersichtlich wurde. Zur Reinigung des Produktes wurde filtriert und aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es konnte ein luftempfindlicher weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 67 % erhalten werden, die bei Ansatzvergrößerungen etwas geringer ausfiel. Das Produkt zeichnet sich durch seine hervorragende Löslichkeit in inerten Lösungsmitteln wie z.B. THF, Diethylether, Toluol oder *n*-Hexan aus.



Schema 1: Reaktionsgleichung zur Synthese von  $[Ba[N(SiMe_3)_2]_2(thf)_2]$

Im IR-Spektrum zeigt sich die charakteristische Bande der asymmetrischen Si-N-Si-Streckschwingung bei  $1077 \text{ cm}^{-1}$ . Beim THF-Liganden werden asymmetrische C-O-C-Valenzschwingungen bei  $1179 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Ausgeprägte Banden von C-H-Deformationsschwingungen können bei  $820 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $754 \text{ cm}^{-1}$  vorgefunden werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weisen die Resonanzen der Methylprotonen ein Singulettsignal bei  $-0.09$  ppm auf (Abb. 6). Die Methylenprotonen der THF-Moleküle erscheinen als Multiplettsignale bei  $1.73$  ppm und  $3.57$  ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ergeben die Kohlenstoffkerne der Methylsilyl-Gruppen ein Resonanzsignal bei  $5.75$  ppm, während die Signale der THF-Liganden bei  $25.29$  ppm und  $67.34$  ppm angezeigt werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse geben die Summenformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4\text{Ba}$  wieder.

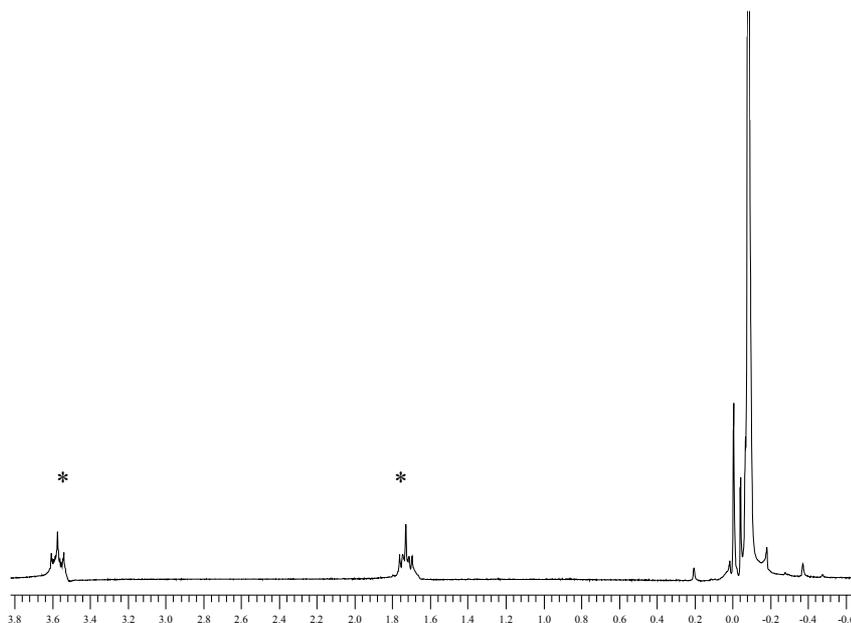


Abb. 6:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2)(\text{thf})_2]$

\*: THF-Ligand

### 1.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie von $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

#### a) Möglichkeiten der Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur Beurteilung und Analyse der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen, die als Kristallpulver dargestellt wurden, hat sich die Röntgen-Pulverdiffraktometrie als ein nützliches Hilfsmittel erwiesen. Die Anforderungen, die ein als Pulver dargestellter Feststoff erfüllen muss, damit ein aussagekräftiges Pulverdiffraktogramm in guter Auflösung erhalten werden kann, ist ein hoher Grad an Kristallinität sowie eine hohe chemische Reinheit. Mit Hilfe der Atomkoordinaten aus einer Einkristall-Röntgendiffraktionsmessung einer Verbindung X kann ein Pulverdiffraktogramm von X berechnet werden. Stimmen simulierte und gemessene Diffraktogramme überein, dann liegt Verbindung X im Pulver in der gleichen Struktur vor wie im Einkristall. Auf diese Weise lässt sich die Frage klären, ob X lediglich in

einem einzigen ausgewählten Kristall die ermittelte Struktur aufweist oder auch in dem als Hauptmenge dargestellten Pulver. Stimmen die Lagen der Reflexe in den Diagrammen überein, während sich bei den Intensitäten Unterschiede ergeben, kann die Ursache in Textureffekten oder im partiellen Verlust von Solvensmolekülen durch Trocknungsvorgänge liegen. Um dieses zu umgehen, kann man ein Diffraktogramm von X ohne Kristallsolvens aus dem Einkristall-Datensatz simulieren und es mit gemessenen Pulverdaten vergleichen. Finden sich im gemessenen Diffraktogramm zusätzliche Fremdlinien zu den berechneten Reflexen, so kann auf eine chemische Verunreinigung geschlossen werden, deren Quantität grob abgeschätzt werden kann. Sind die Atomkoordinaten des beigefügten Stoffes, z. B. des Eduktes bekannt, so kann auch auf die Qualität der Verunreinigung geschlossen werden (siehe Kap. **B 2.5**). Gibt es keine oder nur wenige Übereinstimmungen, so kann eine Röntgen-Pulvermessung bei 100 K zum erwünschten Erfolg führen, da einige Festkörper Phasenumwandlungen beim Übergang von Raumtemperatur zu tiefen Temperaturen durchlaufen. Da die Einkristall-Diffraktometrie-messungen von luftempfindlichen Kristallen ebenfalls bei tiefen Temperaturen (153 K) durchgeführt werden, können Modifikationsänderungen besser erfasst werden. Gleichen sich die simulierten und gemessenen Pulverdiagramme einer Verbindung X noch immer nicht, so muss man den Schluss ziehen, dass Verbindung X im Pulver in einer anderen Modifikation, oder dass eine andere chemische Verbindung vorliegt, als im Einkristall.

### **b) Pulverdiffraktogramme von Barium-bis(hexamethyldisilazid)**

Eine Probe des Kristallpulvers von  $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (Vorstufe) wurde röntgenographisch vermessen und mit den folgenden berechneten Pulverdiagrammen aus den Atomkoordinaten der Einkristall-Datensätze verglichen:

- a)** basenfreies dimeres  $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (Abb. 3)
- b)** dimeres THF-Solvat  $[[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})]_2$  (Abb. 4)
- c)** monomeres Bis(thf)-Addukt  $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2]$  (Abb. 5)

Dabei zeigt das gemessene Diffraktogramm der Vorstufe eine Ähnlichkeit im Reflexmuster mit dem berechneten Diagramm des basenfreien Dimers Barium-bis(hexamethyldisilazid) (**a**), besitzt aber bei genauer Betrachtung einige unterschiedliche Reflexe (Abb. 7). Das simulierte Pulverdiagramm des dimeren THF-Solvats (**b**) unterscheidet sich deutlich von dem gemessenen Diffraktogramm des dargestellten  $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (Vorstufe). Demgegenüber

kann das berechnete Diagramm des monomeren Bis(thf)-Adduktes (**c**) als identisch mit dem gemessenen Diffraktogramm der Vorstufe angesehen werden. Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass die Verbindung  $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]$ , die als Vorstufe für die weiteren in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe dargestellt wurde, im Pulver die gleiche Struktur aufweist, wie die in Abbildung 5 illustrierte Kristallstruktur von  $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2]$ .

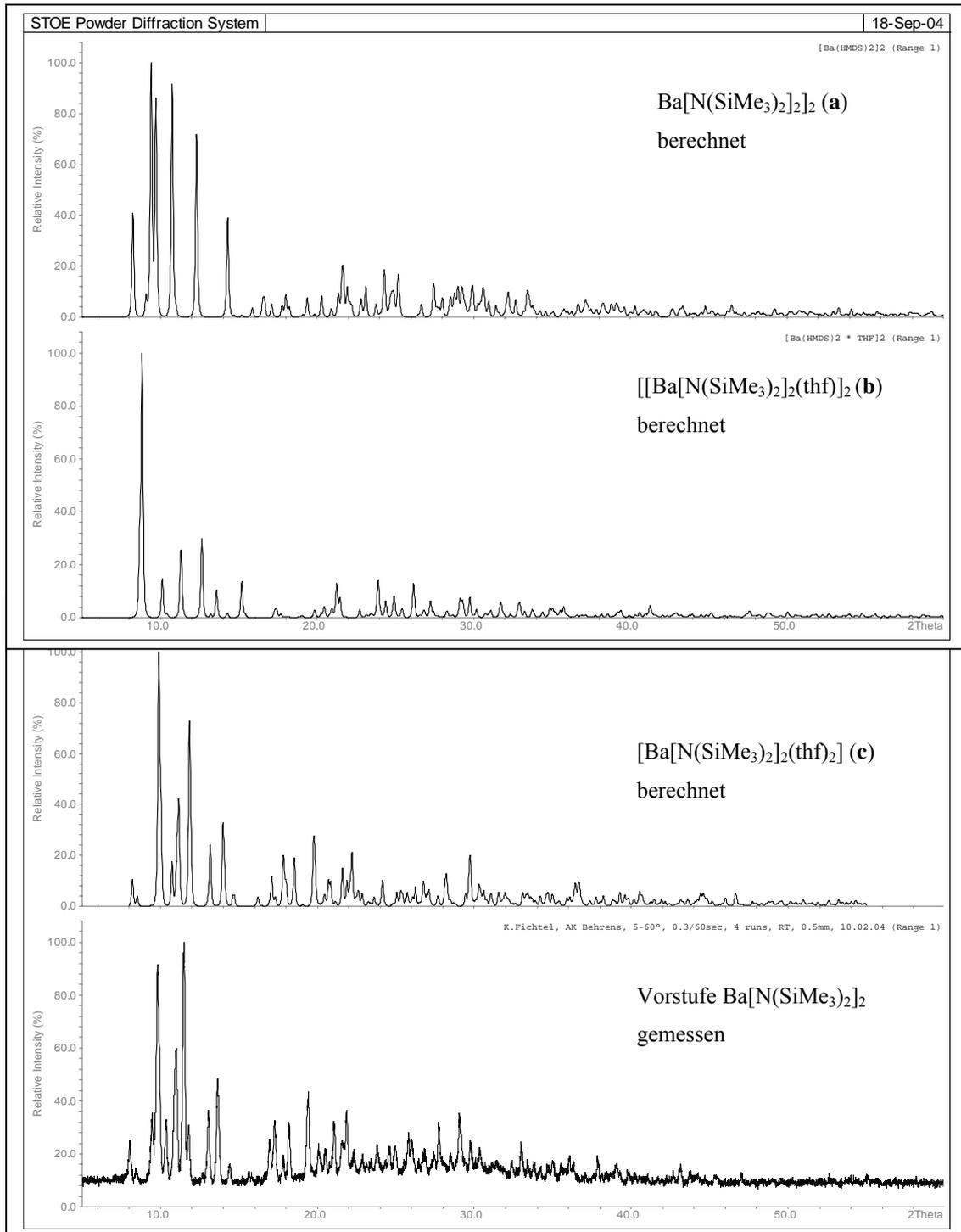


Abb. 7: Vergleich der berechneten Diagramme von **a** (oben), **b** (Bildmitte) und **c** (unten) mit dem gemessenen Diffraktogramm der Vorstufe  $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

## 2. Synthesen und Eigenschaften von unsubstituierten Cyclopentadienyl-Verbindungen des Bariums

### 2.1 Einleitung

Die Festkörperstrukturen aller Cyclopentadienyl-Verbindungen der Alkalimetalle sind durch Röntgen-Diffraktionsmethoden aufgeklärt worden. Bei den polymeren Multidecker-Sandwichstrukturen von  $\text{LiC}_5\text{H}_5$  und  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  sind die Cyclopentadienyl-Ringe parallel zueinander ausgerichtet, während  $\text{KC}_5\text{H}_5$ ,  $\text{RbC}_5\text{H}_5$ , und  $\text{CsC}_5\text{H}_5$  als abgeknickte Kettenstrukturen kristallisieren<sup>[42-44]</sup>. Durch die größeren Radien der Zentralatome bedingt führen side-on-Kontakte zwischen den Supersandwich-Stapeln zu gewinkelten Anordnungen der Kettenstränge.

Die Metallocen-Verbindungen der Erdalkalimetalle ( $\text{Ae}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) zeigen eine größere Vielfalt in ihren Festkörperstrukturen. So findet man beim Beryllocen,  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , eine monomere „Slipped-Sandwich-Anordnung“, in welcher ein  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ring über  $\eta^5$ - und der zweite über  $\eta^1$ -Wechselwirkungen mit dem Zentralatom verbunden ist<sup>[45]</sup>. Der kleinere Ionenradius eines Berylliumions (45 pm bei einer Koordinationszahl (KZ) 6) im Vergleich zum Lithiumion (76 pm bei KZ 6)<sup>[46]</sup> bietet dem Berylliumion eine zu kleine Koordinationssphäre, um beide Cyclopentadienyl-Liganden über  $\eta^5$ -Wechselwirkungen zu binden (Abb. 8). Dargestellt wurde  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  erstmals in der Arbeitsgruppe von E. O. Fischer (1959)<sup>[47]</sup>; 1969 gelang die Strukturaufklärung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (RSA) durch C. Wong<sup>[48]</sup>.

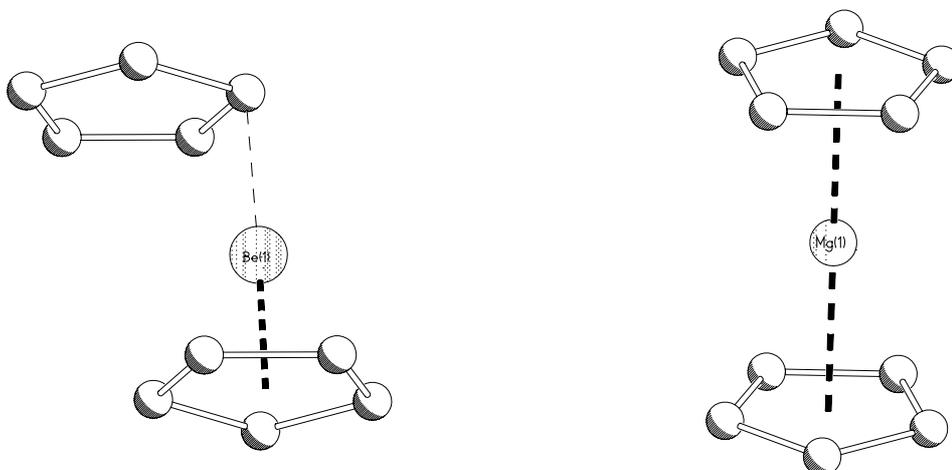


Abb. 8: Molekülstrukturen von  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (links) und von  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (rechts) dargestellt ohne H-Atome

Magnesocen,  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , wurde bereits 1954 als erstes Erdalkali-Metalloccen dargestellt<sup>[49, 50]</sup> (G. W. Wilkinson und E. O. Fischer), jedoch konnte die Molekülstruktur erst zwanzig Jahre später durch RSA-Untersuchungen<sup>[51]</sup> bestimmt werden (E. Weiss). Im Festkörper ordnet sich  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in Form monomerer Einheiten in einer Ferrocen-typischen  $D_{5d}$ -Struktur an, in der beide  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Anionen in gestaffelter Form über  $\eta^5$ -Wechselwirkungen an das Magnesiumion koordinieren (Abb. 8).

Demgegenüber findet man beim Calcocen,  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , eine polymere Netzwerkstruktur vor (Abb. 9), in der vier brückenständige  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden in sehr unsymmetrischer Weise um das Zentralatom angeordnet sind: Die vier Cyclopentadienyl-Ringe koordinieren mit unterschiedlichen Haptizitäten an ein Calcium-Atom ( $\eta^5$ ,  $\eta^5$ ,  $\eta^3$ ,  $\eta^1$ ). In der Koordinationssphäre des Zentralatom befinden sich drei Cyclopentadienyl-Ringe in einer annähernd trigonalen Anordnung, während der vierte  $\eta^1$ -gebundene  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ligand sich senkrecht zur Ebene der übrigen Cyclopentadienyl-Liganden ausrichtet<sup>[52]</sup>.

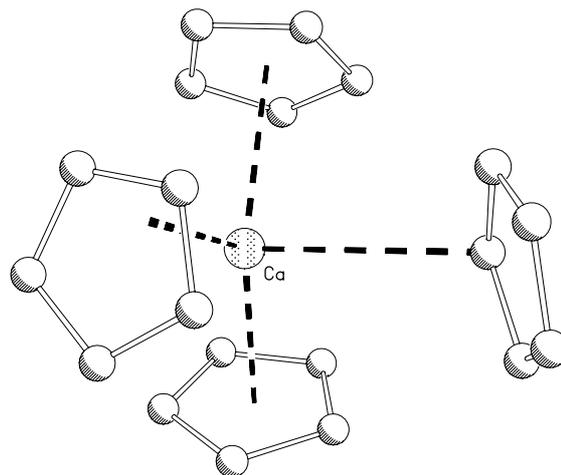


Abb. 9: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  ohne H-Atome

Bei den schweren Erdalkalimetallen sind die Festkörperstrukturen der Metalloccene Strontocen,  $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , und Barocen,  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , bis jetzt nicht literaturbekannt<sup>[53]</sup>. Seit kurzem ist die Festkörperstruktur eines basenfreien substituierten Cyclopentadienyl-Komplexes des Strontiums bekannt: Bis(1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl)strontium kristallisiert als gewinkelte Sandwichstruktur in monomerer Aggregation<sup>[54]</sup>. Die Zentren der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Fünfringe (Zentroiden,  $\text{C}_{5Z}$ ) nehmen einen Winkel von  $159.4^\circ$  zum Strontiumzentrum ein. Komplexe des gleichen Typs konnten auch mit zentralen Magnesium-, Calcium- und Bariumatomen dargestellt werden<sup>[36, 54]</sup>. Weiterhin sind die Festkörperstrukturen von vier

solvathaltigen substituierten  $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Komplexen, wie z.B.  $\text{Bis}(\eta^5\text{-}1,3\text{-}(\text{tri-}i\text{iso-propyl-cyclopentadienyl})\text{strontium-tetrahydrofuran}$ , bekannt<sup>[55-58]</sup>.

Bei  $\pi$ -Komplexen des Bariums mit substituierten Cyclopentadienyl-Derivaten wurden Verbindungen wie  $\text{Bis}(\text{pentamethylcyclopentadienyl})\text{barium}$  oder  $\text{Bis}(\text{tetra-}i\text{iso-propyl-cyclopentadienyl})\text{barium}$  ( $\text{Ba}(i\text{Pr}_4\text{C}_5\text{H})$ , Abb. 10) röntgenographisch untersucht<sup>[59]</sup>. Im Festkörper liegen diese Komplexe als gewinkelte Sandwich-Aggregate vor, wobei sich die Moleküle von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  zusätzlich über side-on-Kontakte zu polymeren Ketten verbinden<sup>[60]</sup>. Bei  $\text{Bis}(\text{penta-}i\text{iso-propylcyclopentadienyl})\text{barium}$  ( $\text{Ba}(i\text{Pr}_5\text{C}_5)_2$ , Abb. 10) findet man wiederum eine parallele Anordnung der Cyclopentadienyl-Liganden zum Bariumatom vor, welche sich aus dem Einfluss der sterischen Hinderung durch fünf *iso*-Propylgruppen an den Ringen ergibt<sup>[61]</sup>.

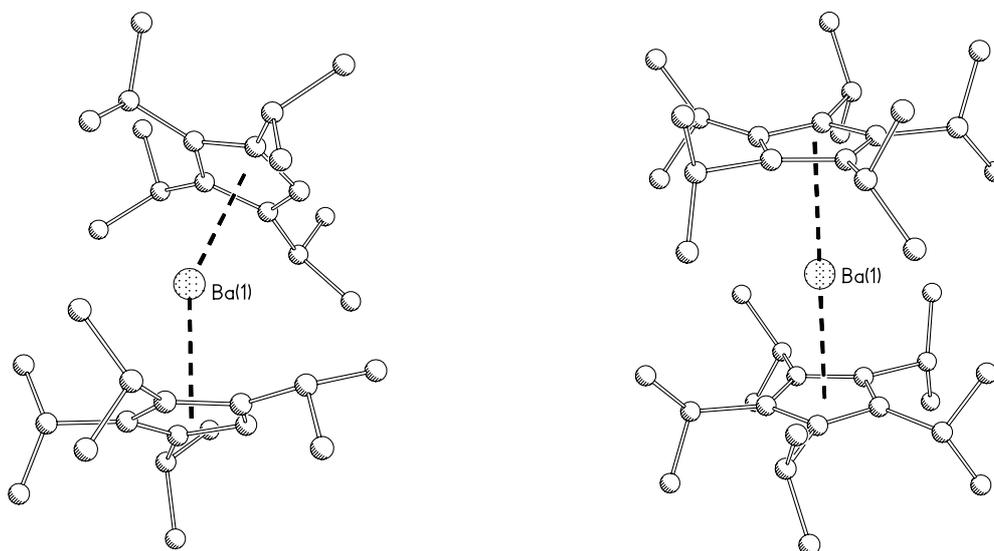


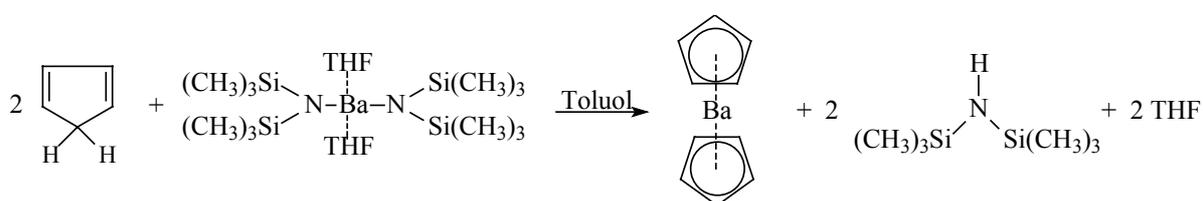
Abb. 10: Molekülstrukturen von  $\text{Ba}(i\text{Pr}_4\text{C}_5\text{H})_2$  (links) und  $\text{Ba}(i\text{Pr}_5\text{C}_5)_2$  (rechts) dargestellt ohne H-Atome

## 2.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{Bis}(\text{cyclopentadienyl})\text{barium}$ , $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , und $\text{Bis}(\text{cyclopentadienyl})(18\text{-Krone-}6)\text{barium}$ , $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-}6)]$

Die Darstellung von  $\text{Bis}(\text{cyclopentadienyl})\text{barium}$  erfolgte erstmals 1961 (E. O. Fischer) durch Umsetzung von Bariumhydrid mit Cyclopentadien bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließender Sublimation bei  $460\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Totalausbeute von  $0.2\%$ , welches nur als eine Bildungsweise anzusehen ist<sup>[8]</sup>. Im Jahre 1978 gelang mittels Cokondensation von

metallischem Barium und Cyclopentadien bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Darstellung von reinem  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in nahezu quantitativer Ausbeute<sup>[62]</sup>. Mit geringerem apparativen Aufwand wurde 1988 eine Metathese-Reaktion von Bariumiodid ( $\text{BaI}_2$ ) mit  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5)$  durchgeführt. Bei einer befriedigenden Ausbeute erhielt man ein mit Lithiumiodid,  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5)$  und  $\text{BaI}_2$  verunreinigtes Produkt<sup>[63]</sup>.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde ein anderer Syntheseweg gewählt<sup>[64, 65]</sup>: Zunächst wurde die Vorstufe Barium-bis(hexamethyldisilazid) ( $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]$ ) synthetisiert (siehe Kap. **B 1.2**). Anschließend wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von  $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2]$  in Toluol mit Cyclopentadien umgesetzt (Schema 2):



Schema 2: Reaktionsgleichung zur Synthese von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

Dabei erhielt man ein Produkt mit einer Ausbeute von 95 %.  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen ergaben durch ein kleines Singulett bei  $\delta = -0.10\text{ ppm}$  einen Anteil an ca. 2 mol % Hexamethyldisilazid-Anion im Produkt. Das so synthetisierte  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (**1a**) liegt als sehr luftempfindlicher, mikrokristalliner weißer Feststoff vor. Die Verbindung ist unlöslich in THF, Toluol und *n*-Hexan, löst sich jedoch in Dimethylsulfoxid (DMSO). Die Zusammensetzung konnte durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheint das Signal des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden als Singulett bei 5.51 ppm (Abb. 11), während im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 106.5 ppm zu beobachten ist. Da unkoordinierte  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Anionen im NMR-Spektrum chemische Verschiebungen von 5.30 ppm (b.z.w. von 104.4 ppm) in  $\text{DMSO-d}_6$  aufweisen<sup>[66]</sup>, liegt die Vermutung nahe, dass die polymere Struktur von Barocen (siehe Kap. **B 2.3**) durch den Lösungsvorgang aufgebrochen wird, wobei eine Spezies der Form  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ba}(\text{dmsO})_n]$  gebildet wird, in der beide  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden an ihr Zentralatom gebunden sind. Über Komplexe diesen Typs mit zwei koordinierten substituierten Cyclopentadienyl-Anionen wie z. B.  $[(i\text{Pr}_3\text{C}_5\text{H}_2)_2\text{Ba}(\text{thf})_2]$  wurde in der Literatur bereits berichtet<sup>[67]</sup>.

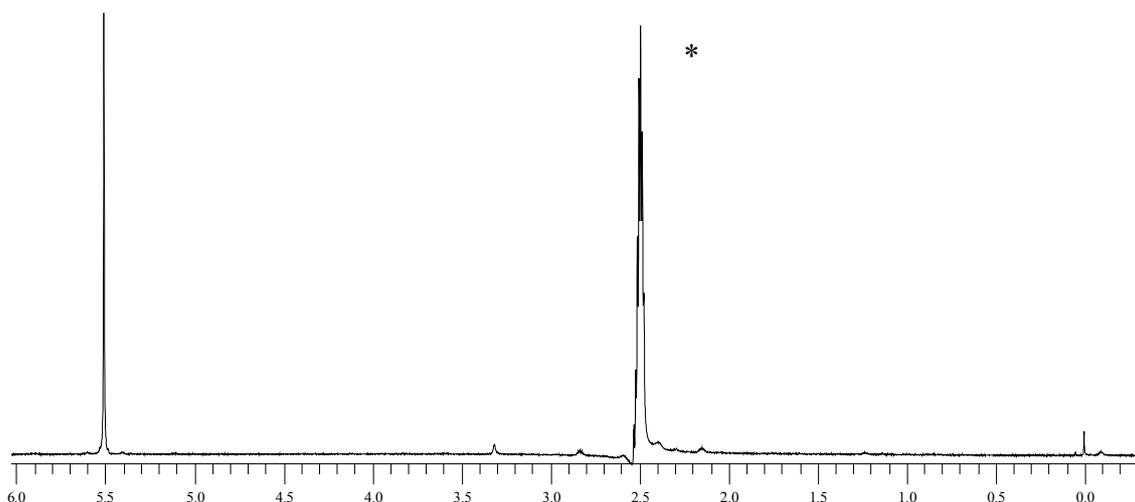


Abb. 11:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

\* = Lösungsmittelsignal  $\text{DMSO-d}_6$

Im IR-Spektrum beobachtet man bei  $3088\text{ cm}^{-1}$  eine Bande für aromatische C-H-Valenzschwingungen. Während die C=C-Deformationsschwingung (Aromaten-Ringschwingung) bei  $1592\text{ cm}^{-1}$  schwach ausgeprägt ist, zeichnet sich bei  $743\text{ cm}^{-1}$  eine sehr scharfe C-H-Deformationsschwingung ab.

Die Durchführung der oben beschriebenen Reaktion mit dem Lösungsmittel THF ergab das solvathaltige Produkt  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot 0.2\text{ THF}$  (**1b**). Das Solvensmolekül THF ließ sich weder durch Waschen mit *n*-Hexan noch durch intensives Trocknen im Vakuum entfernen.

Bei der Darstellung des Kronenether-Addukts  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$  (**2**) wurde eine konzentrierte Lösung von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in DMSO mit dem im zehnfachen Überschuss vorliegenden Polyether 18-Krone-6 versetzt (Schema 3):



Schema 3: Reaktionsgleichung zur Darstellung von  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$

Durch Fällung mit Toluol erhielt man einen zunächst grauen Niederschlag, welcher nach einwöchiger Trocknung im Vakuum einen rötlichen Farbton annahm. Die Ausbeute betrug 23 %. Eine Ausbeutesteigerung ließe sich vermutlich mit einem noch größeren Überschuss an 18-Krone-6 erzielen, da bei einer äquimolaren Umsetzung ein Feststoff erhalten wurde, welcher zu ca. 90 % aus  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und ca. 10 % aus  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$  bestand. Dieses wurde durch die Analyse von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen ersichtlich (siehe Kap. **B 2.5**). Elementaranalysen und NMR-Spektroskopie bestätigten die Stöchiometrie von **2**.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen die 24 Methylenprotonen des Kronenethers in einem Singulett bei 3.60 ppm und die zehn Methinprotonen der beiden  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden als ein Singulett bei 5.50 ppm.

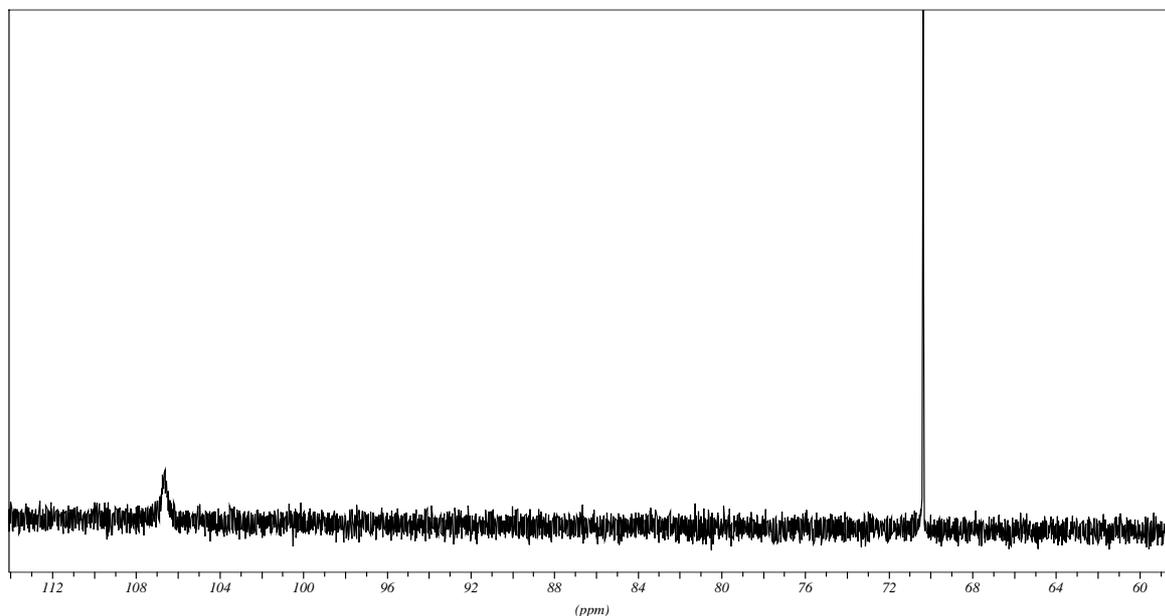


Abb. 12: Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weist Resonanzen bei 69.8 ppm ( $\text{CH}_2$ ) und 106.1 ppm ( $\text{CH}$ ) auf (Abb. 12). Im IR-Spektrum erscheint bei  $3074\text{ cm}^{-1}$  eine Bande für aromatische C-H-Valenzschwingungen, während bei  $1592\text{ cm}^{-1}$  eine wenig intensive Bande der C=C-Deformationsschwingung zu finden ist. Die aliphatische C-O-Valenzschwingung befindet sich als stark ausgeprägte Bande bei  $1092\text{ cm}^{-1}$ . Scharfe Banden für C-H-Deformationsschwingungen können bei  $831\text{ cm}^{-1}$  und  $714\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.

Der Versuch, Einkristalle von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{Dibenzo-8-Krone-6})$  zu züchten, führte zu Kristallen minderer Qualität, die für eine Röntgen-Diffraktionsmessung nicht geeignet waren. Bei den folgenden Versuchen konnten statt Kristallen nur Kristallpulver erhalten werden:

- Äquimolare Umsetzung von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  mit 18-Krone-6 in DMSO und Pyridin
- Äquimolare Umsetzung von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  mit Dicyclohexyl-21-Krone-7 in DMSO
- Äquimolare Umsetzung von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  mit Monobenzo-18-Krone-6 in DMSO
- Äquimolare Umsetzung von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in DMSO und  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  (15-Krone-5) in THF
- Umsetzung von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  mit 15-Krone-5 in DMSO im Verhältnis 1:2
- Umsetzung von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  mit Benzo-15-Krone-5 in DMSO im Verhältnis 3:2

## 2.3 Festkörperstruktur von Bis(cyclopentadienyl)barium-dimethylsulfoxid, $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$

Aus DMSO kristallisiert Bis(cyclopentadienyl)barium (Barocen) in der Form  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$  (**1c**). Nach zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur konnten kleine rotbraune Kristalle erhalten werden, die mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden.

Die kristallographischen Daten von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$  sind in Tabelle 30 im Röntgenographischen Anhang **D** zusammengestellt. Die vollständigen Daten (Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungswinkel und Bindungslängen) befinden sich in den Hinterlegungsdaten in Form des Crystallographic Information File (CIF).

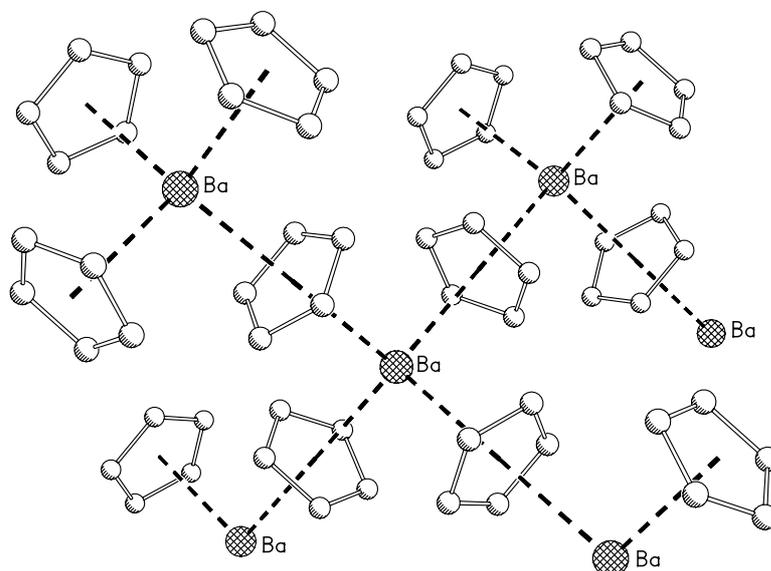


Abb. 13: Polymere Anordnung von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$  ohne H-Atome. Das nicht-kordinierende Kristallsolvens DMSO befindet sich in den Lücken der Struktur und ist in dieser Ansicht nicht abgebildet.

Verbindung **1c** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Fddd$ . Die Verfeinerung konnte mit einem R-Wert von 0.028 abgeschlossen werden. Da die Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  annähernd gleiche Werte annehmen, sind auch Verfeinerungen in den kubischen Raumgruppen  $Fd-3$  oder  $Fd-3m$  möglich, die zu R-Werten von 0.039 führen. Das Kristallsystem von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$  kann somit auch als „pseudokubisch“ angesehen werden. Das Bariumatom befindet sich an der speziellen Position  $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$  und ist dabei von vier  $\eta^5$ -koordinierten Cyclopentadienylringen in tetraedischer Anordnung umgeben (Abb. 13). Die Ringe sind wiederum jeweils an zwei Ba-Atome gebunden und liegen in zwei

Lagen fehlgeordnet vor. Das durch die Bariumatome und die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringe aufgebaute dreidimensionale Netzwerk steht in Analogie zur idealen  $\beta$ -Cristobalit-Struktur, welche als eine Hochtemperatur-Modifikation von SiO<sub>2</sub> beim langsamen Abkühlen aus der Schmelze entsteht<sup>[68]</sup>. Die DMSO-Solvensmoleküle bilden keine koordinativen Bindungen zu den Bariumzentren aus und nehmen eine mittlere Entfernung von 584.5 pm zu diesen ein. Stattdessen befinden sie sich in den Lücken der polymeren Struktur und sind in vier Lagen fehlgeordnet (Abb. 14).

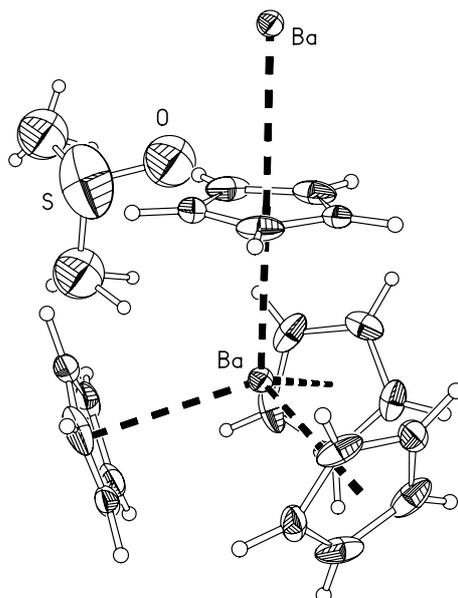


Abb. 14: Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) im ORTEP-Stil von **1c**

Die Barium-Kohlenstoffabstände sind im wesentlichen gleich lang und differieren zwischen 313.8(6) pm und 316.4(5) pm. Der Abstand vom Ba-Atom zum C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Zentroiden (Zentrum des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringes, C<sub>5Z</sub>) beträgt 291.8(3) pm. Die Winkel zwischen den C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Zentroiden zum Barium liegen zwischen 108.9(3) und 110.1(3)° und entsprechen damit hinreichend dem Tetraederwinkel von ca. 109.5° (Tab. 1).

Atome	Abstand [pm]	Atome	Winkel [°]
C <sub>1</sub> -Ba	314.6(6)	C <sub>5Z1</sub> -Ba-C <sub>5Z2</sub>	110.3(3)
C <sub>2</sub> -Ba	316.2(5)	C <sub>5Z1</sub> -Ba-C <sub>5Z3</sub>	108.9(3)
C <sub>3</sub> -Ba	316.4(5)	C <sub>5Z1</sub> -Ba-C <sub>5Z4</sub>	109.2(3)
C <sub>4</sub> -Ba	314.9(6)		
C <sub>5</sub> -Ba	313.8(6)		
C <sub>Zentroid</sub> -Ba	291.8(3)		

Tab. 1: Ausgewählte Abstände und Winkel von **1c**

Aufgrund der Fehlordnungen wurden die Abstände und Winkel von C-C- und C-H-Bindungen beim C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden sowie alle Bindungswinkel und Abstände innerhalb des DMSO-Solvensmoleküls auf literaturbekannte Werte fixiert und somit idealisiert (Tab. 2).

Atome (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	Abstand (pm)	Atome (DMSO)	Abstand [pm]
C-C	140.0	S-O	152.0
C-H	95.0	S-C <sub>6,7</sub>	179.0
Atome (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	Winkel [°]	Atome (DMSO)	Winkel [°]
C-C-C	108.0	O-S-C <sub>6,7</sub>	106.7
C-C-H	126.0	C <sub>6</sub> -S-C <sub>7</sub>	98.0

Tab. 2: Fixierte Bindungsabstände und Winkel der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden und der DMSO-Solvensmoleküle von **1c**

## 2.4 Festkörperstruktur von Bis(cyclopentadienyl)barium(18-Krone-6)

Einkristalle von Bis(cyclopentadienyl)barium(18-Krone-6) ([BaCp<sub>2</sub>(18-Krone-6)], **2a**) konnten aus einer Lösung von Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und 18-Krone-6 in DMSO nach zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur erhalten und röntgenographisch vermessen werden.

Der Komplex **2a** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Cmca* und liegt in monomeren Einheiten vor. Die Struktur konnte bis zu einem R-Wert von 0.023 verfeinert werden. Das Bariumatom befindet sich auf der speziellen Position  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ . Diese spezielle Lage erfordert *C*<sub>2h</sub>-Symmetrie. Da das Molekül aber nur *C*<sub>i</sub>-Symmetrie besitzt, kommt es zu einer Fehlordnung über zwei Lagen. Die asymmetrische Einheit von **2a** besteht aus einem halben Molekül: ein C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ligand und die Hälfte des Kronenethers erzeugen ein symmetrieverwandtes Gegenstück. Dieses und die Lage des Bariumatoms auf einem Symmetriezentrum bedingen den idealen Winkel von 180° zwischen den Zentren der Cyclopentadienyl-Fünfringe und dem Bariumatom (Abb. 15, 16). Die Molekülstruktur von **2a** kann als eine hexagonale Bipyramide beschrieben werden, in der die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers die Basisfläche bilden und beide C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden die axialen Positionen einnehmen. Beide C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Anionen koordinieren über η<sup>5</sup>-Wechselwirkungen mit dem Zentralatom.

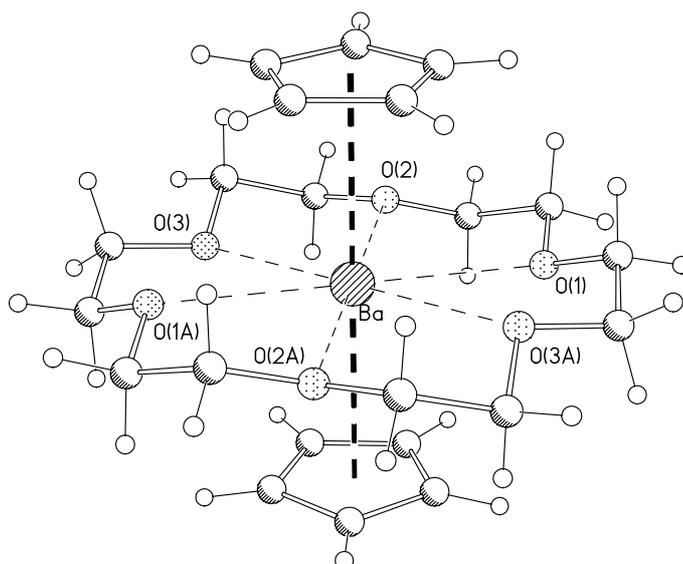


Abb. 15: Molekülstruktur von  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$

Legt man eine äquatoriale Fläche („beste Ebene“) durch die sechs Sauerstoffatome des 18-Krone-6-Liganden, so befinden sich diese in alternierender Reihenfolge mit einem Abstand von durchschnittlich 16.3 pm oberhalb und unterhalb der besten Ebene. Tabelle 3 gibt die Barium-Kohlenstoff und Barium-Sauerstoff-Abstände wieder. Die gemittelten Ba-C- und Ba-O-Abstände betragen 321.7 pm und 280.0 pm. Für den Abstand des Bariumatoms zum  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Zentroiden ergibt sich ein Wert von 298.6(2) pm. Aufgrund der Fehlorderungen wurden beim  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden die C-C-Abstände auf 140.0 pm, die C-C-C-Winkel auf  $108.0^\circ$ , die C-C-H-Winkel auf  $126.0^\circ$  und C-H-Bindungen auf 95.0 pm sowie die C-H-Bindungen beim Kronenether auf 99.0 pm fixiert und somit idealisiert.

Atome ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )	Abstand [pm]	Atome	Abstand [pm]
Ba-C <sub>1</sub>	325.7(7)	Ba-O <sub>1</sub>	279.1(4)
Ba-C <sub>2</sub>	322.4(6)	Ba-O <sub>2</sub>	277.3(4)
Ba-C <sub>3</sub>	318.0(6)	Ba-O <sub>3</sub>	283.7(4)
Ba-C <sub>4</sub>	318.8(7)	<b>gemittelt:</b>	280.0
Ba-C <sub>5</sub>	323.6(7)		
<b>gemittelt:</b>	321.7		

Tab. 3: Ba-Kohlenstoffabstände des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden und Ba-Sauerstoffabstände des Kronenethers

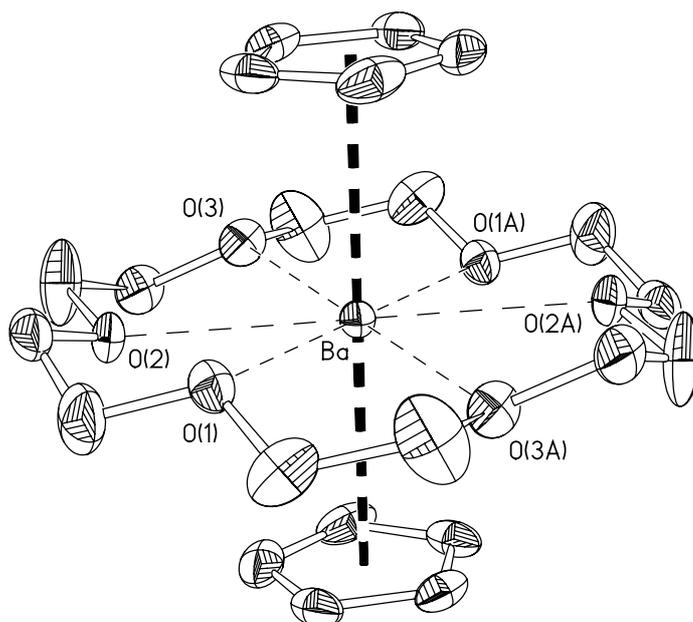


Abb. 16: Darstellung der Schwingungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) im ORTEP-Stil von **2a**

## 2.5 Röntgen-Pulverdiffraktometrie von $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{18-Krone-6})]$

Von der Verbindung **1** (Barocen) wurden die Pulver **1a** (Darstellung aus Toluol) und **1b** (Darstellung aus THF) röntgenographisch vermessen. Beide Diffraktogramme wiesen wenige breite, schlecht aufgelöste Reflexe auf. Um einen höheren Grad an Kristallinität zu erhalten, wurden die Proben **1a** und **1b** einem fünfstündigen Tempern bei 200 °C ausgesetzt. Dieses führte bei beiden Diffraktogrammen zu schärferen Auflösungen mit einer größeren Anzahl an Reflexen. Im Vergleich dieser Diffraktogramme mit dem berechneten Diagramm von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$  (**1c**) aus dem Einkristall-Datensatz zeigte **1a** keinerlei Ähnlichkeit mit **1c** (Abb. 17). Verbindung **1a** muss daher in einer anderen Modifikation als **1c** vorliegen; es lässt sich nicht einmal das für kubische Kristallsysteme typische Reflexmuster erkennen (**1c** kristallisiert nahezu kubisch und kann in den Raumgruppen  $Fd-3$  oder  $Fd-3m$  verfeinert werden (siehe Kap. **B 2.3**). In Abbildung 18 ist das gemessene Diffraktogramm von Verbindung **1b** im Vergleich mit dem simulierten Diagramm von **1c** dargestellt. Es ist eine weitgehende Übereinstimmung bei den berechneten mit den gemessenen Reflexen ersichtlich. Ein Unterschied zeigt sich im Wesentlichen in dem Reflex bei  $2\theta = 19^\circ$ , der im realen Diffraktogramm eine deutlich geringe Intensität aufweist als bei der Simulation.

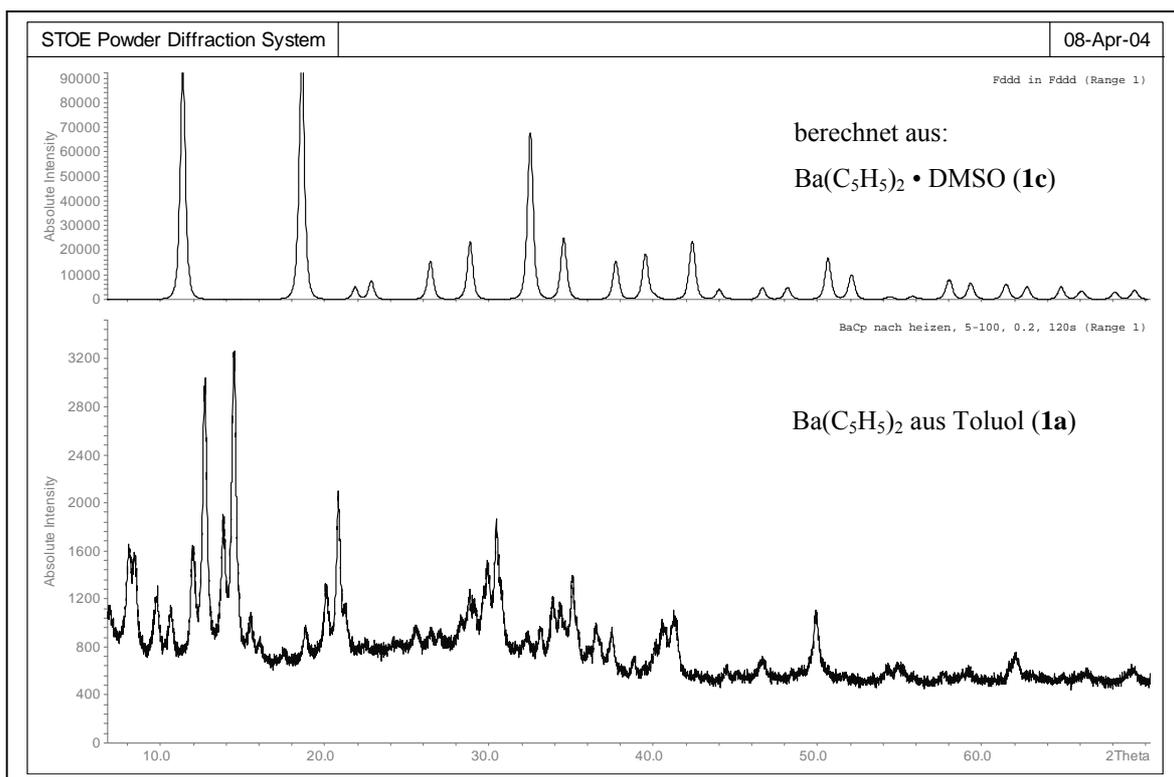


Abb. 17: Vergleich des berechneten Diffraktogramms von **1c** (oben) mit dem gemessenen Diffraktogramm von **1a** (unten)

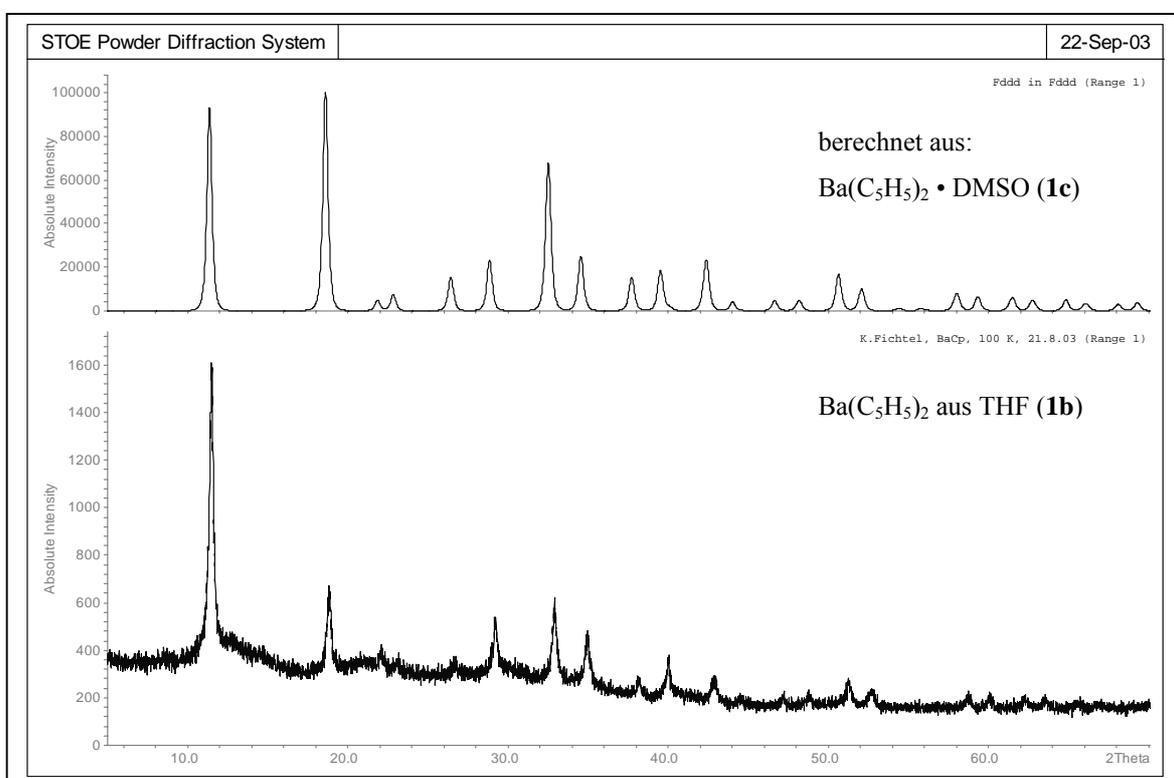


Abb. 18: Vergleich des berechneten Diffraktogramms von **1c** (oben) mit dem gemessenen Diffraktogramm von **1b** (unten)

Da Barocen aus DMSO in der Zusammensetzung  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$  (**1c**) kristallisiert, kann ein im Lösungsmittel THF dargestelltes Pulver von Barocen (**1b**) nicht dasselbe Diffraktogramm aufweisen wie **1c**. Um den Einfluss des Kristallsolvens DMSO auf die Gestalt der Röntgenreflexe auszuschalten, wurde ein Diagramm von **1c** ohne Anwesenheit von DMSO-Solvensmolekülen berechnet (**1d**). Diese Auslassung kann durchgeführt werden, da das Kristallsolvens DMSO nicht an die Bariumatome koordiniert. Folglich führt ein Herauslösen dieser Moleküle nicht zu einer Änderung der Koordinationssphäre der zentralen Bariumatome. Beim Vergleich der Diffraktogramme von **1d** mit **1b** lassen sich nun keine Unterschiede mehr erkennen (Abb. 19). Die Struktur des Pulvers von **1b** entspricht damit der polymeren Netzwerkstruktur von Abbildung 13 (siehe Kap. **B 2.3**) mit der Annahme, dass diese ohne das Kristallsolvens DMSO in der gleichen Form erhalten bleibt.

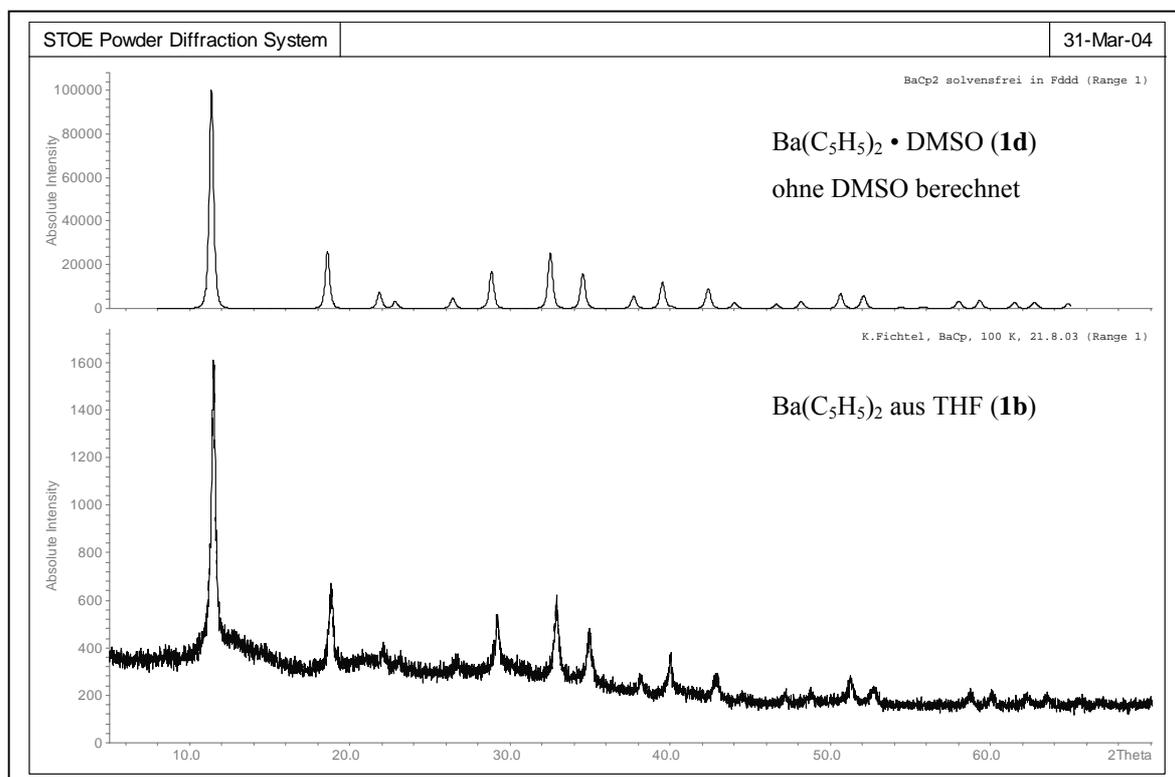


Abb. 19: Vergleich des berechneten Diffraktogramms von **1d** (oben) mit dem gemessenen Diffraktogramm von **1b** (unten)

Bei der Darstellung des Komplexes  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$  als Kristallpulver wurde zunächst Barocen mit dem makrocyclischen Polyether 18-Krone-6 im äquimolaren Verhältnis in DMSO umgesetzt (**2b**). Nach IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen schien zunächst eine erfolgreiche Darstellung des Produktes **2b** gelungen zu sein. Die Aufnahme eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms brachte jedoch das in Abbildung 20 dargestellte

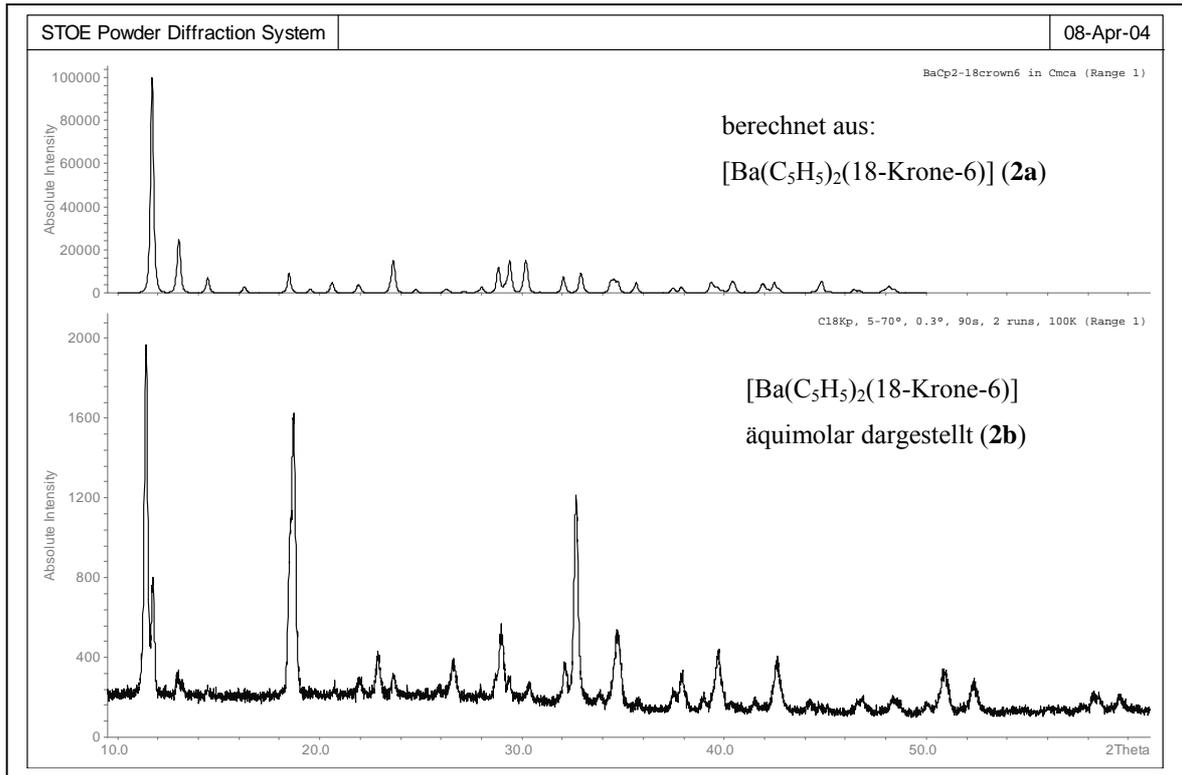


Abb. 20: Vergleich des berechneten Diffraktogramms von **2a** (oben) mit dem gemessenen Diffraktogramm von **2b** (unten)

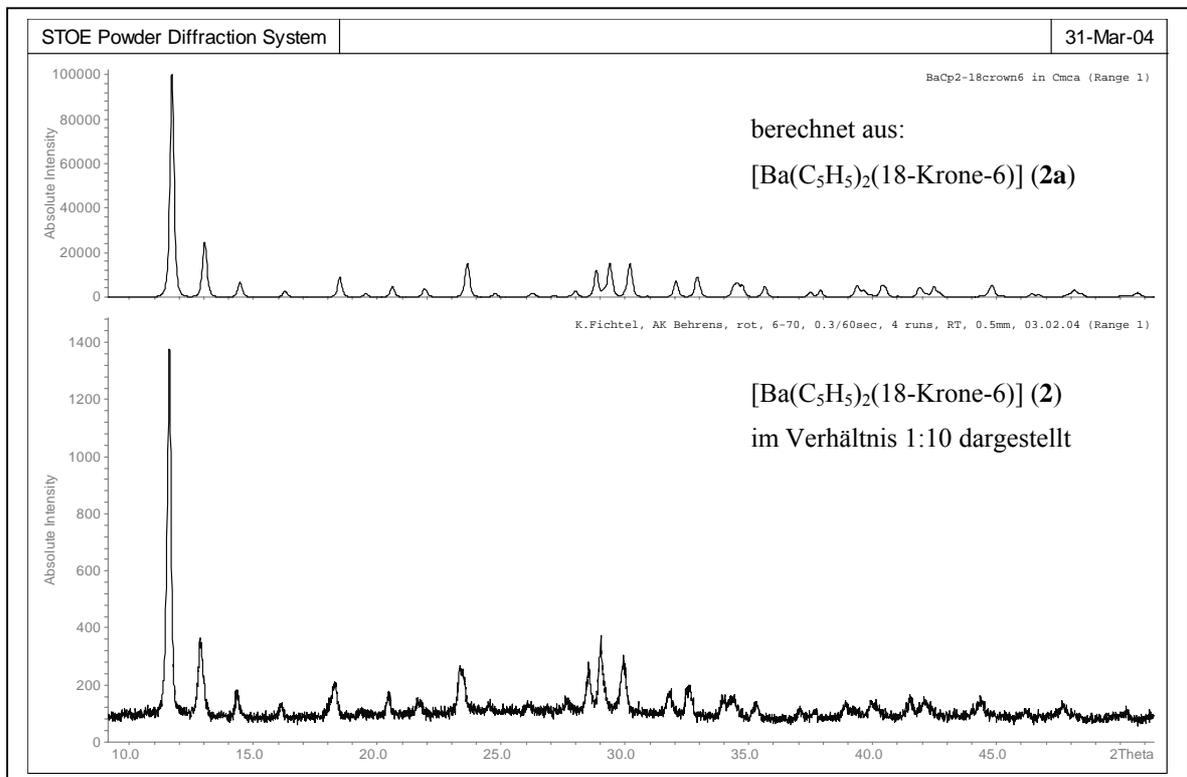


Abb. 21: Vergleich des berechneten Diffraktogramms von **2a** (oben) mit dem gemessenen Diffraktogramm von **2** (unten)

Ergebnis: Statt mit dem berechneten Diagramm von **2a** aus dem Einkristall-Datensatz überein zu stimmen, zeigt das gemessene Diffraktogramm von **2b** die Reflexe eines Barocen-Pulvers **1b**. Weiterhin sind kleine, kaum aus dem Untergrund herausragenden Reflexe ersichtlich, die dem berechneten Diagramm von **2a** zuzuordnen sind. An der Höhe der Intensitäten kann auf ein Edukt-/Produktverhältnis von ca. 10 : 1 geschlossen werden. Daraufhin wurde eine Synthese von  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$  (**2**) aus  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in DMSO mit dem zehnfachen Überschuss an Kronenether 18-Krone-6 durchgeführt. Mit einer mäßigen Ausbeute von 23 % gelang nun die Darstellung eines Kristallpulvers der Zusammensetzung **2**, dessen Pulverdiffraktogramm mit dem berechneten Diagramm von **2a** übereinstimmt (Abb. 21).

## 2.6 Diskussion der Strukturen von $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$ und $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$

Ein grundlegender Unterschied zwischen den Strukturen von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$  (**1c**) und  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$  (**2a**) liegt in der Aggregation der Moleküle. Verbindung **1c** bildet ein polymeres dreidimensionales Netzwerk aus, in dem jedes Bariumatom mit vier verbrückenden Cyclopentadienyl-Ringen über  $\eta^5$ -Wechselwirkungen verbunden ist, welche wiederum an zwei Bariumatome koordinieren. Demgegenüber kristallisiert **2a** in monomeren Moleküleinheiten, die hexagonal-bipyramidal gebaut sind. Weiterhin unterscheiden sich beide Strukturen in den Abständen der Bariumatome zu den  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Zentroiden: Bei Verbindung **1c** beträgt die Länge 291.6(6) pm, während sich bei **2a** der größere Abstand von 298.6(2) pm ergibt. Diese längere Distanz bei **2a** kann auf sterische Hinderung durch den Polyether-Liganden 18-Krone-6 zurückgeführt werden. Ähnliche Effekte lassen sich bei weiteren Kronenether-Addukten von Indenyl- und Fluorenylkomplexen des Bariums beobachten (siehe Kap. **B 3.4** und **B 4.4**).

Von den insgesamt 18 röntgenographisch untersuchten substituierten Cyclopentadienylbarium-Komplexen, die im Cambridge Structure Database (CSD) verzeichnet sind, können 11 als Metallocen-Strukturen im eigentlichen Sinne aufgefasst werden. Die übrigen Strukturen setzen sich aus *ansa*-Cyclopentadienyl-Verbindungen und  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Komplexen mit zusätzlichen Liganden wie Imidazol-yliden oder dem Cyclooctatetraen-(2-)-Anion zusammen. Weiterhin ist die Struktur der salzartigen Verbindung Bariumbis(pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienid)<sup>[69]</sup> bekannt, welche in separierte Ionen aufgespalten kristallisiert. Tabelle 4 gibt die Festkörperstrukturen der  $\eta^5$ -gebundenen

Metallocenverbindungen des Bariums ohne die permethylierten C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden und die benzokondensierten Derivate, die Indenyl- und Fluorenylanionen, nach CSD wieder.

Komplex	Aggregation	Jahr	Literatur
[Ba( <i>i</i> Pr <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ]	monomer	1993	[67]
[Ba( <i>i</i> Pr <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H) <sub>2</sub> ]	monomer	1996	[60]
[Ba( <i>i</i> Pr <sub>5</sub> C <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	monomer	1998	[61]
[Ba(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> [P( <i>n</i> Bu) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> • THF	„at-Komplex“	1998	[70]
[Ba(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> (SiMe <sub>2</sub> Ph)) <sub>2</sub> ]	monomer	2000	[71]
[Ba(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> ( <i>t</i> Bu)) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] • 0.5 Py	monomer	2001	[72]

Tab. 4: Übersicht der Festkörperstrukturen von substituierten Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Komplexen nach CSD

Aktuelle RSA-Untersuchungen von substituierten Cyclopentadienylbarium-Komplexen des Bariums sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Komplex	Aggregation	Jahr	Literatur
[Ba(C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	monomer	2003	[54]
[Ba(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )(dien)]	monomer	2004	[76]
[Ba(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )(diglyme)]	monomer	2004	[76]
[Ba(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )(triglyme)]	monomer	2004	[76]
[Ba(C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> ( <i>t</i> Bu <sub>3</sub> )) <sub>2</sub> (thf)]	monomer	2004	[76]
[Ba(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	monomer	2004	[76]
[Ba(EtOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	monomer	2004	[76]

Tab. 5: Übersicht der aktuellen Festkörperstrukturen von substituierten Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Komplexen

Die bislang einzige unsubstituierte Cyclopentadienylbarium-Struktur, die durch RSA-Methoden aufgeklärt wurde, ist die der Barat-Verbindung [Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> [P(*n*Bu)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> • THF (**A**)<sup>[70]</sup>. Der salzartige „at-Komplex“ setzt sich aus einem Tris(cyclopentadienyl)barat-Anion und dem schwach koordinierenden Gegenion Tetrakis(*n*-butyl)phosphor-Kation sowie einem THF-Solvensmolekül zusammen. Die [Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anionen bilden lineare Polymerketten aus, in denen jedes Bariumzentrum tetraedisch von vier C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringen umgeben ist (Abb. 22). Sowohl die terminalen als auch die verbrückenden C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Anionen sind über η<sup>5</sup>-

Wechselwirkungen an die Bariumionen gebunden. Bei den verbrückenden Cyclopentadienyl-Ringen beträgt der Abstand vom Bariumion zum C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Zentroiden (C<sub>5Z</sub>) 291.6(6) pm. Dieser Wert entspricht nahezu der Ba-C<sub>5Z</sub>-Bindungslänge von 291.8(3) pm bei Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> • DMSO (**1c**). Die Ba-C<sub>5Z</sub>-Abstände der terminalen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringe sind mit 289.8(6) pm und 287.6(6) pm geringfügig kürzer. Während sich beide Strukturen in den tetraedischen Umgebungen der Bariumzentren sehr ähnlich sind, bildet **A** im Gegensatz zu **1c** lediglich ein zweidimensionales Netzwerk aus, indem die [P(*n*Bu)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Kationen die parallel verlaufenden [Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ketten miteinander verbrücken. Gemeinsam ist beiden Strukturen die Rotationsfehlordnung der Cyclopentadienyl-Ringe um die Ba-C<sub>5Z</sub>-Verbindungsachse, welches auf eine niedrige Rotationsbarriere der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Fünfringe hindeutet.

Bei den Festkörperstrukturen von [Ba(*i*Pr<sub>4</sub>C<sub>5</sub>H)<sub>2</sub>] (Abb. 23) und [Ba(*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] wurden monomere Moleküleinheiten mit gewinkelten Anordnungen der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden zum

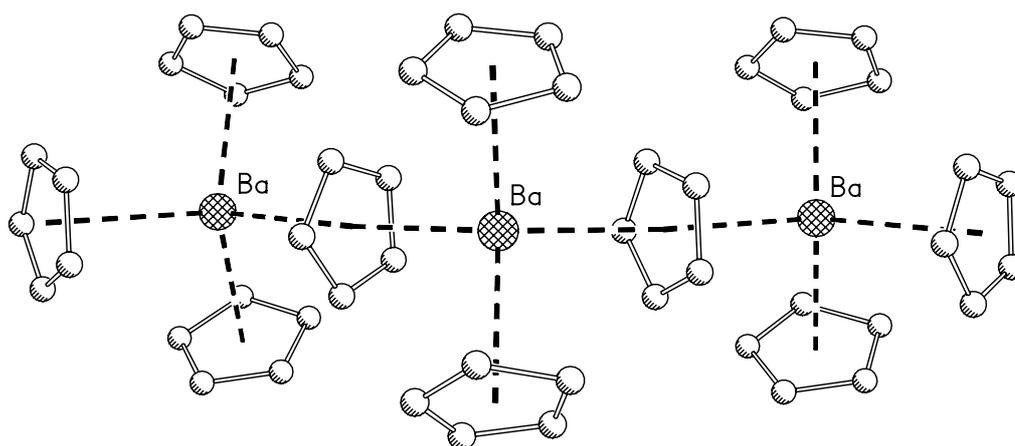


Abb. 22: Ausschnitt aus einer linearen [Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Kette ohne [P(*n*Bu)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Kationen und ohne H-Atome dargestellt

Bariumzentrum vorgefunden. Die gemessenen Ba-C<sub>5Z</sub>-Abstände betragen im Mittel 270 pm<sup>[60, 67]</sup>. Dieses steht in Übereinkunft mit DFT-Rechnungen (BP86), die für gewinkelte Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Verbindungen eine Ba-C<sub>Z</sub>-Bindungslänge von 271.9 pm vorhersagen<sup>[73]</sup>. Im Gegensatz dazu kristallisiert die peralkylierte Verbindung [Ba(*i*Pr<sub>5</sub>C<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] monomer mit einer parallelen Anordnung der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringe zum Bariumatom hin (Abb. 10). Dieses Phänomen kann auf den hohen sterischen Anspruch durch fünf *iso*-Propylgruppen an den Cyclopentadienyl-Liganden zurückgeführt werden. Dabei werden die Beiträge zur Energie-

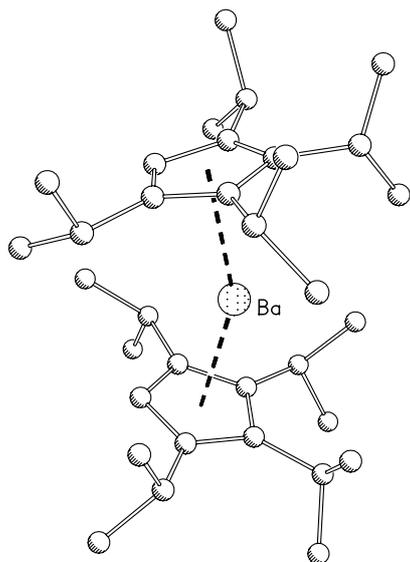


Abb. 23: Molekülstruktur von  $[\text{Ba}(\text{iPr}_4\text{C}_5\text{H})_2]$   
ohne H-Atome

absenkung aus der Molekülorbital-Theorie, die sich durch eine gewinkelte Ausrichtung von  $\eta^5$ -koordinierten  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Anionen bei  $\pi$ -Komplexen des Bariums ergeben, kompensiert. Bei einem  $\text{C}_{5Z}\text{-Ba-C}_{5Z}$ -Winkel von  $147^\circ$  wurde eine Energieersparnis von 1.5 kJ/mol durch eine gewinkelte anstatt einer parallelen Anordnung berechnet<sup>[74]</sup>. Neuere DFT-Rechnungen sagen für parallel ausgerichtete  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Moleküle einen  $\text{Ba-C}_{5Z}$ -Bindungsabstand von 274.1 pm voraus<sup>[73]</sup>. Diese Aussage konnte für  $[\text{Ba}(\text{iPr}_5\text{C}_5)_2]$  mit einem Wert von 274.8(2) pm bestätigt werden<sup>[61]</sup>. Für die in dieser Arbeit vorgestellte Struktur von  $[\text{BaCp}_2(18\text{-Krone-6})]$  (**2a**) wurde der bedeutend längere  $\text{Ba-C}_{5Z}$ -Abstand von 298.6(2) pm ermittelt, welcher durch sterische Hinderung der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden durch den raumerfüllenden Polyether-Liganden 18-Krone-6 begründet werden kann.

Bei den Kronenether-Addukten des Bariums vom Typ  $[\text{BaR}_2(18\text{-Krone-6})]$  sind laut CSD 38 Strukturen bekannt, von denen 21 Verbindungen anorganische Liganden des Typs  $\text{R} = \text{NO}_3^-$  besitzen. Bei 16 weiteren Strukturen koordinieren anionische organische Liganden, wie z. B. das Acetylacetonat-(1-)-Anion, ausschließlich über Sauerstoffatome an den Bariumzentren. Als einziger  $[\text{BaR}_2(18\text{-Krone-6})]$ -Komplex weist die Struktur der in Abbildung 24 dargestellten Verbindung  $[\text{Bariumbis}(\text{triphenylsilylacetylid})(18\text{-Krone-6})] \cdot \text{THF}$  (**B**) eine Metall-Kohlenstoff-Bindung auf<sup>[75]</sup>. Bei der Festkörperstruktur von **B** wurde eine mittlere Barium-Sauerstoffatom-Länge von 279.9 pm festgestellt, welche mit dem Wert von 280.0 pm bei **2a** in Einklang steht. Des Weiteren erhält man für die Abstände der O-Atome zu ihrer „besten Ebene“ zum Bariumatom alternierende Differenzen von durchschnittlich  $\pm 16.6$  pm im Vergleich zu  $\pm 16.3$  pm bei **2a**. Der Abstand vom Bariumatom zu den  $\eta^1$ -gebundenen Acetylid-Kohlenstoffatomen wurde mit 285.2 pm bemessen, welches

deutlich kürzer ist als der Ba-C<sub>5Z</sub>-Abstand von 298.6(2) pm bei **2a**, respektive der mittleren Barium-Kohlenstofflänge von 321.7 pm. Die Molekülgestalt von **B** kann bei Einbeziehung der sechs Sauerstoffatome des Kronenethers und der terminalen Kohlenstoffatome der beiden Acetylidgruppen in Analogie zu **2a** als eine verzerrte hexagonale Bipyramide bezeichnet werden. Der Winkel zwischen den *trans*-ständigen Kohlenstoffatomen zum Bariumzentrum beträgt hier 162.7° gegenüber dem idealen Winkel von 180° bei [BaCp<sub>2</sub>(18-Krone-6)].

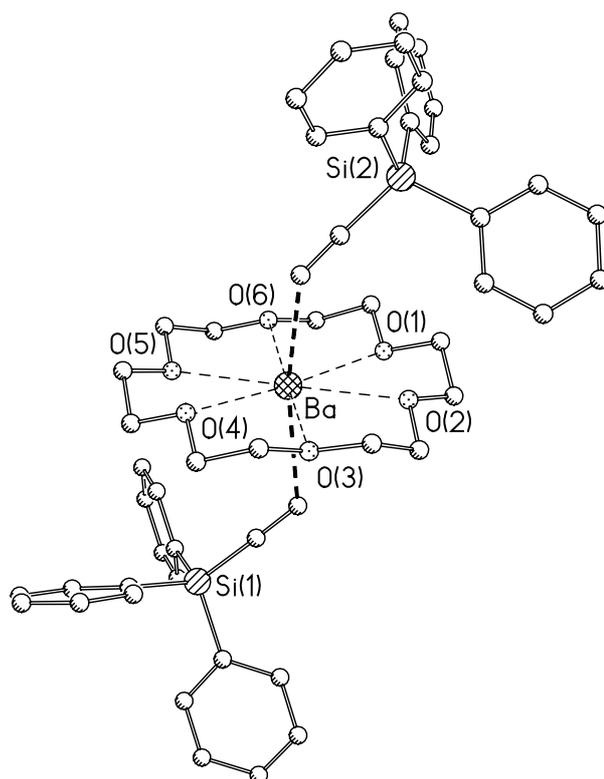


Abb. 24: Molekülstruktur von [Ba( $\eta^1$ -C≡C-SiPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(18-Krone-6)] (**B**) ohne H-Atome und ohne Kristallsolvens THF

### 3. Synthesen und Eigenschaften von Indenyl-Verbindungen des Bariums

#### 3.1 Einleitung

Bei den Festkörperstrukturen der basenfreien Indenyl-Verbindungen der Alkalimetalle (MInd) ist bislang nur die polymere Multidecker-Sandwichstruktur von Indenyllithium (LiInd, Ind = Indenyl) bekannt, in der die verbrückenden Indenyl-Liganden über  $\eta^5$ -Wechselwirkungen an die Lithiumatome gebunden sind<sup>[77]</sup>. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (RSA) von Basenaddukten der Indenyl-Komplexe des Natriums und Kaliums, wie z. B. der Addukte mit Pentamethyldiethylentriamin, konnten weitere Strukturen aufgeklärt werden:  $[\eta^5\text{-NaInd(pmdta)}]$  kristallisiert in monomeren Einheiten, während im  $[\text{KInd(pmdta)}]_n$  polymere Ketten ausgebildet werden, in denen die Indenyl-Fünfringe abwechselnd über  $\eta^5$ - und  $\eta^3$ -Wechselwirkungen an die Zentralatome koordinieren<sup>[78]</sup>. Unlängst konnte gezeigt werden, dass die Kronenether-Addukte  $[\eta^5\text{-RbInd(18-Krone-6)}]$  und  $[\eta^5\text{-CsInd(18-Krone-6)}]$  in monomeren Einheiten kristallisieren<sup>[79]</sup>.

Gegenwärtig sind keine Festkörperstrukturen mit Bis(indenyl)beryllium-Einheiten bekannt. Als einzige basenfreie Bis(indenyl)-Erdalkalimetall-Struktur (AeInd<sub>2</sub>, Ae = Erdalkalimetallionen) tritt *catena*-Bis(indenyl)magnesium (MgInd<sub>2</sub>) hervor<sup>[80]</sup>: In einer komplizierten, gewinkelten Kettenstruktur binden jeweils zwei verbrückende Indenyl-Liganden an ein Mg-Atom Mg(1) über  $\eta^2$ -Wechselwirkungen (linker Bildausschnitt von Abb. 25). Beim benachbarten Mg-Atom Mg(2) bindet ein verbrückendes Indenyl-Anion über  $\eta^2$ -

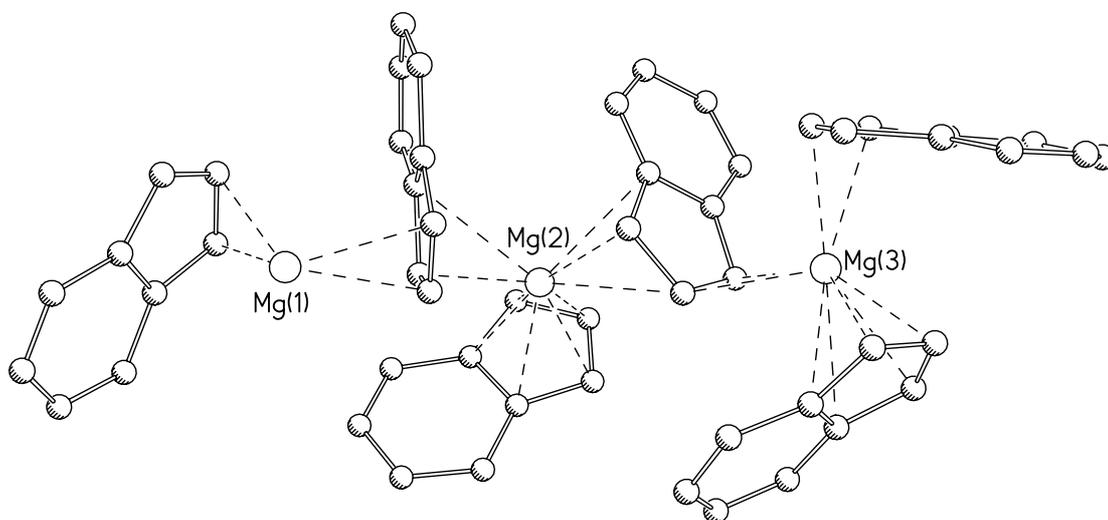


Abb. 25: Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur von *catena*-MgInd<sub>2</sub> ohne H-Atome

der nächste jedoch über  $\eta^3$ -Kontakte (rechter Bildausschnitt von Abb. 25). Auf diese Weise gezählt, weist die polymere Kette eine Sequenz von  $\eta^2$ -,  $\eta^2$ -,  $\eta^2$ -,  $\eta^3$ -Koordinationen bezüglich der verbrückenden Indenyl-Fünfringe auf. Außerdem ist jedem Magnesiumzentrum ein dritter, terminaler Indenyl-Ligand zugehörig, der über  $\eta^5$ -Wechselwirkungen mit dem Mg-Atom verbunden ist. Weiterhin sind Strukturen von zwei substituierten monomeren Bis(indenyl)magnesium-Verbindungen mit  $\eta^2$ - bzw.  $\eta^3$ -Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen<sup>[81, 82]</sup>, sowie die Anordnung von monomerem Indenylmethylmagnesium-tetramethylethyldiamin ([IndMgMe(tmeda)]) bekannt. Bei [IndMgMe(tmeda)] koordiniert der Indenylligand über  $\eta^3$ -Kontakte an das Zentralatom<sup>[83]</sup>.

Ein Zugang zu den Strukturen von Bis(indenyl)-Verbindungen des Calciums ( $\text{CaInd}_2$ ) konnte durch die Röntgenstrukturanalyse des THF-Solvats  $[\text{Ca}(\eta^5\text{-Ind})_2(\text{thf})_2]$  gefunden werden (Abb. 26). Der Komplex kristallisiert in monomeren Einheiten unter stark gewinkelter

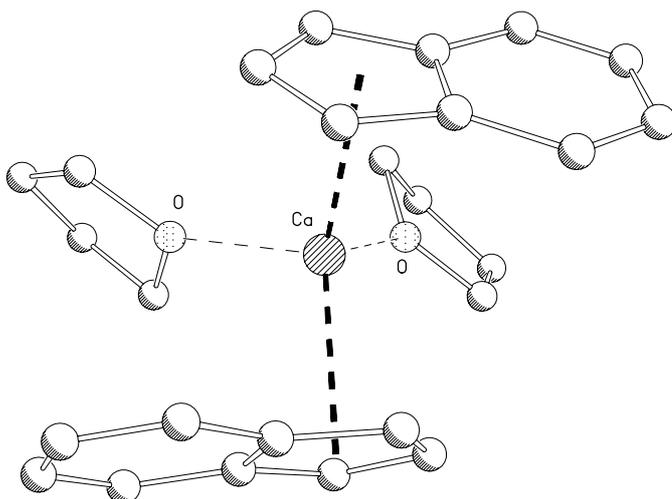


Abb. 26: Molekülstruktur von  $[\text{CaInd}_2(\text{thf})_2]$  ohne H-Atome

Ausrichtung der Indenyl-Fünfringe ( $128.3^\circ$ ). Der Ca- $\text{C}_{5Z}$ -Abstand ( $\text{C}_{5Z}$  = Mittelpunkt des Indenyl-Fünfrings) ergibt sich zu 245.3 pm, während die Calcium-Sauerstoff-Bindungslänge beim THF-Addukt mit 236.0 pm angegeben wird<sup>[84]</sup>. Weiterhin existiert die Struktur eines substituierten Bis(indenyl)calcium-Komplexes mit  $\eta^5$ -koordiniertem Indenyl-Liganden in monomerer Aggregation<sup>[85]</sup>.

Die bislang einzige bekannte Festkörperstruktur von Bis(indenyl)strontium-Komplexen ( $\text{SrInd}_2$ ) ist ähnlich wie  $\text{MgInd}_2$  aufgebaut:  $[\text{catena-SrInd}_2(\text{thf})]$  besitzt eine kettenartig aufgebaute Polymerstruktur, in der je ein THF-Molekül an ein Strontiumzentrum koordiniert<sup>[84]</sup> (Abb. 27). Der gemittelte Sr- $\text{C}_{5Z}$ -Abstand der verbrückenden Indenyl- Anionen

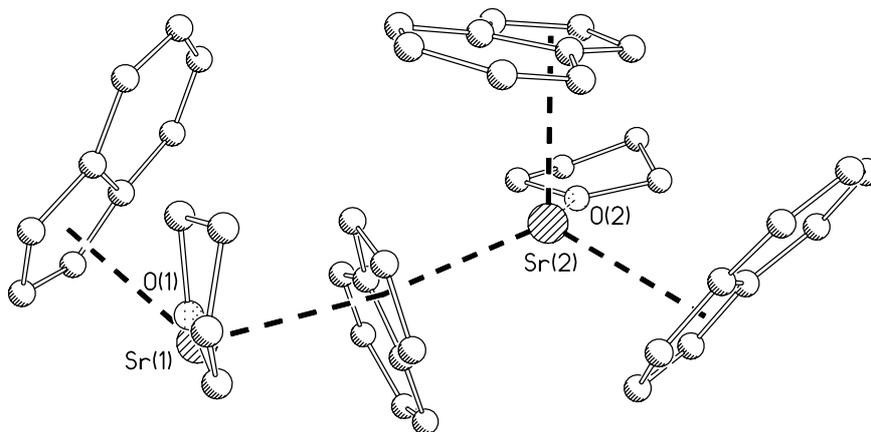


Abb. 27: Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur von  $[catena-SrInd_2(thf)]$  ohne H-Atome

beträgt 270.9 pm und ist etwas kürzer als beim terminalen Indenyl-Fünfring mit einer Bindungslänge von 284.0 pm. Beide Indenyl-Liganden sind über  $\eta^5$ -Wechselwirkungen an die Strontiumatome gebunden, an die jeweils ein THF-Solvensmolekül in einem Abstand von 256.0 pm über das Sauerstoffatom koordiniert.

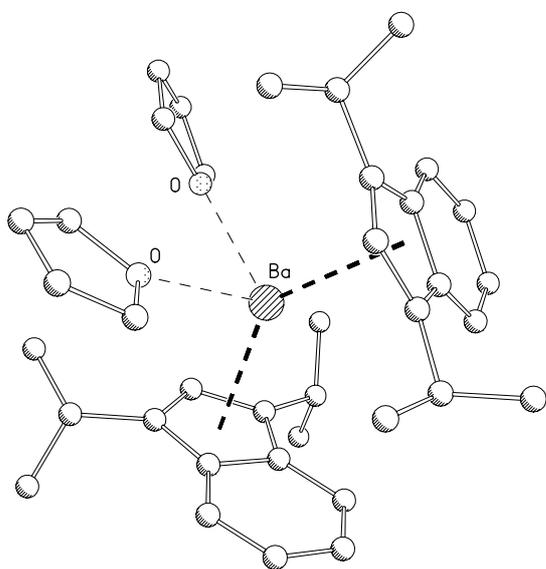


Abb. 28: Molekülstruktur von  $[Ba(Ind^{2i})_2(thf)_2]$  ohne H-Atome

Bei den Indenyl-Verbindungen des Bariums ( $BaInd_2$ ) gibt es bislang ebenfalls nur ein veröffentlichtes Strukturbeispiel<sup>[84]</sup>. Das substituierte solvathaltige Bis(diisopropylindenyl)barium-bis(tetrahydrofuran) ( $[Ba(Ind^{2i})_2(thf)_2]$ ) (C) kristallisiert monomer mit gewinkelter Ausrichtung der Indenyl-Liganden zum Bariumzentrum. Der Winkel beträgt  $140.2^\circ$  und ist damit um  $12^\circ$  größer als bei der ähnlich strukturierten Calciumverbindung  $[CaInd_2(thf)_2]$ . Die  $\eta^5$ -gebundenen Indenyl-Fünfringe befinden sich in einer Entfernung von 278.4 pm zum Bariumzentrum, während die THF-Solvensmoleküle über ihre Sauerstoffatome mit dem annähernd gleichen Abstand von 278.1 pm an die Bariumatome koordinieren (Abb. 28).

Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurde vor kurzem die Festkörperstruktur einer unsubstituierten Bariumindenid-Verbindung aufgeklärt: Solvathaltiges Bis(indenyl)barium-tripyridin (**D**) liegt monomer unter stark gewinkelter Ausrichtung der Indenylliganden ( $119.1^\circ$ ) vor. Beide Indenylliganden wechselwirken über  $\eta^5$ -Kontakte mit dem Zentralatom<sup>[86]</sup>, während drei Pyridin-Moleküle als Lewisbasen über ihre Stickstoffatome an das Bariumatom koordinieren (Abb. 29; siehe hierzu auch Kap. **B 3.10**).

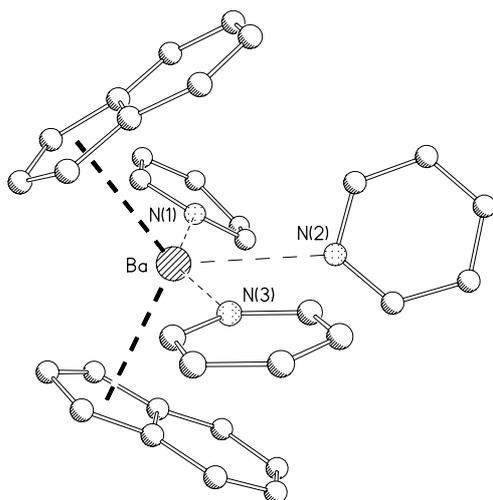


Abb. 29: Molekülstruktur von  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_3]$  ohne H-Atome

Als potentiell technische Anwendung von Bis(indenyl)barium-Verbindungen ist eine Patentvorschrift über eine Darstellungsmöglichkeit von  $\text{BaInd}_2$  bekannt<sup>[87]</sup> (Abb. 30). Durch derartig hergestelltes  $\text{BaInd}_2$  können Monomere wie Alkylenoxide und Vinyl-Verbindungen wie z.B. Styrol im Rahmen der anionischen Polymerisation zu Homopolymeren und Block-Copolymeren polymerisiert werden.

### 3.2 Synthese und Charakterisierung von solvatarmem Bis(indenyl)barium

Über die Darstellung von Bis(indenyl)barium,  $\text{BaInd}_2$ , wurde 1970 erstmals in einer deutschen Offenlegungsschrift eines nordamerikanischen Patents der Firma „The General Tyre & Rubber Company“ berichtet<sup>[87]</sup> (Abb. 30). Bei dieser präparativen Vorschrift wurde weder auf die Aufarbeitung des erhaltenen Feststoffes  $\text{BaInd}_2$  noch auf eine ausreichende Analytik des Produktes eingegangen. Ferner kann bei der Durchführung der Reaktion in dem stark koordinierenden Lösungsmittel Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA) davon ausgegangen werden, dass ein solvathaltiges Produkt der Zusammensetzung  $\text{BaInd}_2(\text{hmpta})_n$  mit  $n = 2$  oder  $3$  dargestellt wurde. Ein Vergleich mit der Struktur von  $[(18\text{-Krone-6})\text{Barium}(\text{hmpta})_2]^{2+}[(\text{Triphenylmethanid})]_2^-$  lässt eine Solvatbildung als realistisch erscheinen<sup>[88]</sup>. Weiterhin deutet ein Umschlagen der Reaktionslösung von gelb nach braun auf eine teilweise Hydrolyse des Produktes hin.

### Herstellung von Diindenylbarium in Hexamethylphosphorsäureamid

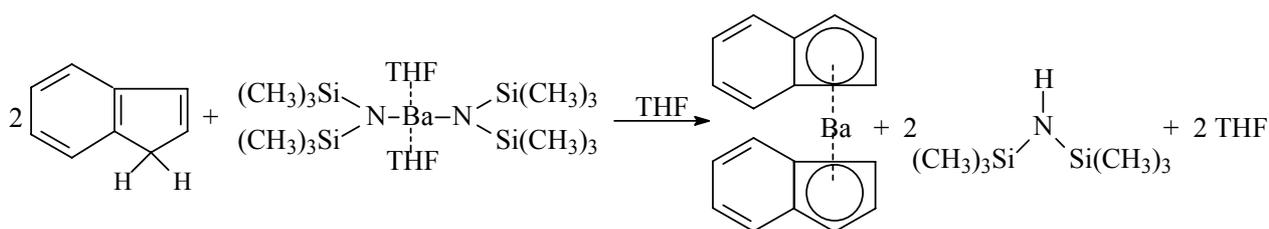
70 Teile Bariummetallfeilspäne wurden mit 29 Teilen Inden in 535 Teilen HMPA bei 23° C umgesetzt. Es bildete sich anfangs nach 2stündigem Rühren eine gelbe Lösung. Die Reaktion schritt unter Bildung einer intensiven braunen Farbe nach mehreren Tagen bei 23° C fort. Der Kohlenstoff-Bariumgehalt der Lösung betrug 0,285 meq/g, was eine 65 %ige Umwandlung von Inden in Diindenylbarium darstellt.

1,1 g (0,02 Mol) Acrylnitril wurden mit Diindenylbarium in Hexamethylphosphorsäureamid bei 23° C polymerisiert. Der Polymerisation folgte unmittelbar Wärmeentwicklung. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes durch Ausfällung in Methanol, Abfiltrieren des Polymeren, Waschen mit Methanol und Trocknen ergab 1,0 g eines gelborangen Pulvers. Das Indenmolekül wurde als Teil der Polyacrylnitrilkette durch Infrarotabsorption bei 670 cm<sup>-1</sup> identifiziert. Dies liefert den Nachweis für die Initiierung durch das Indenylanion.

Abb. 30: Auszug aus der deutschen Offenlegungsschrift 2144332 über die Darstellung und den Katalysatoreinsatz von BaInd<sub>2</sub> bei der Polymerisation von Acrylnitril zu Polyacrylnitril

Im Jahr 1978 wurde in einer Cokondensation von metallischem Barium und Inden bei -196 °C BaInd<sub>2</sub> in nahezu quantitativer Ausbeute und hoher Reinheit dargestellt<sup>[62]</sup>. Vierzehn Jahre später folgte eine Metallierungsreaktion von Bariummetall-Granalien und Inden im Lösungsmittel THF, bei der solvathaltige Komplexe von BaInd<sub>2</sub> dargestellt werden konnten. Zur Aktivierung der Metalloberfläche wurde Ammoniakgas nach Abkühlung der Lösung auf -40 °C eingeleitet, woraufhin die Bariumgranalien langsam abreagierten<sup>[89]</sup>. Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für BaInd<sub>2</sub> bietet die Metathesereaktion von Bariumiodid mit Indenyllithium (LiInd). Bei einer guten Ausbeute wurde Bis(indenyl)barium mit einer gewissen Beimengung an Bariumiodid, Lithiumiodid und LiInd erhalten<sup>[84]</sup>.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde zur Synthese von BaInd<sub>2</sub> eine Metallierungsreaktion



Schema 4: Reaktionsgleichung zur Synthese von BaInd<sub>2</sub>

von Inden mit Barium-bis(hexamethyldisilazid),  $\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ , in THF durchgeführt (Schema 4). Diese Syntheseroute wurde von mir bereits in meiner Diplomarbeit erfolgreich angewendet<sup>[86]</sup>.

Dieser Reaktionsweg führt bei hohen Ausbeuten zu sauberen Produkten, da das mitentstandene Nebenprodukt Hexamethyldisilazan keine koordinativen Bindungen zu metallischen Zentralatomen ausbildet und sich destillativ bzw. durch Waschen mit *n*-Hexan entfernen lässt. Bis(indenyl)barium (**3**) konnte als luftempfindlicher weißer Feststoff in 93 % Ausbeute erhalten werden, in welchem noch ein kleiner Anteil von ca. 0.25 Moläquivalenten des Lösungsmittels THF vorhanden war.

Bei  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen in dem Lösungsmittel Pyridin- $d_5$  wurde für die Protonen des Indenyl-Fünfringes ein Duplettsignal bei 6.43 ppm für H-1 und H-3 sowie ein Triplettsignal bei 7.07 ppm für H-2 gefunden, welches einem  $\text{AB}_2$ -System entspricht (Abb. 31, 32). Die vier Wasserstoffatome des Sechsrings

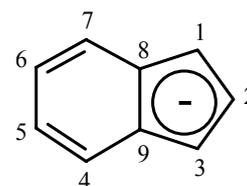


Abb. 31: Indenyl-Anion

ergaben zwei Multipletts bei 6.91 ppm für H-5, 6 und bei 7.49 ppm für H-4, 7 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ -System). Weiterhin können zwei Resonanzsignale bei 1.61 ppm und 3.65 ppm für THF-Solvensmoleküle beobachtet werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurden die erwarteten fünf charakteristischen Resonanzsignale des Indenyl-Liganden zwischen 97.75 ppm und 129.33 ppm, sowie zwei Signale bei 25.83 ppm und 67.86 für THF erhalten (Abb. 33). Im IR-Spektrum erscheint bei  $1553\text{ cm}^{-1}$  eine schwach ausgeprägte  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung, während man eine intensive Bande für  $\text{C-H}$ -Deformationsschwingungen bei  $761\text{ cm}^{-1}$  vorfindet. Die Resultate der Elementaranalyse von C und H entsprechen der Summenformel  $\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{OBa}_4$ , die mit solvenshaltigem  $\text{BaInd}_2 \cdot 0.25\text{ THF}$  übereinstimmt.

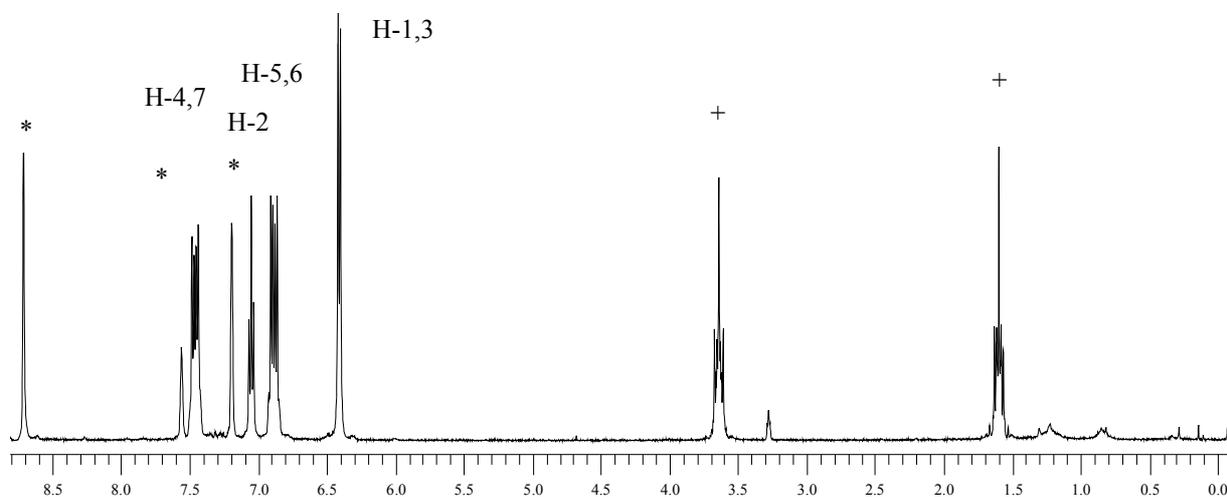


Abb. 32:  $^1\text{H}$ -NMR -Spektrum von  $\text{BaInd}_2$

\*: Pyridin- $d_5$

+ : THF

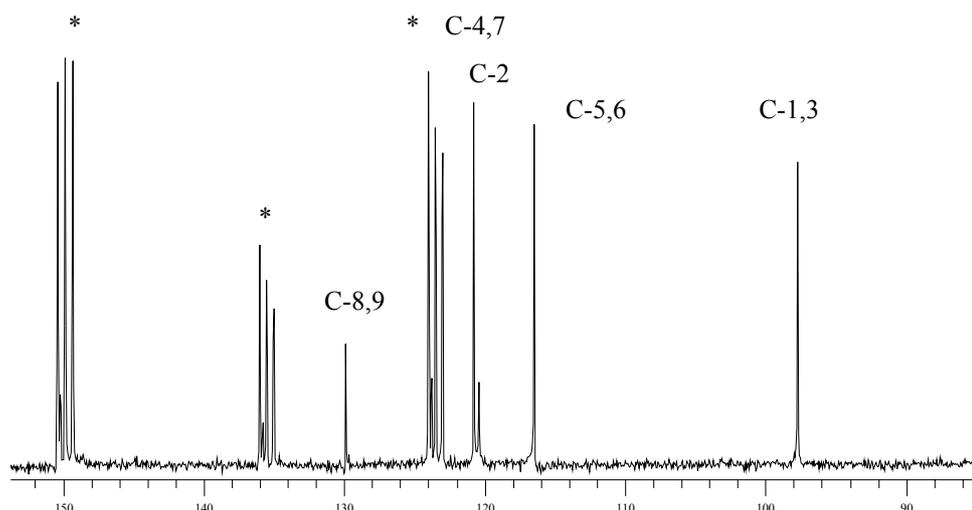


Abb. 33: Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{BaInd}_2$

\*: Pyridin- $\text{d}_5$

Durch eine Umkristallisation von  $\text{BaInd}_2$  in Pyridin konnten bereits Einkristalle der Verbindung Bis(indenyl)barium-tripyridin ( $[\text{BaInd}_2(\text{py})_3]$ , **D**) erhalten und röntgenographisch vermessen werden<sup>[86]</sup>. Bei der hier vorliegenden Arbeit wurde ein Kristallpulver von  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_3]$  (**4**) synthetisiert und charakterisiert. Anschließend wurde ein Vergleich zwischen den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen von  $\text{BaInd}_2\text{thf}_{0,25}$  (**3**) und  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_3]$  (**4**) gezogen, um dadurch einen Hinweis auf die mögliche Anordnung von solvatarmem  $\text{BaInd}_2\text{thf}_{0,25}$  (**3**) im Festkörper zu erhalten (siehe hierzu Kap. **B 3.3**).

Die Darstellung von  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_3]$  erfolgte durch Lösen von  $\text{BaInd}_2$  in Pyridin mit anschließender Ausfällung durch *n*-Hexan (Schema 5). Diese Darstellungsweise garantierte eine höhere Reinheit der Produkte als jene, bei der zur Feststoff-Darstellung das Lösungsmittel abdestilliert wurde, was aber zu höheren Ausbeuten führte.



Schema 5: Reaktionsgleichung zur Synthese von  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_3]$

Der Komplex  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_3]$  (**4**) konnte als luftempfindlicher hellgrauer Feststoff mit einer Ausbeute von 25 % erhalten werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen für Komplex **4** einen Verlust von 90 % der Pyridin-Solvensmoleküle an, welches auf Trocknungsvorgänge im Ölpumpenvakuum zurückzuführen ist, so dass auf ein Pyridin-Solvat der Zusammensetzung  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_{0,3}]$  geschlossen werden kann. Eine hinreichende Trockenheit des Kristallpulvers ist jedoch für die Präparation von Proben für die Röntgen-Pulverdiffraktometrie zwingend notwendig.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindung **4** wurden nicht im Lösungsmittel Pyridin-d<sub>5</sub> sondern in DMSO-d<sub>6</sub> durchgeführt, um die Signale der Pyridin-Solvensmoleküle von den Resonanzsignalen der teildeutierten Lösungsmittel-Moleküle unterscheiden zu können (\* in Abb. 34). Weiterhin unterscheidet sich das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (DMSO-d<sub>6</sub>) des Komplexes **4** von dem in Pyridin-d<sub>5</sub> aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **3** dadurch, dass die Indenyl-Signale um ca. 0.50 ppm hochfeld-verschoben erscheinen. Ferner beobachtet man kein Resonanzsignal für die Protonen H-1 und H-3, während sich das Triplettssignal von H-2 zu einem Singulett reduziert (Abb. 34). Dieses Phänomen lässt sich durch einen Wasserstoff-/Deuteriumaustausch an den Protonen H-1, -3 durch das Lösungsmittel DMSO-d<sub>6</sub> zurückführen. Diese Schlussfolgerung stützt sich weiterhin auf Beobachtungen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung **4**: Dort konnte kein (breitband-entkoppeltes) <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-Singulettssignal für die C-Atome C-1 und C-3 nachgewiesen werden. Die <sup>1</sup>H-Breitband-Entkopplung hebt die Feinaufspaltung einer <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-Kopplung auf, so dass die Signalintensität erheblich ansteigt<sup>[90]</sup>. Mit diesem Verfahren wird dem geringen natürlichen <sup>13</sup>C-Anteil von 1.1 % Rechnung getragen. Die <sup>13</sup>C,D-Kopplungen sind von diesem Verfahren nicht betroffen und erscheinen in der üblichen Aufspaltung (2n + 1). Für das Resonanzsignal von C-1 und C-3 beobachtet man in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des Komplexes **4**, welcher in dem Lösungsmittel DMSO-d<sub>6</sub> aufgenommen wurde, ein kleines Triplettssignal

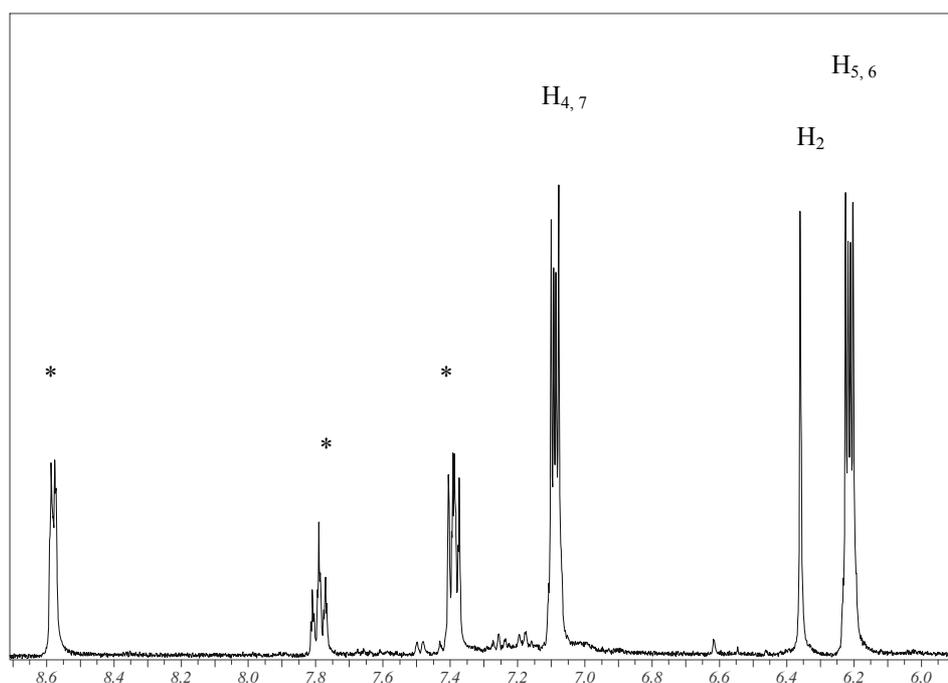
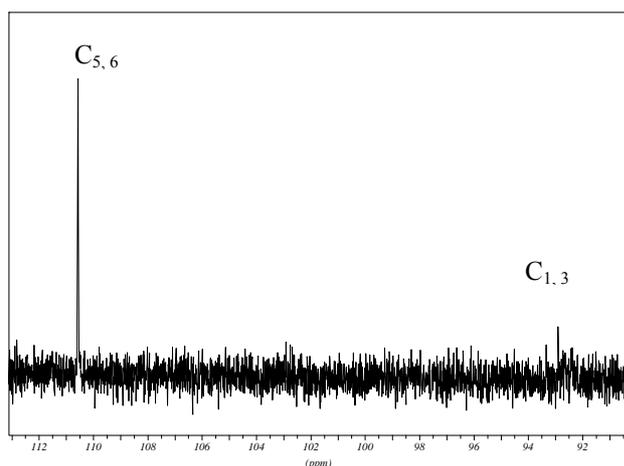


Abb. 34: Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [BaInd<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>] (**4**) in DMSO-d<sub>6</sub>

\*: Pyridin

bei 93.0 ppm, das nur wenig aus dem Untergrundrauschen hinausragt (Abb. 35). Deutlichere Ansichten dieser Triplettsignale (mit einem erkennbaren Dacheffekt in Richtung tiefer Felder) sind bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Kronenether-Addukte aus Bis(indenyl)barium (Kap. **B 3.4** Abb. 41) dargestellt. Im IR-Spektrum tritt bei  $1553\text{ cm}^{-1}$  eine schwach ausgeprägte C=C-Valenzschwingung auf, während man eine intensive Bande für C-H-Deformationsschwingungen bei  $765\text{ cm}^{-1}$  beobachten kann.



Der Versuch, Einkristalle aus einer Lösung von  $\text{BaInd}_2$  in DMSO zu züchten (vgl.:  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$ , **1c**), führte lediglich zu Kristallen minderer Qualität, die für eine Röntgen-Diffraktionsmessung nicht geeignet waren.

Abb. 35: Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_3]$  (**4**)

### 3.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie von solvatarmem Bis(indenyl)barium, $\text{BaInd}_2$ ; Versuch der Strukturauklärung

In Kapitel **B 2.5** wurde ein Vergleich von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen des Barocens,  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , vorgenommen. Es standen zwei unterschiedliche Kristallpulver zur Verfügung, die einem simulierten Diagramm aus dem Einkristall-Datensatz von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$  (**1c**) gegenübergestellt wurden. Bei den Kristallpulvern handelte es sich um solvatfreies  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (**1a**) und solvatarmes  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot 0.2\text{ THF}$  (**1b**). Während das gemessene Diffraktogramm des solvatfreien Pulvers **1a** keinerlei Ähnlichkeit mit dem berechneten Diffraktogramm aufwies, zeigte sich beim leicht solvathaltigen Pulver **1b** eine weitgehende Übereinstimmung mit der Simulation aus **1c**. Durch die Auslassung der Atomkoordinaten des Kristallsolvensmoleküls DMSO von **1c** konnte letztendlich gezeigt werden, dass die Festkörperstruktur des solvatarmen Pulvers **1b** mit der Einkristallstruktur von **1c** identisch war. Die Darstellungsart des Kristallpulvers erwies sich als entscheidend für die Anordnung im Festkörper.

Beim Bis(indenyl)barium,  $\text{BaInd}_2$ , standen zwei solvatarmer Pulver zu Verfügung:  $\text{BaInd}_2 \cdot 0.25 \text{ THF}$  (**3**) und  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_{0.3}]$  (**4**) wurden röntgenographisch vermessen und dem gemessenen Diffraktogramm von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot 0.2 \text{ THF}$  (**1b**) gegenübergestellt (Abb. 36 von oben gesehen: **1b** - **4** - **3**). Entgegen den Erwartungen bestehen zwischen den Diagrammen des leicht THF-haltigen Barocens **1b** und des leicht THF-haltigen Bis(indenyl)bariums **3** keinerlei Ähnlichkeiten. Demgegenüber weist das Diffraktogramm des leicht Pyridin-haltigen Bis(indenyl)bariums **4** ein so auffallend ähnliches Reflexmuster wie das von Verbindung **1b** auf, dass bei dieser Festkörperstruktur (**4**) auf eine ähnliche - vermutlich etwas verzerrte - dreidimensionale Netzwerkstruktur wie bei **1b** geschlossen werden kann.

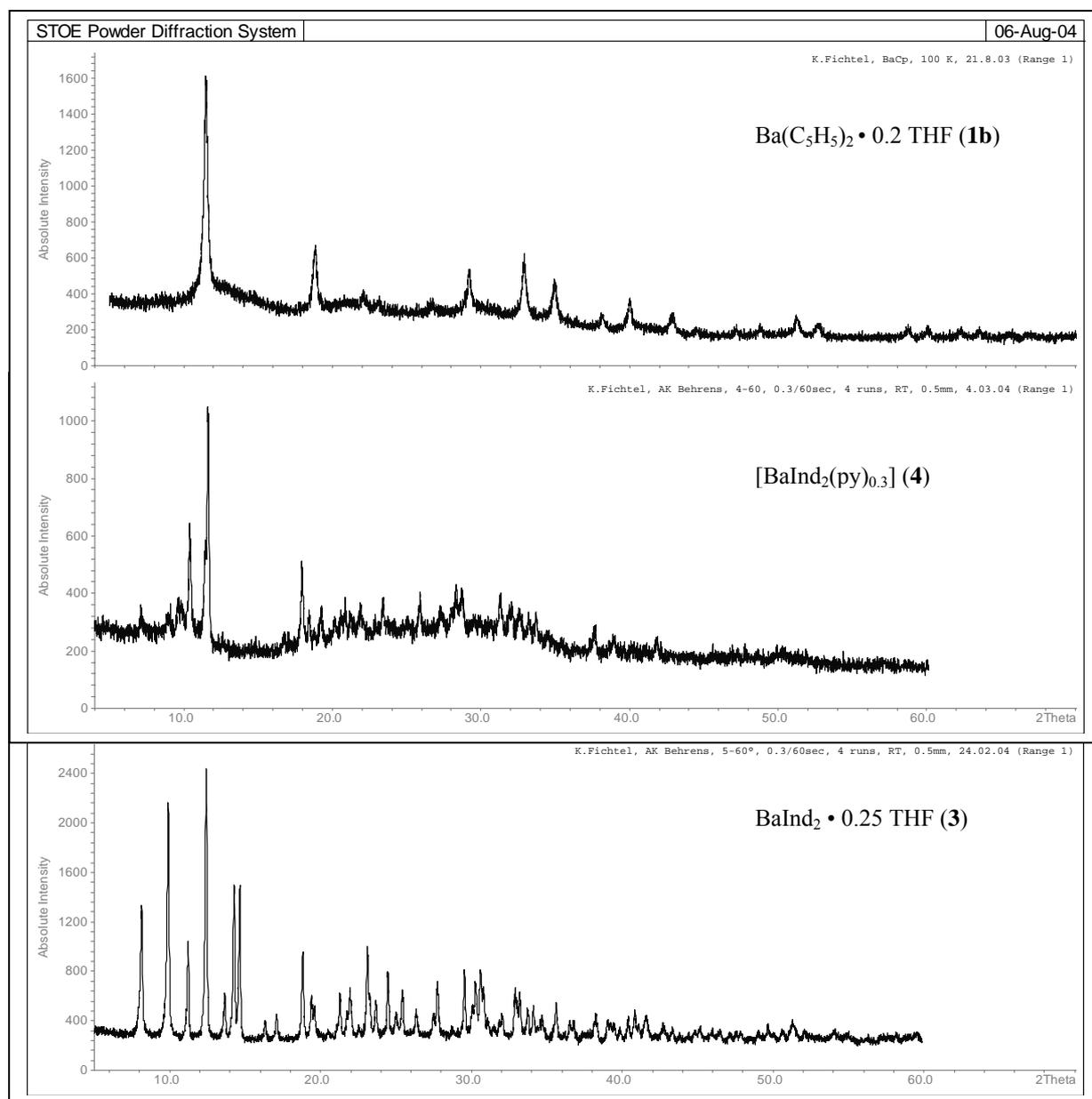


Abb. 36: Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot 0.2 \text{ THF}$  (**1b**) (oben) mit dem gemessenen Diffraktogramm von  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_{0.3}]$  (**4**) (Bildmitte) und dem gemessenen Diffraktogramm von  $\text{BaInd}_2 \cdot 0.25 \text{ THF}$  (**3**) (unten)

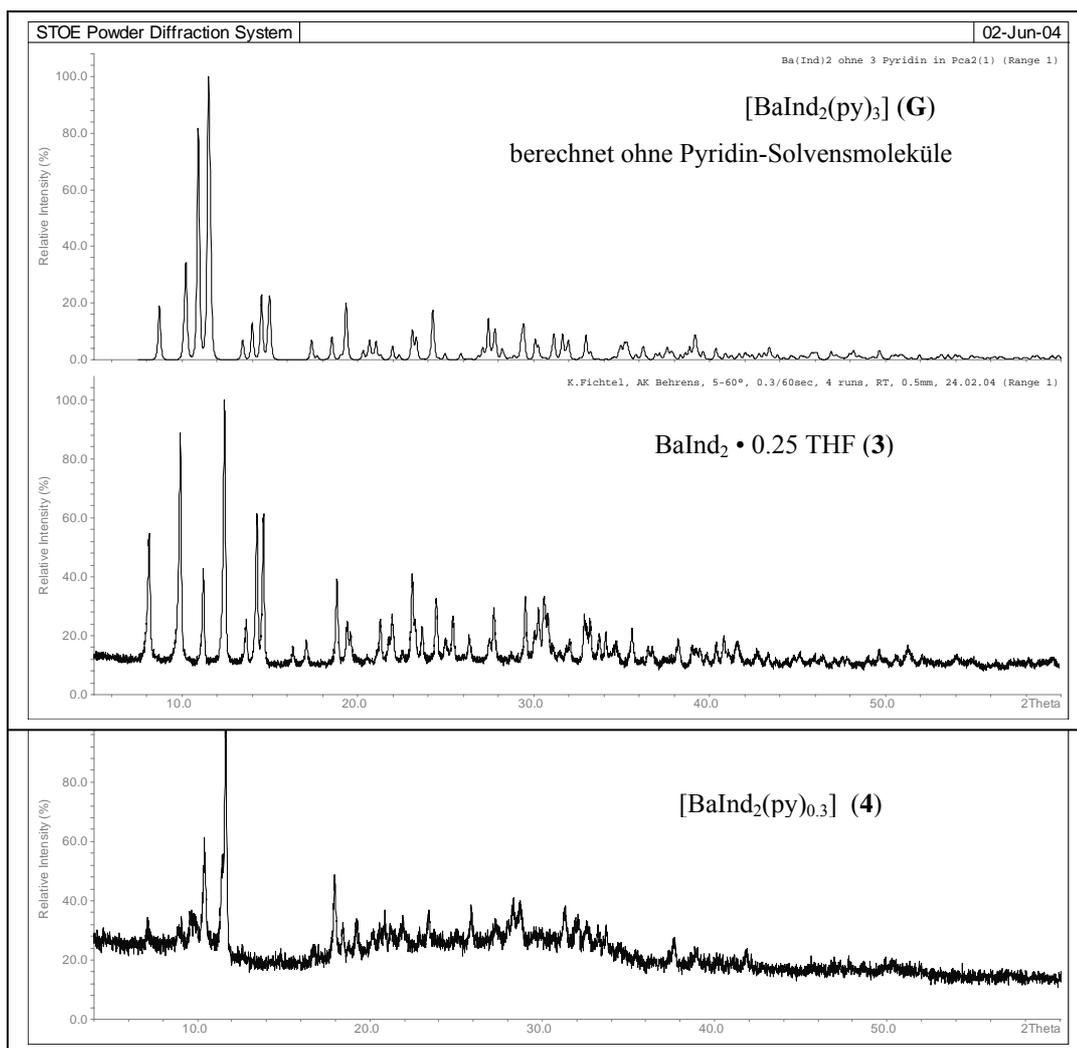


Abb. 37: Vergleich des berechneten Diagramms von  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_3]$  (**D**)<sup>[86]</sup> ohne Pyridin-Solvensmoleküle (oben) mit dem gemessenen Diffraktogramm von  $\text{BaInd}_2 \cdot 0.25 \text{ THF}$  (**3**) (Bildmitte) und dem gemessenen Diffraktogramm von  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_{0.3}]$  (**4**) (unten)

Die leicht erhöhte Anzahl an Röntgenreflexen bei **4** kann auf die niedrigere Symmetrie eines Indenyl-Liganden gegenüber der eines Cyclopentadienyl-Liganden bei **1b** zurückgeführt werden, da hochsymmetrische Strukturen in der Regel eine geringe Anzahl an Reflexen aufweisen. In Abbildung 37 werden beide  $\text{BaInd}_2$ -Pulverproben in umgekehrter Reihenfolge (**3** in der Bildmitte, **4** unten) mit einem simulierten Diagramm von  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_3]$  (**D**) aus den Atomkoordinaten des Einkristall-Datensatzes<sup>[86]</sup> verglichen. Dabei wurde die Berechnung ohne die Anwesenheit der Pyridin-Solvensmoleküle durchgeführt, um eine bessere Angleichung an die fast solvatfreien Pulver **3** und **4** zu erreichen. In diesem Falle können diverse Übereinstimmungen zwischen dem leicht THF-haltigem Pulver **3** und dem berechneten Diagramm aus **D** erkannt werden. Jedoch wirken die ersten vier Reflexe im

gemessenen Diffraktogramm **3** im Gegensatz zum berechneten Diagramm aus **D** gedehnt. Durch die Auslassung der Solvensmoleküle wurde die Koordinationssphäre der Bariumzentren um drei gemindert. Dieses könnte zu einer Änderung der Abwinkelung der Indenyl-Liganden zum Bariumatom führen, wodurch sich zwangsläufig etwas andere Atomkoordinaten ergeben würden. Die Folgen wären ein deutlich verändertes Reflexmuster im Diffraktogramm aus **D**. Aufgrund der hinreichenden Ähnlichkeit kann jedoch die Annahme getroffen werden, dass solvatfreies  $\text{BaInd}_2$  im Festkörper einem in Abbildung 38 dargestellten Aufbau nachkommen könnte.

Eine in Kürze erfolgende Pulver-Diffraktionsmessung mit hochauflösender Synchrotronstrahlung an der National Synchrotron Light Source (NSLN) Brookhaven, New York, lässt auf baldige Aufklärung hoffen, sollte das Auffinden der Zellparameter und die anschließend erfolgende Rietveld-Verfeinerung erfolgreich sein. Das Pyridin-arme Pulver **4** zeigt bei einigen Reflexen ebenfalls Übereinstimmungen mit den Reflexen aus dem simulierten Diagramm aus **D** auf. Hierbei ist jedoch das Fehlen von Reflexen im Bereich zwischen  $2\theta = 12^\circ - 18^\circ$  sowie zwischen  $2\theta = 33^\circ - 38^\circ$  augenscheinlich.

Erneut konnte gezeigt werden, dass eine Variation bei der Darstellung von solvatarmen Kristallpulvern wie  $\text{BaInd}_2 \cdot 0.25 \text{ THF}$  (**3**) und  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_{0.3}]$  (**4**) zu verschiedenen Anordnungen im Festkörper führt.

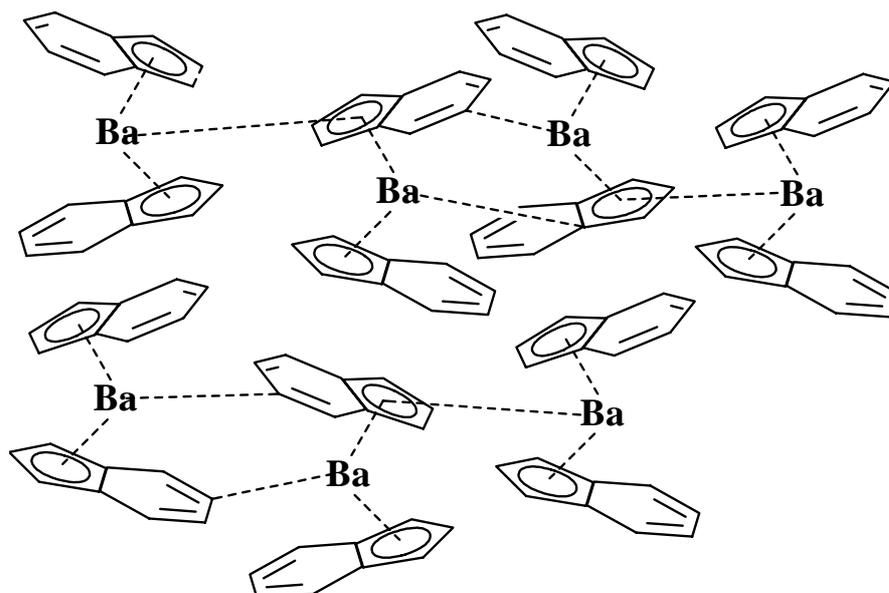


Abb. 38: Mögliche Anordnung von  $\text{BaInd}_2$  im Festkörper

### 3.4 Synthese und Charakterisierung von Kronenether-Basenaddukten aus Bis(indenyl)barium

Die Darstellung von Kronenether-Addukten aus basenfreien Metallocen-Verbindungen der Hauptgruppenmetalle (z. B.  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in Kap. **B 2.4**) erfolgt häufig mit der Absicht, schwerlösliche polymere Verbindungen aufzubrechen, wobei in der Regel einkernige Komplexe wie z. B.  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$  entstehen können. Durch die Komplexierung eines makrocyclischen Polyethers an ein Zentralatom kann so eine dem Lösungsmittel ähnliche chemische Umgebung geschaffen werden. Während bei den Indenyl-Verbindungen der Alkalimetalle Natrium bis Cäsium Festkörperstrukturen von Kronenether-Addukten bekannt sind<sup>[91-93]</sup>, findet man bei den Indenyl-Erdalkalimetallen keine Strukturbeispiele. Strukturaufklärungen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (RSA) von Kronenether-Addukten aus Bis(indenyl)barium ließen Komplexe mit folgenden Aggregaten erwarten:

1. monomere Kontaktionenpaare mit einem komplexierten Bariumkation und zwei koordinierten Indenyl-Liganden, ähnlich wie bei Bis(cyclopentadienyl)barium(18-Krone-6) (**2a**, Kap. **B 2.4**),
2. (solvens)separierte Ionenpaare (SSIP) mit einem komplexierten Bariumkation und ein oder zwei nicht-koordinierenden („nackten“) Anionen, deren Koordinationsplätze durch Solvensmoleküle ausgetauscht wurden,
3. komplexe Metallocen-Anionen des „at-Typs“, wie die polymere Barat-Verbindung mit dem Anion  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^-$  (**A**, Kap. **B 2.6**), die bisher einzige bekannte metallorganische Barat-Struktur.

Bei der hier vorliegenden Arbeit wurden Synthesen und Einkristall-Züchtungen von Bis(indenyl)barium-Komplexen mit den makrocyclischen Polyethern 18-Krone-6, Monobenzo-18-Krone-6, Dibenzol-18-Krone-6 und Benzo-15-Krone-5 durchgeführt. Die Verwendung von 15-Krone-5 erbrachte lediglich Einkristalle minderer Qualität. Der Ionenradius eines  $\text{Ba}^{++}$ -Kations von  $135 \text{ pm}^{[46]}$  hat die richtige Abmessung, um von einem Kronenether des Typus 18-Krone-6 vollständig umschlossen zu werden („Bauchbinde-Typ“). Im Gegensatz dazu ist der Hohlraum eines 15-Krone-5-Polyethers zu klein und führt beim Barium zu Komplexen des „Hut-Typs“.

Die Darstellung der Kristallpulver erfolgte durch Lösen von  $\text{BaIn}_2$  und des entsprechenden Polyethers in Pyridin und anschließender Ausfällung des gebildeten Komplexes mit *n*-Hexan in der Kälte. Das Schema 6 beschreibt die Reaktionsgleichungen zur Bildung von

Bis(indenyl)barium(18-Krone-6) (**5**), Bis(indenyl)barium(Monobenzo-18-Krone-6) (**6**) und Bis(indenyl)barium(Dibenzo-18-Krone-6)-dipyridin (**7**):



Kronenether: - 18-Krone-6

Pyridin: n = 0, 1, 2

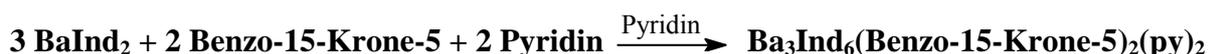
- Monobenzo-18-Krone-6

- Dibenzo-18-Krone-6

Schema 6: Reaktionsgleichung zur Synthese von **5**, **6** und **7**

Bei der Darstellung von  $[\text{BaInd}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_2]$  (**7**) wurde die Lösung von  $\text{BaInd}_2$  und Dibenzo-18-Krone-6 in Pyridin aufgrund der Schwerlöslichkeit des Polyethers bei Raumtemperatur auf 45 °C erwärmt. Die Fällung des Komplexes wurde hier mit warmem THF durchgeführt. Dieses stellte sicher, dass nur das Kronenether-Addukt des Bis(indenyl)bariums, nicht aber reine Dibenzo-18-Krone-6 ausfiel und  $\text{BaInd}_2$  im Pyridin-/*n*-Hexangemisch gelöst blieb.

Die Darstellung von Hexakis(indenyl)tribarium-bis(Benzo-15-Krone-5)-dipyridin (**8**) erfolgte durch eine Umsetzung von  $\text{BaInd}_2$  und Benzo-15-Krone-5 in Pyridin und anschließende Ausfällung mit *n*-Hexan im Molverhältnis 3:2 (Schema 7):



Schema 7: Reaktionsgleichung zur Synthese von  $[\text{Ba}_3(\text{Ind}_6(\text{Benzo-15-Krone-5})_2)(\text{py})_2]$  (**8**)

Der Komplex **5** fiel als luftempfindlicher grauer Feststoff an, der in 57 %iger Ausbeute erhalten wurde. Die Verbindungen **6** und **7** wiesen ebenfalls unterschiedliche Grautöne mit Ausbeuten von 72 % und 31 % auf. Der Komplex **8** wurde als hellgrüner Feststoff mit einer Ausbeute von 75 % dargestellt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen von gelösten Kristallpulvern der Komplexe **5** bis **8** wurden wie bei Verbindung **4** in dem Lösungsmittel DMSO- $d_6$  durchgeführt, um auch Pyridin-Solvensmoleküle erfassen zu können. Die in Kap. 3.2 beschriebenen  $^1\text{H}$ , $^2\text{H}$ -Austauschphänomene der Protonen H-1 und H-3 bei den Indenyl-Liganden, sowie die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ , $^{13}\text{D}$ -Triplettsignale der Kohlenstoffatome C-1, -3, konnten auch bei den

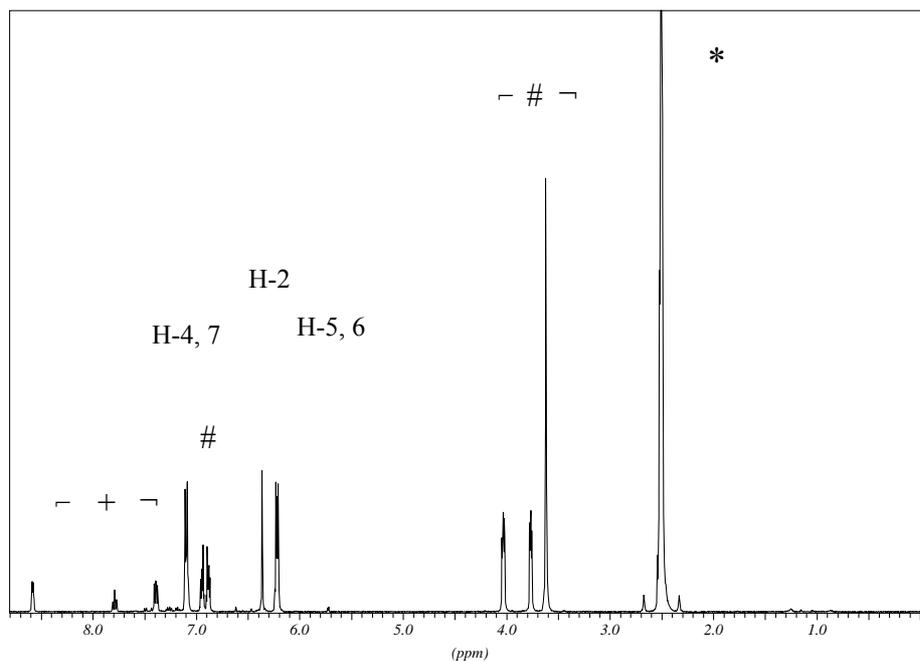


Abb. 39:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Ba}_3\text{Ind}_6(\text{Benzo-15-Krone-5})_2(\text{py})_2$  (**8**) #: Krone +: Pyridin, \*:  $\text{DMSO-d}_6$

NMR-Spektren der Verbindungen **5** bis **8** beobachtet werden. Ein Beispiel für ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{DMSO-d}_6$ ) der Verbindung **8** wird in Abbildung 39 wiedergegeben.

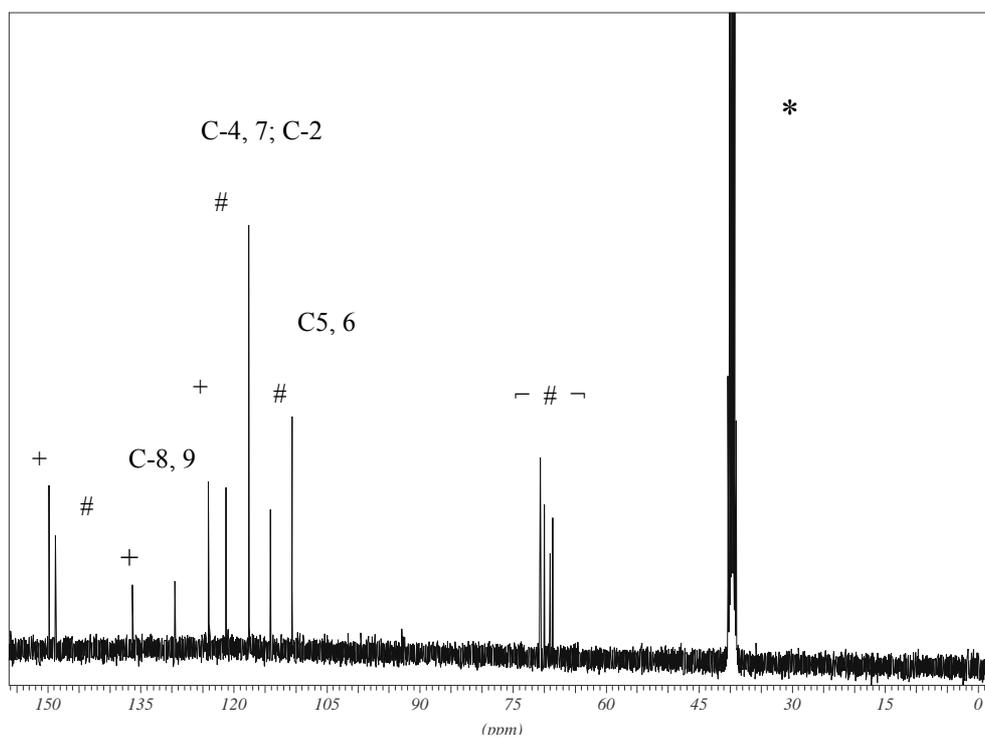


Abb. 40:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Ba}_3(\text{Ind})_6(\text{Benzo-15-Krone-5})_2(\text{py})_2$  (**8**) #: Krone +: Pyridin-Solvensmolekül \*:  $\text{DMSO-d}_6$

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **8** ist ein kleines Triplettsignal für C-1, 3 mit erkennbarem „Dacheffekt“ in Richtung der Nachbarschaft eines Kopplungspartners (C-2) zu beobachten<sup>[111]</sup> (Abb. 40 und 41).

Die NMR-Spektren von  $[\text{BaInd}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_2]$  (**7**) konnten nur in schlechter Auflösung erhalten werden und wiesen kein vom Untergrundrauschen unterscheidbares  $^{13}\text{C}$ ,D-Triplettsignal für die C-Atome C-1 und C-3 auf. Dieser Umstand liegt in der schlechten Löslichkeit der Verbindung **7** verborgen, deren Lösung in DMSO- $d_6$  mehr einer feinen Suspension gleicht. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale sind in den Tabellen 6 und 7 wiedergegeben. Die Zuordnung zur Nummerierung der C-/H-Atome der Kronenether-Liganden befindet sich auf Seite 4.

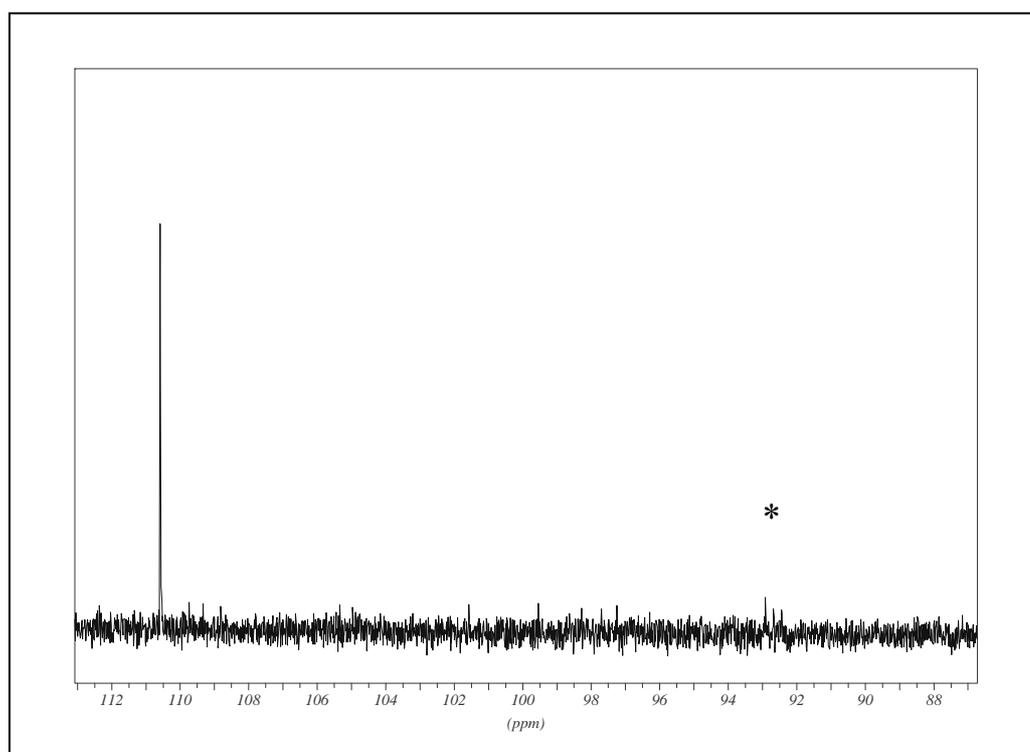


Abb. 41: Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Ba}_3\text{Ind}_6(\text{Benzo-15-Krone-5})_2(\text{py})_2$  (**8**)

\*: C-1, 3

Komplex	Ind-H <sub>1,3</sub>	Ind-H <sub>2</sub>	Ind-H <sub>5,6</sub>	Ind-H <sub>4,7</sub>	Krone <sub>Aliph</sub>	Krone <sub>Aliph</sub>	Krone <sub>Aryl</sub>
<b>5</b>	-	6.37	6.23	7.11	3.70 (24 H)	-	-
<b>6</b>	-	6.36	6.21	7.09	3.55; 3.60	3.77; 4.09	6.92
<b>7</b>	-	6.36	6.21	7.09	3.84 (8 H)	4.05 (8 H)	6.90
<b>8</b>	-	6.32	6.22	7.09	3.61 (8 H)	3.77; 4.03	6.92

Tab. 6:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **5** bis **8** in ppm

Verb.	C <sub>1,3</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>5,6</sub>	C <sub>4,7</sub>	C <sub>8,9</sub>	C <sub>A,B</sub>	C <sub>C,D</sub>	C <sub>Aryl</sub>
<b>5</b>	92.76	117.85	110.48	117.89	129.82	69.63	-	-
<b>6</b>	92.67	117.79	110.86	117.90	129.78	68.35; 70.21	69.23; 70.33	113.56; 121.39; 148.47
<b>7</b>	-	117.29	110.33	117.37	129.28	67.48; 68.87	-	112.27; 120.61; 147.85
<b>8</b>	92.70	117.30	110.37	117.39	129.27	68.36; 68.82	69.73; 70.37	113.85; 121.02; 148.57

Tab. 7: <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **5** bis **8** in ppm

In Tabelle 8 werden die Resonanzsignale der Pyridin-Moleküle der Komplexe **7** und **8** angegeben. Die hinreichende Übereinstimmung der chemischen Verschiebung kann als Qualitätsmaßstab der NMR-Messungen herangezogen werden. Bei Verbindung **5** und **6** war das Signal-/Rauschverhältnis zu gering für eine Identifizierung.

Komplex	H-2, -4	H-3	H-1, -5	C-2, -4	C-3	C-1, -5
<b>7</b>	7.39	7.77	8.58	123.88	136.11	149.58
<b>8</b>	7.37	7.77	8.57	123.87	136.10	149.57

Tab. 8: <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Pyridin-Solvensmoleküle von **7** und **8** in ppm

Bei den IR-Spektren der Verbindungen **5** bis **8** treten die in Tabelle 9 aufgeführten Schwingungsbanden auf.

Komplex	Ringschwingung	C-O-C-Valenz	C-H-Deformation
<b>5</b>	1589, 1557	1091	735, 709
<b>6</b>	1593	1126	765, 724
<b>7</b>	1596, 1511	1133	741, 730
<b>8</b>	1593, 1504	1123	745

Tab. 9: IR-Banden der Komplexe **5** bis **8** in cm<sup>-1</sup>

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigten bei den Verbindungen **5** und **6** keine Stickstoff-Werte an, die für Pyridin-Solvensmoleküle zwingend nachgewiesen werden müssen. Dieses

Phänomen kann nur durch Trocknungsvorgänge im Ölpumpenvakuum begründet werden, wobei die Solvensmoleküle leicht entfernt werden können. Für **7** entsprachen die Elementaranalytik-Werte einer Zusammensetzung  $[\text{BaInd}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_{1.5}]$ . Bei Komplex **8** konnte laut Elementaranalyse von einer Verbindung mit der Zusammensetzung:  $[\text{Ba}_3\text{Ind}_6(\text{Benzo-15-Krone-5})_2(\text{py})_{1.3}]$  ausgegangen werden.

Die Ergebnisse der Einkristall-RSA-Auswertungen (in den folgenden Kapiteln **B 3.5 – 3.8**) und der Kristallpulver-Analytik führen bei den Kronenether-Basenaddukten aus Bis(indenyl)barium zu folgender Gegenüberstellung (Tab. 10):

<b>Einkristall</b>	<b>Kristallpulver</b>
<b>5a, b:</b> $\text{BaInd}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2$	<b>5:</b> $\text{BaInd}_2(18\text{-Krone-6})$
<b>6a:</b> (Indenyliden-pentaethoxy)-phenolatobarium • 2 Py	<b>6:</b> $\text{BaInd}_2(\text{Monobenzo-18-Krone-6})$
<b>7a:</b> $\text{BaInd}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})_{1.5}(\text{py})_{1.7}$	<b>7:</b> $\text{BaInd}_2(\text{Dib.-18-Krone-6})(\text{py})_{1.5}$
<b>8a:</b> $[\text{Ba}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2][\text{BaInd}_3(\text{py})]_2$	<b>8:</b> $\text{Ba}_3\text{Ind}_6(\text{B.-15-Krone-5})_2(\text{py})_{1.3}$

Tab. 10: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Einkristall-Züchtungen und Darstellungen von Kristallpulvern von Kronenether-Basenaddukten aus Bis(indenyl)barium

Die Versuche von Einkristall-Darstellungen aus Bis(indenyl)barium und dem Kronenether 15-Krone-5 (im Verhältnis 1:2) sowie mit  $\text{BaInd}_2$  und dem Kryptanden Kryptofix 22 DD im äquimolaren Verhältnis führten lediglich zu Kristallen minderer Qualität, die für eine Röntgen-Diffraktionsmessung nicht geeignet waren. Weitere Umsetzungen von  $\text{BaInd}_2$  mit dem Kronenether Dicyclohexyl-21-Krone-7 und mit dem Kryptanden Kryptofix 222 in äquimolaren Verhältnissen ergaben ein Öl und einen grauen Feststoff. Der Versuch einer Darstellung von  $[\text{BaInd}(18\text{-Krone-6})(\text{py})]\text{B}(\text{Ph})_4$  aus  $\text{BaInd}_2(18\text{-Krone-6})$  (**5**) und Ammoniumtetrphenylborat ( $\text{NH}_4\text{B}(\text{Ph})_4$ ) im äquimolaren Verhältnis gelang ebenfalls nicht.

### 3.5 Festkörperstruktur von Bis(indenyl)barium(18-Krone-6)-dipyridin (**5a**)

Einkristalle von Bis(indenyl)barium(18-Krone-6)-dipyridin [BaInd<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)<sub>2</sub>], (**5a**) konnten aus einer Lösung von BaInd<sub>2</sub> und 18-Krone-6 in Pyridin nach dreitägiger Lagerung bei -25 °C erhalten werden.

Der Komplex **5a** kristallisiert triklin in der zentrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Die Verfeinerung konnte mit einem R-Wert von 0.053 abgeschlossen werden. Die Verbindung **5a** besitzt einen salzartigen Aufbau, der aus einem komplexen Kation [BaInd(18-Krone-6)(py)]<sup>+</sup>, einem nicht-kordinierten („nackten“) Indenyl-Anion und einem freien Pyridin-Molekül als Kristallsolvens besteht (Abb. 42). Es handelt sich um einen völlig neuartigen Strukturtyp.

Innerhalb des komplexen, einfach positiv geladenen Barium-Kations befindet sich das Bariumzentrum annähernd in der Kronenether-Ebene und ist axial von einem Indenyl-Anion  $\eta^5$ -koordiniert und mit einem Pyridin-Liganden über das Stickstoffatom koordinativ gebunden. Zusammen mit einem „nackten“ Indenylanion bildet **5a** ein solvenssepariertes Ionenpaar (SSIP) im Festkörper aus, welches noch von einem zusätzlichen Pyridin-Solvensmolekül umgeben ist. Ausgehend von den sechs Sauerstoffatomen des Polyethers als Basisfläche kann die Molekülgestalt des komplexen Kations um das zentrale Bariumatom als verzerrte hexagonale Bipyramide bezeichnet werden, in der die Indenyl-Fünfringe und die Pyridin-Liganden die axialen Positionen einnehmen (Abb. 43).

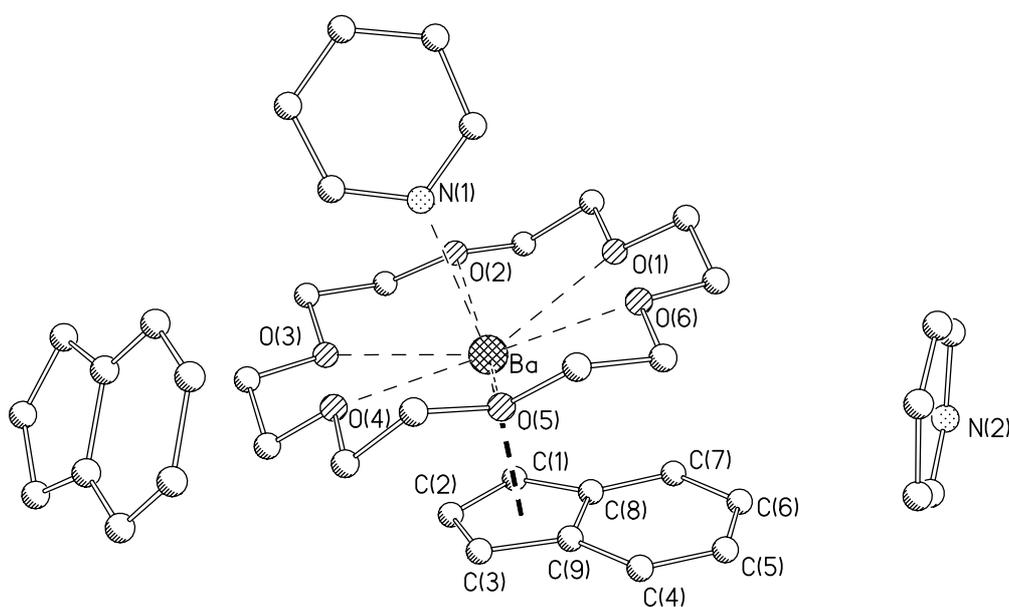


Abb. 42: Struktur von BaInd<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)<sub>2</sub> ohne H-Atome

Die Abstände der Sauerstoffatome zu ihrer „besten Ebene“ im Kronenether-Addukt betragen im Mittel 13.4 pm, wobei sich jeweils drei O-Atome in alternierender Reihenfolge oberhalb und unterhalb dieser Fläche aufhalten. Der durchschnittliche Ba-O-Abstand ergibt sich zu 281.2 pm (Tab 11). Des Weiteren weicht dieser Ligand um 49.4 pm von der äquatorialen Position um das Bariumzentrum in Richtung des Pyridin-Liganden ab, welches vermutlich auf den erhöhten Platzbedarf eines  $\eta^5$ -gebundenen Indenyl-Anions gegenüber der einfach koordinierten Ba-N-Bindung zurückzuführen ist. Bei den Kohlenstoffatomen C<sub>1</sub> bis C<sub>3</sub> findet man Ba-C-Bindungslängen im Bereich von 307 pm vor, während die Atome C<sub>8</sub> und C<sub>9</sub> mit ca. 315 pm eine größere Entfernung zum Bariumzentrum einnehmen. Im Durchschnitt beträgt der Ba-C-Abstand 310.4 pm. Die Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und dem Indenyl-Zentroiden (Fünfring) bzw. dem Stickstoffatom N(1) sind mit 286.3(2) pm und 290.4(5) pm sehr ähnlich. Der Winkel zwischen dem N(1)-Atom und dem Indenyl-Zentroiden zum Bariumkation weicht mit 168.4° deutlich von einer linearen 180°-Achse ab (Abb. 44). Betrachtet man die „besten Ebenen“ des Indenyl-Fünfrings und des Kronenether-Liganden von **5a**, so stehen diese um 10° von einer idealen koplanaren Ausrichtung abgewinkelt. Weiterhin unterscheiden sich das koordinierte und das nackte Indenyl-Anion durch die unterschiedlichen Winkelbeträge von 4.0° und 1.3° bei ihren Abwinkelungen vom Indenyl-

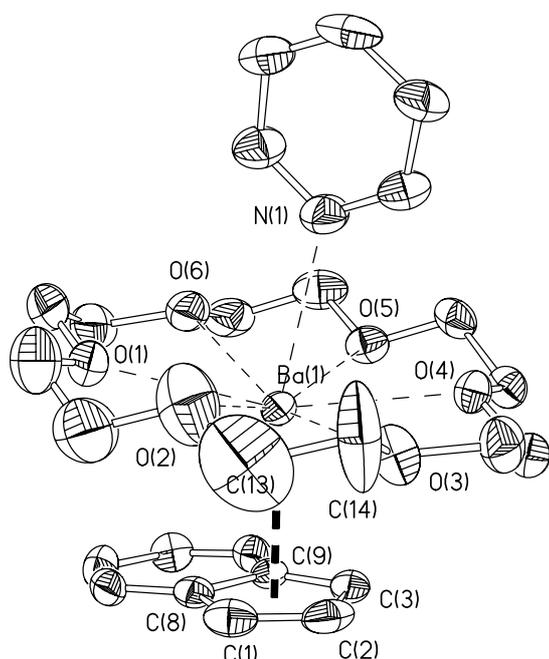


Abb. 43: Darstellung der Schwingungsellipsoide (50 %-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit) eines komplexen Bariumkations von **5a**

<u>Atome</u>	<u>Abstand [pm]</u>
C <sub>1</sub> -Ba	307.9(6)
C <sub>2</sub> -Ba	306.4(6)
C <sub>3</sub> -Ba	307.3(6)
C <sub>8</sub> -Ba	315.4(6)
C <sub>9</sub> -Ba	314.8(6)
N(1)-Ba	290.4(5)
O <sub>1</sub> -Ba	279.3(5)
O <sub>2</sub> -Ba	282.2(6)
O <sub>3</sub> -Ba	283.8(5)
O <sub>4</sub> -Ba	279.2(4)
O <sub>5</sub> -Ba	281.0(4)
O <sub>6</sub> -Ba	281.4(5)

Tab. 11: Ba-C-, Ba-N- und Ba-O-Abstände beim komplexen Bariumkation von **5a**

Fünfring zum Indenyl-Sechsring (Abweichung von einer ideal-planaren Anordnung). Für die Kohlenstoffatome C<sub>13</sub> und C<sub>14</sub> sowie das Sauerstoffatom O<sub>2</sub> des Kronenether-Liganden (im Vordergrund von Abb. 43) zeigten die Temperaturfaktoren geringfügige Fehlordnungen an. Hier wurde es zur Anpassung an eine ideale Geometrie nötig, die Bindungslängen zwischen C<sub>13</sub> und C<sub>14</sub> auf 150 pm und zwischen C<sub>13</sub> und O<sub>2</sub> auf 142 pm zu fixieren.

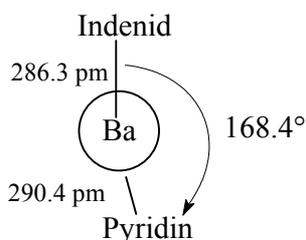


Abb. 44: N(1)-Ba-C<sub>5Z</sub>-Achse beim komplexen Ba-Kation von **5a**

Einkristalle von [BaInd<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)<sub>2</sub>] konnten ebenfalls in einer zweiten Modifikation (**5b**), durch eintägige Lagerung einer konzentrierten Lösung von BaInd<sub>2</sub> und 18-Krone-6 in Pyridin bei Raumtemperatur, erhalten werden. Der Komplex **5b** weist den gleichen strukturellen salzartigen Aufbau wie Verbindung **5a** auf, kristallisiert jedoch monoklin in der azentrischen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub> mit zwei unabhängigen Formeleinheiten

pro asymmetrischer Einheit. Ein weiterer Unterschied zur Struktur von **5a** besteht in der Anwesenheit von Fehlordnungen über zwei Lagen bei jeweils einem koordinierten und einem freien Indenylanion (Abb. 45). Bei der Verfeinerung wurde diesem Umstand Rechnung

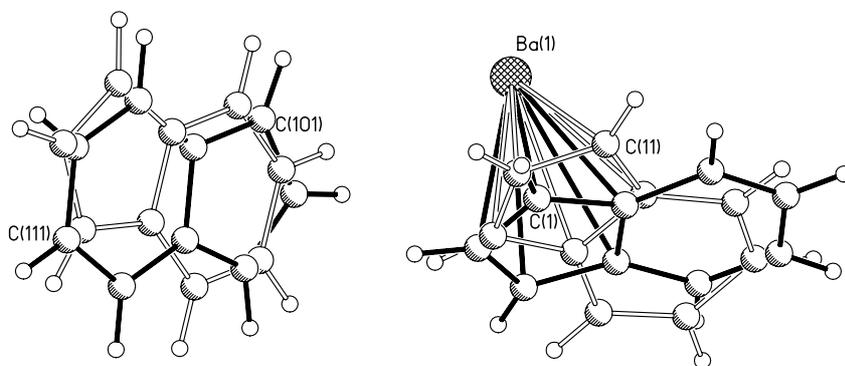


Abb. 45: Darstellung der Fehlordnungen eines freien und eines koordinierten Indenylanions von Komplex **5b**

getragen durch die Fixierung der Bindungslängen innerhalb der Indenylfünfringe sowie in der Festlegung gleicher Atomabstände entlang der Spiegelebene der Indenyl-Anionen<sup>[86]</sup>. Geringfügige Fehlordnungen bei beiden nicht-koordinierten Pyridin-Solvensmolekülen wurden durch analoge Maßnahmen ausgeglichen (abschließender R-Wert: 0.040). Tabelle 12 gibt die C-C-Atomabstände des freien Indenylanions von Komplex **5a** und die Abstände des freien nicht-fehlgeordneten Gegenstücks von **5b** wieder. Die Bindungslängen stimmen im

wesentlichen überein, jedoch zeigt der Abstand von C<sub>4</sub> - C<sub>9</sub> bei **5a** im Gegensatz zu **5b** den deutlich kleineren Wert von 136.8(10) pm auf, welcher vielmehr einem C-C-Abstand in einem Sechsring entspricht. Die abschließende Diskussion beider Strukturen wird in Kapitel **B 3.10** durchgeführt.

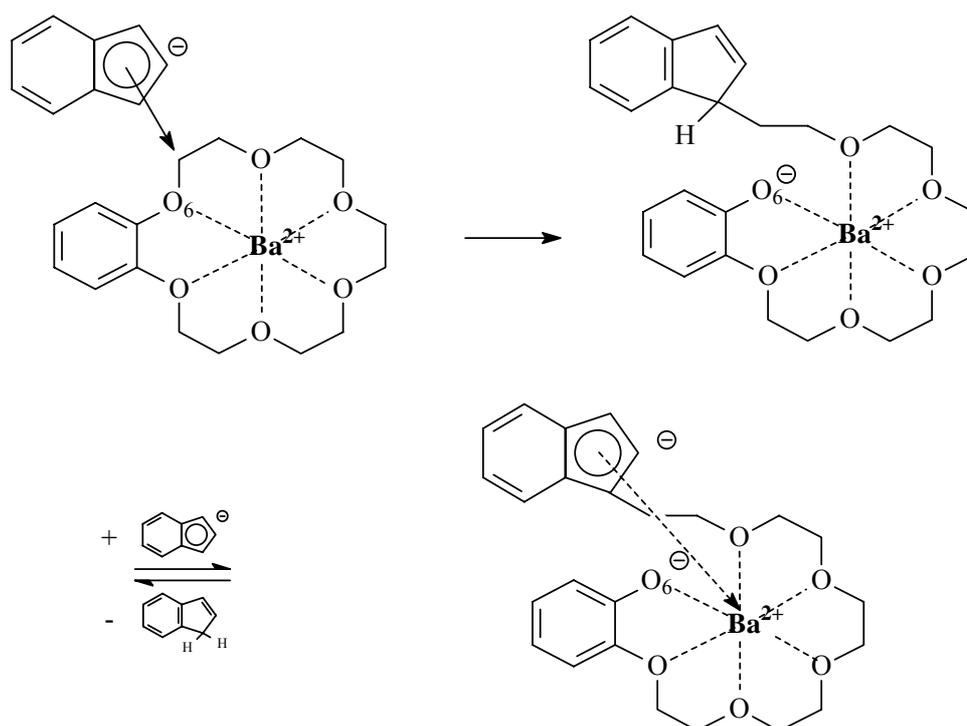
<u>C-Atome Komplex <b>5a</b></u>	<u>Abstände [pm]</u>	<u>C-Atome Komplex <b>5b</b></u>	<u>Abstände [pm]</u>
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	137.7(11)	C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	136.6(14)
C <sub>1</sub> - C <sub>8</sub>	140.2(10)	C <sub>1</sub> - C <sub>8</sub>	142.2(13)
C <sub>2</sub> - C <sub>3</sub>	140.5(10)	C <sub>2</sub> - C <sub>3</sub>	142.1(19)
C <sub>3</sub> - C <sub>9</sub>	142.8(10)	C <sub>3</sub> - C <sub>9</sub>	139.0(20)
C <sub>8</sub> - C <sub>9</sub>	145.6(9)	C <sub>8</sub> - C <sub>9</sub>	145.4(13)
C <sub>4</sub> - C <sub>5</sub>	134.9(10)	C <sub>4</sub> - C <sub>5</sub>	133.0(20)
C <sub>4</sub> - C <sub>9</sub>	136.8(10)	C <sub>4</sub> - C <sub>9</sub>	144.4(19)
C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>	139.0(10)	C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>	136.0(20)
C <sub>6</sub> - C <sub>7</sub>	137.2(10)	C <sub>6</sub> - C <sub>7</sub>	137.8(15)
C <sub>7</sub> - C <sub>8</sub>	140.1(10)	C <sub>7</sub> - C <sub>8</sub>	139.1(14)

Tab. 12: Gegenüberstellung der C-C-Abstände bei den freien Indenyl-Anionen der Komplexe **5a** und **5b**

### 3.6 Festkörperstruktur von 2-( $\eta^5$ -Indenyliden-pentaethoxy)-phenolatobarium-dipyridin (**6a**)

Einkristalle von 2-( $\eta^5$ -Indenyliden-pentaethoxy)-phenolatobarium-dipyridin (**6a**) (auch: Bis-( $\mu_2$ -(2-(15'-( $\eta^5$ -inden-1''-yliden)-3',6',9',12'-tetraoxatetradecyl-oxy)-phenolato)barium)-dipyridin bzw.  $[(\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_5\text{-PhO)BaInd}] \cdot 2 \text{ Py}$ )<sub>2</sub>) konnten aus einer Lösung von BaInd<sub>2</sub> und Monobenzo-18-Krone-6 in Pyridin nach dreitägiger Lagerung bei 22 °C erhalten werden. Anstatt Einkristalle von BaInd<sub>2</sub>(Monobenzo-18-Krone-6)(py)<sub>n</sub> zu züchten, wurde durch eine Spaltung des Kronenethers eine neuartige *ansa*-Verbindung dargestellt und zur Kristallisation gebracht.

Bei der Synthese des Kristallpulvers von  $[\text{BaInd}_2(\text{Monobenzo-18-Krone-6})]$  (**6**), bei der die Reaktanden nur kurze Zeit in Pyridin gelöst waren und bei der das entstandene Produkt rasch aufgearbeitet wurde, konnte das beabsichtigte Kronenether-Addukt von Bis(indenyl)barium dargestellt und durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse (Kap. **B 3.4**) charakterisiert werden. Bei Komplex **6a** hingegen wurde die Mutterlauge zur Kristallzucht bei 20° C drei Tage gelagert. In dieser Zeitspanne konnten die Edukte, zumindest eine hinreichende Anzahl für die Bildung von Einkristallen, in einer Additionsreaktion miteinander reagieren. Die Spaltung des Kronenethers erfolgte durch den nukleophilen Angriff des Indenyl-Anions am positivierten Kohlenstoffatom neben dem Sauerstoffatom  $\text{O}_6$ , was zur Abgabe des Bindungselektronenpaares an dieses angrenzende Sauerstoffatom führte (Schema 8). Mesomeriestabilisierung durch die benachbarte Phenylgruppe ergab nun ein Phenolat anion, welches über eine *ortho*-Substituierung (Rest des Kronenethers: Pentaethoxy-Gruppe) verfügte. Das terminale Kohlenstoffatom der Pentaethoxy-Gruppe wurde an der  $\text{C}_1$ -Position des Indenylmoleküls gebunden. Die Abstrahierung eines Protons am  $\text{C}_1$ -Atom durch ein weiteres Indenyl-Anion führte nun zur Rückbildung in den aromatischen Zustand, wodurch ein an der  $\text{C}_1$ -Position substituiertes Indenyliden-Anion gebildet wurde. Dieses Proton überführte ein weiteres Indenyl-Anion in die freie Inden-Säure, welche nicht mit auskristallisierte. Zwischen dem substituierten Indenyliden-Anion und dem aus der Spaltung entstandenen Phenolat anion wurde somit ein neuartiges über die Pentaethoxy-Gruppe verbrücktes *ansa*-Dianion dargestellt, welches zudem an das Bariumkation koordinierte.



Schema 8: Reaktionsgleichung zu Bildung von  $[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-PhO)BaInd}]$

Der elektrostatische Ladungsausgleich zum komplexierten  $\text{Ba}^{2+}$ -Kation erfolgte durch ein  $\eta^5$ -gebundenes Indenyliden-Anion und durch das Phenolat-Sauerstoffatom  $\text{O}_6$  des gespaltenen Kronenethers.

Der Komplex **6a** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Die Verfeinerung konnte mit einem R-Wert von 0.034 abgeschlossen werden. Die Verbindung **6a** liegt in dimerer Aggregation vor und kann im weitesten Sinne als eine *ansa*-Halbsandwichstruktur aufgefasst werden. Innerhalb einer monomeren Formeleinheit koordinieren jeweils ein  $\eta^5$ -gebundenes Indenyliden-Anion und ein daran verbrücktes Pentaethoxy-Phenolanion ( $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-PhO}^-$ ) an ein  $\text{Ba}^{2+}$ -Kation. Durch eine zusätzliche Koordination des Phenolat-Sauerstoffatoms  $\text{O}_6$  an ein benachbartes Bariumzentrum bildeten sich Dimere von **6a** aus (Abb. 46). Die Stereochemie des Bariumzentralatoms  $\text{Ba}(1)$  kann als verzerrte heptagonale Pyramide bezeichnet werden, in der die sechs Sauerstoff-Atome des gespaltenen Kronenethers und zusätzlich das Phenolat-Sauerstoffatom  $\text{O}(12)$  der benachbarten Einheit um  $\text{Ba}(2)$  die Basis-

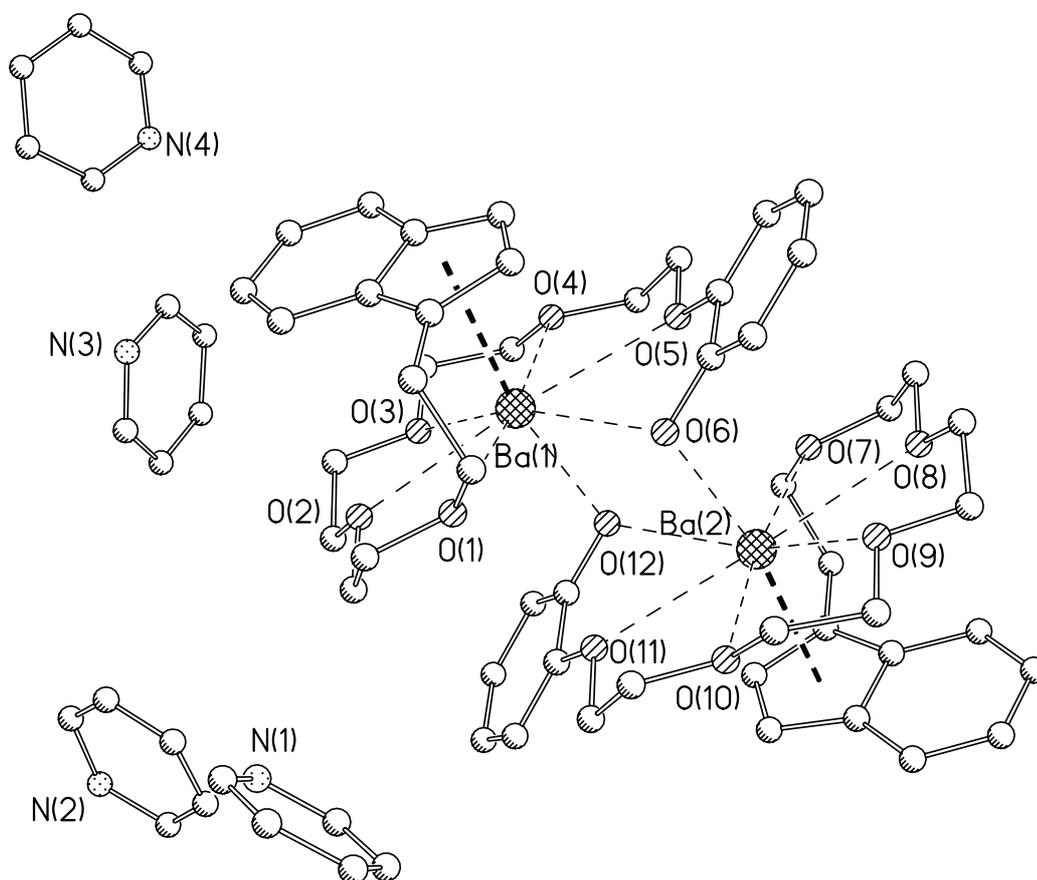


Abb. 46: Struktur von dimerem  $([(\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_5\text{-Ph-O)BaInd}] \cdot 2 \text{Py})_2$  ohne H-Atome

fläche beschreiben, während der Indenyl-Fünfring die axiale Position einnimmt (Abb. 46). Die Abstände der Sauerstoffatome O<sub>1</sub> bis O<sub>5</sub> zum Bariumzentrum betragen im Mittel 289.4 pm (Tab. 13), während sich das Sauerstoffatom des Phenolatanions O<sub>6</sub> mit einer Bindungslänge von 266.9(2) pm deutlich näher am Ba-Atom befindet. Legt man eine „beste Ebene“ durch die O-Atome O<sub>1</sub> bis O<sub>5</sub>, so beobachtet man eine durchschnittliche Abweichung von 12.3 pm bei alternierender Reihenfolge ober- und unterhalb dieser gedachten Fläche. Diese Ebene steht in einem Winkel von 16.9° zur besten Ebene des Indenyl-Fünfrings (Abb. 47). Die Abweichung von der Koplanarität ist im wesentlichen auf den Einfluss der Ethylenbrücke (O<sub>1</sub> zu Indenyl-C<sub>1</sub>) zwischen diesen beiden Liganden zurückzuführen. Der gemittelte Barium-Kohlenstoff-Abstand beim Fünfring des Indenyl-Anions beträgt 314.4 pm (Tab. 13). Für den Abstand vom Zentrum des Indenyl-Fünfrings zum Bariumatom ergibt sich ein Wert von 290.4(1) pm.

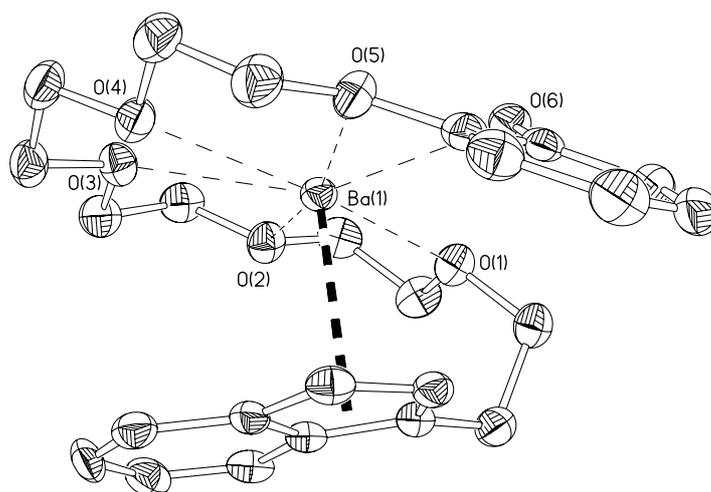


Abb. 47: Darstellung der Schwingungsellipsoide (50 %) des monomeren Komplexes von **6a** ohne H-Atome

Innerhalb des Dimeren findet man einen Abstand von 424.5 pm zwischen den Bariumzentren Ba<sub>1</sub> und Ba<sub>2</sub>, welcher zu lang ist, um als intermetallische Bindung aufgefasst zu werden. Die verbrückenden Ba<sub>1</sub>-O<sub>12</sub>- und Ba<sub>2</sub>-O<sub>6</sub>-Bindungen fallen mit 264.9(2) pm und 263.4(2) pm etwas kürzer aus als die intramolekularen Koordinationen von Ba<sub>1</sub> zu O<sub>6</sub> mit 266.9(2) pm und von Ba<sub>2</sub> zu O<sub>12</sub> mit 269.3(2) pm.

Über den Mechanismus der Etherspaltung von Monobenzo-18-Krone-6 können nur Annahmen angeführt werden, jedoch gibt es Untersuchungen, in denen verschiedene makrocyclische Kronenether wie z. B. 18-Krone-6 mit Ba(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in THF umgesetzt wurden<sup>[94]</sup>. Dabei wurden Kronenether-Ringöffnungen vorgefunden, die zu offenen Pentaethoxy-Enolaten mit terminalen Vinyloxy-Gruppen führten (Abb. 48). Der daraus

resultierende Barium-Komplex setzte sich aus  $[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)^+]$  und dem jeweiligen Vinylpolyether-Enolat (Komplex **E**) zusammen (siehe auch Kap. **B 3.9**). Bei der Darstellung des Kristallpulvers **6** aus  $\text{BaInd}_2$  und Monobenzo-18-Krone-6 in Pyridin konnte dieses Phänomen nicht beobachtet werden. Das Kronenether-Spaltprodukt wäre von Monobenzo-18-Krone-6 in den  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren durch jeweils ein zusätzliches Resonanzsignal mit deutlicher Hochfeld-Verschiebung (-2.0 ppm bzw. -30 ppm), sowie durch ein drastisch verändertes Intensitätsmuster unterscheidbar gewesen. Zusätzlich hätte die Elementaranalyse bei Komplexes **6a** eine andere C-H-N-Verteilung aufgewiesen als bei Verbindung **6**. Stattdessen konnte solvatfreies  $[\text{BaInd}_2(\text{Monobenzo-18-Krone-6})]$  dargestellt werden (siehe Kap. **B 3.4**).

Atome	Abstand [pm]	Atome	Abstand [pm]
C <sub>1</sub> -Ba <sub>1</sub>	315.1(3)	O <sub>1</sub> -Ba <sub>1</sub>	285.6(2)
C <sub>2</sub> -Ba <sub>1</sub>	314.9(3)	O <sub>2</sub> -Ba <sub>1</sub>	291.1(2)
C <sub>3</sub> -Ba <sub>1</sub>	313.4(3)	O <sub>3</sub> -Ba <sub>1</sub>	287.1(2)
C <sub>8</sub> -Ba <sub>1</sub>	314.3(3)	O <sub>4</sub> -Ba <sub>1</sub>	292.3(2)
C <sub>9</sub> -Ba <sub>1</sub>	314.2(3)	O <sub>5</sub> -Ba <sub>1</sub>	290.8(2)
C <sub>5Z</sub> -Ba <sub>1</sub>	290.4(1)	O <sub>6</sub> -Ba <sub>1</sub>	266.9(2)

Tab. 13: Ba<sub>1</sub>-C-Abstände und Ba<sub>1</sub>-O-Abstände von Komplex **6a**

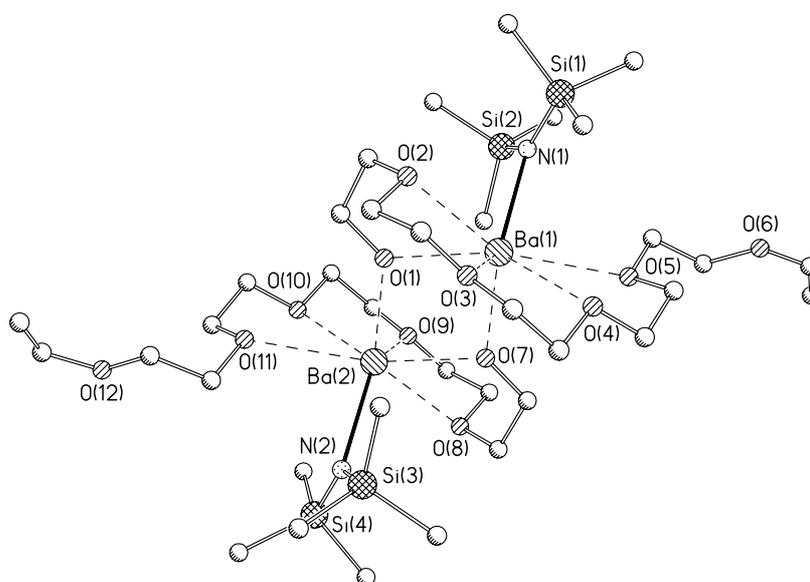


Abb. 48: Molekülstruktur von Komplex **E** ohne H-Atome

### 3.7 Festkörperstruktur von Bis(indenyl)barium-sesqui(Dibenzo-18-Krone-6)-dipyridin (**7a**)

Einkristalle von Bis(indenyl)barium-sesqui(Dibenzo-18-Krone-6)-dipyridin (**7a**) konnten aus einer Lösung von BaInd<sub>2</sub> und Dibenzo-18-Krone-6 in Pyridin nach zweitägiger Lagerung bei 20 °C erhalten werden.

Der Komplex **7a** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit (Abb. 49). Bedingt durch eine schlechte Qualität des Kristalls konnte die Struktur nur bis zu einem R-Wert von 0.153 verfeinert werden. Die Atomabstände und Winkel von Verbindung **7a** besitzen daher zu große Standardabweichungen (bis zu 16.4 pm) für aussagekräftige Interpretationen (Tab. 14). Mit Hilfe dieser RSA-Untersuchung kann jedoch ein Überblick über den Molekülaufbau dieses Komplexes erhalten werden. Verbindung **7a** weist im Wesentlichen die gleiche salzartige Anordnung auf wie der Komplex **5a**: Es sind ein einfach positiv geladenes komplexes Bariumkation  $[\text{BaInd}(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})]^+$  und ein nicht-kordiniertes („nacktes“) Indenyl-Anion als (solvens)separiertes Ionenpaar (SSIP) sowie 0.65 Pyridin-Moleküle als

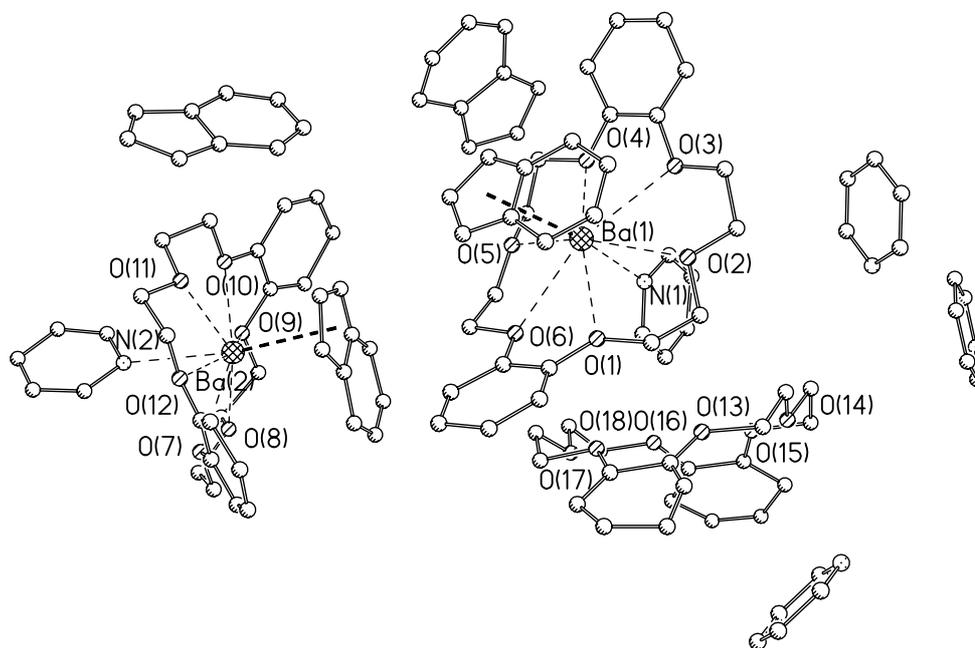


Abb. 49: Darstellung der asymmetrischen Einheit von Komplex **7a** ohne H-Atome

Kristallsolvens vorhanden. Zusätzlich kristallisiert ein halbes Molekül nicht-kordinierende Dibenzo-18-Krone-6 pro Formeleinheit mit aus. Innerhalb der asymmetrischen Einheit liegt der koordinierte Indenyl-Ligand am komplexen Bariumkation Ba(1) in zwei Lagen

fehlgeordnet vor. Zur Anpassung an eine ideale Geometrie wurden Bindungsabstände und Winkel des Liganden auf feste Werte fixiert. Als Kristallsolvens konnten 1.3 Pyridin-Moleküle (pro Formeleinheit: 0.65 Moleküle) bestimmt werden, die in Besetzungsdichten von zweimal 50 % und einmal 30 % aufgeteilt wurden.

Abbildung 50 gibt die nicht-fehlgeordneten Molekülteile eines komplexen Barium-Kations und eines „nackten“ Indenyl-Anions als SSIP im Festkörper wieder. Beim komplexen Bariumkation, dessen Molekülgestalt analog zu **5a** als hexagonale Bipyramide bezeichnet werden kann, befindet sich das Bariumzentrum um 65.6 pm außerhalb der „besten Ebene“ der Sauerstoffatome des Polyether-Liganden. Das Kronenether-Molekül weicht dadurch dem erhöhtem Raumbedarf des  $\eta^5$ -koordinierten Indenyl-Anions in Richtung des Pyridin-Liganden aus. Die Abstände der Sauerstoffatome zu ihrer „besten Ebene“ betragen im Mittel 9.2 pm. Bei diesem Kronenether-Typ erfolgt jedoch keine alternierende Reihenfolge ober- und unterhalb dieser Fläche sondern eine Abfolge im Verhältnis 2:1. Durch die Abwinklung der Benzogruppen des Polyethers in Richtung des Indenyl-Anions umschließt der Kronenether das Bariumatom in Form einer Wölbung. Die Barium-Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 260.7(16) pm und 286.3(11) pm, welche zu einem Mittelwert von 269.1 pm führen (Tab. 14).

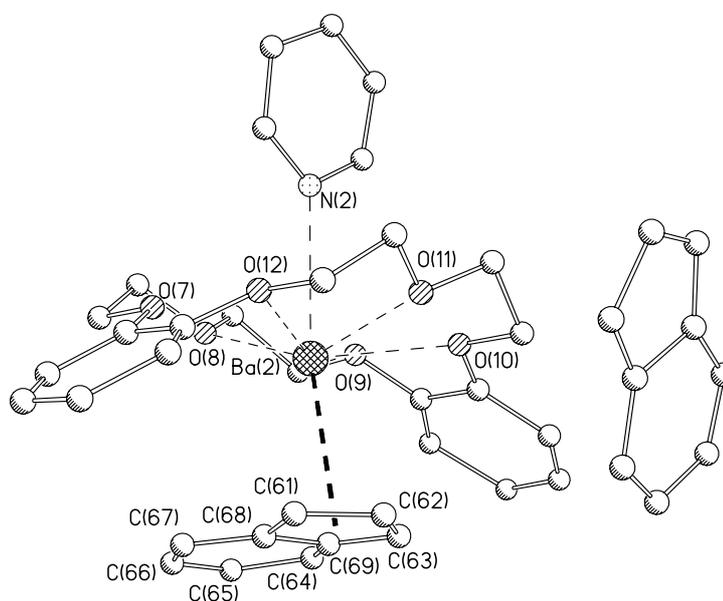
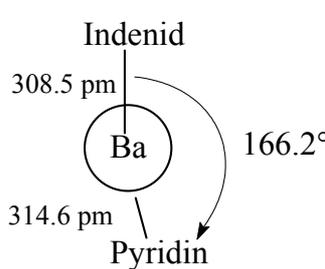


Abb. 50: Darstellung des komplexen Bariumkations  $[\text{BaInd}(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})]^+$  und einem freien Indenylanion des Komplexes **7a** als (solvens)separiertes Ionenpaar (SSIP) ohne H-Atome

Bei den Barium-Kohlenstoff-Distanzen des Indenyl-Fünfrings liegt der durchschnittliche Wert der C-Atome C<sub>61</sub>, C<sub>68</sub> und C<sub>69</sub> bei 320.5 pm, während C<sub>62</sub> mit 335.1(21) pm und C<sub>63</sub> mit

342.3(22) pm deutlich weiter entfernt stehen, wobei jedoch die hohen Standardabweichungen mit einberechnet werden müssen (Tab. 14). Für den Indenyl-Zentroiden (Fünfring) ergibt sich ein Abstand von 308.5(10) pm zum Bariumzentrum. Etwas weiter entfernt koordiniert das Pyridin-Solvensmolekül über das Stickstoffatom N(2) mit 314.6(16) pm an das Bariumatom (2). Die Verbindungsachse zwischen dem N(2)-Atom und dem Indenylzentroiden weicht mit 166.2° zum Bariumatom deutlich von einem linearem 180°-Winkel ab (Abb. 51). Die „besten Ebenen“ des Kronenethers und des Indenylfünfrings stehen mit einem Winkelbetrag von 171.6° annähernd koplanar zueinander.



Atome	Abstände [pm]	Atome	Abstände [pm]
Ba-C <sub>61</sub>	318.4(21)	Ba-O <sub>7</sub>	286.3(11)
Ba-C <sub>62</sub>	335.1(21)	Ba-O <sub>8</sub>	267.7(11)
Ba-C <sub>63</sub>	342.3(22)	Ba-O <sub>9</sub>	261.8(11)
Ba-C <sub>68</sub>	320.0(18)	Ba-O <sub>10</sub>	276.2(11)
Ba-C <sub>69</sub>	323.1(22)	Ba-O <sub>11</sub>	260.7(11)
Ba-N(2)	314.6(16)	Ba-O <sub>12</sub>	261.6(12)

Abb. 51: N(2)-Ba(2)-C<sub>5z</sub>-Achse des komplexen Ba-Kations von **7a**

Tab. 14: Ba-C-, Ba-O- und Ba-N- Abstände von **7a**

### 3.8 Festkörperstruktur von [Bis(Benzo-15-Krone-5)barium]-bis[tri(indenyl)pyridin-barat] (**8a**)

Einkristalle von [Bis(Benzo-15-Krone-5)barium]-bis[(tri(indenyl)pyridin-barat)] (**8a**) konnten aus einer Lösung von BaInd<sub>2</sub> und Benzo-15-Krone-5 in Pyridin im Verhältnis 2:1 nach Lagerung bei -10 °C erhalten werden.

Der Komplex **8a** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *C2/c* mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Die Verfeinerung konnte mit einem R-Wert von 0.035 abgeschlossen werden. Verbindung **8a** liegt als Salz vor bestehend aus einem

komplexen Bis(Benzo-15-Krone-5)barium-(2+)-Kation und zwei solvathaltigen komplexen Tri(indenyl)pyridin-barat(1-)-Anionen.

Die Aggregation von  $[\text{Ba}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2][\text{BaInd}_3(\text{py})]_2$  entspricht der eines „at-Komplexes“ (Abb. 52). Die Molekülgestalt der Barat-Anionen lässt sich als verzerrter Tetraeder beschreiben. Die Zentroiden der Indenyl-Fünfringe nehmen zum Bariumatom (2) Winkelbeträge zwischen  $114.7^\circ$  und  $116.9^\circ$  (Tab. 15) ein und sind somit etwas größer als der ideale Tetraederwinkel von knapp  $109.5^\circ$  bei entsprechender Winkelverkleinerung von  $99.8^\circ$  bis  $110.6^\circ$  zum Pyridin-Liganden (Abb. 53). Beim komplexen Barium(2+)-Kation erzeugen jeweils fünf Sauerstoffatome eines Kronenether-Liganden eine fünfzählige Basisfläche und bilden ein leicht verdrehtes Pentagon, bei der die Benzoringe der Polyether-Liganden in *cis*-Stellung (etwas gestaffelt zueinander, *gauche*) stehen. Die „besten Ebenen“ der Sauerstoffatome befinden sich im Mittel um 161.3 pm vom Bariumzentrum entfernt und weichen um  $2.7^\circ$  von einer idealen koplanaren Anordnung ab.

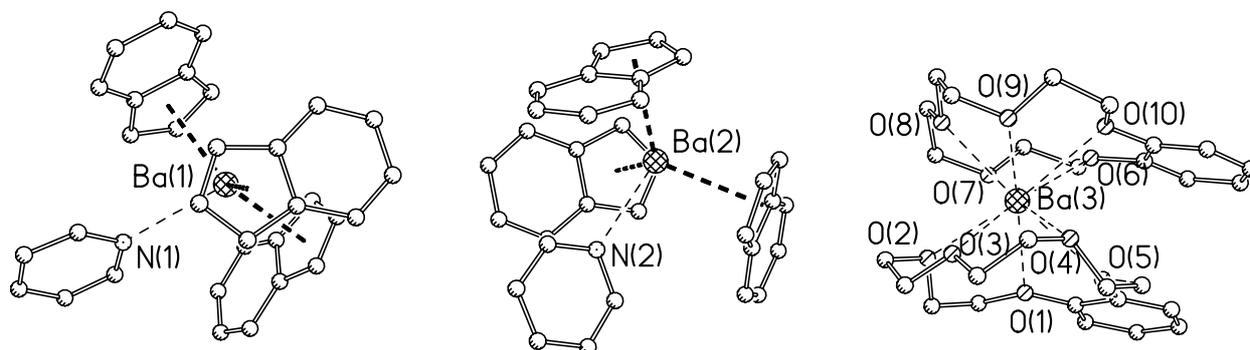


Abb. 52: Struktur von  $[\text{Ba}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2][\text{BaInd}_3(\text{py})]_2$  (**8a**) ohne H-Atome

Die O-Atome sind im Durchschnitt um 19.0 pm dreimal ober- und zweimal unterhalb dieser Fläche positioniert und befinden sich in einer durchschnittlichen Distanz von 279.8 pm zum Zentralatom (Tab. 15). Bei den Barat-Anionen betragen die mittleren Ba-C-Bindungslängen aller sechs Indenyl-Liganden 309.6 pm. Der durchschnittliche Abstand eines Indenyl-Zentroiden (Fünfring) zum Bariumatom Ba(2) ist mit 285.2 pm nur unwesentlich kürzer als die Distanz von 286.8 pm beim Barat-Anion(1). Die koordinative Bindungslänge des Pyridin-Liganden N(1) zum Bariumzentrum Ba(1) ergibt sich zu 282.8(3) pm, respektive 289.4(3) pm beim zweiten Barat-Anion Ba(2). Im Mittel (286.1 pm) ist dieser Abstand nahezu identisch

mit der Entfernung eines Indenyl-Zentroiden zum Zentralatom (286.0 pm). Diese Struktur zeigt die ungewöhnliche Koordinationssphäre von drei  $\eta^5$ -gebundenen Cyclopentadienyl-Derivaten an einem Bariumatom auf. Literaturbekannt sind bis jetzt die bereits erwähnte Barat-Struktur<sup>[70]</sup>  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_3] [\text{P}(n\text{-Bu})_4]^+$  sowie die in Kapitel **B 2.3** vorgestellte Festkörperstruktur von Barocen (**1c**) mit einer Koordinationssphäre vier  $\eta^5$ -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden am Bariumzentrum. Abbildung 54 gibt die Atomabstände und Winkel eines koordinierten Indenyl-Anions ( $\text{C}_1\text{-C}_9$ ) von Komplex **8a** wieder. Aufgrund der niedrigen Standardabweichungen sind die aufgeführten Abstände und Winkel (Fehler: 0.4 pm,  $0.3^\circ$ ) sehr aussagekräftig. Die sich gegenüberstehenden Winkel (vertikale Spiegelebene) sind innerhalb dieser Schwankungsbreite als gleichartig anzusehen und geben die  $C_{2v}$ -Molekülsymmetrie eines Indenyl-Anions wieder. Die Atomabstände im Indenyl-Sechsring veranschaulichen die unterschiedlichen Bindungslängen von Einfach- und Zweifachbindungen wie bei einem Dien.

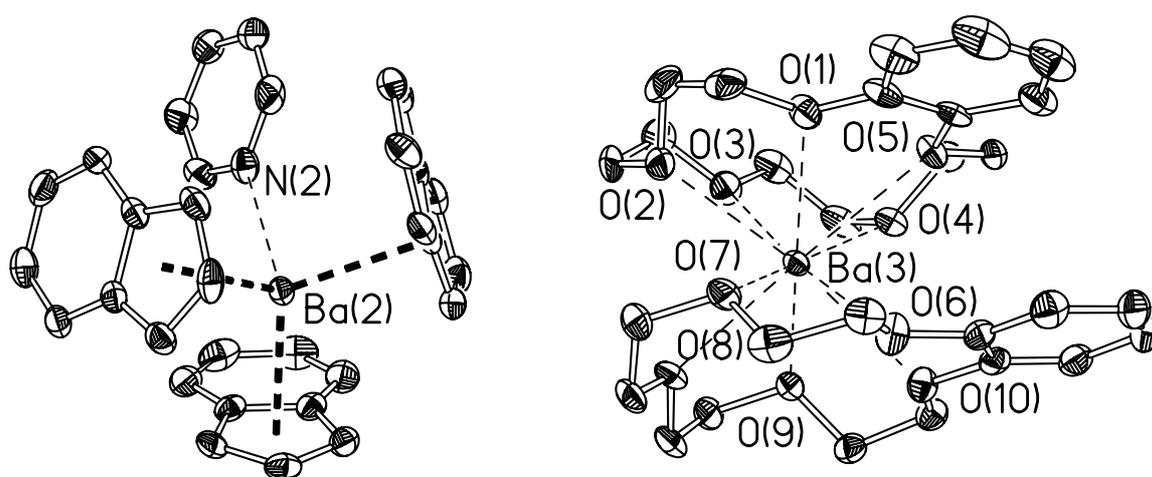


Abb. 53: ORTEP-Darstellung der Schwingungsellipsoide (50 %-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit) des komplexen Baratanions (2) und des komplexen Barium-(2+)-Kation von Komplex **8a** ohne H-Atome. Das komplexe Barat-Anion (1) ist mit Anion (2) nahezu identisch und aus Platzgründen nicht mit abgebildet.

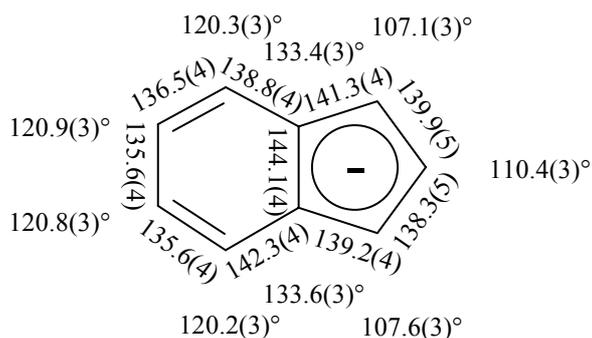


Abb. 54: Atomabstände und Winkel beim Indenyl-Anion von Komplex **8a**

Atome	Abstand [pm]	Atome	Abstand [pm]	Atome	Winkel [°]
O <sub>1</sub> -Ba <sub>3</sub>	283.9(2)	C <sub>61</sub> -Ba <sub>2</sub>	306.4(3)	C <sub>5Z-D</sub> -Ba <sub>2</sub> -C <sub>5Z-E</sub>	116.9
O <sub>2</sub> -Ba <sub>3</sub>	274.5(2)	C <sub>62</sub> -Ba <sub>2</sub>	305.7(4)	C <sub>5Z-E</sub> -Ba <sub>2</sub> -C <sub>5Z-F</sub>	114.7
O <sub>3</sub> -Ba <sub>3</sub>	278.3(2)	C <sub>63</sub> -Ba <sub>2</sub>	306.2(4)	C <sub>5Z-F</sub> -Ba <sub>2</sub> -C <sub>5Z-D</sub>	115.6
O <sub>4</sub> -Ba <sub>3</sub>	281.4(2)	C <sub>68</sub> -Ba <sub>2</sub>	306.5(4)	C <sub>5Z-D</sub> -Ba <sub>2</sub> -N(2)	99.8
O <sub>5</sub> -Ba <sub>3</sub>	281.9(2)	C <sub>69</sub> -Ba <sub>2</sub>	307.1(4)	C <sub>5Z-E</sub> -Ba <sub>2</sub> -N(2)	110.6

Tab. 15: Ba<sub>3</sub>-O-Abstände beim komplexen Ba-(2+)-Kation Ba(3), Ba<sub>2</sub>-C-Abstände eines Indenyl-Liganden beim komplexen Barat-Anion Ba(2) und Winkel der C<sub>5Z</sub>-Zentroiden zu Ba(2) und zum N(2)-Atom beim komplexen Barat-Anion Ba(2)

### 3.9 Festkörperstruktur von Benzo-15-Krone-5

Einkristalle von Benzo-15-Krone-5 konnten aus einer Lösung von Benzo-15-Krone-5 in Pyridin nach Lagerung bei  $-10\text{ °C}$  erhalten werden.

Benzo-15-Krone-5 kristallisiert orthorhombisch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbca* mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit (Abb. 55). Die Röntgen-Diffraktionsmessung wurde bis zu einem  $2\theta$ -Wert von  $65^\circ$  ausgeführt, die Verfeinerung konvergierte bei einem R-Wert von 0.0525. Ausgewählte Atomabstände und Winkel von Benzo-15-Krone-5 sind in der Tabelle 16 wiedergegeben. Die Festkörperstruktur von Benzo-15-Krone-5 ist seit 1978 bekannt<sup>[95]</sup>. Bei der älteren Messung wurden jedoch lediglich die Zellparameter mit einem Vierkreis-Diffraktometer bestimmt, während die Aufnahme der Röntgenreflexe mit Hilfe einer Weissenberg-Kamera mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung durchgeführt wurde. Die unbekannte Anzahl dieser Reflexe sowie die Unkenntnis des Messbereiches  $2\theta$  ließen eine erneute Messung mit einem modernen Flächenzähler-Diffraktometer sinnvoll erscheinen. Bei beiden Untersuchungen wurden die gleiche Raumgruppe und annähernd gleiche Zellkonstanten bestimmt (siehe: Kap. D). Die ausgesuchten Atomabstände und Winkel in Tab. 16 zeigen weitgehende Übereinstimmungen zwischen beiden RSA-Untersuchungen, jedoch sind die Standardabweichungen bei der älteren Messung deutlich größer.

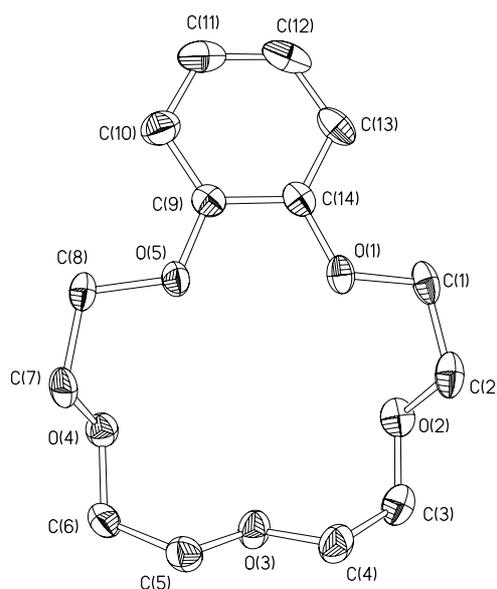


Abb. 55: Darstellung der Schwingungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von Benzo-15-Krone-5

Die höchste Abweichung erfolgt bei der Bindungslänge von C<sub>11</sub> zu C<sub>12</sub>, bei der die hier vorliegende Röntgenstrukturanalyse den um 3 pm höheren Wert von 136.7(2) pm angibt im Gegensatz zu 133.7(9) bei der älteren Messung. Dieser Wert ist für eine aromatische C=C-Bindung viel zu kurz und muss auf einen Messfehler zurückgeführt werden. Die Bindungslänge von 136.7 pm für C<sub>12</sub> – C<sub>13</sub> für konnte mit 136.7(4) pm bei der in dieser Arbeit vorgestellten Struktur des Barat-Komplexes **8a** bestätigt werden. Bei den Atomwinkeln von Benzo-15-Krone-5 ergeben sich Unterschiede im Bereich eines Grades, wodurch beide Angaben als nahezu gleich anzusehen sind.

Atome	Winkel [°]	[°] <sup>[95]</sup>	Atome	Abstände [pm]	[pm] <sup>[95]</sup>
C <sub>14</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	117.95(7)	117.9(3)	O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	143.1(1)	143.1(5)
C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub>	119.58(11)	118.7(5)	O <sub>1</sub> -C <sub>14</sub>	135.7(1)	136.6(5)
C <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	114.23(8)	114.0(4)	O <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	142.6(1)	142.3(6)
O <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	108.32(8)	109.1(5)	O <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	141.7(1)	139.8(6)
			C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	149.2(2)	147.8(6)
			C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	138.8(1)	138.5(6)
			C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub>	136.7(2)	133.7(9)

Tab. 16: Ausgewählte Abstände und Winkel von Benzo-15-Krone-5 im Vergleich mit einer früheren Messung<sup>[95]</sup>

### 3.10 Diskussion der Festkörperstrukturen der Indenyl-Verbindungen des Bariums

Den Festkörperstrukturen der vier hier beschriebenen Komplexe Bis(indenyl)barium(18-Krone-6)-dipyridin (**5a**, **5b**), 2-( $\eta^5$ -Indenyliden-pentaethoxy)-phenolatobarium)-dipyridin (**6a**), Bis(indenyl)barium-sesqui(Dibenzo-18-Krone-6)-dipyridin (**7a**) und [Bis(Benzo-15-Krone-5)barium]-bis[tri(indenyl)pyridin-barat] (**8a**) kommt die Gemeinsamkeit zu, dass alle Komplexe mindestens einen Indenyl-Liganden aufweisen, der über  $\eta^5$ -Wechselwirkungen an ein Bariumzentrum koordiniert. Des Weiteren gehört jedem Komplex mindestens ein Kronenether-Ligand an. Im Unterschied dazu konnte gezeigt werden, dass vier analoge Umsetzungen von BaInd<sub>2</sub> mit den vier angeführten Kronenethern drei unterschiedliche Strukturtypen zur Folge hatten. Darüber hinaus konnte bei den Komplexen **5a** und **5b** sowie bei **7a** die neuartige Aggregation eines (solvens)separierten Ionenpaares mit einem zweiwertigem Kation vorgestellt werden, das durch einen Kronenether komplexiert und an das ein Cyclopentadienyl-Derivat koordinativ gebunden wurde. Derweil wurde der zweite Indenyl-Ligand durch ein Solvens-Molekül ersetzt, um dann als „nacktes“ Indenyl-Anion im angrenzenden Raum des komplexen Kations vorzuliegen. Der Strukturtypus von Komplex **6a**, dessen Ligand aus einer Kronenspaltung und anschließender Verknüpfung mit einem Indenylanion entstand, kann als dimeres Kontaktionenpaar bezeichnet werden. Bei Verbindung **8a** wurde erstmals ein monomeres Indenyl-Baratanion dargestellt, welches in monomerer Aggregation kristallisiert.

Die durchschnittlichen Barium-Kohlenstoff-, -Sauerstoff- und -Stickstoffabstände der Komplexe **5a**, **5b**, **6a** und **8a** sind in Tabelle 17 angeführt:

Komplex	gemittelter Ba-C-Abstand [pm]	Ba-Zentroid-Abstand [pm]	gemittelter Ba-O-Abstand [pm]	Ba-N-Abstand [pm] (Pyridin-Solvens)
<b>5a</b>	310.4	286.3	281.2	290.4
<b>5b</b>	310.9	286.8	281.0	292.5
<b>6a</b>	314.4	290.4	289.4	-
<b>8a</b>	309.4	285.2	279.8	289.4

Tab. 17: Gemittelte Ba-C-, Ba-O- und Ba-N-Abstände der Komplexe **5a** bis **8a**

Die Abstände von Verbindung **7a** sind aufgrund der großen Standardabweichungen nicht mit aufgeführt. Bei den Komplexen **5a**, **5b**, **6a** und **8a** variieren die Ba-C-Abstände zwischen

309.4 pm bei **8a** und 314.4 pm bei **6a**. Analog dazu verhalten sich auch die Abstände der Indenyl-Zentroiden (Fünfring) zu den Bariumatomen. Die gemittelten Ba-O-Abstände zeigen für **5a, b** und **8a** ähnliche Größenordnungen um 280 pm an. Bei Verbindung **6a** sind das Pentaethoxy-Phenolatanion und das Indenyl-Anion zu einem *ansa*-Liganden verbrückt worden. Der deutlich größere Ba-O-Atomabstand von 289.4 pm wird offenbar von der eingeschränkten Beweglichkeit des Liganden beeinflusst. Für die Ba-N-Abstände der Pyridin-Solvensmoleküle ergibt sich ein Mittelwert um 290.8 pm.

Die beiden in Kapitel **B 3.1** vorgestellten Strukturen von  $[\text{Ba}(\text{Ind}^{2i})_2(\text{thf})_2]$  (**C**)<sup>[84]</sup> und  $[\text{Bis}(\text{indenyl})\text{barium-tri}(\text{pyridin})]$  (**D**)<sup>[86]</sup> sind die bislang einzigen bekannten Festkörperstrukturen von Indenyl-Verbindungen des Bariums.

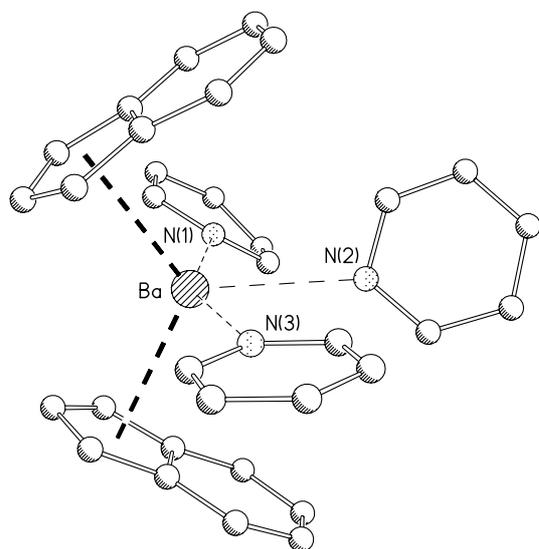


Abb. 56: Molekülstruktur von  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_3]$  (**D**) ohne H-Atome

Verbindung **D** weist eine stark gewinkelte Ausrichtung der Indenylliganden zum Bariumatom auf ( $119.1^\circ$ ). Zusammen mit dem Pyridin-Solvensmolekül N(2) wird eine trigonale Ebene aufgespannt, zu der die beiden übrigen Pyridin-Moleküle in axialen Positionen stehen (Abb. 56). Der Abstand der Indenyl-Zentroiden zum Bariumzentrum beträgt im Mittel 279.5 pm und stimmt mit dem Wert von 278.4 pm bei Komplex **C** annähernd überein. Verbindung **C** bindet zwei THF-Solvensmoleküle als Lewis-Basen an sein Zentralatom. Der Zentroidenwinkel der Indenyl-Liganden zum Bariumatom ist hier auf  $140.2^\circ$  vergrößert. Die durchschnittlichen Ba-C-Bindungslängen sind mit 303.0 pm bei **C** und 304.2 pm bei **D** nahezu identisch.

Für Verbindung **5a** (siehe Abb. 42 auf S. 49) bietet sich ein Vergleich mit der zweiten Modifikation **5b** an. In beiden Festkörperstrukturen findet man den gleichen salzartigen Aufbau eines SSIP vor, welcher aus einem komplexen einfach positiv geladenen Barium-Kation  $[\text{BaInd}(18\text{-Krone-6})(\text{py})]^+$ , einem „nackten“ Indenyl-Anion und einem Pyridin-Molekül als Kristallsolvens besteht. Jedoch liegt die erstgenannte Formation in einer triklinen Raumgruppe vor, während die andere Variation monoklin mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit kristallisiert. Bei den Atomabständen und Winkeln sind die

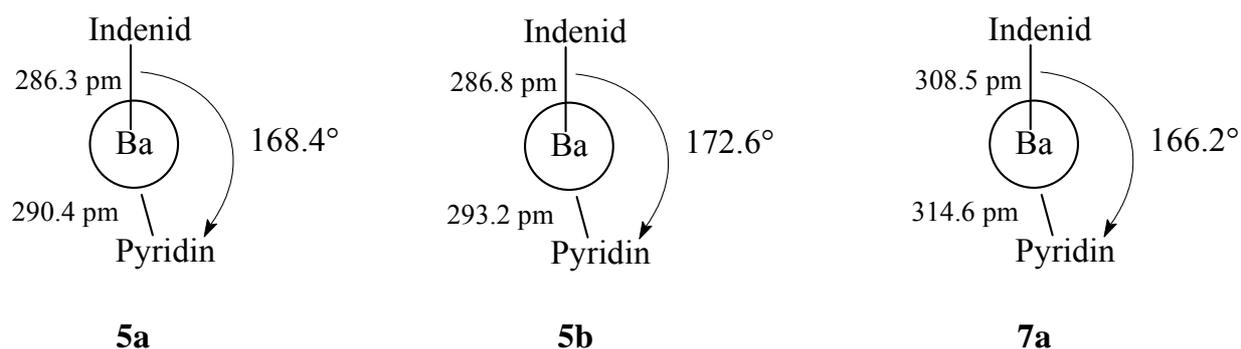


Abb. 57: N-Ba-C<sub>5Z</sub>-Achsen der komplexen Barium-Kationen von **5a**, **5b** und **7a**

Unterschiede erwartungsgemäß marginal. Die durchschnittlichen Ba-C-Distanzen betragen bei **5a** und bei **5b** 310.4 pm respektive 310.9 pm. Für den Abstand des Zentroiden zum Bariumatom ergeben sich ebenfalls fast gleiche Werte um 286.6 pm (Abb. 57). Während **5b** die um knapp 3 pm längere Barium-Stickstoff-Distanz von 293.2 pm aufweist, findet man bei **5a** die stärkere Abwinklung von 168.4° zwischen dem C<sub>5</sub>-Zentroiden und dem Stickstoffatom zum Bariumzentrum, wofür Packungseffekte als Grund angenommen werden müssen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Strukturen ist das Ausbleiben von Fehlordnungen bei koordinierten und freien Indenyl-Anionen von **5a** im Gegensatz zu ihren Pendants von **5b**.

Verbindung **7a** (siehe Abb. 49 auf S. 57) besitzt ein gleichartig aufgebautes komplexes Barium-Kation mit einem nicht-koordinierten Indenyl-Anion als SSIP. Zusätzlich kristallisierten hier ein halbes Molekül nicht-koordinierende Dibenzo-18-Krone-6, sowie 0.65 Pyridin-Moleküle als Kristallsolvens pro Formeleinheit mit aus. Aufgrund der bereits erwähnten hohen Standardabweichungen kann keine vertiefende Diskussion der Bindungslängen und Winkel durchgeführt werden.

Die Verbindung **6a** (siehe Abb. 46 auf S. 54) kristallisiert als eine neuartige *ansa*-Halbsandwichstruktur: Durch die Spaltung des Kronenethers Monobenzo-18-Krone-6 wurde ein Pentaethoxy-Phenolatanion erzeugt, dessen terminale Ethylengruppe mit dem C<sub>1</sub>-Atom des Indenyl-Fünfrings verknüpft wurde und somit als Dianion an das Bariumzentrum Ba(1) koordiniert. Die Indenyliden-Gruppe bindet in gewohnter Weise über η<sup>5</sup>-Kontakte an das Zentralatom. Zudem bilden sich über koordinative Bindungen des Sauerstoffatoms O<sub>6</sub> (Phenolatanion) mit einem benachbarten Bariumatom Ba(2) und dem entsprechenden Gegenstück Dimere aus. Eine ähnliche Anordnung<sup>[96]</sup> wurde bei der Festkörperstruktur von Bis(μ<sub>2</sub>-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadec-16-enolato)-bis(trimethylsilylamido)-barium (**E**)

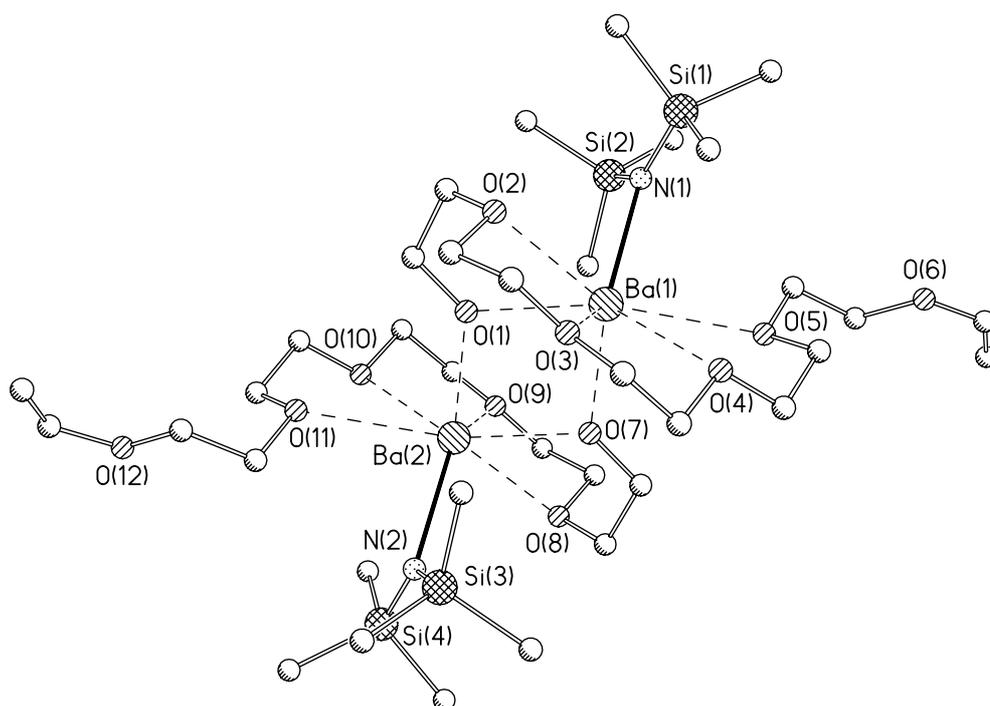


Abb. 58: Molekülstruktur von **E** ohne H-Atome

vorgefunden (Abb. 58). Diese Verbindung fiel bei dem Versuch an, ein 18-Krone-6-Addukt von  $\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  hervorzubringen. Die Spaltung des Kronenethers entlang einer C-O-Bindung wurde durch die Basizität eines Bis(trimethylsilylamid)-Anions ausgelöst. Die Abstraktion eines  $\alpha$ -Protons führte zu einem Alkoholat-Anion und zur Ausbildung einer terminalen Vinylethergruppe. Das Sauerstoffatom dieser Gruppe koordiniert nicht an ein Bariumzentrum, sondern ist von diesem weggerichtet. Über die Sauerstoffatome  $\text{O}_1$  und  $\text{O}_7$  der Alkoholat-Anionen zweier benachbarter Komplexe bildeten sich Dimere heraus in Analogie zur Aggregation von Verbindung **6a**. Die Sauerstoff-Atome  $\text{O}_2$  bis  $\text{O}_5$  befinden sich in einer Entfernung von durchschnittlich 291.3 pm zum Bariumzentrum  $\text{Ba}(1)$ , welches in etwa der Distanz von 289.4 pm bei **6a** entspricht. Das Sauerstoffatom des Alkoholat-Anions  $\text{O}_1$  von **E** koordiniert mit einem Abstand von 261.3 pm zum Bariumatom  $\text{Ba}(1)$  und mit 257.3 pm zum Bariumatom  $\text{Ba}(2)$ , während man bei **6a** die Werte 266.9 pm und 263.4 pm vorfindet. Die Barium-Stickstoff-Bindung des Silylamid-Liganden bei **E** ist mit 271.4 pm deutlich kürzer als der mittlere Ba-N-Abstand von 290 pm, der bei den Pyridin-Liganden der Strukturen von **5a** und **8a** bestimmt wurde.

Durch die Röntgen-Strukturanalyse von Komplex **8a** gelang die bislang erste Strukturaufklärung einer Bariumverbindung mit Indenyl-Liganden (Abb. 52 auf S. 60). Im Gegensatz zum bereits erwähnten (Kap. **B 2.6**) Barium-Komplex  $[\text{P}(n\text{-Bu})_4][\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_3] \cdot \text{THF}$

(A), in dem das Barat-Anion als linear-polymere Kette kristallisiert, fällt das Indenyl-Pendant bei Verbindung **8a** in monomerer Aggregation an. Während bei **A** der Abstand des C<sub>5</sub>-Zentroiden zum Bariumzentrum 291.6 pm beträgt, findet man bei **8a** den kürzeren Wert 285.2 pm vor, der mit dem Abstand von 286.3 pm bei **5a** nahezu identisch ist, obgleich die Koordinationssphäre eines Zentralatoms im Barat-Anion von **8a** der tetraedischen Umgebung eines Bariumatoms von **A** ähnlicher ist.

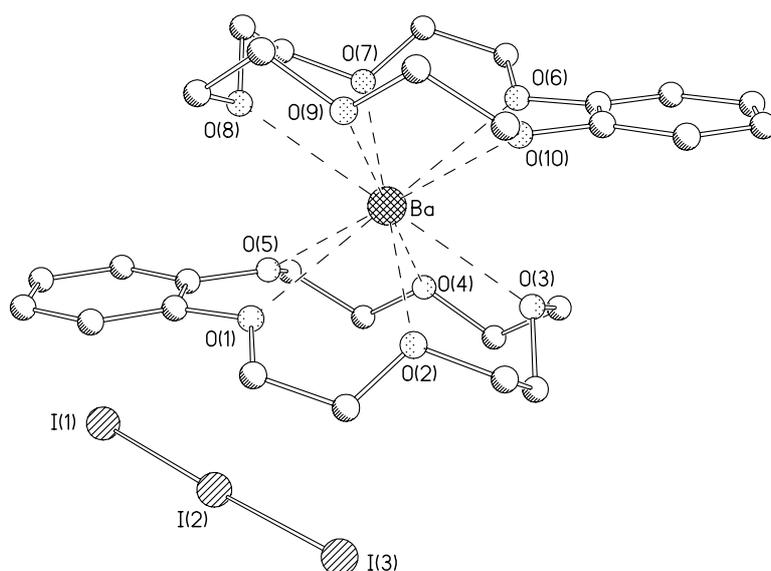


Abb. 59: Struktur von Ba(Benzo-15-Krone-5)<sub>2</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ohne H-Atome

Verbindung **8a** besitzt ein komplexes Bis(Benzo-15-Krone-5)barium-Kation. Zwei Festkörperstrukturen<sup>[97]</sup> mit einem komplexen Barium(2+)-Kation als Bis(Benzo-15-Krone-5)-Basenaddukt sind bislang literaturbekannt: Barium-bis(Benzo-15-Krone-5)-bis(triiodid) (**F**, Abb. 59) und eine weitere polymere Variante. Die gemittelten Barium-Sauerstoffabstände des Kronenethers betragen hier 280.5 pm und sind somit nahezu identisch mit dem Wert von 279.8 pm bei **8a**. Die Sauerstoffatome sind bei **F** im Durchschnitt um 10.9 pm in alternierender Reihenfolge ober- und unterhalb der „besten Ebene“ positioniert, während man bei **8a** den deutlich höheren Betrag von 19.0 pm beobachtet. Die Distanz dieser gedachten Fläche zum Bariumzentrum ergibt sich bei **F** mit 160.3 pm und ist damit fast kongruent zum Abstand von 161.3 pm bei **8a**. Auffallend sind die unterschiedlichen Konformationen in Bezug auf die Benzogruppen beim Kronenether: bei **F** stehen diese in *trans*-Stellung im Gegensatz zur *cis*-Aufstellung bei Komplex **8a**.

### 3.11 Röntgen-Pulverdiffraktometrie von Kronenether-Basenaddukten aus Bis(indenyl)barium

Brauchbare Röntgen-Pulverdiffraktogramme konnten von den Verbindungen **5** und **8** erhalten werden, während sich die Proben von **6** und **7** als röntgenamorph erwiesen. Bei der Analyse des Pulverdiffraktogramms von **5** konnte auf die Atomkoordinaten von zwei Einkristall-Datensätzen aus unterschiedlichen Modifikationen (**5a** und **5b**) zurückgegriffen werden (Abb. 60 und 61). Beide Simulationen lassen nur wenig Ähnlichkeiten zum gemessenen Diffraktogramm erkennen. Zur besseren Anpassung wurden die Atomkoordinaten der Pyridin-Solvensmoleküle bei den berechneten Diffraktogrammen von **5a** und **5b** gelöscht. Ansonsten brachte auch die Durchführung einer Tieftemperaturmessung der Probe von Verbindung **5** keine Verbesserung. Man muss den Schluss ziehen, dass das Kristallpulver (**5**) durch den Verlust der Pyridin-Solvensmoleküle in einer anderen Festkörperstruktur vorliegt als bei den Komplexen **5a** und **5b**.

Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Baratverbindung (**8**) wurde mit einem Diagramm aus den Atomkoordinaten von Komplex (**8a**) verglichen (Abb. 62). Zur besseren Anpassung wurde, gemäß den Erkenntnissen aus NMR-Spektren und Elementaranalysen, ein Pyridin-Solvensmolekül in verschiedenen Variationen ausgelassen. Jedoch zeigt das gemessene Diffraktogramm von **8** einen großen amorphen Bereich zwischen  $2\theta = 20^\circ - 40^\circ$  auf mit einer schlechten Auflösung der Röntgenreflexe. Weiterhin erscheinen bei  $2\theta = 8^\circ$  zwei Reflexe,

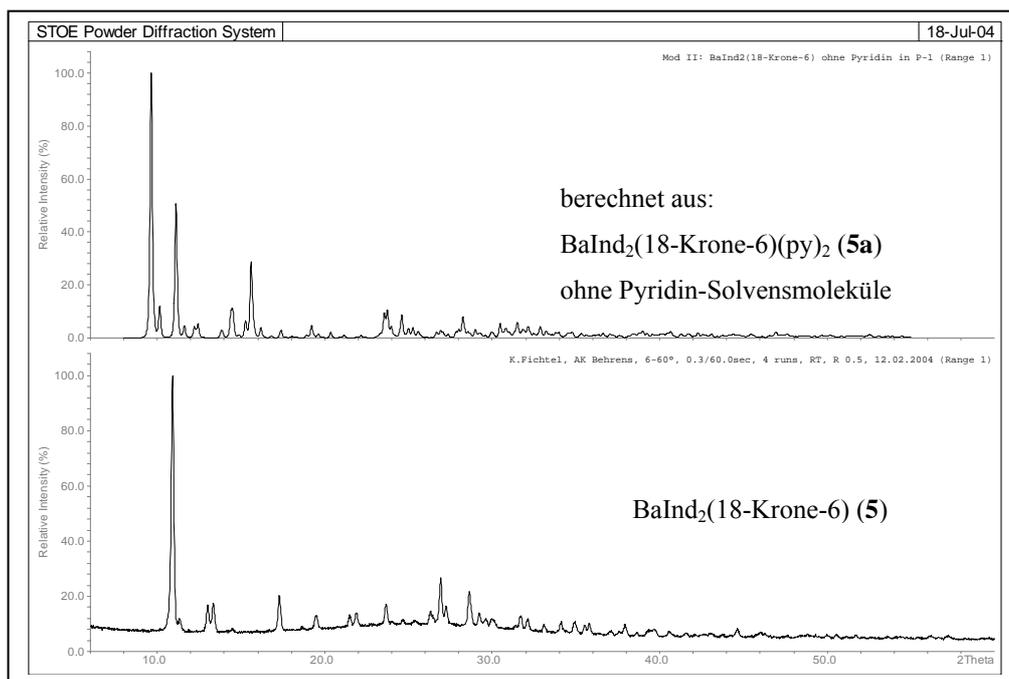


Abb. 60: Vergleich des berechneten Diagramms von  $\text{BaInd}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2$  (**5a**) ohne Pyridin-Solvensmoleküle mit dem gemessenen Diffraktogramm von  $\text{BaInd}_2(18\text{-Krone-6})$  (**5**)

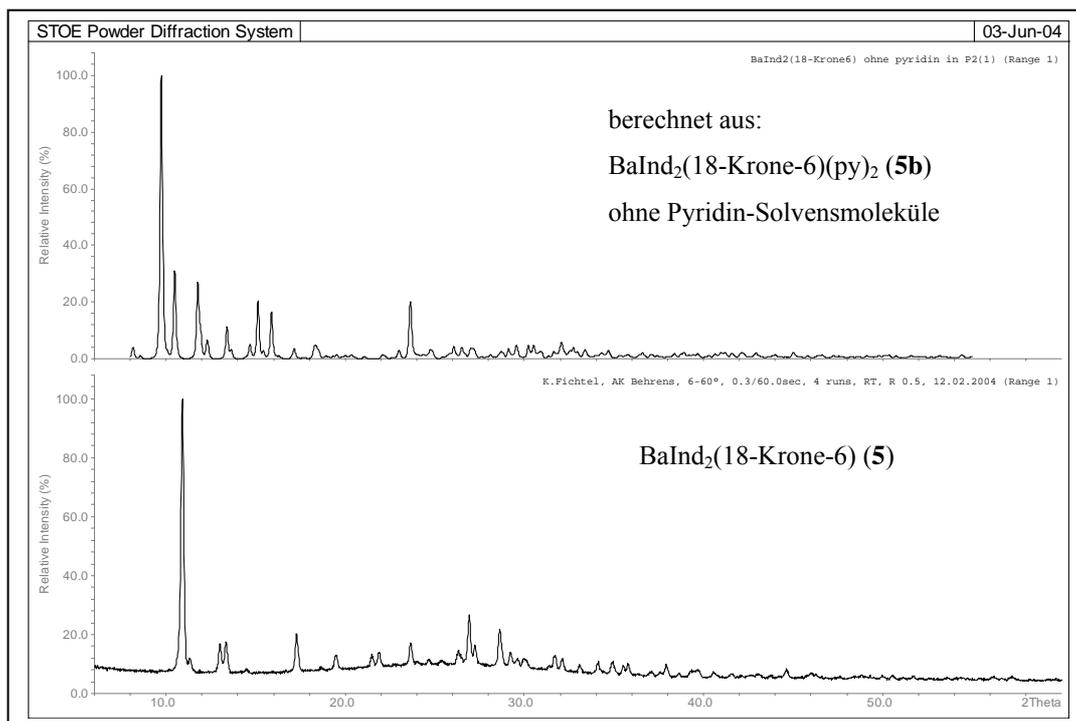


Abb. 61: Vergleich des berechneten Diagramms von BaInd<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)<sub>2</sub> (**5b**) ohne Pyridin-Solvensmoleküle mit dem gemessenen Diffraktogramm von BaInd<sub>2</sub>(18-Krone-6) (**5**)

die beim simulierten Diagramm fehlen. Bei den restlichen Reflexen ergeben sich gewisse Übereinstimmungen. Eine Tieftemperaturmessung führte zum gleichen Ergebnis, so dass eine erneute Darstellung der Verbindung **8** sinnvoll erscheint.

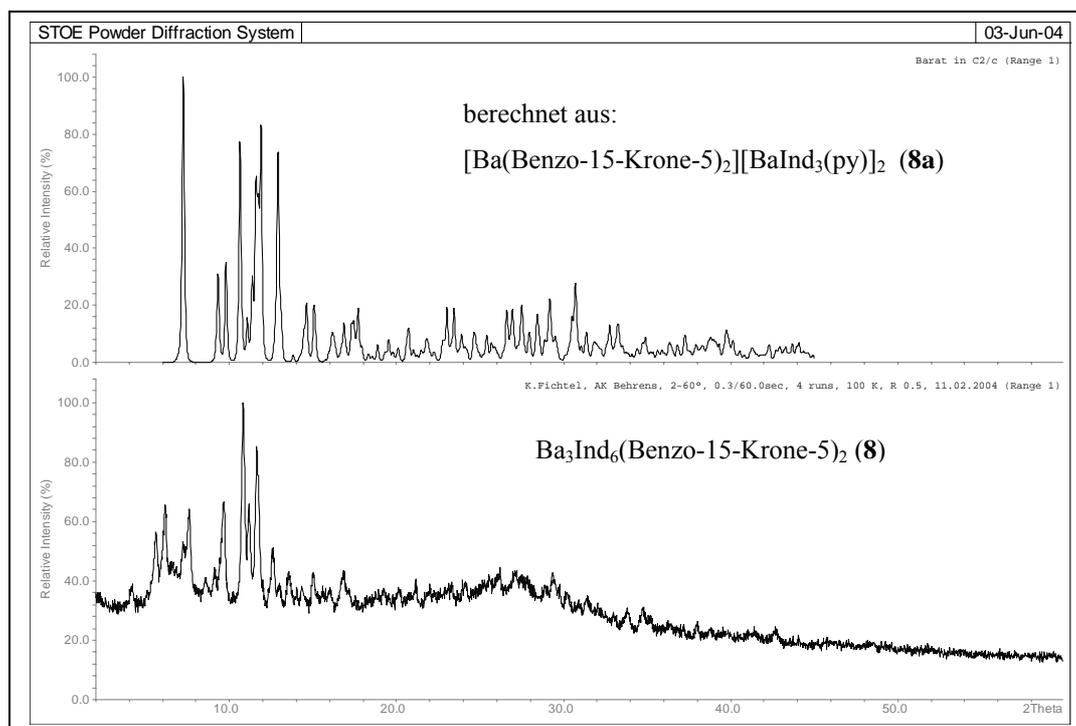


Abb. 62: Vergleich des berechneten Diagramms von [Ba(Benzo-15-Krone-5)<sub>2</sub>][BaInd<sub>3</sub>(py)<sub>2</sub>] (**8a**) mit dem gemessenen Diffraktogramm von Ba<sub>3</sub>Ind<sub>6</sub>(Benzo-15-Krone-5)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub> (**8**)

## 4. Synthesen und Eigenschaften von Fluorenyl-Verbindungen des Bariums

### 4.1 Einleitung

Die Festkörperstrukturen von basenfreien Fluorenyl-Verbindungen der Alkalimetalle Lithium und Natrium sind durch Röntgen-Diffraktionsmethoden aufgeklärt worden. Der Molekülaufbau von Fluorenyllithium (LiFl) konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (RSA) bestimmt werden<sup>[98]</sup>. Donor-freies LiFl kristallisiert in dimerer Aggregation, in der beide Lithiumatome über jeweils zwei  $\eta^6$ -Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen an die Fluorenyl-Sechsringe gebunden sind. Die Festkörperstruktur von basenfreiem Fluorenylnatrium (NaFl) wurde durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie mittels hochauflösender Synchrotronstrahlung zugänglich. Die komplizierte zweidimensionale Schichtstruktur von NaFl weist ein trigonal-planar aufgebautes Tris(fluorenyl)sodat-(2-)-Anion auf, in dem drei Fluorenyl-Anionen über  $\eta^1$ -Bindungen an ein Natriumzentrum koordinieren. Zwei weitere Natriumionen befinden sich ebenfalls in einer Umgebung von drei Fluorenyl-Liganden und lassen schwache  $\eta^6$ -artige Wechselwirkungen mit den sechsgliedrigen Ringen erkennen<sup>[77]</sup>. Fluorenyl-Verbindungen des Kaliums und des Cäsiums kristallisieren als Neutralbasen-Addukte in unterschiedlichen Anordnungen. Bei der Festkörperstruktur von monomerem Fluorenylkalium-tetramethylethylendiamin(1/2) ([KFl(tmeda)<sub>2</sub>]) findet man eine  $\eta^5$ -Koordination des Fluorenyl-Fünfrings an ein Kaliumzentrum vor<sup>[99]</sup>. Der polymer aufgebaute Solvatkomplex Fluorenylcäsium-tetrahydrofuran(2/1) ([CsFl(thf)<sub>0,5</sub>]) weist wiederum  $\eta^6$ -artige Wechselwirkungen zwischen dem Fluorenyl-Sechsring und dem Cäsiumatom auf<sup>[77]</sup>. Unterschiedliche Metall-Kohlenstoff-Bindungen ( $\eta^3$  und  $\eta^5$ ) in alternierender Reihenfolge wurden bei der polymeren Anordnung des Basen-Adduktes *catena*-( $\mu_2$ -Fluorenyl)rubidium-pentamethylethylentriamin ([RbFl(pmdta)]) beobachtet<sup>[100]</sup>.

Festkörperstrukturen von Fluorenyl-Verbindungen des Berylliums und des Strontiums sind bislang nicht bekannt. Bei den Fluorenylmagnesium-Komplexen existiert eine Struktur mit einem Fluorenyl-Anion, welches über eine Magnesium-Kohlenstoff-Bindung koordiniert: Im monomeren Fluorenylmethylmagnesium-tetramethylethylendiamin ([FlMgMe(tmeda)]) binden je ein Fluorenyl- und ein Methyligand über  $\eta^1$ -Wechselwirkungen an das Magnesiumzentrum<sup>[83]</sup> (Abb. 63). Zwei weitere freie Koordinationsstellen am Magnesiumatom werden über die Stickstoffatome der Lewisbase Tetramethylethylendiamin besetzt.

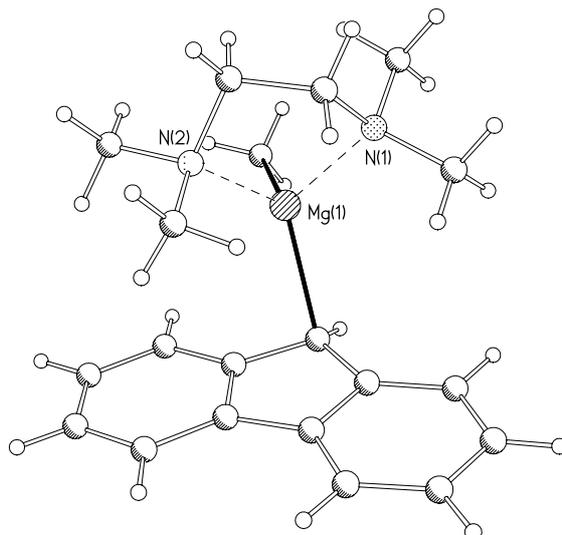


Abb. 63: Molekülstruktur von [FlMgMe(tmeda)]

Durch die Variation der Lewisbase von TMEDA zu PMDTA konnte die Struktur von dimerem [Bis( $\mu_2$ -methylmagnesium(pmdta))-difluorenid • Benzol]<sup>[83]</sup> erhalten werden. Pro Formeleinheit liegen hier ein „nacktes“ Fluorenid-Anion und ein komplexes Kation als separiertes Ionenpaar vor. Ein weiteres komplexes Magnesiumkation wurde bei der Strukturaufklärung von monomerem Hexakis(tetrahydrofuran)magnesium-bis(9-trimethylsilylfuorenid) • Benzol ([Mg(thf)<sub>6</sub>][Si(Me)<sub>3</sub>-Fl]<sub>2</sub>) vorgefunden<sup>[101]</sup>. Bei diesem Strukturtyp handelt es sich um ein Salz mit dem komplexen Kation [Mg(thf)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> und zwei nicht-koordinierenden Fluorenid-Anionen mit Trimethylsilyl-Substitution an der C<sub>9</sub>-Position.

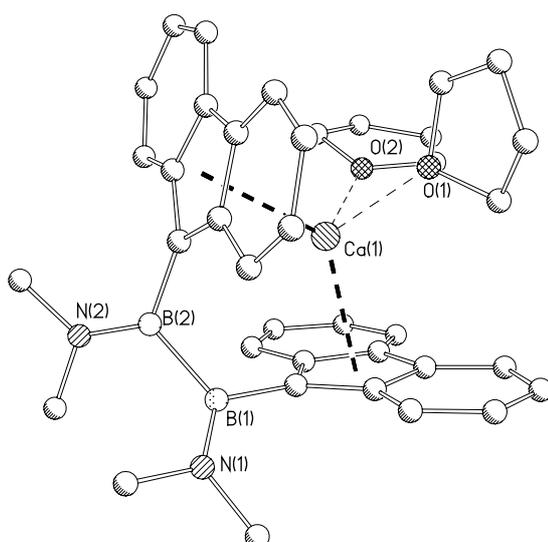


Abb. 64: Molekülstruktur von [Ca((Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(Fl)<sub>2</sub>)(thf)<sub>2</sub>] ohne H-Atome

Die einzige Festkörperstruktur aus der Gruppe der Fluorenylcalcium-Verbindungen mit zwei  $\eta^5$ -koordinierten Fluorenyl-Anionen konnte beim *ansa*-verbrückten Sandwichkomplex 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(9-fluorenyl)diboran-calcium-bis(tetrahydrofuran) erhalten werden ( $[\text{Ca}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{Fl})_2)(\text{thf})_2]$ , Abb. 64). Der Komplex kristallisiert in monomerer Aggregation, in der die Fluorenyl-Liganden einen Winkel von  $131.2^\circ$  zum Calciumzentrum einnehmen<sup>[102]</sup>. Durch die Verwendung einer um ein Atom verkürzten Dimethylsilyl-Brücke an der C<sub>9</sub>-Position des Fluorenyl-Liganden konnten Einkristalle von (9,9'-Bis( $\eta^3$ -fluorenyl)dimethylsilyl)calcium-tris(tetrahydrofuran) ( $[\text{Ca}(\text{9-Fl})_2\text{SiMe}_2(\text{thf})_3]$ ) erhalten werden<sup>[103]</sup>. Der Winkel, den die *ipso*-ständigen Kohlenstoffatome beider Fluorenyl-Anionen zum Siliziumatom aufspannen, beträgt  $109.8^\circ$ . Drei Kohlenstoffatome eines Fluorenyl-Liganden üben Wechselwirkungen mit dem Zentralatom aus, von denen zwei C-Atome aus dem fünfgliedrigen Ring und ein drittes, benachbartes C-Atom aus einem der benzokondensierten Ringe stammt. Diese Bindungsform schafft eine weitere Koordinationsstelle für einen dritten THF-Liganden am Calciumzentrum im Gegensatz zum Bis-THF-Etherat  $[\text{Ca}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{Fl})_2)(\text{thf})_2]$ . Analog zu  $[\text{Mg}(\text{thf})_6][\text{SiMe}_3\text{-Fl}]_2$  konnte eine gleichartig aufgebaute Festkörperstruktur eines Calcium-Derivats erhalten werden, bei der zwei „nackte“ substituierte Fluorenyl-Anionen und ein komplexes Kation  $[\text{Ca}(\text{thf})_6]$  vorliegen<sup>[101]</sup>. Zwei weitere Calcium-Strukturen mit jeweils einem  $\eta^5$ -koordinierten 9-Si(Me)<sub>3</sub>-Fluorenyliden-Liganden und einem koordinierten substituierten Dimethylaminobenzyl-Anion als zweitem Gegenion sind in monomerer<sup>[104]</sup> und dimerer<sup>[105]</sup> Aggregation bekannt.

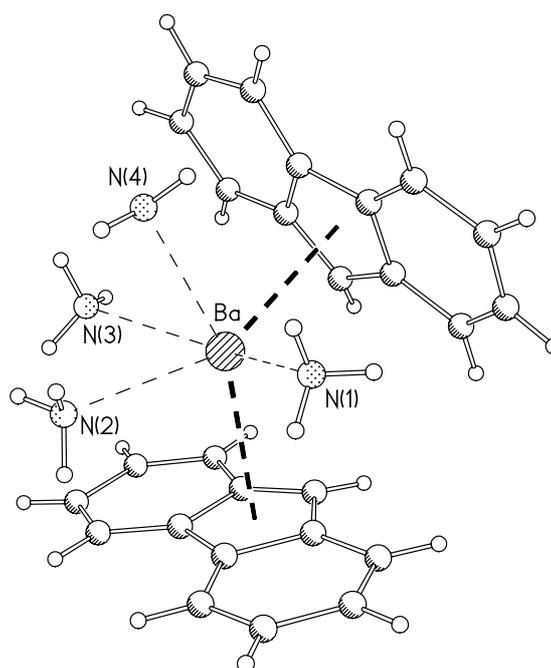


Abb. 65: Molekülstruktur von  $[\text{BaFl}_2(\text{NH}_3)_4]$

Die bis jetzt einzige bekannte Festkörperstruktur einer unsubstituierten Fluorenylverbindung des Bariums ( $\text{BaFl}_2$ ) ist das Neutralbasen-Addukt Bis(fluorenyl)barium-tetraammin ( $[\text{BaFl}_2(\text{NH}_3)_4]$ , **G**). Der Komplex **G** (Abb. 65) liegt in monomeren Einheiten mit zwei unabhängigen Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit vor<sup>[106]</sup>. Die fünfgliedrigen Fluorenylringe beider Konformere weisen unterschiedliche Koordinationen zum Bariumzentrum auf: Während bei Konformer A beide Fluorenyl-Fünfringe über  $\eta^5$ -Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen das Zentralatom binden, erkennt man bei B sowohl  $\eta^5$ - als auch  $\eta^3$ -Koordination. Die Zentren der Fluorenyl-Zentroiden spannen einen Winkel von durchschnittlich  $114.4^\circ$  zum Bariumatom auf. Auch bei den Bis(fluorenyl)barium-Verbindungen ist die Struktur eines *ansa*-Sandwichkomplexes mit einer Dimethylsilyl-Brücke bekannt<sup>[103]</sup>: (9,9'-Bis(fluorenyl)dimethylsilyl)barium(thf)<sub>4</sub> ( $[\text{Ba}(9\text{-Fl})_2\text{SiMe}_2(\text{thf})_4]$ , **H**) kristallisiert wie der Komplex **G** mit zwei unterschiedlichen Konformeren (Abb. 66). Bei Konformer A koordinieren die Fluorenyl-Liganden sowohl über  $\eta^4$ - und als auch über  $\eta^3$ -Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen. Wie beim Calcium-Komplex  $[\text{Ca}(9\text{-Fl})_2\text{SiMe}_2(\text{thf})_3]$  stammen bei **H** zwei Metall-Kohlenstoff-Bindungen von den Kohlenstoffatomen des Fluorenyl-Fünfrings, während der dritte Ba-C-Kontakt von einem Kohlenstoffatom aus einem der sechsgliedrigen Ringe her stammt. Das Konformer B ist in gleicher Weise wie beim  $[\text{Ca}(9\text{-Fl})_2\text{Si}(\text{Me})_2(\text{thf})_3]$  mit zwei  $\eta^3$ -Koordinationen angelegt. Durch den größeren Ionenradius eines Bariumkations bedingt, koordiniert ein weiterer, vierter THF-Ligand an das Zentralatom.

Über Anwendungen von Bis(fluorenyl)barium-Verbindungen wurde nur vereinzelt berichtet: Durch den Einsatz von  $\text{BaFl}_2$  als Katalysator bei der ringöffnenden Polymerisation von Ethylenoxid konnten Produkte mit niedriger Molmassenverteilung erhalten werden<sup>[107]</sup>.

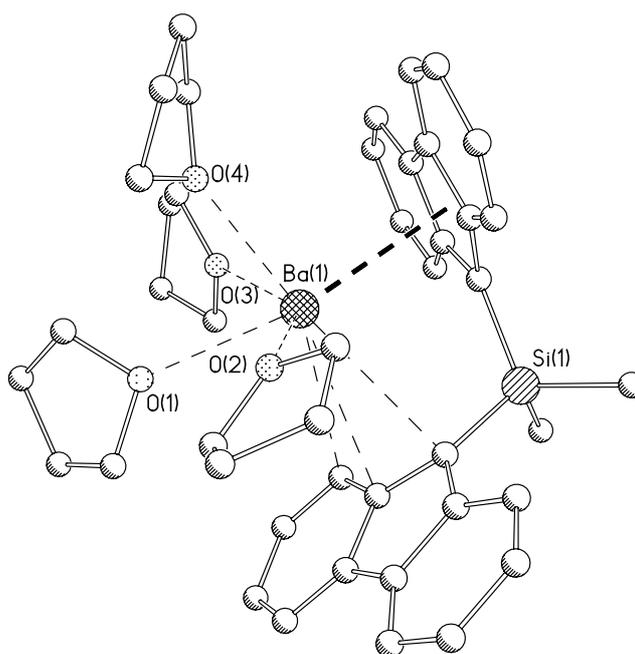
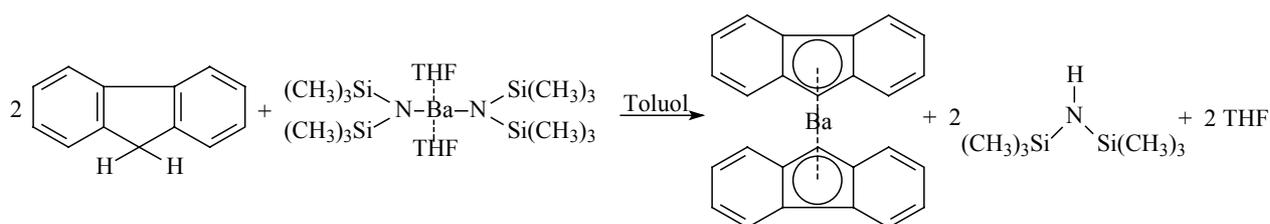


Abb. 66: Molekülstruktur von  $[\text{Ba}(9\text{-Fl})_2\text{Si}(\text{Me})_2(\text{thf})_4]$  ohne H-Atome

## 4.2 Synthese und Charakterisierung von Bis(fluorenyl)barium-tetrahydrofuran

Über eine Bildungsweise von Bis(fluorenyl)barium ( $\text{BaFl}_2$ ) wurde erstmals 1969 berichtet. Ein Bariumspiegel wurde mit einer Lösung von Fluoren in THF benetzt, woraufhin nach einer sehr langsamen Reaktion wenig  $\text{BaFl}_2$  nachgewiesen werden konnte<sup>[108]</sup>. Eine leichte Verbesserung brachte zwei Jahre später eine Umsetzung einer Lösung von 1,1-Diphenylethylen in THF über einem Bariumspiegel. Nach drei Wochen Reaktionszeit konnte die in geringen Mengen erhaltene Vorstufe quantitativ mit Fluoren in einer rasch verlaufenden Metallierungsreaktion umgesetzt werden<sup>[109]</sup>. Im gleichen Jahr wurde eine Vorschrift zur Darstellung von  $\text{BaFl}_2$  vorgestellt, bei der Barium-Metallgranalien bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  in flüssigem Ammoniak gelöst und mit Fluoren umgesetzt wurden<sup>[110]</sup>. Von weiteren Variationen dieses Reaktionstyps mit Gemischen aus flüssigem Ammoniak und Lösungsmitteln wie THF, Diethylether oder Dimethoxyethan bei Temperaturen zwischen  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  und  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  wurde berichtet<sup>[89, 106]</sup>. Diese Synthesen führten zu solvathaltigen Kristallpulvern von  $\text{BaFl}_2$  sowie zu Einkristallen des ammoniakhaltigen Komplexes  $[\text{BaFl}_2(\text{NH}_3)_4]$  (**G**) (Abb. 65).

In der hier vorliegenden Arbeit wurde zur Synthese von  $\text{BaFl}_2$  eine Metallierungsreaktion von Fluoren mit Barium-bis(hexamethyldisilazid),  $\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ , im Lösungsmittel Toluol durchgeführt (Schema 9). Diese Synthese wurde bereits mit dem Lösungsmittel THF in meiner Diplomarbeit beschrieben, wobei solvathaltiges Bis(fluorenyl)barium-tris(tetrahydrofuran),  $[\text{BaFl}_2(\text{thf})_3]$ , erhalten wurde<sup>[86]</sup>.



Schema 9: Reaktionsgleichung zur Synthese von  $\text{BaFl}_2(\text{thf})$

Bis(fluorenyl)barium-tetrahydrofuran ( $\text{BaFl}_2(\text{thf})$ , **9**) fiel als luftempfindlicher orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 94 % an. Durch die Wahl von Toluol als Lösungsmittel sollte solvatfreies  $\text{BaFl}_2$  erhalten werden, jedoch wiesen die elementaranalytischen Untersuchungen einen Anteil von ca. einem Moläquivalent THF trotz intensiven Trocknens im Vakuum auf. Die Anwesenheit dieses THF-Molekül ist auf die solvathaltige Vorstufe Barium-bis(hexamethyldisilazid)-bis(tetrahydrofuran) ( $[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ ) zurückzuführen.

Analog zur Umsetzung von  $[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$  mit Inden konnte das mitentstandene Nebenprodukt Hexamethyldisilazan destillativ und durch Waschen mit *n*-Hexan entfernt werden. Alternative Darstellungen in den Lösungsmitteln *n*-Hexan und Diethylether führten ebenfalls zu  $\text{BaFl}_2(\text{thf})$  mit Ausbeuten von 87 % und 83 %.

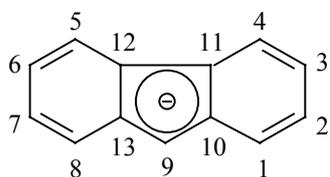


Abb. 67: Fluorenyl-Anion

Beim  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in dem Lösungsmittel Pyridin- $d_5$  erscheinen die Methylenprotonen des Solvensmoleküls THF mit zwei Multiplettsignalen bei 1.61 ppm und bei 3.66 ppm (Abb. 67, 68) Die Resonanzsignale für das Fluorenyl-Anion beginnen mit einem Singulett für das Proton H-9 bei 6.39 ppm. Für die Protonen der benzokondensierten Sechsringe

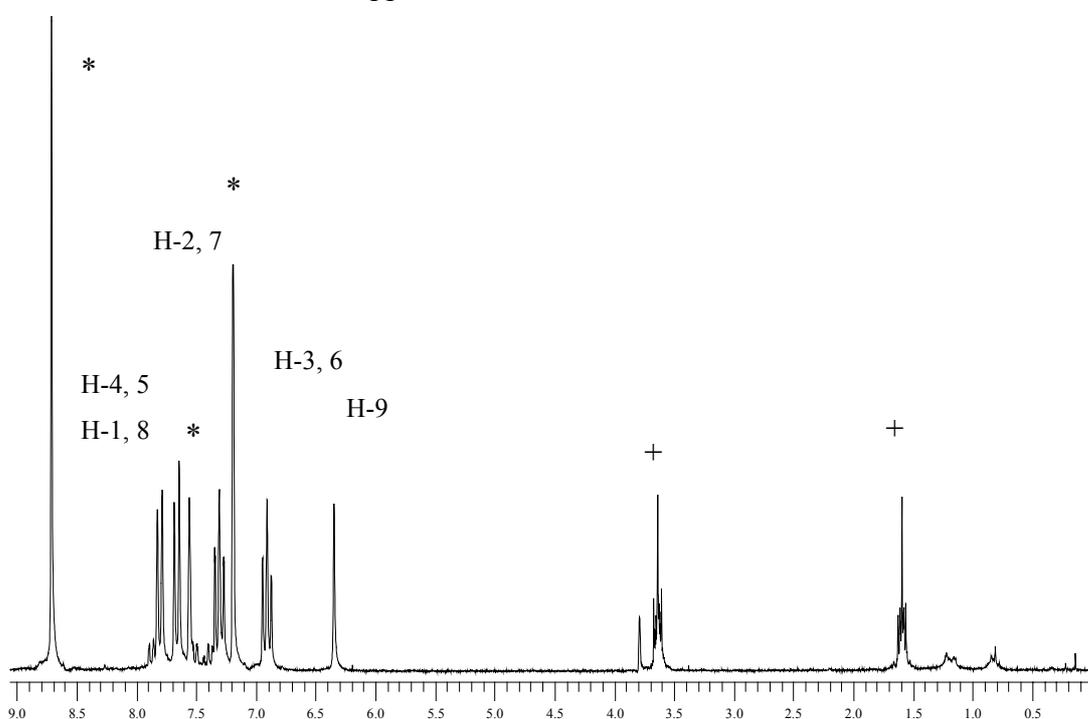


Abb. 68 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{BaFl}_2(\text{thf})$

+ : THF

\* : Pyridin- $d_5$

ergeben sich zwei Triplettsignale für die Protonen H-3, 6 und H-2, 7 bei 6.94 ppm und 7.33 ppm. Zwei Dupletts bei 7.69 und 7.87 zeigen die Protonen H-1, 8 und H-4, 5 an. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheinen zwei Signale bei 25.97 ppm und 68.01 ppm für die Kohlenstoffkerne des THF-Solvensmoleküls. Das Fluorenyl-Anion weist sieben charakteristische Signale auf: Beginnend mit dem Kohlenstoffatom C-9, beobachtet man ein Resonanzsignal bei 97.75 ppm. Die C-Atome der Fluorenyl-Sechsringe C-3, 6 und C-1, 8 werden durch Signale bei 116.48 ppm und bei 120.43 ppm angezeigt. Die Kohlenstoffatome C-4, 5 und C-2, 7 ergeben Resonanzen bei 120.84 ppm und 121.39 ppm. Signale bei 124.20 ppm und 134.70 ppm weisen auf die quartären C-Atome C-11, 12 und C-10, 13 hin. Diese

Disposition von  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignalen steht im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Untersuchungen von S. Drake und D. Otway, deren Signalzuordnung sich auf ein  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum stützt<sup>[89]</sup>. Ferner konnte in beiden Arbeiten nur eine Spezies von Fluorenyl-Anionen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei der Verwendung des deuterierten Lösungsmittels Pyridin- $\text{d}_5$  nachgewiesen werden. Drake und Otway postulierten hier das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen einem Kontaktionenpaar (CIP) und einem solvenssepariertem Ionenpaar (SSIP) im Verhältnis von 95:1. (Für die Verwendung stark koordinierender Lösungsmittel wie z. B. HMPTA- $\text{d}_{18}$  siehe hierzu Kap. **B 4.3**.)

Im IR-Spektrum können eine schwach ausgeprägte Bande für C=C-Valenzschwingung bei  $1571\text{ cm}^{-1}$  und eine starke Absorptionsbande bei  $751\text{ cm}^{-1}$  für C-H-Deformationsschwingungen beobachtet werden.

### 4.3 Darstellung und Strukturuntersuchung von Bis(fluorenyl)barium-tripyridin

#### a) Synthese und Charakterisierung von Bis(fluorenyl)barium-tripyridin

Einkristalle der Zusammensetzung Bis(fluorenyl)barium-tripyridin • Pyridin ( $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$ ) (**10a**) konnten aus einer Lösung von Bis(fluorenyl)barium-tetrahydrofuran ( $\text{BaFl}_2(\text{thf})$ ) in Pyridin erhalten werden. Die Darstellung von Kristallpulvern des Komplexes  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3]$  erfolgte durch Lösen von  $\text{BaFl}_2(\text{thf})$  in Pyridin und anschließender Ausfällung durch *n*-Hexan in der Kälte (Schema 10). Diese Darstellungsweise garantierte eine höhere Reinheit der Produkte als jene, bei der zur Feststoff-Darstellung das Lösungsmittel abdestilliert wurde, was aber zu höheren Ausbeuten führte.



Schema 10: Reaktionsgleichung zur Synthese von  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3]$

Der Komplex  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3]$  (**10**) konnte als luftempfindlicher oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 52 % erhalten werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen für Verbindung **10** die Summenformel  $\text{C}_{77}\text{H}_{61}\text{N}_5\text{Ba}_2$  auf, die einer Zusammensetzung der Formel  $[\text{Ba}(\text{Fl})_2 \cdot 2.5 \text{ py}]$  gleichkommt. Der geringfügige Verlust an Pyridin-Molekülen kann auf Trocknungsvorgänge im Ölpumpenvakuum zurückgeführt werden.



Moleküls tieffeldverschoben und mit „#“ in Abbildung gekennzeichnet. Sowohl für Fluorenyl-Anionen als auch für das Fluoren-Molekül konnten keine Singulettssignale für die Wasserstoffatome H-9 bzw. H-9a und H-9b vorgefunden werden. In Analogie zum  $^1\text{H},\text{D}$ -Austausch von Indenyl-Protonen H-1 und H-3 in dem Lösungsmittel DMSO- $\text{d}_6$  (siehe hierzu Kap. **B 3.4**) muss auf ein ähnliches Phänomen geschlossen werden. Diese Schlussfolgerung stützt sich einerseits auf die Tatsache, dass sowohl bei den Indenyl- als auch bei den Fluorenyl-Anionen Protonen des anionischen aromatischen Fünfrings von diesem Austausch betroffen sind. Andererseits kann im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kein Singulett für ein breitbandentkoppeltes  $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -Resonanzsignal für den Kohlenstoffkern C-9 eines Fluorenyl-Anions bzw. eines Fluoren-Moleküls beobachtet werden. Stattdessen wurde bei 100.79 ppm ein kleines Signal für das Fluorenyl-C<sub>9</sub>-Atom beobachtet, welches kaum aus dem Untergrundrauschen herausragt (kleines Bild in Abb. 71). Dieses Signal kann entsprechend den Untersuchungen in Kap. **B 3.4** über  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Indenyl-Anionen in DMSO- $\text{d}_6$  als  $^{13}\text{C},\text{D}$ -Triplettsignal mit einem „Dacheffekt“ in Richtung tiefer Felder<sup>[111]</sup> interpretiert werden. Zur Identifizierung von  $^1\text{H},^1\text{H}$ -Kopplungen beim Fluorenyl-Anion, beim Pyridin-Liganden und beim Fluoren-Molekül wurde ein  $^1\text{H}-^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 70). Dieses ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der Resonanzsignale innerhalb der Liganden des Komplexes **10** sowie eine Unterscheidung zwischen dem Fluorenyl-Anion und dem in der DMSO- $\text{d}_6$ -Lösung entstandenen Fluoren-Molekül.

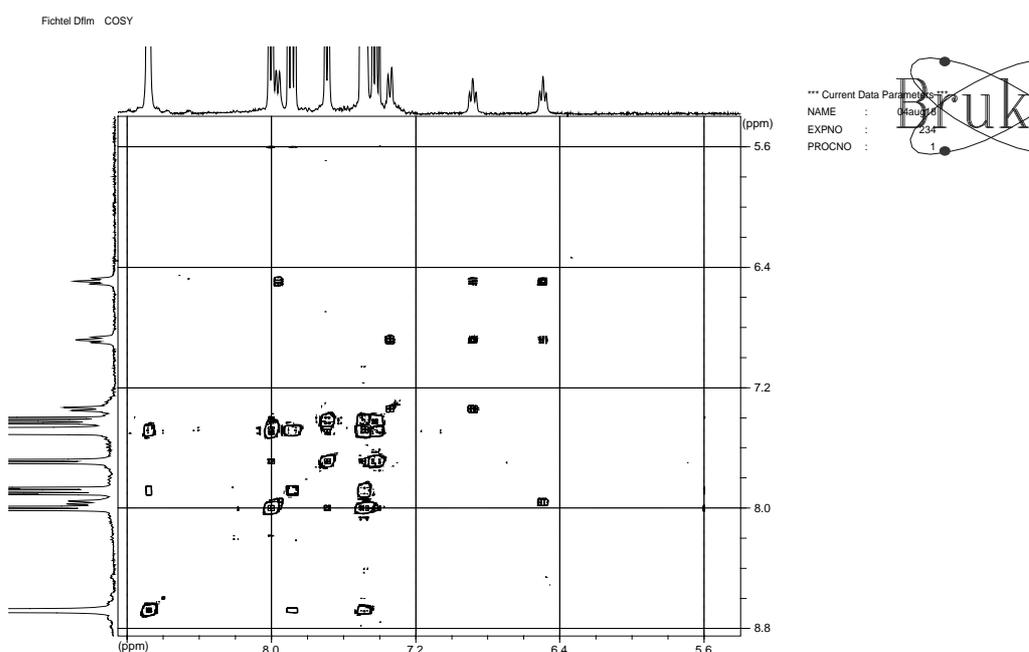


Abb. 70: Konturdiagramm eines  $^1\text{H}-^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrums von  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3]$  in DMSO- $\text{d}_6$

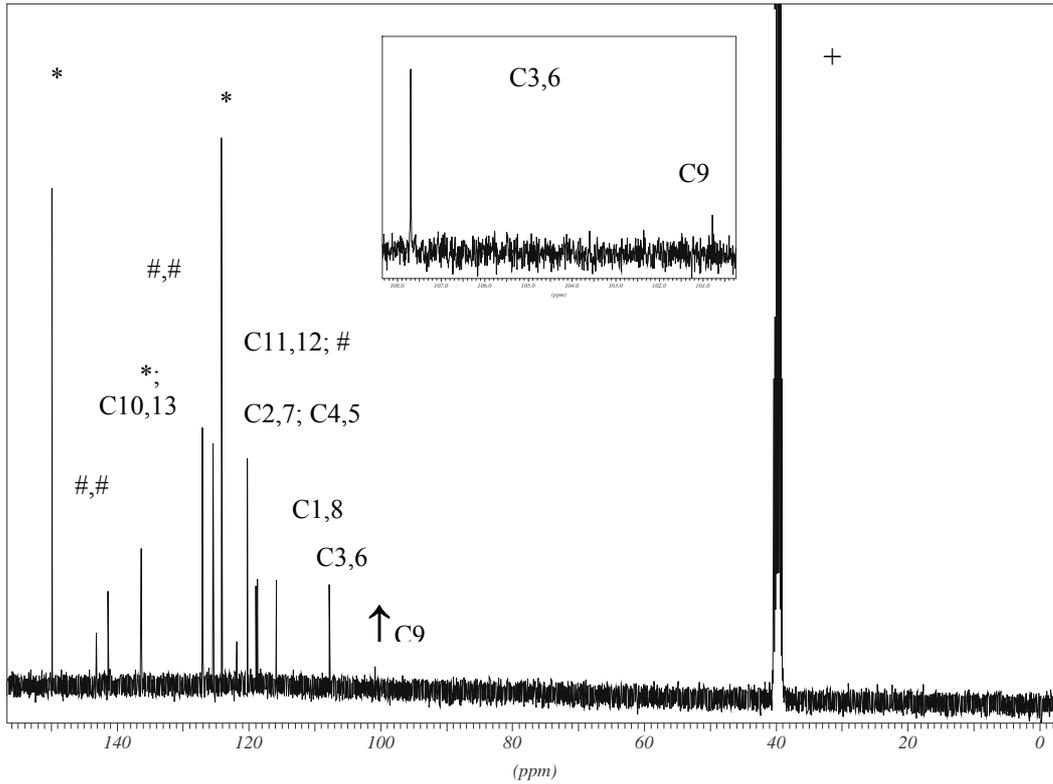


Abb. 71:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{BaF}_2(\text{py})_3]$  in  $\text{DMSO-d}_6$  \* : Pyridin + :  $\text{DMSO-d}_6$  # : Fluoren

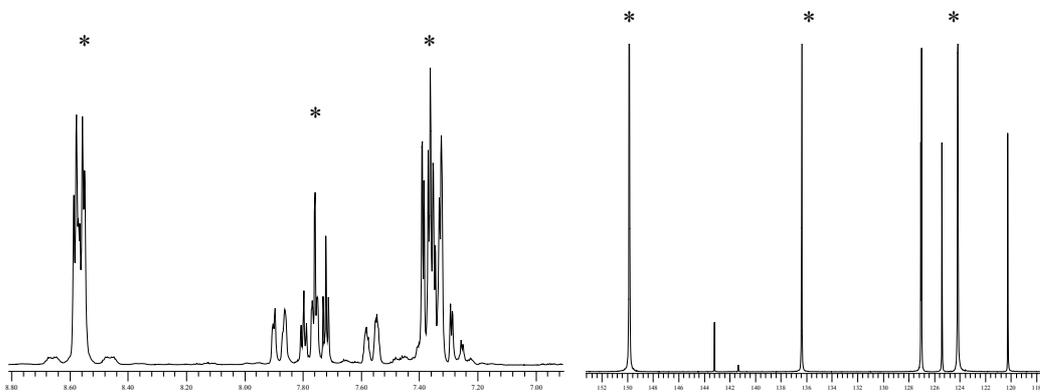


Abb. 72: Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Fluoren und Pyridin (\*) in  $\text{DMSO-d}_6$

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheinen sieben charakteristische Signale für das Fluorenyl-Anion: Für das Kohlenstoffatom C-9 erscheint bei 100.78 ppm das bereits erwähnte  $^{13}\text{C}$ ,D-Triplettsignal. Zwei weitere Signale bei 107.70 und 115.75 zeigen die Kerne C-3, -6 und C-1, -8 an. Zwei dicht benachbarte Singulettssignale bei 118.62 ppm und 118.88 ppm erscheinen für C-4, -5 und C-2, -7. Für die quartären Kohlenstoffatome C-11, -12 und C-10, -13 beobachtet man Resonanzsignale bei 121.70 ppm und 136.21 ppm. Drei charakteristische

Signale geben die Pyridin-Liganden an (Abb. 71). Weiterhin ergeben sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Signale für Fluoren (mit „#“ gekennzeichnet). Zur  $^{13}\text{C}$ -Signalzuordnung des Fluorenyl-Anions wurde ein  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum herangezogen (Abb. 73). Zur besseren Übersicht wurden die Signale für Fluoren-Moleküle und Pyridin im Konturdiagramm nicht mit abgebildet<sup>[112]</sup>.

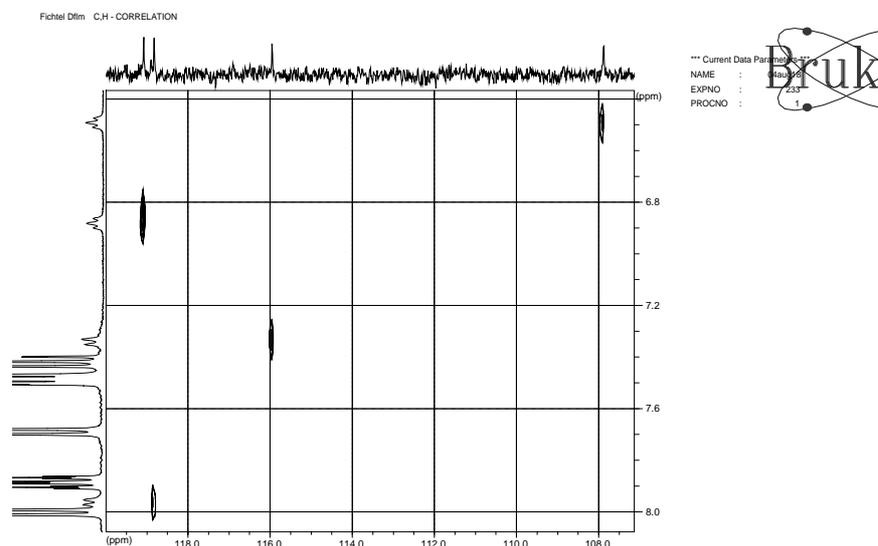


Abb. 73: Konturdiagramm eines  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrums von  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3]$  in  $\text{DMSO-d}_6$

Über das Auftreten zweier Spezies von Fluorenyl-Anionen in stark koordinierenden NMR-Lösungsmitteln wurde 1991 von Drake und Otway berichtet<sup>[C14]</sup>. Solvathaltige Bis(fluorenyl)barium-Verbindungen wie  $\text{BaFl}_2(\text{thf})_2$  wurden in einem Lösungsmittel-Gemisch von  $\text{THF-d}_8/\text{HMPTA-d}_{18}$  (1:1) NMR-spektroskopisch untersucht. Während im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nur ein Typ von Fluorenyl-Anionen nachgewiesen wurde, wiesen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren Signale von zwei Sorten von Fluorenyl-Anionen auf. Das hochfeld-verschobene Fluorenyl-Anion wurde einem Kontaktionenpaar (CIP) zugeordnet, während das tieffeld-verschobene Gegenstück als solvenssepariertes Ionenpaar (SSIP) identifiziert wurde. Weiterhin wurde ein gewisser Anteil an Fluoren nachgewiesen. Im IR-Spektrum können eine schwach ausgeprägte Bande für  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen bei  $1568\text{ cm}^{-1}$  und eine starke Absorptionsbande bei  $740\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{C-H}$ -Deformationsschwingungen beobachtet werden.

Der Versuch, Einkristalle der Zusammensetzung  $[\text{BaFl}_2 \cdot \text{DMSO}]$  durch Umkristallisation von  $\text{BaFl}_2$  in DMSO zu erhalten, blieb erfolglos. Durch Umsetzungen von  $\text{BaFl}_2$  mit Bipyridin bzw. Hexaethylenmonomethylether in THF konnten keine Einkristalle der Addukte  $[\text{BaFl}_2(4,4'\text{-Bipyridin})_2]$ ,  $[\text{BaFl}_2(2,2'\text{-Bipyridin})_2]$  und  $[\text{BaFl}_2(\text{Hexaethylenmonomethylether})]$  erhalten werden.

## b) Festkörperstruktur von [Bis(fluorenyl)barium-tripyridin] • Pyridin (**10a**)

Einkristalle der Zusammensetzung [Bis(fluorenyl)barium-tripyridin] • Pyridin ( $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$ ) (**10a**) konnten aus einer konzentrierten Lösung von Bis(fluorenyl)barium-tetrahydrofuran ( $\text{BaFl}_2(\text{thf})$ ) in Pyridin nach Überschichtung mit *n*-Hexan erhalten werden.

Die Verbindung **10a** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, welche sich aus acht asymmetrischen Einheiten zusammensetzt. Die Verfeinerung konnte mit einem R-Wert von 0.031 abgeschlossen werden. Der Komplex  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$  liegt als stark gewinkelte Sandwich-Struktur in monomerer Aggregation vor, bei der beide Fluorenyl-Anionen über  $\eta^5$ -Koordinationen an ein Bariumatom gebunden sind. Zusätzlich koordinieren drei Pyridin-Solvensmoleküle über ihre Stickstoffatome als Lewis-Basen an das Bariumzentrum (Abb. 74). Ein viertes freies Pyridin-Molekül befindet sich auf einem Symmetriezentrum und liegt in zwei Lagen fehlgeordnet als Kristallsolvens vor. Die asymmetrische Einheit von Komplex **10a** besteht aus einer halben Formeleinheit: Je ein  $\eta^5$ -koordiniertes Fluorenyl-Anion und ein Pyridin-Ligand (N(2)) erzeugen ein symmetrieverwandtes Gegenstück.

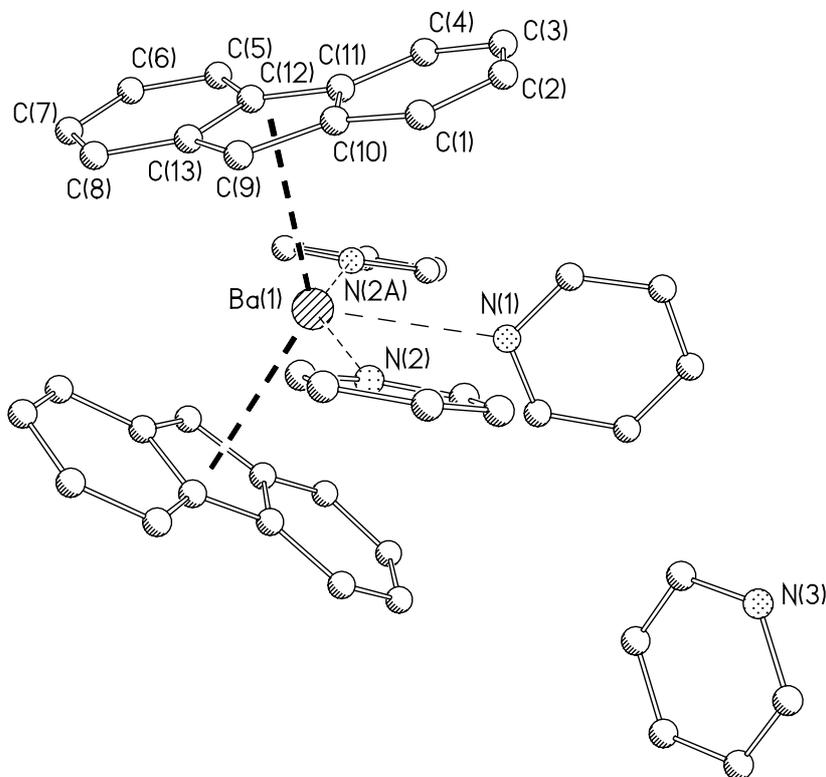


Abb. 74: Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$  ohne H-Atome und ohne Fehlordnung des Kristallsolvens Pyridin [N(3)]

Die Molekülgestalt von **10a** kann als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden, in der beide Fluorenyl-Liganden zusammen mit einem Pyridin-Liganden N(1) die äquatorialen Positionen und zwei weitere Pyridin-Solvensmoleküle die axialen Positionen einnehmen. Gemäß dem VSEPR-Modell besetzen sterisch anspruchsvolle Liganden wie das Fluorenyl-Anion stets die äquatorialen Koordinationsplätze. Der Winkel N(2)-Ba(1)-N(2A) zwischen den axialen Pyridin-Liganden zum Bariumatom weicht mit  $152.3(1)^\circ$  deutlich von einer linearen Ausrichtung ab, was auf den erhöhten Raumbedarf der Fluorenyl-Liganden zurückzuführen ist. Innerhalb der trigonalen Ebene beträgt der Winkel zwischen den Zentroiden der Fluorenyl-Fünfringe ( $C_{5Z}$ ) und dem Zentralatom Ba(1)  $137.0^\circ$ , während sich der Winkel  $C_{5Z}$ -Ba(1)-N(1) auf  $111.5^\circ$  verkleinert. Somit liegt eine erhebliche Abweichung von dem  $120^\circ$ -Winkel einer idealen trigonalen Ebene vor. Die Fluorenyl-Liganden stehen nicht in einer gestaffelten Anordnung übereinander. Stattdessen ist das zweite Fluorenyl-Anion um ca.  $90^\circ$  auf der  $C_{5Z}$ -Ba(1)-Verbindungsachse verdreht (Abb. 75). Die Entfernung des Bariumatoms zum Zentrum eines  $\eta^5$ -koordinierten Fluorenyl-Fünfrings beträgt  $289.0(1)$  pm und ist damit genauso lang, wie der mittlere Barium-Stickstoff-Abstand von  $289.0$  pm.

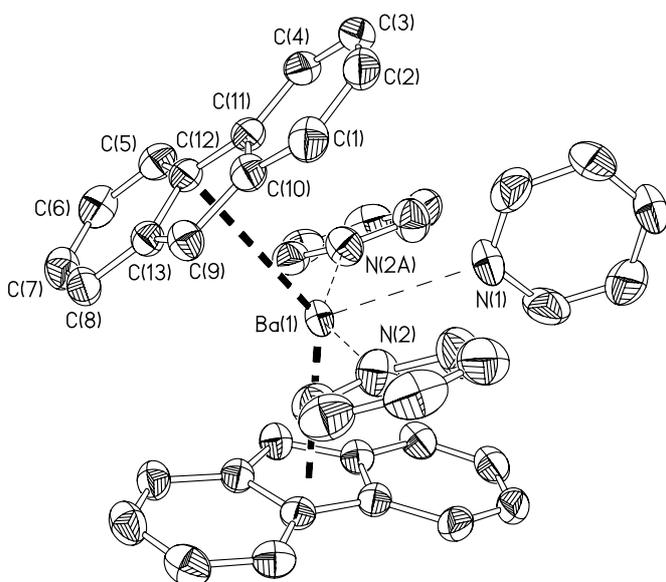


Abb. 75: Darstellung der Schwingungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von Komplex **10a** ohne H-Atome und ohne Kristallsolvensmolekül Pyridin [N(3)]

Atome	Abstand [pm]
Ba(1)-C(9)	303.3(2)
Ba(1)-C(10)	314.4(2)
Ba(1)-C(11)	322.3(2)
Ba(1)-C(12)	319.9(2)
Ba(1)-C(13)	308.0(2)
Ba(1)-N(1)	287.9(3)
Ba(1)-N(2)	289.5(2)
Ba(1)-N(2A)	289.5(2)
Atome	Winkel [°]
$C_{5Z1}$ -Ba- $C_{5Z2}$	137.0
$C_{5Z1}$ -Ba-N(1)	111.5
$C_{5Z1}$ -Ba-N(2)	95.7
$C_{5Z1}$ -Ba-N(2A)	94.4
N(2)-Ba-N(1)	76.16(5)
N(2A)-Ba-N(2)	152.33(9)
N(2A)-Ba-N(1)	76.16(5)

Tab. 18: Ausgesuchte Abstände und Winkel von Komplex **10a**

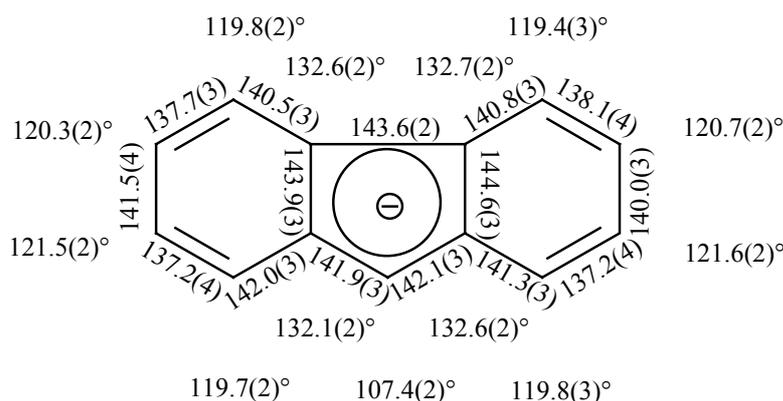


Abb. 76: Abstände und Winkel im koordinierten Fluorenyl-Anion

Bei den Barium-Kohlenstoff-Distanzen des fünfgliedrigen Ringes ergeben sich für die C-Atome C(9) und C(13) ein Mittelwert von ca. 306 pm, während die übrigen Atome C(10), C(11) und C(12) weiter entfernt in einem Bereich von 319 pm angeordnet sind (Tab. 18). Der gemittelte Ba-C-Abstand über alle Atome beträgt 313.6 pm.

Abbildung 76 gibt die Atomabstände und Winkel eines koordinierten Fluorenyl-Anions (C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>) von Komplex **10a** wieder. Aufgrund der niedrigen Standardabweichungen (0.3 pm bzw. 0.2°) sind die aufgeführten Abstände und Winkel sehr aussagekräftig. Die sich gegenüberstehenden Winkel (vertikale Spiegelebene) sind innerhalb dieser Schwankungsbreite als gleichartig anzusehen und geben die C<sub>2v</sub>-Molekülsymmetrie eines Fluorenyl-Anions wieder. Die Atomabstände in den Fluorenyl-Sechsringen veranschaulichen die unterschiedlichen Bindungslängen von Einfach- und Zweifachbindungen bei einem Dien.

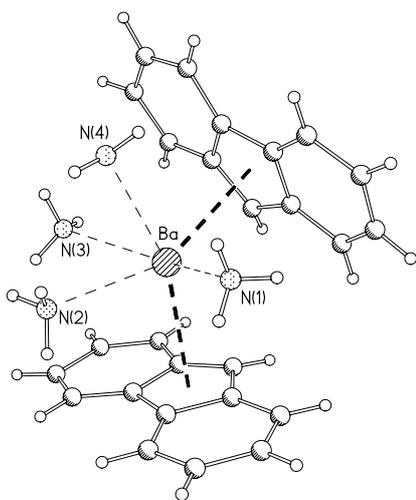


Abb. 77: Molekülstruktur von [Ba(Fl)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**G**)

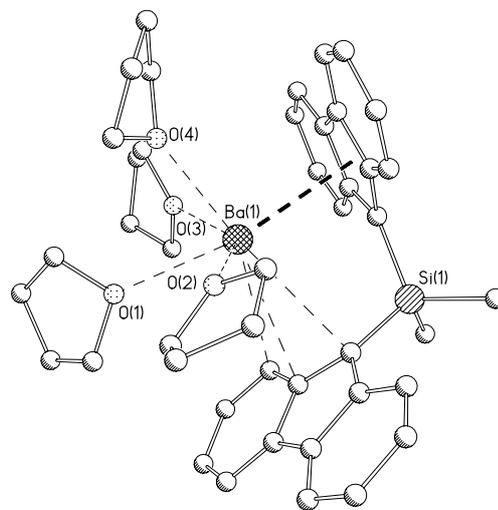


Abb. 78: Molekülstruktur von [Ba(9-Fl)<sub>2</sub>-Si(Me)<sub>2</sub>(thf)<sub>4</sub>] (**H**) ohne H-Atome

Die Molekülstrukturen von zwei solvathaltigen Bis(fluorenyl)barium-Verbindungen sind bislang literatur-bekannt: Bis(fluorenyl)barium-tetraammin (**G**, Abb. 77) und (9,9'-Bis(fluorenyl)dimethylsilyl)barium(thf)<sub>4</sub> (**H**, Abb. 78) kristallisieren beide mit vier koordinierten Solvensmolekülen, sowie in zwei unterschiedlich angelegten Konformeren in Bezug auf die Barium-Kohlenstoff-Kontakte (siehe hierzu Kap. 4.1). Beim Konformer A ( $\eta^5$ -,  $\eta^5$ -koordiniert) des Komplexes **G** nehmen die Zentren der Fluorenyl-Fünfringe zum Bariumatom einen Winkel von 112.3° ein. Dieser Winkel verkürzt sich beim Konformer A ( $\eta^4$ -,  $\eta^3$ -koordiniert) der Verbindung **H** auf 96.6°, welches auf die eingeschränkte Beweglichkeit durch die verbrückende Dimethylsilyl-Gruppe zurückzuführen ist. Der Abstand vom Bariumzentrum zum  $\eta^4$ -gebundenen Fluorenyl-Zentroiden beträgt 292.4 pm bei einer mittleren Ba-C-Distanz von 315.2 pm. Die ähnlichen Werte von 293.8 pm für die Ba-C<sub>5Z</sub>-Entfernung und der gemittelte Ba-C-Abstand von 317.0 pm wurden auch bei Komplex **G** vorgefunden. In beiden Strukturen besitzt das Bariumatom die um eins erhöhte Koordinationszahl sechs im Vergleich zu der hier vorgestellten Struktur von [BaFl<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>] • Py (**10a**), bei der etwas kürzere Ba-C-Abstände gemessen wurden. Die durchschnittliche Ba-N-Distanz zu den Solvens-Liganden ist mit 288.8 pm beim Tetraammin-Komplex **G** annähernd gleich lang wie beim Tripyridin-Addukt **10a** mit 289.0 pm. Demgegenüber fallen die gemittelten Ba-O-Abstände bei Verbindung **H** mit 273.7 pm deutlich kürzer aus.

Unlängst wurden in unserer Arbeitsgruppe zwei weitere Strukturen von solvathaltigem Bis(fluorenyl)barium aufgeklärt<sup>[113]</sup>: Bis( $\eta^5$ -fluorenyl)barium-bis(dimethoxyethan) (**I**) weist ebenfalls die Koordinationszahl sechs bezüglich des Zentralatoms auf. Auch hier wurden ähnliche Ba-C- und Ba-C<sub>5Z</sub>-Abstände vorgefunden (318.4 pm und 294.3 pm) wie bei den Strukturen von **G** und **H**. Der Winkel, den die Zentren der Fluorenyl-Fünfringe zum Bariumatom aufspannen, gleicht mit 111.7° annähernd dem Wert von 112.3° bei Komplex **G**. Demgegenüber weist die Struktur von [Bis(fluorenyl)barium-tris(tetrahydrofuran)] • Tetrahydrofuran (**J**) eine auffallende Ähnlichkeit mit [BaFl<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>] • Py (**10a**) aus dieser Arbeit auf. Beide Komplexe kristallisieren in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *C2/c*, in der das Bariumatom und ein Neutralbasen-Ligand auf einer zweizähligen Drehachse angeordnet sind. Die asymmetrische Einheit beider Komplexe besteht aus einer halben Formeleinheit, bei der je ein Fluorenyl-Ligand und ein koordiniertes Solvensmolekül ein symmetrieverwandtes Gegenstück erzeugen. Weiterhin wurde bei beiden Strukturen ein fehlgeordnetes Kristallsolvens-Molekül vorgefunden, welches sich auf einem Symmetriezentrum befindet. Die Gegenüberstellung von Atomabständen und Winkeln der Komplexe **10a** und **J** in Tabelle 19 zeigt eine weitgehende Übereinstimmung, jedoch ergeben die koordinativen Bindungen zu

den Solvensmolekülen Pyridin und THF naturgemäß unterschiedliche Werte für Ba-N- und für Ba-O-Bindungslängen. Die Gitterkonstanten beider Komplexe befinden sich in Bereichen gleicher Größenordnungen.

<b>Atome</b>	<b>Abstand [pm] bei <u>10a</u></b>	<b>Abstand [pm] bei <u>J</u><sup>[113]</sup></b>
Ba-C <sub>5Z</sub>	289.0	288.3
Ba-C (gemittelt)	313.6	312.8
Ba-Neutralbase	289.0 (Stickstoffatom)	277.0 (Sauerstoffatom)
<b>Atome</b>	<b>Winkel [°] bei <u>10a</u></b>	<b>Winkel [°] bei <u>J</u></b>
C <sub>5Z1</sub> -Ba-C <sub>5Z2</sub>	137.0	135.3
<b>Gitterkonstanten</b>	<b>[pm]</b>	<b>[pm]</b>
a	1468.45(1)	1438.15(4)
b	1262.01(1)	1234.48(3)
c	1980.23(2)	2028.43(6)

Tab. 19: Gitterkonstanten, Atomabstände und Winkel der Komplexe [BaFl<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>] • Py (**10a**) und BaFl<sub>2</sub>(thf)<sub>3</sub> • THF (**J**)

#### 4.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie von Bis(fluorenyl)barium-tetrahydrofuran und Bis(fluorenyl)barium-tripyrin

Im Kapitel **B 3.3** wurden zwei solvatarne Pulver von Bis(indenyl)barium, BaInd<sub>2</sub> • 0.25 THF (**3**) und [BaInd<sub>2</sub>(py)<sub>0.3</sub>] (**4**), mit Hilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht und dem gemessenen Diffraktogramm von Barocen, Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> • 0.2 THF (**1b**), gegenübergestellt. Dabei wies das leicht pyridinhaltige Pulver [BaInd<sub>2</sub>(py)<sub>0.3</sub>] (**4**) ein ähnliches Diffraktogramm auf, wie das von Verbindung **1b**, was auf eine artverwandte Anordnung der Bausteine von Komplex **1b** und **4** im Festkörper schließen lässt.

Beim Bis(fluorenyl)barium, BaFl<sub>2</sub>, standen zwei solvathaltige Pulver zur Verfügung: BaFl<sub>2</sub>(thf) (**9**) und [BaFl<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>] (**10**) wurden röntgenographisch vermessen und die erhaltenen Diagramme mit dem Diffraktogramm von Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> • 0.2 THF (**1b**) verglichen (Abb. 79 von oben: **1b - 9 - 10**).

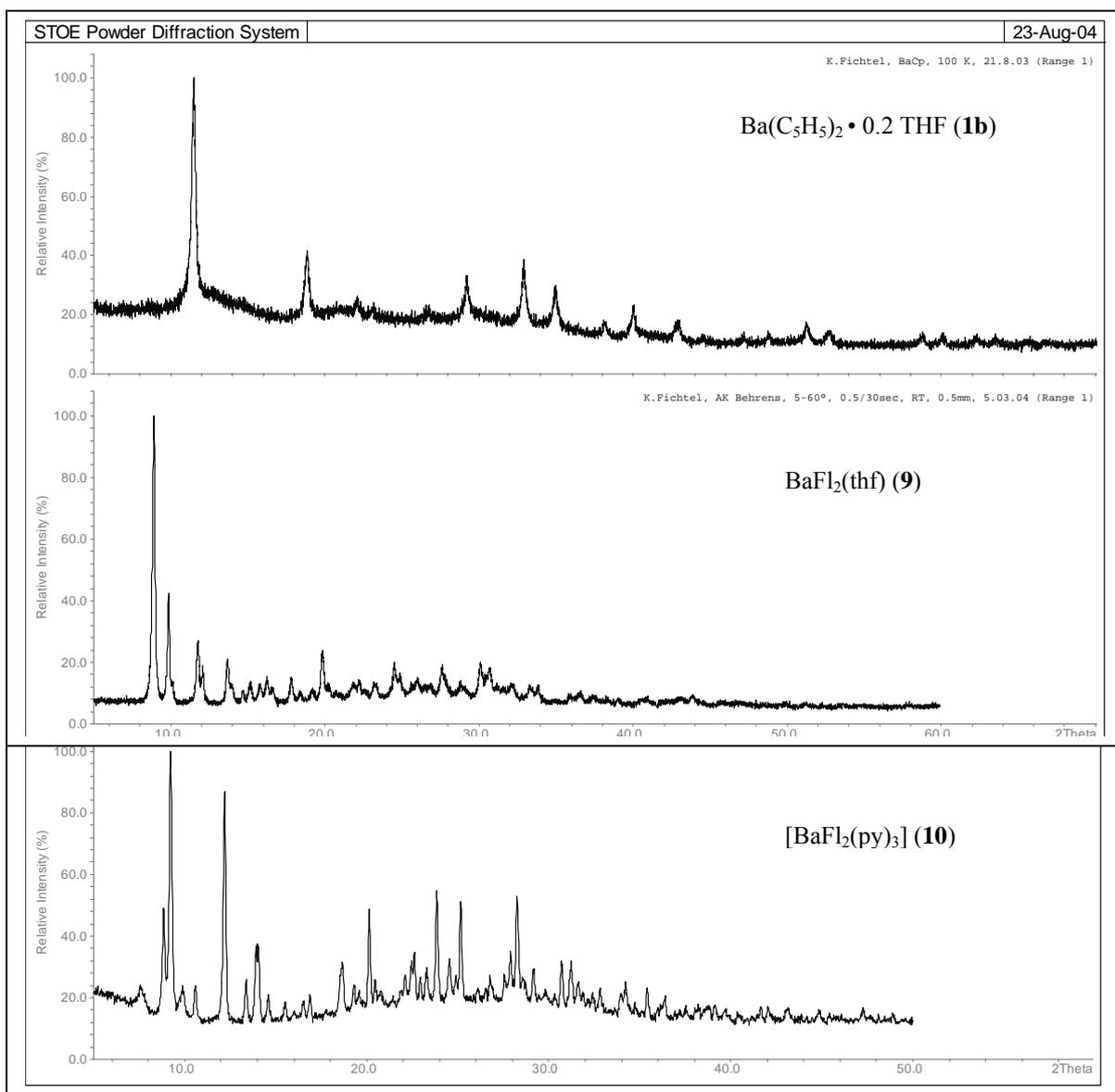


Abb. 79: Vergleich des Diffraktogramms von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot 0.2 \text{ THF}$  (**1b**) (oben) mit dem Diffraktogramm von  $\text{BaFl}_2(\text{thf})$  (**9**) (Bildmitte) und dem Diffraktogramm von  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3]$  (**10**) (unten)

Bei dieser Gegenüberstellung können keine Ähnlichkeiten zwischen dem THF-haltigem Kristallpulver von Barocen (**1b**) und den beiden solvathaltigen Bis(fluorenyl)barium-Verbindungen (**9** und **10**) festgestellt werden.

In Abbildung 80 wird ein simuliertes Diagramm aus dem Einkristall-Datensatz von Bis(fluorenyl)barium-tripyrudin • Pyridin (**10a**) mit dem gemessenen Pulverdiagramm von  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3]$  (**10**) verglichen: beide Diffraktogramme weisen die gleiche Reflexe auf. Es kann der Schluss gezogen werden, dass die Festkörperstruktur des Kristallpulvers von Komplex **10** nahezu identisch mit der Struktur von  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$  (**10a**) ist.

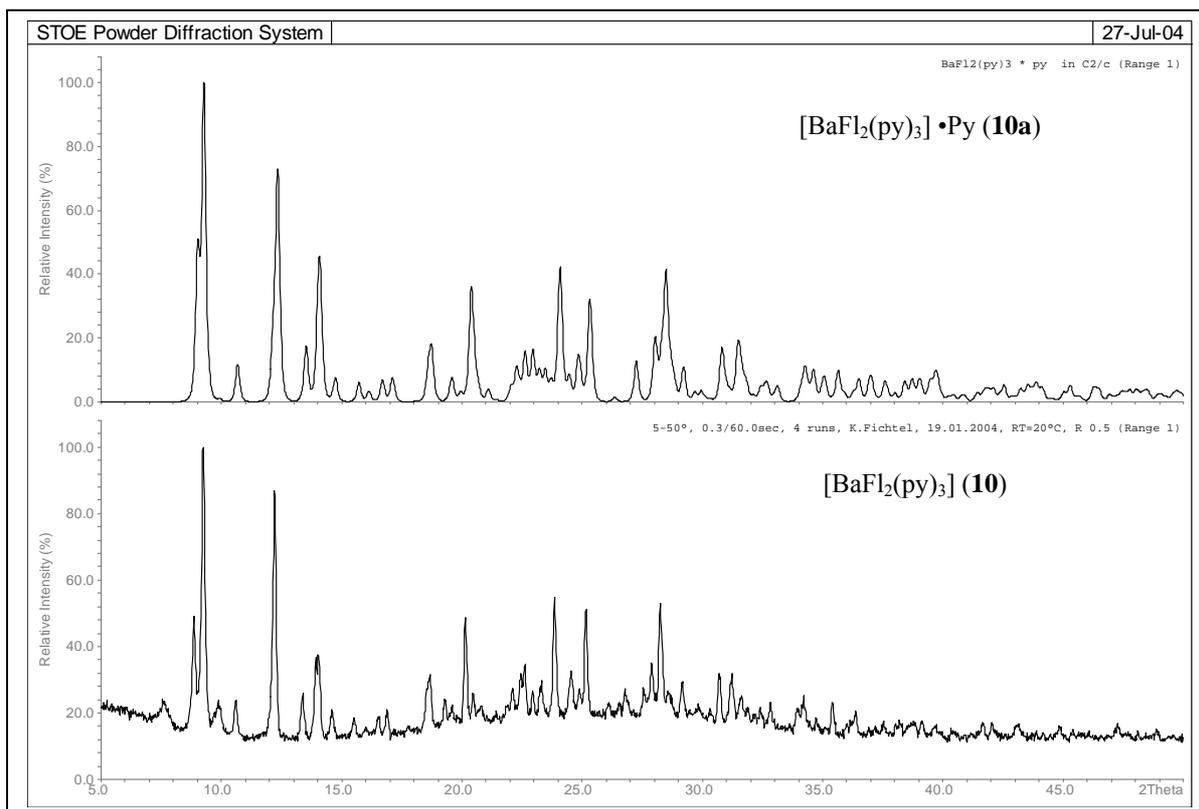


Abb. 80: Vergleich des berechneten Diffraktogramms von  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$  (**10a**) mit dem gemessenen Diffraktogramm von  $[\text{BaFl}(\text{py})_3]$  (**10**)

Bei der Gegenüberstellung des gemessenen Diffraktogramms von  $\text{BaFl}_2(\text{thf})$  (**9**) mit dem simulierten Diffraktogramm von  $[\text{Ba}(\text{Fl})_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$  (**10a**) wurden zur besseren Anpassung die Atomkoordinaten der Pyridin-Moleküle gelöscht (Abb. 81). Diese Anpassung brachte eine weitgehende Übereinstimmung zwischen beiden Diagrammen. Geringfügige Unterschiede können lediglich beim Abstand zwischen dem ersten und zweiten Reflex (von links gesehen), sowie in der Intensität des dritten Reflexes, ausgemacht werden. Abbildung 82 gibt eine wahrscheinlich Anordnung von Bis(fluorenyl)barium im Festkörper wieder. Über endgültige Resultate kann nach einer in Kürze erfolgenden Pulver-Diffraktionsmessung mit hochauflösender Synchrotronstrahlung im National Synchrotron Light Source (NSLN) Brookhaven, New York berichtet werden. Dieses setzt das erfolgreiche Auffinden der Zellparameter und das Gelingen der Rietveld-Verfeinerung voraus.

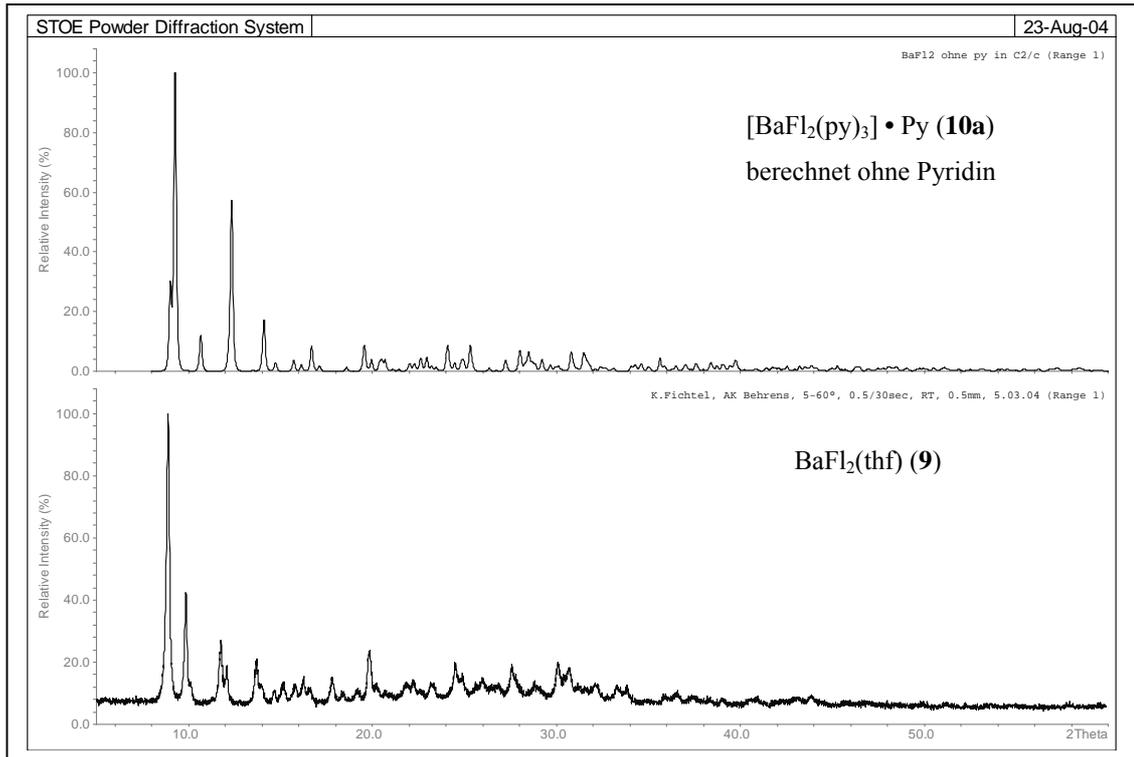


Abb. 81: Vergleich des berechneten Diffraktogramms von  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$  (10a) ohne Pyridin-Moleküle mit dem gemessenen Diffraktogramm von  $\text{BaFl}_2(\text{thf})$  (9)

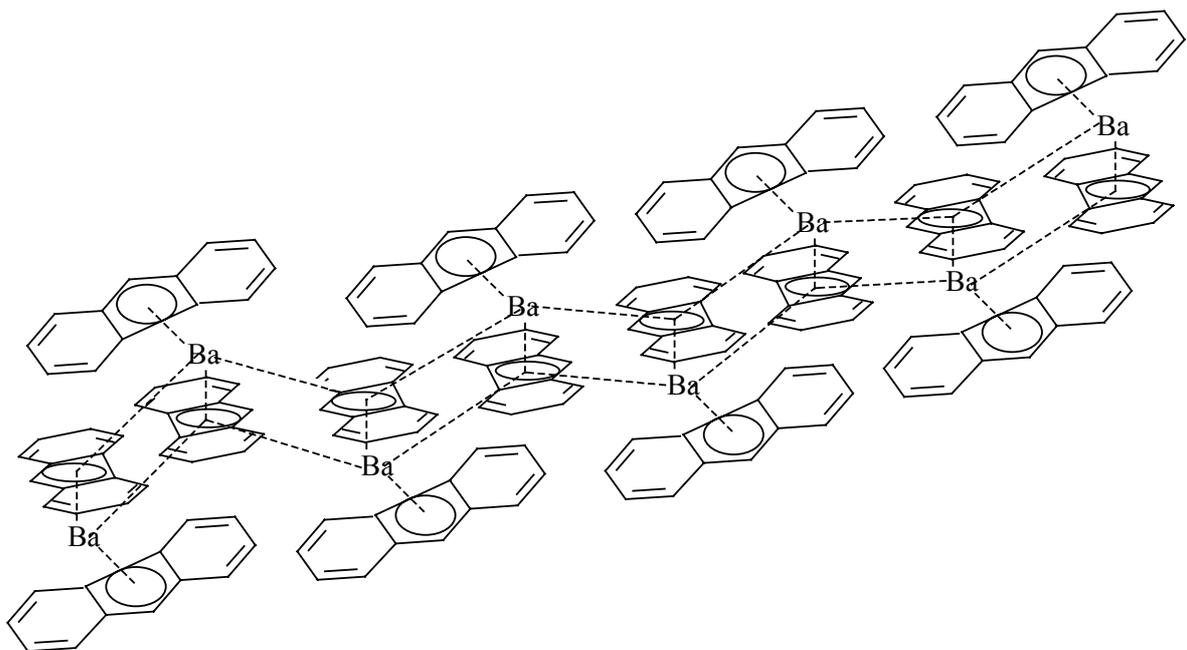


Abb. 82: Wahrscheinliche Anordnung von  $\text{BaFl}_2$  im Festkörper

#### 4.5 Synthese und Charakterisierung von makrocyclischen Polyether-Addukten aus Bis(fluorenyl)barium

In den Kapiteln **B 3.4-3.8** wurde die Darstellung von Kronenether-Addukten aus Bis(indenyl)barium und deren Strukturaufklärung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (RSA) vorgestellt. Durch den Einsatz von vier verschiedenen makrocyclischen Polyethern konnten drei unterschiedliche Strukturtypen synthetisiert werden, von denen sich einer als neuartige Aggregation einer zweiwertigen Metallocen-Verbindung im Festkörper erwies: Die Komplexe Bis(indenyl)barium(18-Krone-6)-dipyridin (**5a** und **5b**) und Bis(indenyl)bariumsesqui(Dibenzo-18-Krone-6)-dipyridin (**7a**) kristallisieren als (solvens)separierte Ionenpaare mit einem am Zentralatom komplexierten Kronenether-Molekül. Weiterhin koordinieren je ein Indenyl-Ligand und ein Pyridin-Molekül an das Bariumzentrum, während das zweite Indenyl-Anion nicht-koordiniert vorliegt. Über eine ähnliche Form der Koordination in Lösung wurde bereits seit 1973 gelegentlich berichtet<sup>[114, 115]</sup>. Es wurden Lösungen von Kronenethern verschiedenen Typs mit Lösungen von Bis(fluorenyl)barium oder Bis(fluorenyl)strontium in THF oder Tetrahydropyran (THP) unter Inertgas titriert. Dabei wurde der Reaktionsverlauf mit UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Als Hinweis für das Vorliegen eines Kontaktionenpaars (CIP) wurde eine Schwingungsbande bei 347 nm für koordinierte Fluorenyl-Anionen angenommen, während freie („nackte“) Fluorenyl-Anionen bei einem Absorptionsmaximum von 373 nm angeregt würden. Beim Fortschreiten der Titration wurde ein Wechsel des Intensitätsmaximums von der erstgenannten Bande zur zweiten beobachtet. Aufgrund dieser Tatsache und aufgrund des Fehlens einer Bande bei 360 nm, die für ein Komplex der Zusammensetzung [Fl-Ba(Krone)-Fl] stehen würde, würde ein Komplex der Zusammensetzung {[Fl-Ba(Krone)-Solvens]<sup>+</sup> Solvens [Fl]} wahrscheinlich entstehen. Als eine Kombination aus einem CIP und einemSSIP wurde dieser Komplex als „mixed tight-loose ion pair“ bezeichnet. Da die oben genannten Strukturen von **5a**, **5b** und **7b** diesem Typ im Festkörper entsprechen, sowie der Vollständigkeit wegen, schien die Strukturaufklärung von Kronenether-Addukten aus Bis(fluorenyl)barium angebracht.

Bei der hier vorliegenden Arbeit wurden Synthesen und Einkristall-Züchtungen von Addukten aus Bis(fluorenyl)barium mit den Kronenethern 18-Krone-6, Monobenzo-18-Krone-6, Dibenzo-18-Krone-6 und dem Kryptanden Kryptofix<sup>®</sup> 222 durchgeführt. Die Darstellung als Kristallpulver erfolgte durch Lösen von Bis(fluorenyl)barium und des entsprechenden makrocyclischen Polyethers in Pyridin und anschließender Ausfällung des gebildeten Komplexes mit *n*-Hexan in der Kälte. Die Reaktionsgleichungen zur Bildung von

Bis(fluorenyl)barium(18-Krone-6)-pyridin (**12**), Bis(fluorenyl)barium(Dibenzo-18-Krone-6)-pyridin (**13**) und Bis(fluorenyl)barium(Kryptand 222) (**14**) sind in Schema 11 dargestellt:



Kronenether: - 18-Krone-6

Pyridin: n = 0, 1

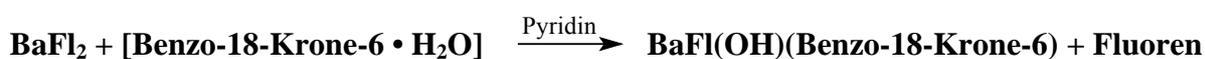
- Dibenzo-18-Krone-6

- Kryptand 222

Schema 11: Reaktionsgleichung zur Synthese von **12**, **13** und **14**

Bei der Darstellung von [BaFl<sub>2</sub>(Dibenzo-18-Krone-6)(py)] (**13**) wurde die Lösung von BaFl<sub>2</sub> und Dibenzo-18-Krone-6 in Pyridin auf 45 °C erwärmt aufgrund der Schwerlöslichkeit des Polyethers bei Raumtemperatur. Die Fällung des Komplexes wurde hier mit warmem THF durchgeführt. Dieses Vorgehen stellte sicher, dass nur das Kronenether-Addukt des Bis(fluorenyl)bariums, nicht aber reine Dibenzo-18-Krone-6 ausfiel und BaFl<sub>2</sub> im Pyridin-/n-Hexangemisch gelöst blieb.

Der Komplex Fluorenylhydroxobarium(Benzo-18-Krone-6) (**15**) fiel als gemischte Fluorenyl-Hydroxoverbindung an (Schema 12). Die Ursache für die stattgefundene partielle Hydrolyse muss in dem Umstand gesucht werden, dass bei der äquimolaren Zugabe des Polyethers Benzo-18-Krone-6 ein Moläquivalent Wasser - vom Kronenether komplexiert - in die Reaktionslösung gelangen konnte. Feuchtigkeitsspuren im Lösungsmittel Pyridin hätten bei den in dieser Arbeit vorgestellten extrem hydrolyse-empfindlichen Metallocen-Verbindungen des Bariums zur sofortigen vollständigen Hydrolyse führen müssen.



Schema 12: Reaktionsgleichung zur Synthese von **15**

Der Komplex **12** fiel als luftempfindliches ockerfarbenedes Kristallpulver mit einer Ausbeute von 57 % an. Die Verbindung **13** wies einen gelblicheren Farbton auf und wurde mit 74 %iger Ausbeute dargestellt. Das Kryptand-Addukt **14** wurde als olivfarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 70 % erhalten. Die Fluorenyl-Hydroxoverbindung **15** wurde als rotbrauner Feststoff mit 90 %iger Ausbeute dargestellt.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindung **12** bis **15** wurden nicht im Lösungsmittel Pyridin-d<sub>5</sub>, sondern in DMSO-d<sub>6</sub> durchgeführt, um die Signale der Pyridin-Solvensmoleküle von den Resonanzsignalen der teildeutierten Lösungsmittel-Moleküle unterscheiden zu können („\*“ in Abb. 83). Das in Kapitel **B 4.2** beschriebene <sup>1</sup>H,D-Austauschphänomen wurde ebenfalls bei den Komplexen **12** bis **15** beobachtet: Es konnte kein Resonanzsignal für das Proton H-9 aufgefunden werden. Ein <sup>13</sup>C,D-Resonanzsignal im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, welches beim Pyridin-Solvat [BaFl<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>] (**10**) beobachtet wurde, ließ sich bei den Kronenether-Addukten aus Bis(fluorenyl)barium nicht nachweisen. Dieses kann auf den geringeren Anteil an Fluorenyl-Anionen bei den Komplexen **12** bis **15** im Gegensatz zu Verbindung **10** zurückgeführt werden. Weiterhin wurden in den NMR-Spektren neben Fluorenyl-Anionen auch freie Fluoren-Moleküle nachgewiesen („#“ in Abb. 83). Bei Verbindung **15** konnten nur der Kronenether Benzo-18-Krone-6 und Fluoren erfasst werden. In den Tabellen 20 bis 23 sind die NMR-Resonanzsignale und IR-Schwingungsbanden der Komplexe **12** bis **15** wiedergegeben.

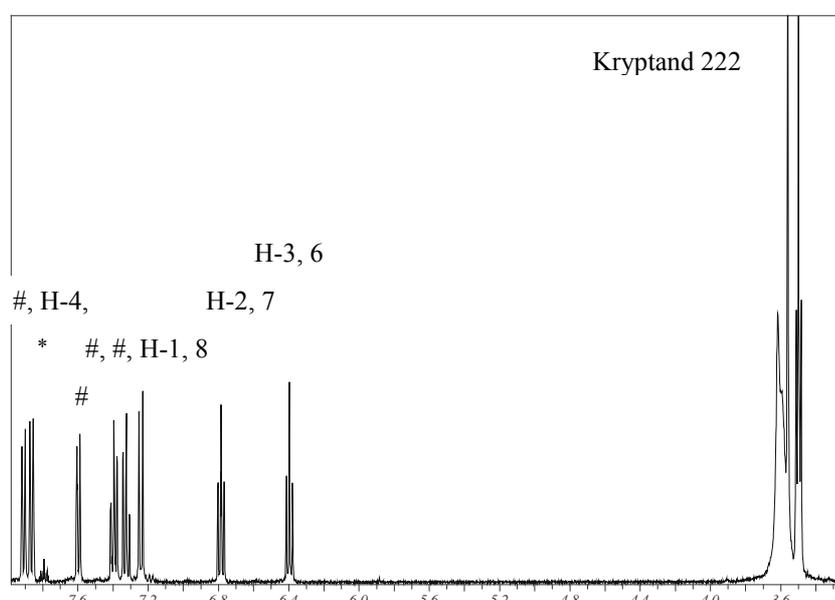


Abb. 83: Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von BaFl<sub>2</sub>(Kryptand 222) (**14**) in DMSO-d<sub>6</sub> \*: Py #: Fluoren

<b>K.</b>	Fl-H <sub>3, 6</sub>	Fl-H <sub>2, 7</sub>	Fl-H <sub>1, 8</sub>	Fl-H <sub>4, 5</sub>	Krone <sub>Aliph</sub>	Krone <sub>Aliph</sub>	Krone <sub>Aryl</sub>
<b>12</b>	6.40	6.79	7.24	7.86	3.53 (24 H)	-	-
<b>13</b>	6.39	6.78	7.23	7.86	3.84 (8 H)	4.05 (8 H)	6.90
<b>14</b>	6.40	6.78	7.24	7.86	2.56 (12 H); 3.50 (12 H)	3.59 (12 H)	-
<b>15</b>	-	-	-	-	3.54 (8 H); 3.60 (4 H)	3.75; 4.06	6.91

Tab. 20: <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe **12** bis **15** in ppm

<b>K.</b>	<b>C<sub>3,6</sub></b>	<b>C<sub>2,7</sub></b>	<b>C<sub>1,8</sub></b>	<b>C<sub>4,5</sub></b>	<b>C<sub>11,12</sub></b>	<b>C<sub>10,13</sub></b>	<b>C<sub>A, B Krone</sub></b>	<b>C<sub>C, D Krone</sub></b>	<b>C<sub>Aryl Krone</sub></b>
<b>12</b>	107.68	115.74	118.62	118.86	121.75	136.22	69.86	-	-
<b>13</b>	107.69	115.74	118.62	118.86	121.75	136.22	67.72; 69.07	-	111.52, 120.80, 148.34
<b>14</b>	107.68	115.74	118.62	118.87	121.75	136.21	55.88, 69.45	70.25	-
<b>15</b>	-	-	-	-	-	-	68.15; 68.92	69.96; 70.03	113.33; 121.00; 148.34

Tab. 21: <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Komplexe **12** bis **15** in ppm

<b>Komplex</b>	<b>H-2, -4</b>	<b>H-3</b>	<b>H-1, -5</b>	<b>C-2, -4</b>	<b>C-3</b>	<b>C-1, -5</b>
<b>12</b>	7.40	7.79	8.58	123.88	136.11	149.58
<b>13</b>	7.40	7.79	8.58	123.87	136.10	149.57

Tab. 22: <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Pyridin-Solvensmoleküle der Komplexe **12** und **13** in ppm

<b>Komplex</b>	<b>Ringschwingung</b>	<b>C-O-C-Valenz</b>	<b>C-H-Deformation</b>
<b>12</b>	1592	1088	746, 720
<b>13</b>	1597	1132	740
<b>14</b>	1598, 1569	1123	741, 717
<b>15</b>	1593, 1569	1109	743, 721

Tab. 23: IR-Banden der Komplexe **12** bis **15** in cm<sup>-1</sup>

Die Ergebnisse der Elementaranalysen zeigten für Komplex **12** C-, H- und N-Werte auf, die einer Zusammensetzung der Formel BaFl<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)<sub>0,2</sub> entsprechen. Bei Verbindung **13** konnte laut Elementaranalytik von einer Zusammensetzung der Gestalt BaFl<sub>2</sub>(Dibenzo-18-Krone-6)(py)<sub>0,3</sub> ausgegangen werden. Für die Komplexe BaFl<sub>2</sub>(Kryptand 222) (**14**) und BaFl(OH)(Kryptand 222) (**15**) konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden. Dieses Verhalten kann durch Trocknungsvorgänge im Ölpumpenvakuum begründet werden. In Tabelle 24 werden die Ergebnisse der Kristallpulver-Analytik und der Einkristall-RSA-Auswertungen (in dem folgenden Kapitel **B 4.6 – 4.9**) gegenübergestellt.

Die folgenden Versuche von Einkristall-Darstellungen aus Bis(flourenyl)barium und den aufgeführten Kronenethern führten lediglich zu Kristallen minderer Qualität, die für eine Röntgen-Diffraktionsmessung nicht geeignet waren:

A) Umsetzung von BaFl<sub>2</sub> und 15-Krone-5 in Pyridin im Verhältnis 1:2.

- B) Umsetzung von BaFl<sub>2</sub> und Benzo-15-Krone-5 in Pyridin im Verhältnis 1:2.  
 C) Umsetzung von BaFl<sub>2</sub> und Benzo-15-Krone-5 in Pyridin im Verhältnis 3:2.  
 D) Äquimolare Umsetzung von BaFl<sub>2</sub> und Dicyclohexyl-21-Krone-7 in Pyridin.  
 E) Äquimolare Umsetzung von BaFl<sub>2</sub> und 18-Krone-6 mit dem doppelten Moläquivalent NaFl in Pyridin.

Bei den folgenden Versuchen konnten statt Einkristallen nur Kristallpulver erhalten werden:

- a) Äquimolare Umsetzung von BaFl<sub>2</sub>, 18-Krone-6 und NaFl in Pyridin.  
 b) Umsetzung von BaFl<sub>2</sub> und 12-Krone-4 in Pyridin im Verhältnis 1:2.  
 c) Äquimolare Umsetzung von BaFl<sub>2</sub> und Kryptand 22 DD in Pyridin.  
 d) Versuch der Darstellung von [BaFl<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)][BPh<sub>4</sub>] aus BaFl<sub>2</sub>(18-Krone-6) und NaBPh<sub>4</sub> im äquimolarem Verhältnis.

<b>Einkristall</b>	<b>Kristallpulver</b>
<b>12a</b> BaFl <sub>2</sub> (18-Krone-6)(py) <sub>2</sub>	<b>12</b> BaFl <sub>2</sub> (18-Krone-6)(py) <sub>0.2</sub>
<b>13a</b> BaFl <sub>2</sub> (Dibenzo-18-Krone-6)(py) <sub>3</sub>	<b>13</b> BaFl <sub>2</sub> (Dibenzo-18-Krone-6)(py) <sub>0.3</sub>
<b>14a</b> [[Ba(Kryptand 222)] <sub>2</sub> (OH)][Fl] <sub>3</sub> • Py	<b>14</b> BaFl <sub>2</sub> (Kryptand 222)
<b>15a</b> [BaFl(OH)(Benzo-18-Krone-6)] <sub>4</sub> • 9 Py	<b>15</b> BaFl(OH)(Benzo-18-Krone-6)

Tab. 24: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Einkristall-Züchtungen und Darstellungen von Kristallpulvern von makrocyclischen Polyether-Addukten aus Bis(fluorenyl)barium

#### 4.6 Festkörperstruktur von Bis(fluorenyl)barium(18-Krone-6)-dipyridin (**12a**)

Einkristalle von Bis(fluorenyl)barium(18-Krone-6)-dipyridin (BaFl<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)<sub>2</sub>, **12a**) konnten aus BaFl<sub>2</sub> und 18-Krone-6 in Pyridin nach zweitägiger Lagerung bei -10° C erhalten werden.

Die Verbindung **12a** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Die Verfeinerung konnte mit einem R-Wert von 0.058 abgeschlossen werden. Der Komplex **12a** ist ein Salz, dessen

Komponenten aus einem komplexen einfach positiv geladenen Kation  $[\text{BaFl}(\text{18-Krone-6})(\text{py})]^+$ , einem nicht-koordinierenden („nackten“) Fluorenyl-Anion und einem Pyridin-Molekül als Kristallsolvens bestehen (Abb. 84). Dieser Strukturtyp weist ein Koordinationsverhalten im Festkörper auf, das dem eines solvensseparierten Ionenpaares (SSIP) mit einem koordinierten und einem solvatisierten Fluorenyl-Anion in Lösung entspricht. Analoge Strukturen konnten auch bei 18-Krone-6-Addukten aus Bis(indenyl)barium beobachtet werden (siehe hierzu Kap. **B 3.5** und **B 3.7**).

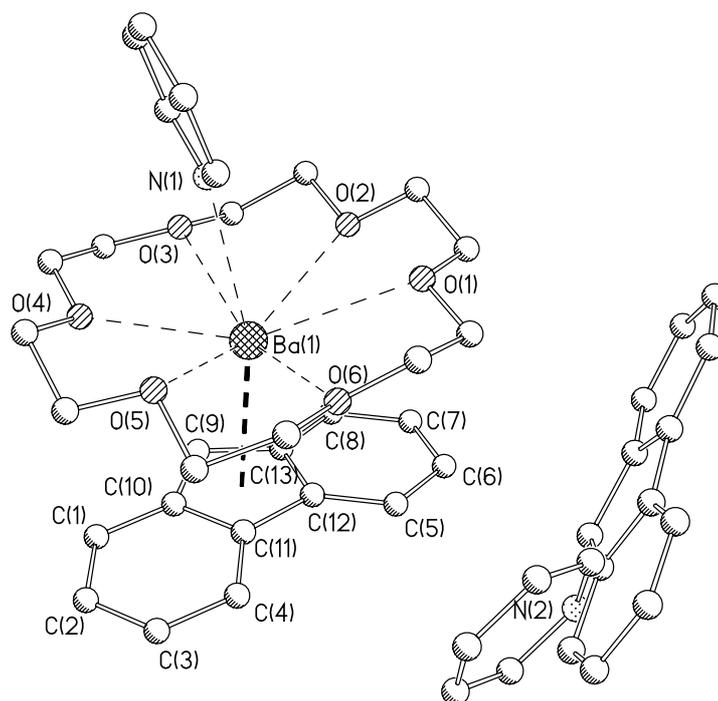


Abb. 84: Darstellung der asymmetrischen Einheit von  $[\text{BaFl}_2(\text{18-Krone-6})(\text{py})_2]$  (**12a**) ohne H-Atome und ohne die Fehlorderungen der Molekülteile (die drei Liganden, das Fluorenyl-Gegenion und das Pyridin-Molekül als Kristallsolvens)

Ein wesentliches Merkmal der Struktur von Verbindung **12a** besteht in dem Umstand, dass sämtliche Bestandteile dieses Komplexes - bis auf das Zentralatom Barium - in zwei oder drei Lagen fehlgeordnet vorliegen. Daher konnte nur das Bariumatom mit anisotropem Temperaturfaktor verfeinert werden. Für alle übrigen Molekülteile wurde die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren abgeschlossen. Weiterhin waren umfangreiche Maßnahmen zur Anpassung an eine ideale Geometrie notwendig. Beim  $\eta^5$ -koordinierten Fluorenyl-Liganden, welcher in zwei Besetzungsdichten zu je 50 % berechnet wurde, wurden die benzokondensierten Ringe als ideale Sechsringe mit variabler C-C-Bindungslänge festgehalten. Diese Maßnahme wurde auch beim freien Fluorenyl-Anion durchgeführt. Auch

hier wurden zwei Fehlordnungslagen zu je 50 % Besetzungsdichte festgestellt, von denen eine sich zusätzlich auf einem Symmetriezentrum aufhielt. Weiterhin wurden sowohl das koordinierte als auch das freie Pyridin-Molekül zum Einen in zwei Besetzungsdichten zu je 50 % und zum Anderen als ideale Sechsringe mit vorgegebener Bindungslänge von 136.0 pm in die Verfeinerungsrechnung eingegeben. Das Kronenether-Molekül wurde als in drei Lagen fehlgeordnet erkannt, dessen Besetzungsdichten 50 %, 27 % und 23 % betragen (Abb. 85). Ferner wurden die C-C-Bindungslängen dieser drei Lagen auf 150.0 pm festgehalten. Die Standardabweichungen, der bei dieser RSA-Untersuchung erhaltenen Atomabstände, sind relativ groß. Es konnte jedoch ein umfassender Überblick über den Molekülaufbau des

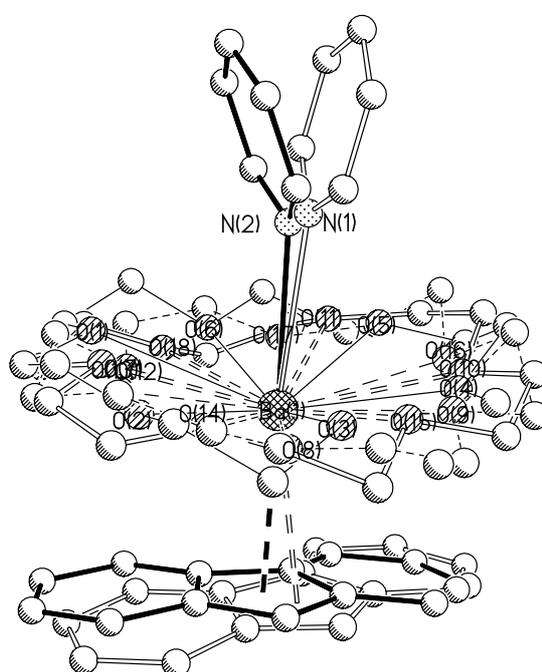


Abb. 85: Darstellung der Fehlordnungen der Liganden im komplexen Kation von Komplex **12a** ohne H-Atome

Komplexes **12a** erhalten werden. Betrachtet man das komplexe Kation von Verbindung **12a**, so kann die Molekülgestalt als verzerrte hexagonale Bipyramide bezeichnet werden, bei der die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers die Basisfläche um das Zentralatom aufspannen. Das Zentrum des Fluorenyl-Fünfrings (Zentroid,  $C_{5Z}$ ) und der Pyridin-Ligand nehmen dabei die axialen Positionen ein. Die folgenden Atomabstände wurden über alle Fehlordnungslagen gemittelt: Die Barium- $C_{5Z}$ -Distanz beträgt 293.9 pm bei einer durchschnittlichen Ba-C-Bindungslänge von 318.3 pm. Der mittlere Barium-Sauerstoffabstand des Kronenether-Liganden kann mit 279.9 pm angegeben werden. Für die Länge der koordinativen Barium-Stickstoffbindung des Pyridin-Liganden ergibt sich ein Mittelwert von 293.3 pm.

#### 4.7 Festkörperstruktur von Bis(fluorenyl)barium(Dibenzo-18-Krone-6)-tripyridin (**13a**)

Einkristalle von Bis(fluorenyl)barium(Dibenzo-18-Krone-6)-tripyridin ( $[\text{BaFl}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_3]$ , **13a**) konnten aus einer Lösung von  $\text{BaFl}_2$  und Dibenzo-18-Krone-6 in Pyridin nach zweitägiger Lagerung bei  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden.

Die Verbindung **13a** kristallisiert orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit (Abb. 86). Die Verfeinerung konvergierte bei einem R-Wert von 0.050. Der Komplex **13a** besitzt einen salzartigen Aufbau, der aus einem komplexen Kation  $[\text{BaFl}(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})]^+$  und einem nicht-kordinierenden („nackten“) Fluorenyl-Anion besteht. Zwei nicht-kordinierte Pyridin-Moleküle liegen als Kristallsolvens vor, von denen eines eine Fehlordnung in zwei Lagen aufweist. Dieser Strukturtyp entspricht dem des in Kapitel **B 4.6** vorgestellten Komplexes **12a**.

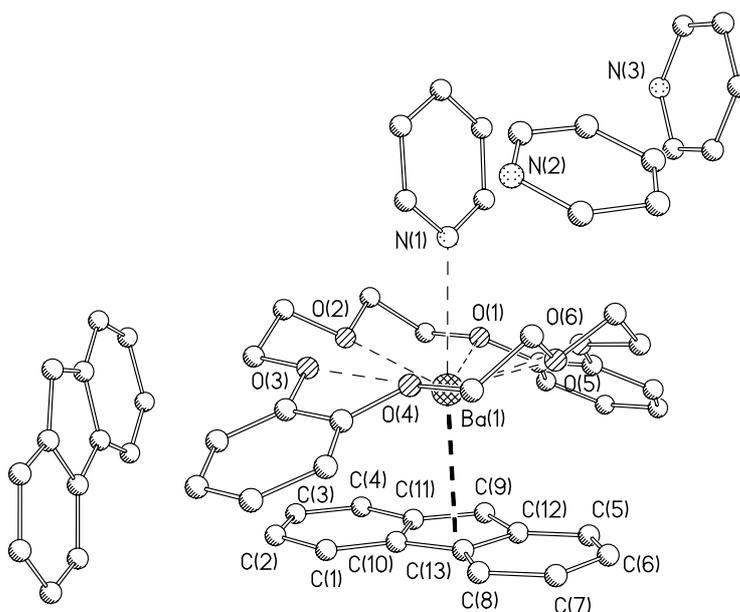


Abb. 86: Darstellung der asymmetrischen Einheit von  $[\text{BaFl}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_3]$  (**13a**) ohne H-Atome und ohne Fehlordnung des Pyridin-Kristallsolvensmoleküls

Betrachtet man das komplexe, einfach positiv geladene Bariumkation (Abb. 87), so lässt sich die Molekülgestalt als hexagonale Bipyramide bezeichnen, in der das Zentrum des Fluorenyl-Fünfrings (Zentroid,  $C_{5Z}$ ) und das Stickstoffatom des Pyridin-Liganden die axialen Positionen einnehmen. Innerhalb des komplexen Kations ist das Bariumzentrum um  $67.7(3)$  pm außerhalb der „besten Ebene“ des Kronenether-Moleküls in Richtung des Pyridin-Liganden angeordnet. Auf diese Weise wird dem erhöhten Raumbedarf eines  $\eta^5$ -koordinierten

Fluorenyl-Anions Rechnung getragen. Die Abstände der Sauerstoffatome zu ihrer „besten Ebene“ betragen im Durchschnitt 8.2 pm. Es erfolgt jedoch keine alternierende Abfolge oberhalb und unterhalb dieser Fläche, sondern eine Sequenz im Verhältnis 2:1. Die Benzogruppen des Polyethers nehmen eine Abwinklung in Richtung des Fluorenyl-Liganden vor, so dass der Kronenether das Zentralatom in Form einer Wölbung umfasst. Die Barium-Sauerstoffabstände liegen zwischen 276.5(7) pm und 281.7(7) pm und betragen im Mittel 279.6 pm (Tab. 25)

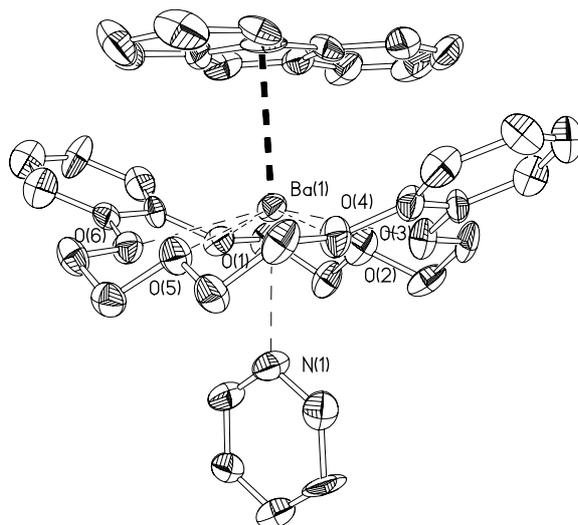


Abb. 87: Darstellung der Schwingungsellipsoide (50 % Wahrscheinlichkeit) eines komplexen Kations von **13a**

Die durchschnittliche Barium-Kohlenstoffdistanz ergibt sich zu 307.1 pm. Der Abstand des Fluorenyl-Zentroiden zum Bariumatom ist mit 282.0(5) pm etwas kürzer als die Länge der koordinativen Barium-Stickstoffbindung des Pyridin-Liganden von 290.6(9) pm. Beide Liganden nehmen einen Winkel zum Bariumatom von 172.2° ein (Abb. 88). Die „besten Ebenen“ des Kronenethers und des koordinierten Fluorenyl-Anions weichen um 4.0° von einer koplanaren Anordnung ab.

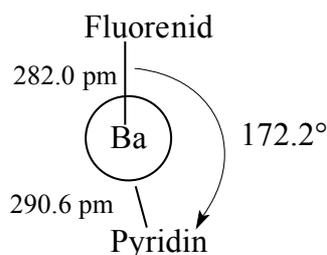


Abb. 88: N(1)-Ba-C<sub>5Z</sub>-Achse des komplexen Ba-Kations von **13a**

Atome	Abstände [pm]	Atome	Abstände [pm]
Ba-C <sub>9</sub>	307.2(10)	Ba-O <sub>1</sub>	278.0(7)
Ba-C <sub>10</sub>	306.6(9)	Ba-O <sub>2</sub>	276.5(7)
Ba-C <sub>11</sub>	307.7(10)	Ba-O <sub>3</sub>	281.3(6)
Ba-C <sub>12</sub>	308.7(10)	Ba-O <sub>4</sub>	281.7(7)
Ba-C <sub>13</sub>	305.3(9)	Ba-O <sub>5</sub>	279.5(7)
Ba-N(2)	290.6(9)	Ba-O <sub>6</sub>	280.4(7)

Tab. 25: Ba-C-, Ba-O- und Ba-N- Abstände von **13a**

#### 4.8 Festkörperstruktur von $\mu_2$ -Hydroxodi(barium(Kryptand 222))trifluorenid-pyridin (**14a**)

Einkristalle von  $\mu_2$ -Hydroxodi(barium(Kryptand 222))trifluorenid-pyridin (**14a**,  $[[\text{Ba}(\text{Kryptand 222})]_2(\text{OH})][\text{Fl}]_3 \cdot \text{Py}$ ) konnten aus einer Lösung von  $\text{BaFl}_2$  und Kryptand 222 in Pyridin nach dreitägiger Lagerung bei 20 °C erhalten werden.

Die Verbindung **14a** kristallisiert triklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer halben Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Die Verfeinerung konnte mit einem R-Wert von 0.053 abgeschlossen werden. Der Komplex **14a** ist als Salz aufgebaut, das aus einem komplexen Kation  $[[\text{Ba}(\text{Kryptand 222})]_2(\text{OH})]^{3+}$ , drei Fluorenyl-Anionen und einem Pyridin-Molekül als Kristallsolvens besteht (Abb. 89). Der Austausch eines Fluorenyl-Anions durch einen Hydroxo-Liganden kann auf eine Hydrolyse-Reaktion mit Kristallwasser des Kryptanden zurückgeführt werden, der in der Form  $[\text{Kryptand 222} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}]$  in die Reaktionslösung eingebracht wurde. Die Verbindung **14a** besitzt das ausgedehnte komplexe Kation  $[[\text{Ba}(\text{Kryptand 222})]_2(\text{OH})]^{3+}$ , dessen formale Ladung dreifach positiv ist.

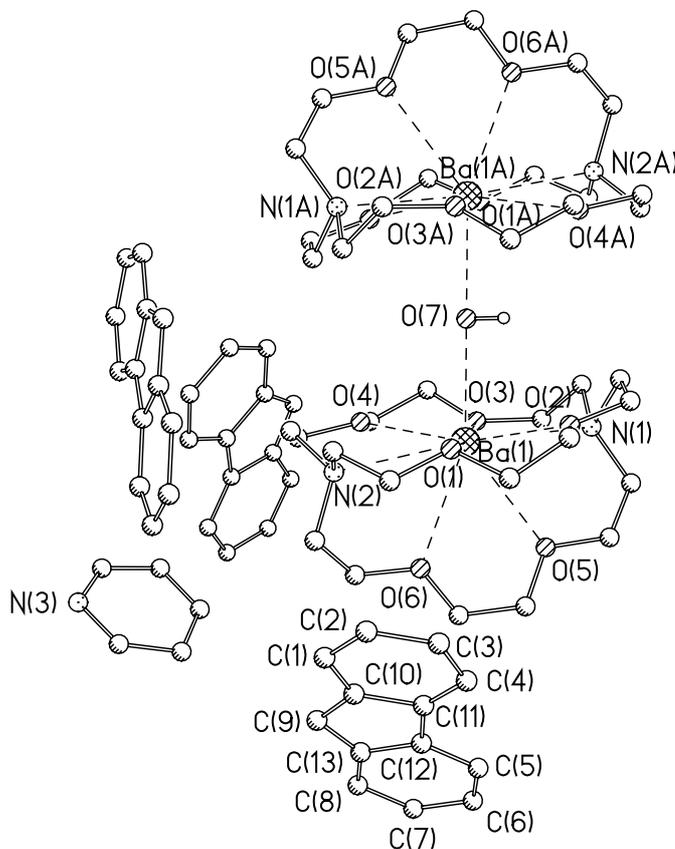


Abb. 89: Darstellung der Struktur von Komplex **14a** ohne Fehlorderungen und ohne H-Atome bis auf das H-Atom des verbrückenden Hydroxo-Liganden HO(7)

Zwei Ba<sup>++</sup>-Kationen sind jeweils von einem Molekül Kryptand 222 eingeschlossen und über einen zweifach-verbrückenden Hydroxo-Liganden gebunden. Den Ladungsausgleich bewirken drei nicht-koordinierende Fluorenyl-Anionen. Abbildung 90 zeigt den Ausschnitt [Ba(OH)(Kryptand 222)]<sup>+</sup> aus dem komplexen Kation, dessen Geometrie als verzerrte hexagonale Pyramide bezeichnet werden kann. Die sechszählige Basisfläche wird von den vier Sauerstoffatomen O(1) bis O(4) und den Stickstoffatomen N(1) und N(2) aufgespannt, während die axiale Positionen vom Sauerstoffatom O(7) des Hydroxo-Liganden eingenommen wird. Legt man eine „beste Ebene“ durch die sechs Atome der Basisfläche, so stehen diese Atome im Durchschnitt um 23.2 pm bei unregelmäßiger Abfolge oberhalb und unterhalb dieser Fläche. Das Bariumatom Ba(1) ist mit einem Abstand von 13.7(2) pm von dieser Ebene in Richtung des „Henkelgriffes“ der Atome C<sub>75</sub> – C<sub>76</sub> koordinativ gebunden (Abb. 80). Das Sauerstoffatom O(7) des Hydroxo-Liganden befindet sich in einer Entfernung von 260.38(4) pm zum Bariumzentrum Ba(1). Die Sauerstoffatome O(1) bis O(4) nehmen einen Abstand von durchschnittlich 277.7 pm zum Bariumatom Ba(1) ein, während die Ba-O-Distanzen von O(5) und O(6) im Mittel 285.1 pm betragen. Der mittlere Ba-Stickstoffabstand von N(1) und N(2) ergibt sich zu 295.3 pm (Tab. 26).

Die drei Fluorenyl-Anionen befinden sich auf Symmetriezentren und liegen somit in zwei Lagen fehlgeordnet vor. Dieser Umstand ließ eine Verfeinerung der Anionen mit isotropen Temperaturfaktoren sinnvoll erscheinen. Beim Kryptanden zeichnete sich eine zweilagige Fehlordnung bei den Kohlenstoffatomen C(67) und C(68) ab, welches bei diesen speziellen Atomen ebenfalls zu einer Verfeinerungsrechnung mit isotropen Temperaturfaktoren führte. Da das Sauerstoffatom O(7) des Hydroxo-Liganden auf einem Symmetriezentrum angeordnet ist, setzt sich diese Fehlordnung beim symmetrieverwandten Kryptanden (O(1A-6A), N(1A-2A)) fort.

Atome	Abstand [pm]	Atome	Abstand [pm]
Ba(1)-O(1)	281.7(4)	Ba(1)-O(6)	283.4(4)
Ba(1)-O(2)	274.9(4)	Ba(1)-N(1)	292.4(5)
Ba(1)-O(3)	277.7(3)	Ba(1)-N(2)	298.2(4)
Ba(1)-O(4)	276.5(3)	Ba(1)-O(7)H	260.38(4)
Ba(1)-O(5)	286.8(4)	Ba(1A)-O(7)H	260.38(4)

Tab. 26: Ba-O- und Ba-N-Abstände von Komplex **14a**

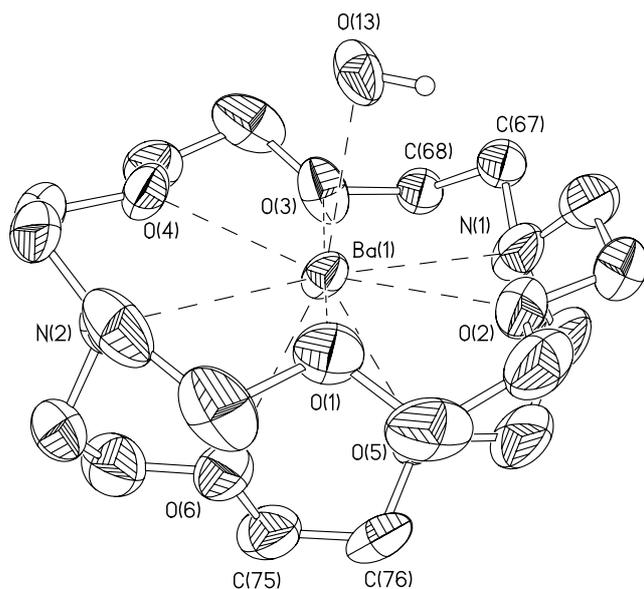


Abb. 90: Darstellung im ORTEP-Stil des komplexen Kations  $[\text{Ba}(\text{OH})(\text{Krytand } 222)]^+$

#### 4.9 Festkörperstruktur von Tetra( $\mu_3$ -hydroxobarium(Benzo-18-Krone-6))tetrafluorenid-nonapyridin (**15a**)

Einkristalle von Tetra( $\mu_3$ -hydroxobarium(Benzo-18-Krone-6))tetrafluorenid-nonapyridin ( $[\text{Ba}(\text{OH})(\text{Benzo-18-Krone-6})_4 [\text{Fl}]_4 \cdot 9 \text{ Py}$ , **15a**) konnten aus einer Lösung von  $\text{BaFl}_2$  und  $[\text{Monobenzo-18-Krone-6} \cdot \text{H}_2\text{O}]$  in Pyridin nach Überschichten mit *n*-Hexan und dreitägiger Lagerung bei 20° C erhalten werden.

Die Verbindung **15a** kristallisiert triklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Der Komplex **15a** ist ein Salz, das aus dem tetrameren komplexen Kation  $[\text{Ba}(\mu_3\text{-OH})(\text{Benzo-18-Krone-6})_4]^{4+}$ , vier nicht-kordinierten Fluorenyl-Anionen und neun Pyridin-Molekülen als Kristallsolvens besteht (Abb. 91, siehe auch Abb. 143 auf S. 195). Die Grundeinheit dieses Tetramers ist demnach  $[\text{Ba}(\text{OH})(\text{Benzo-18-Krone-6})][\text{Fl}] \cdot 2.25 \text{ Py}$ . Die Bildung von Fluorenylhydroxobarium kann auf den Eintrag des kristallwasserhaltigen Kronenethers  $[\text{Benzo-18-Krone-6} \cdot \text{H}_2\text{O}]$  in die Reaktionslösung zurückgeführt werden. Bedingt durch eine schlechte Qualität des Kristalls konnte diese Struktur nur bis zu einem R-Wert von 0.109 verfeinert werden. Viele Atomabstände und Winkel besitzen große Standardabweichungen (bis zu 4.7 pm), so dass diese Werte nur mit Einschränkung aussagekräftig sind. Anisotrope Temperaturfaktoren

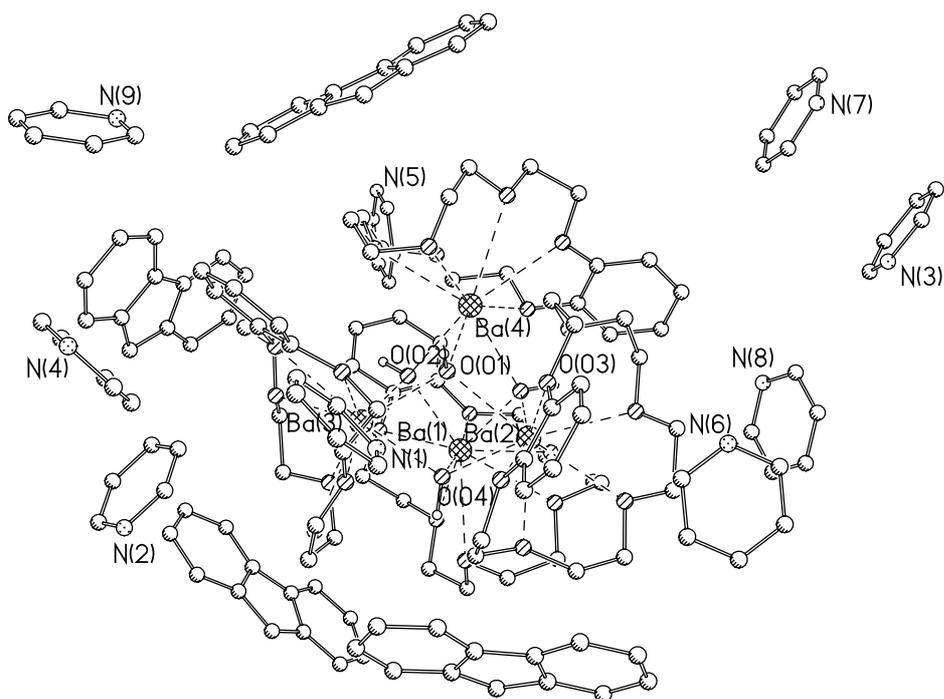


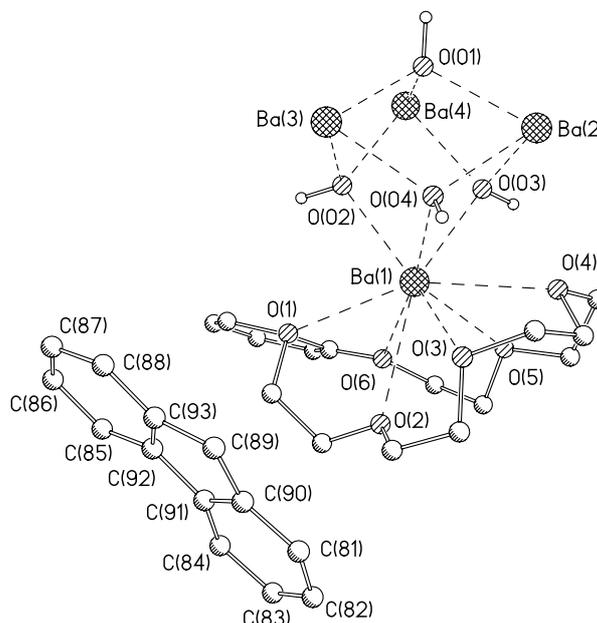
Abb. 91: Darstellung der asymmetrischen Einheit von Komplex **15** ohne H-Atome bis auf die verbrückenden Hydroxo-Liganden O(01)H bis O(04)H

wurden nur für die Verfeinerung der Bariumatome und der Hydroxo-Liganden herangezogen, während alle übrigen Atome mit isotropen Temperaturfaktoren belassen wurden. Für zwei Fluorenyl-Anionen zeichneten sich Fehlorderungen in zwei Lagen ab. Die benzokondensierten Sechsringe der Fluorenyl-Anionen, die Benzogruppen der Kronenether-Moleküle und die Pyridin-Moleküle wurden als ideale Sechsringe mit variabler C-C-Bindungslänge festgehalten. Bei den fünfgliedrigen Ringen der Fluorenyl-Anionen wurden die Atomabstände zwischen C(89) und C(90) bzw. C(93) sowie zwischen C(91) und C(92) auf 140.0 pm fixiert (Abb. 91). Bei den Diagonalen zwischen C(89) und C(91) bzw. C(92) sowie zwischen C(90) und C(93) wurde die Distanz auf 227.0 pm festgelegt.

Betrachtet man das tetramere komplexe Kation  $[\mu_3\text{-(OH)Ba(Benzo-18-Krone-6)}]_4^{4+}$ , so lässt sich die Molekülgestalt, die von den vier  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen geformt wird, als ein verzerrter Tetraeder beschreiben, bei dem die Hydroxo-Liganden über den Flächen stehen (Abb. 92). Betrachtet man das Bariumzentrum Ba(1) und den abgebildeten Kronenether, erkennt man eine starke Wölbung des Polyethers. Für die mittlere Abweichung der sechs Sauerstoffatome von ihrer „besten Ebene“ ergibt sich der auffällig hohe Wert von 57.8 pm. Die Anordnung der O-Atome oberhalb und unterhalb dieser Fläche ist eine Abfolge im Verhältnis von 1:2 bei einer durchschnittlichen Barium-Sauerstoff-Bindungslänge von 297.1 pm (Tab. 27). Das Bariumatom Ba(1) nimmt die ungewöhnlich große Entfernung von 149.8(8) pm zu dieser

Ebene ein, welches auf sterische Hinderung durch die drei übrigen Kronenether-Liganden zurückgeführt werden kann.

Atome	Abstand [pm]
Ba(1)-O(1)	295.0(21)
Ba(1)-O(2)	306.0(21)
Ba(1)-O(3)	295.5(19)
Ba(1)-O(4)	299.6(19)
Ba(1)-O(5)	289.9(21)
Ba(1)-O(6)	296.8(21)
Ba(1)-O(02)H	259.7(6)
Ba(1)-O(03)H	263.7(8)
Ba(1)-O(04)H	265.8(17)



Tab. 27: Ausgewählte Ba-O-Abstände von Komplex **15a**

Abb. 92: Ausschnitt aus dem tetrameren komplexen Kation und Darstellung eines Fl-Anions von Komplex **15a**

#### 4.10 Diskussion der Festkörperstrukturen von makrocyclischen Polyether-Addukten aus Bis(fluorenyl)barium

Die in dieser Arbeit vorgestellten Festkörperstrukturen von Bis(fluorenyl)barium(18-Krone-6)-dipyridin (**12a**), Bis(fluorenyl)barium(Dibenzo-18-Krone-6)-tripyridin (**13a**),  $\mu_2$ -Hydroxyodi(barium(Kryptand 222))trifluorenid-pyridin (**14a**) und Tetra( $\mu_3$ -hydroxobarium (Benzo-18-Krone-6))tetrafluorenid-nonapyridin (**15a**) können in zwei Klassen eingeteilt werden: Bei den Komplexen **12a** und **13a** wurde die neuartige Aggregation eines zweiwertigen komplexen Kations vorgefunden, an das ein Kronenether-Molekül und ein Fluorenyl-Anion koordinieren. Das zweite Anion wurde durch ein Solvens-Molekül ersetzt und befindet sich in der weiteren Umgebung des komplexen Kations. Dieser Strukturtyp wurde ebenfalls bei den Indenyl-Komplexen **5a**, **b** und **7a** im Festkörper vorgefunden und auch schon in Lösung bei Kronenether-Addukten aus Bis(fluorenyl)barium postuliert<sup>[114, 115]</sup>. Bei den Komplexen **14a** und **15a** fanden Reaktionen mit einer spezifischen Anzahl an Wassermolekülen statt, die zu oligomeren Aggregationen mit komplexen Kationen eines

Typus  $[\text{Ba}(\text{OH})(\text{Polyether})_n]$  ( $n = 2, 4$ ) und freien Fluorenyl-Anionen als Gegenionen führten. Für die Herkunft der Wassermoleküle ist unzweifelhaft ein gewisser Kristallwasser-Gehalt des Kronenether/Krytanden in Betracht zu ziehen, da Versuche zur partiellen Hydrolyse durch Zugabe des entsprechenden Moläquivalents Wasser in die Reaktionslösung stets mit der vollständigen Hydrolyse des Eduktes Bis(fluorenyl)barium einhergingen. Ausgehend von der Annahme, dass ein Wassermolekül vom Polyether komplexiert wird, könnte die partielle Hydrolyse beim Voranschreiten der Komplexreaktion mit dem Barium-(2+)-Kation als Nebenreaktion ablaufen.

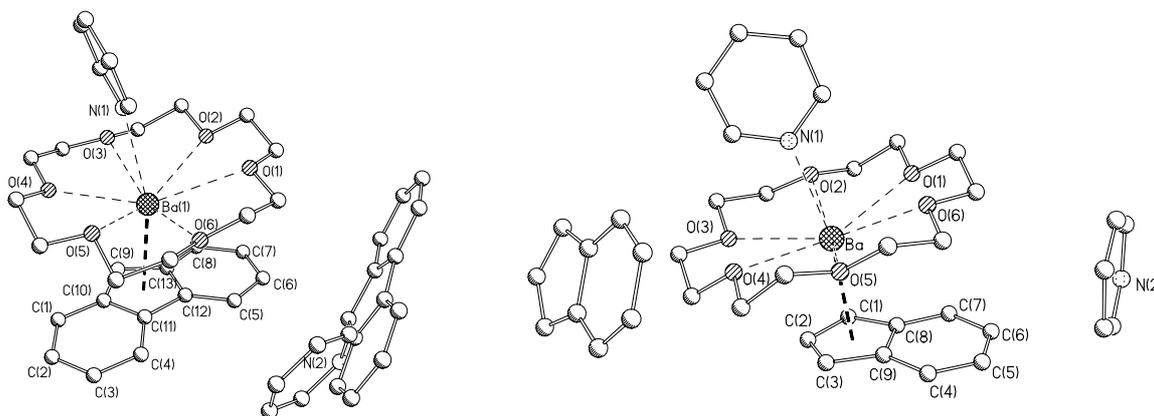


Abb. 93: Strukturen von  $\text{BaF}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2$  (**12a**) und  $\text{BaInd}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2$  (**5a**) ohne H-Atome

Die Verbindung  $\text{BaF}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2$  (**12a**) weist den gleichen strukturellen Aufbau auf wie der Komplex  $\text{BaInd}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2$  (**5a** aus Kap. **B 3.5**). Ersichtlich sind die gleichen Bestandteile des Komplexes, die sich nur durch die Wahl verschiedener Anionen unterscheiden (Abb. 93). Weiterhin können ähnliche Abwinkelungen zwischen den Fünfring-Zentroiden und den Pyridin-Liganden zum Bariumatom beobachtet werden. Aufgrund der Fehlordnungen sämtlicher Molekülteile im Komplex **12a** ist eine Gegenüberstellung von Atomabständen und Winkeln jedoch nicht zweckdienlich.

Eine weitere Analogie kann bei den Strukturen der Verbindungen  $\text{BaF}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_3$  (**13a**) und  $\text{BaInd}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})_{1,5}(\text{py})_2$  (**7a** aus Kap. **B 3.7**) festgestellt werden (Abb. 94). Auch hier gehören beide Komplexe dem gleichen Strukturtyp an. Sie unterscheiden sich ungeachtet dessen in der Anzahl der Solvensmoleküle und durch ein zusätzliches, freies Kronenether-Molekül bei Komplex **7a**. Bedingt durch eine mindere Kristallqualität von Komplex **7a**, die zu hohen Standardabweichungen führte, ist eine Gegenüberstellung von Atomabständen und Winkel zwischen **13a** und **7a** nicht sinnvoll.

Im Vergleich der Strukturen von  $\text{BaInd}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2$  (**5a**) und  $\text{BaF}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_3$  (**13a**) erhält man für den gemittelten Barium-Sauerstoffabstand die Werte

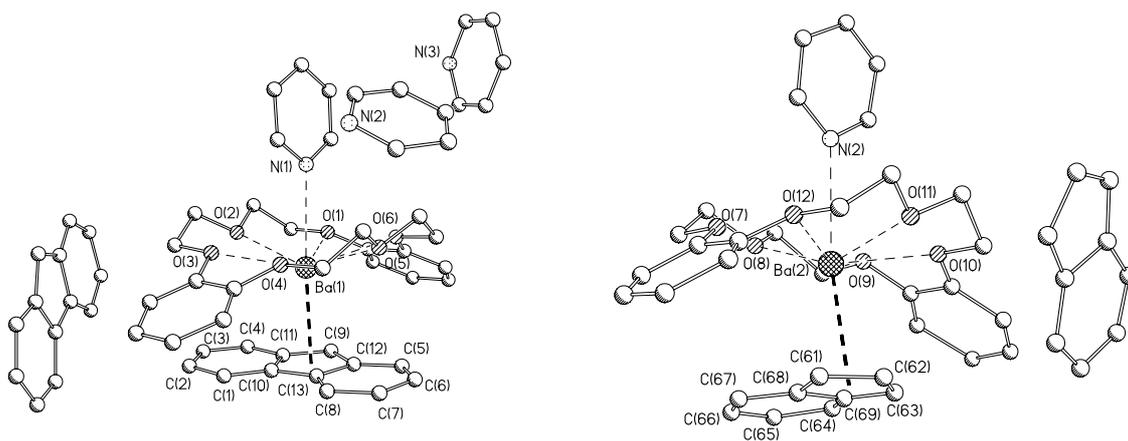


Abb. 94: Strukturen von  $\text{BaF}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_3$  (**13a**) und  $\text{BaInd}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})_{1.5}(\text{py})_2$  (**7a**) ohne H-Atome

281.2 pm und 279.6 pm. Die Barium-Stickstoff-Distanzen der Pyridin-Liganden sind mit 290.4(5) pm und 290.6(9) pm annähernd gleich. Beim Abstand des Fünfring-Zentroiden zum Bariumzentrum weist der Indenyl-Ligand den etwas höheren Betrag von 286.3(2) pm im Gegensatz zum Fluorenyl-Zentroiden mit 282.0(5) pm auf. Bei der Abwinkelung zwischen dem Zentroiden und dem Pyridin-Liganden zum Bariumatom beobachtet man die ähnlichen Winkel 168.4° und 172.2°. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Strukturen liegt in der gewölbten Ausrichtung des Polyethers Dibenzo-18-Krone-6 zum Zentralatom, während der 18-Krone-6-Ligand nahezu koplanar zum koordinierten Indenyl-Anion angeordnet ist.

Der Komplex  $\mu_2$ -Hydroxodi(barium(Kryptand 222))trifluorenid-pyridin (**14a**) ist das erste Kryptand-Addukt einer Barium-Metalloccenverbindung, dessen Festkörperstruktur durch Röntgen-Methoden untersucht wurde (Abb. 89). Berichtet wurde bereits über zwei Barium(Kryptand 222)selenid-Verbindungen<sup>[116, 117]</sup> und über ein Bis(trifluoracetato)-barium(Kryptand 222)-Addukt<sup>[118]</sup>. Die Molekülstruktur des Aqua-Komplexes Thiocyanatobarium(Kryptand 222)-thiocyanat (**I**) ist in Abbildung 95 dargestellt<sup>[119]</sup>. Betrachtet man das komplexe einfach positiv geladene Kation  $[\text{Ba}(\text{NCS})(\text{Kryptand 222}) \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$ , so findet man im Vergleich mit dem komplexen Kation  $[\text{BaOH}(\text{Kryptand 222})]^+$  von **14a** einen zusätzlichen, koordinierten anionischen Thiocyanato-Liganden ( $\text{NCS}^-$ ) vor. Der Barium-Sauerstoffabstand beträgt beim Wasserliganden von **I** 288.2 pm und ist damit deutlich länger als der Wert von 260.4 pm beim Hydroxo-Liganden von **14a**. Die gemittelten Barium-Sauerstoffdistanzen von O(1) bis O(4) sind bei Komplex **I** mit 278.3 pm fast genauso lang wie der Durchschnitt von Ba-O(5) und Ba-O(6) mit 278.5 pm. Im Gegensatz dazu findet bei Verbindung **14a** eine Aufweitung der Ebene aus O(1) bis O(4), N(1), N(2) statt: Hier betragen die mittleren Distanzen O(1) bis O(4) 277.7 pm, während der gemittelte Abstand von Ba-O(5) und Ba-O(6)

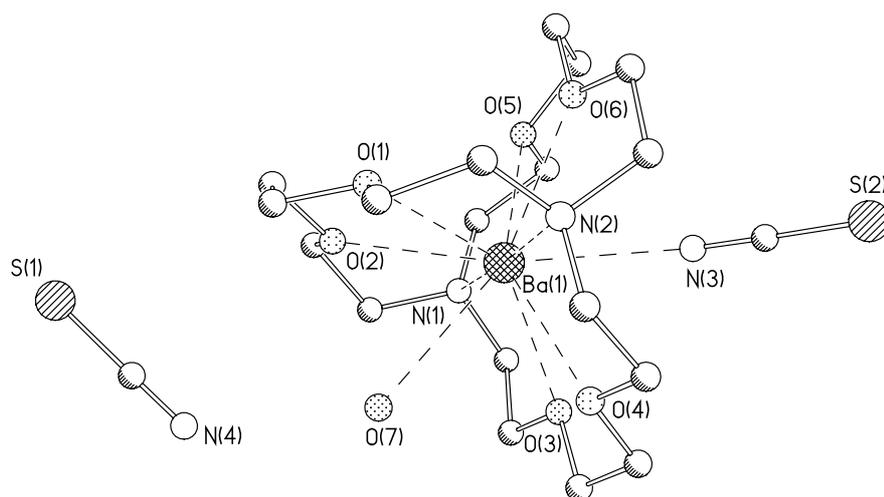


Abb. 95: Molekülstruktur von Aqua-thiocyanatobarium(Kryptand 222)-thiocyanat (**I**) ohne H-Atome

285.1 pm beträgt. Bei der durchschnittlichen Barium-Stickstoff-Bindungslänge von Ba-N(1) und Ba-N(2) ist der Wert von 297.0 pm (**I**) dem Betrag von 295.3 pm (**14a**) recht ähnlich.

Die Festkörperstruktur von Tetra( $\mu_3$ -hydroxobarium(Benzo-18-Krone-6))tetrafluorenidnonapyridin (**15a**, Abb. 91) ist die bislang einzige bekannte Strukturuntersuchung eines Monobenzo-18-Krone-6-Adduktes aus einem Bariumorganyl. Literaturbekannt<sup>[120]</sup> ist die Struktur des Aqua-Komplexes Bis(perchlorato)barium(Benzo-18-Krone-6) (**J**), welcher in monomerer ungeladener Aggregation kristallisiert (Abb. 96). Im Gegensatz dazu besteht der Komplex **15a** aus einem tetrameren komplexen Kation und Gegenionen aus nicht-koordinierten Fluorenyl-Anionen. Ein weiterer Unterschied zur Verbindung **14a** liegt in der höheren Koordinationszahl, die bei **J** zehn beträgt, während das Bariumatom bei **14a** neunfach koordiniert ist. Ferner binden bei **J** zwei Wasserliganden an das Bariumzentrum im Gegensatz zu einer Hydroxo-Gruppe bei Komplex **14a**. Bei Komplex **J** beobachtet man beim Kronenether eine Abweichung von der „besten Ebene“ der Sauerstoffatome von 12.1 pm, die bei Komplex **15a** den hohen Wert von 57.8 pm annimmt. Bei Verbindung **15a** umschließt der Kronenether das Bariumatom in Form einer starken Wölbung, welches auf sterische Hinderung durch drei benachbarte Kronenether-Moleküle innerhalb des tetrameren komplexen Kations zurückzuführen ist. Daher beträgt der Abstand dieser Fläche zum Bariumzentrum 149.8(8) pm, während man bei Verbindung **J** die deutlich kürzere Distanz von 71.2 pm vorfindet. Der mittlere Barium-Sauerstoffabstand ist mit 282.1 pm bei Komplex **J** kürzer als bei Komplex **15a** mit 297.1 pm.

Die hier zitierten Festkörperstrukturen der Komplexe **I** und **J** wurden beide als Aqua-Komplexe erhalten. Ferner enthalten die in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen der Komplexe **14a** und **15a** Hydroxo-Liganden. Dieses scheint darauf hinzudeuten, dass

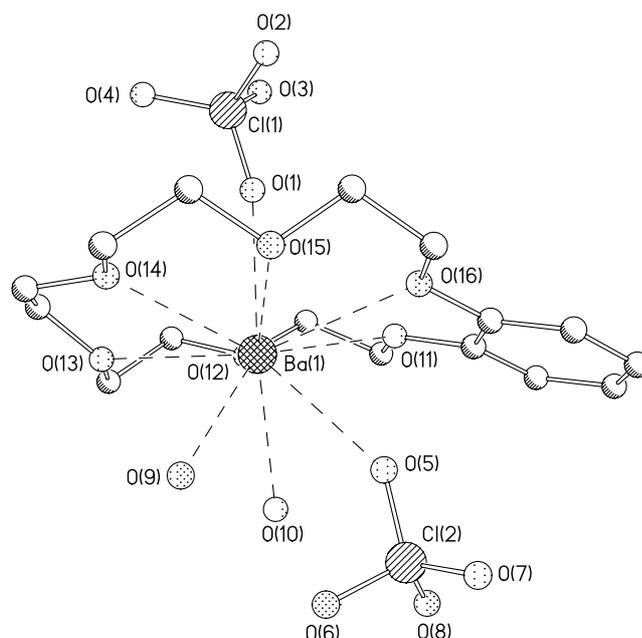


Abb. 96: Molekülstruktur von Bis(perchlorato)barium(Benzo-18-Krone-6)-diaqua (**J**) ohne H-Atome

konventionelle Trocknungsmethoden (z. B. Ölpumpenvakuum) bei den Polyethern Benzo-18-Krone-6 und Kryptand 222 nicht den vollständigen Verlust des Kristallwassers bewirken können. Auf diese Weise in die Reaktionslösung gebracht, konnten die partiell hydrolysierten Fluorenylhydroxobarium-Komplexe entstehen und zur Kristallisation gebracht werden.

#### 4.11 Röntgen-Pulverdiffraktometrie von makrocyclischen Polyether-Addukten aus Bis(fluorenyl)barium

Brauchbare Röntgen-Pulverdiffraktogramme konnten von den Verbindungen **12**, **13** und **14** erhalten werden, während sich die Probe von **15** als röntgenamorph erwies. Das Diffraktogramm des Komplexes Bis(fluorenyl)barium(18-Krone-6)-pyridin (**12**) zeigt im Vergleich mit einem simulierten Diagramm von  $\text{BaFl}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2$  (**12a**) aus dem Einkristall-Datensatz nur wenige ähnliche Reflexe auf (Abb. 97). Auch durch die Auslassung der Atomkoordinaten von ein oder zwei Solvensmolekülen Pyridin konnte keine bessere Angleichung erreicht werden. Dieses lässt den Schluss zu, dass Verbindung **12** im Kristallpulver in einer anderen Modifikation vorliegt als im Einkristall **12a**.

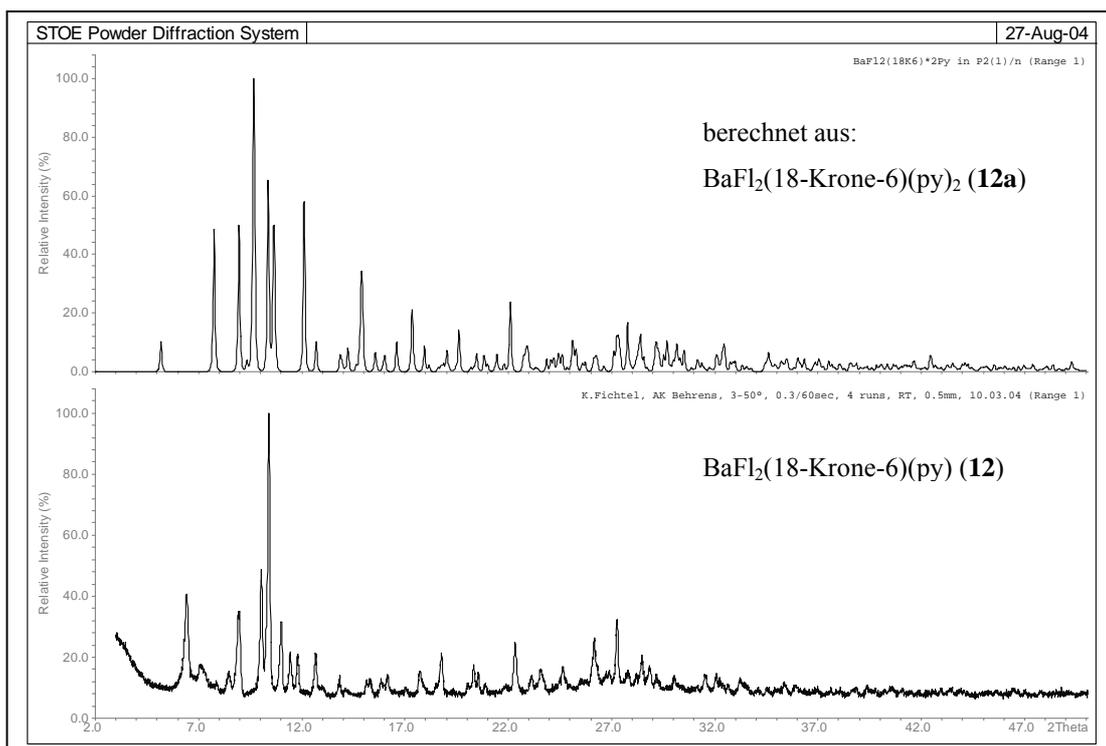


Abb. 97: Vergleich des berechneten Diagramms von  $\text{BaFl}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2$  (**12a**) mit dem gemessenen Diffraktogramm von  $\text{BaFl}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})$  (**12**)

In Abbildung 98 wird ein gemessenes Diffraktogramm von Bis(fluorenyl)barium(Dibenzo-18-Krone-6)-pyridin (**13**) einem berechneten Diagramm aus dem Einkristall-Datensatz von  $\text{BaFl}_2(\text{Dibenzo}18\text{-Krone-6})(\text{py})_3$  (**13a**) gegenübergestellt. Zur besseren Anpassung wurden die Atomkoordinaten der Pyridin-Solvensmoleküle bei der Simulation des Diffraktogramms **13a** ausgelassen. Beide Diagramme geben in Bezug auf das Reflexmuster ein gewisses Maß an Übereinstimmung wieder. Jedoch weist das Diffraktogramm des Kristallpulvers **13** eine schlechte Auflösung der Reflexe sowie einen amorphen Bereich zwischen  $2\theta = 17^\circ - 32^\circ$  auf. Abhilfe könnte hier eine Tieftemperaturmessung von Pulver **13** in einer kleineren Probenkapillare (0.5 mm oder kleiner) schaffen.

In Abbildung 99 wird das gemessene Diffraktogramm des Kristallpulvers Bis(fluorenyl)barium(Kryptand 222) (**14**) mit dem simulierten Diagramm von  $[\text{Ba}(\text{Kryptand } 222)]_2\text{OH}][\text{Fl}]_3(\text{py})_2$  (**14a**) verglichen. Auch hier wurden die Atomkoordinaten der Pyridin-Solvensmoleküle zur besseren Angleichung nicht in die Berechnung mit einbezogen. Es gleichen sich nur sehr wenige Reflexe, so dass beim Einkristall und beim Kristallpulver auf unterschiedliche Strukturanordnungen im Festkörper geschlossen werden muss.

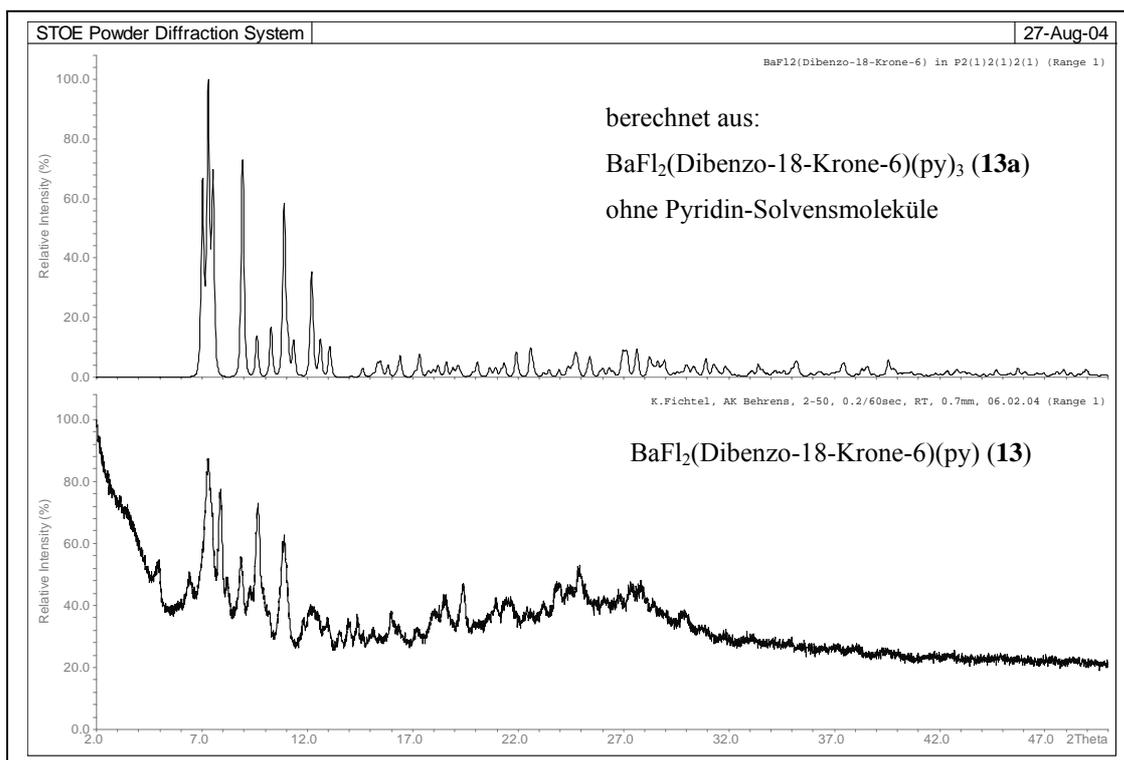


Abb. 98: Vergleich des berechneten Diagramms von  $\text{BaFl}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_3$  (**13a**) ohne Pyridin-Solvensmoleküle mit dem gemessenen Diffraktogramm von  $\text{BaFl}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})$  (**13**)

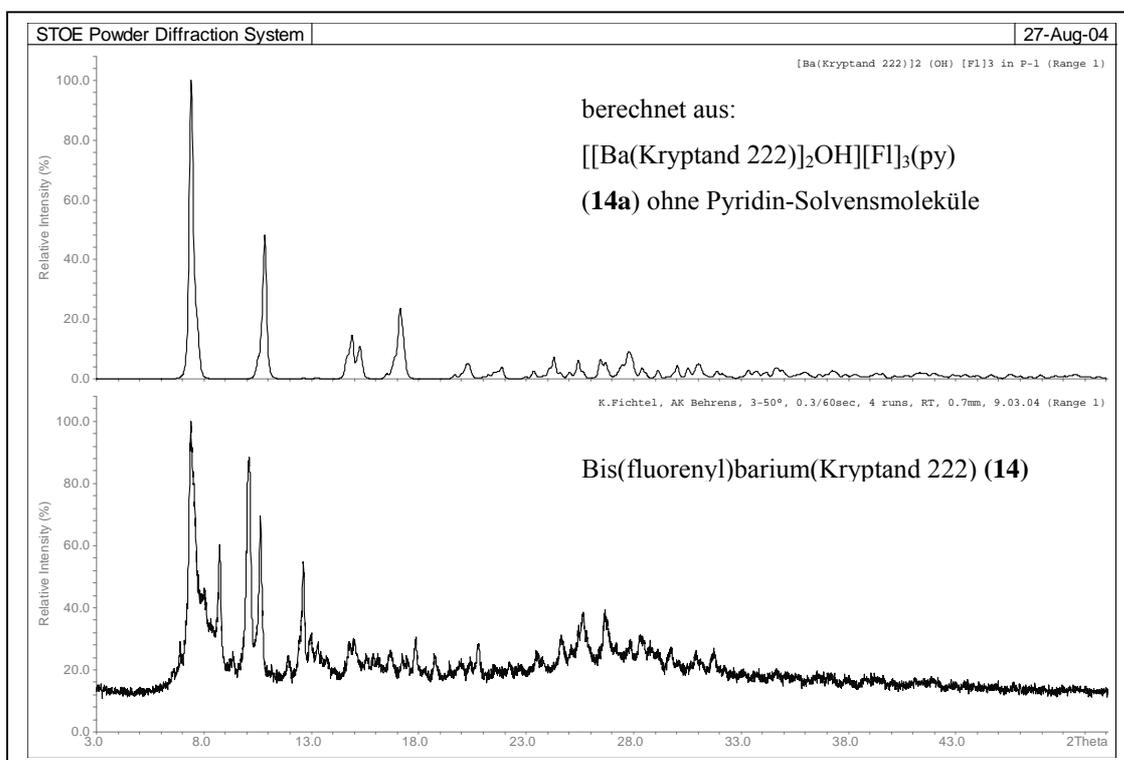


Abb. 99: Vergleich des berechneten Diagramms von  $[[\text{Ba}(\text{Kryptand 222})]_2\text{OH}][\text{Fl}]_3(\text{py})$  (**14a**) ohne Pyridin-Solvensmoleküle mit dem gemessenen Diffraktogramm von Bis(fluorenyl)barium(Kryptand 222) (**14**)

## 5 Synthesen und Eigenschaften von Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen des Bariums

### 5.1 Einleitung

Bei den Festkörperstrukturen der basenfreien Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen der Alkalimetalle ( $\text{MCp}^*$ ) ist bislang nur die polymere Multidecker-Sandwichstruktur von Pentamethylcyclopentadienyllithium ( $\text{LiCp}^*$ ) durch Röntgen-Methoden aufgeklärt worden<sup>[121]</sup>. Die verbrückenden Pentamethylcyclopentadienyl-Anionen ( $\text{Cp}^*$ -Anionen) koordinieren über  $\eta^5$ -Kontakte an die Lithiumatome, wodurch lineare Ketten ausgebildet werden. Die Strukturaufklärung von Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen des Natriums und des Kaliums konnte durch die Bildung von Pyridin-Solvaten erreicht werden: Pentamethylcyclopentadienylnatrium-tripyridin ( $[\text{NaCp}^*(\text{py})_3]$ ) kristallisiert in monomerer Aggregation, bei der ein  $\eta^5$ -gebundenes  $\text{Cp}^*$ -Anion und drei Pyridin-Liganden an das Zentralatom koordinieren<sup>[122]</sup>. Pentamethylcyclopentadienylkalium-dipyridin ( $[\text{KCp}^*(\text{py})_2]$ ) liegt hingegen als polymere Kettenstruktur mit verbrückenden  $\text{Cp}^*$ -Liganden vor, die über  $\eta^5$ -Wechselwirkungen an die Kaliumatome gebunden sind<sup>[122]</sup>. Durch die Darstellung von Kronenether-Addukten konnte ein Zugang zu den Strukturen von Pentamethylcyclopentadienylrubidium und -cäsium erhalten werden:  $[\text{RbCp}^*(18\text{-Krone-6})] \cdot 0.5 \text{ THF}$  und  $[\text{CsCp}^*(18\text{-Krone-6})] \cdot 0.5 \text{ THF}$  kristallisieren als monomere Kontaktionenpaare mit einem  $\eta^5$ -koordinierten Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden<sup>[93]</sup>.

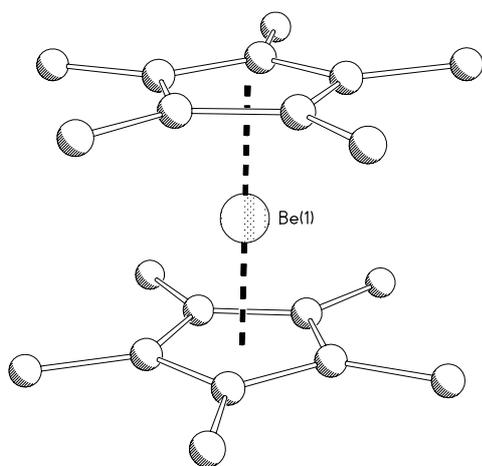


Abb. 100: Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{BeCp}^*_2]$  ohne H-Atome

Die Festkörperstruktur von basenfreiem Bis(pentamethylcyclopentadienyl)beryllium ( $[\text{BeCp}^*_2]$ ) konnte vor kurzem aufgeklärt werden<sup>[123]</sup>. Entgegen den Erwartungen kristallisiert  $[\text{BeCp}^*_2]$  als monomere Sandwichstruktur, in der beide  $\text{Cp}^*$ -Anionen in koplanarer Anordnung über  $\eta^5$ -Kontakte an das Berylliumatom koordinieren (Abb. 100). Die seit 1969 bekannte Struktur von Bis(cyclopentadienyl)beryllium ( $[\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ) wies eine „Slipped-Sandwichstruktur“ mit einem  $\eta^5$ - und einem  $\eta^1$ -koordiniertem Cyclopentadienyl-Liganden auf, für deren Koordinationsweise nun Packungseffekte verantwortlich gemacht werden müssen<sup>[48]</sup> (Abb. 8 in Kap. **B 2.1**).

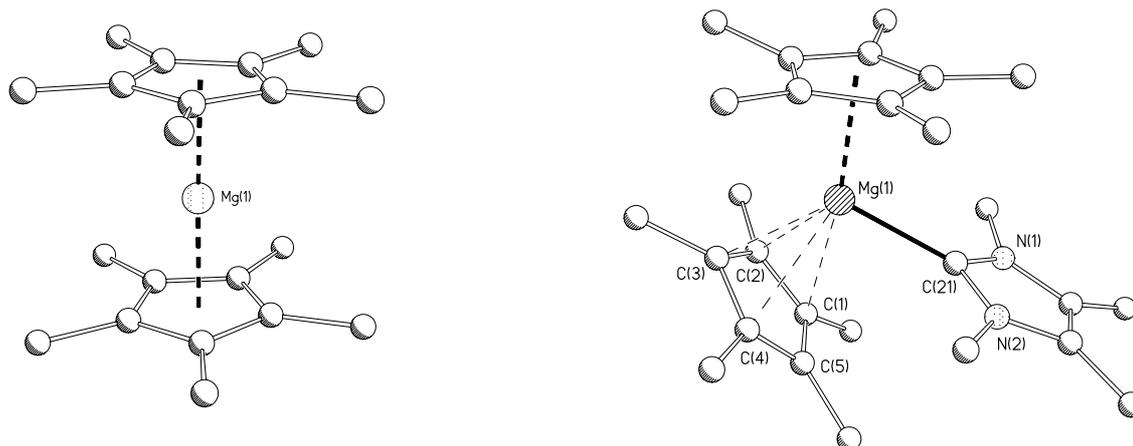
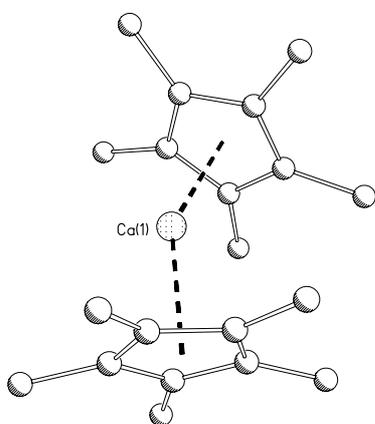


Abb. 101: Darstellung der Strukturen von  $[\text{MgCp}^*_2]$  und von  $[(\text{Me}_4\text{C}_3\text{N}_2)\text{Mg}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^4\text{-Cp}^*)]$  ohne H-Atome

Bei den Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen des Magnesiums ( $[\text{MgCp}^*_2]$ ) sind bis jetzt zwei Festkörperstrukturen mit zwei  $\text{Cp}^*$ -Liganden bekannt. Vor kurzem konnte die Struktur von basenfreiem  $[\text{MgCp}^*_2]$  aufgeklärt werden<sup>[124, 125]</sup>. Der Komplex kristallisiert mit zwei  $\eta^5$ -koordinierten  $\text{Cp}^*$ -Anionen, die annähernd parallel zueinander ausgerichtet sind (Abweichung von  $2.4^\circ$ ). Im Gegensatz zur gestaffelten Ausrichtung der  $\text{Cp}^*$ -Liganden von  $[\text{BeCp}^*_2]$  (Abb. 100) weist das Magnesium-Pendant eine ekliptische Aufstellung auf (Abb. 101). Weiterhin existiert die Struktur des monomeren Carben-Adduktes Tetramethylimidazol-2-yliden-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)( $\eta^4$ -pentamethylcyclopentadienyl)magnesium  $[(\text{Me}_4\text{C}_3\text{N}_2)\text{Mg}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^4\text{-Cp}^*)]$ <sup>[126]</sup>. Es koordinieren je ein  $\text{Cp}^*$ -Anion über  $\eta^5$ - und eines über  $\eta^4$ -Kontakte an das Magnesiumatom (Abb. 101, rechts). Durch die Reaktion eines substituierten Imidazol-2-yliden-Moleküls mit  $\text{MgCp}^*_2$  wurde ein Carben-Addukt dargestellt. Beide Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden nehmen zum Magnesiumatom einen Winkel von  $149.8^\circ$  ein.



Basenfreies Bis(pentamethylcyclopentadienyl)calcium ( $[\text{CaCp}^*_2]$ ) kristallisiert als gewinkelte Sandwichstruktur in monomerer Aggregation<sup>[127]</sup>. Beide Pentamethylcyclopentadienyl-Anionen binden über  $\eta^5$ -Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen an das Calciumatom und stehen in einem Winkel von  $147.7^\circ$  zum Zentralatom (Abb. 102). Weiterhin existieren noch zwei Festkörperstrukturen von Neutralbasen-Addukten aus Bis(pentamethylcyclopentadienyl)calcium<sup>[126, 128]</sup>.

Abb. 102: Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{CaCp}^*_2]$  ohne H-Atome

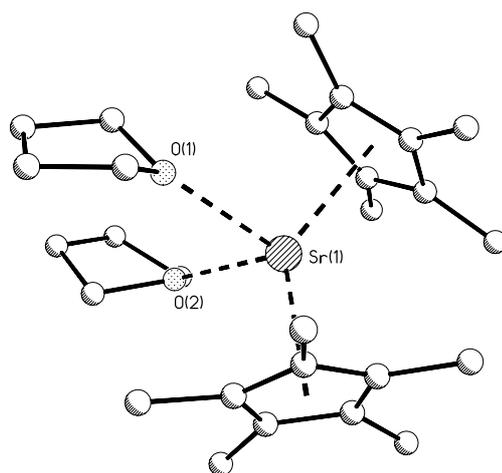


Abb. 103: Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{SrCp}^*(\text{thf})_2]$  ohne H-Atome

Die Festkörperstruktur von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)strontium ( $\text{SrCp}^*_2$ ) konnte durch die Kristallisation des THF-Solvats Bis(pentamethylcyclopentadienyl)strontium-bis(tetrahydrofuran) ( $[\text{SrCp}^*(\text{thf})_2]$ ) erschlossen werden (Abb. 103). Der Komplex  $[\text{SrCp}^*(\text{thf})_2]$  liegt als monomere gewinkelte Sandwichstruktur vor<sup>[129]</sup>. Beide Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden koordinieren über  $\eta^5$ -Kontakte an das Strontiumatom, während zwei THF-Moleküle über ihre Sauerstoffatome koordinative Bindungen zum Strontiumzentrum eingehen. Die Zentren der  $\text{Cp}^*$ -Fünfringe spannen einen Winkel von  $136.4^\circ$  zum Zentralatom auf. Weiterhin sind zwei Strukturen von Carben-Addukten des Strontiums bekannt. Der Komplex Bis(tetramethylimidazol-2-yliden)bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)strontium besteht aus zwei  $\eta^5$ -koordinierten  $\text{Cp}^*$ -Anionen und zwei substituierten Imidazolyliden-Molekülen<sup>[126]</sup>, die an das Strontiumatom gebunden sind. Die Anordnung<sup>[130]</sup> von Dimethyl-di-*iso*-propylimidazol-2-yliden-bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)strontium • Toluol  $[(\text{Me}_2\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_3\text{N}_2)\text{Sr}(\eta^5\text{-Cp}^*_2)]$  entspricht dem Strukturtyp des bereits erwähnten Magnesium-Carben-Adduktes<sup>[126]</sup>.

Die RSA-Untersuchung von basenfreiem Bis(pentamethylcyclopentadienyl)barium ( $[\text{BaCp}^*_2]$ , **K**) war die erste Strukturaufklärung einer Metallocen-Verbindung des Bariums durch Röntgenmethoden<sup>[131]</sup>. Der Komplex  $[\text{BaCp}^*_2]$  kristallisiert als „quasi-polymere“ Kettenstruktur (Abb. 104), bei der die Verknüpfung durch schwache side-on-Kontakte erfolgt. Der kürzeste Barium-Kohlenstoff-Abstand zu einer Methylgruppe wurde mit 334.9 pm vermessen. Eine  $[\text{BaCp}^*_2]$ -Einheit besteht aus zwei  $\eta^5$ -koordinierten  $\text{Cp}^*$ -Anionen, die einen Winkel von  $130.9^\circ$  zu einem Bariumzentrum einnehmen. Durch Elektronenbeugung in der Gasphase<sup>[132]</sup> wurden bereits monomere Einheiten von  $[\text{BaCp}^*_2]$  untersucht, die eine stark gewinkelte Sandwichstruktur mit einem Winkel von  $148^\circ$  aufwiesen. Weiterhin ist die

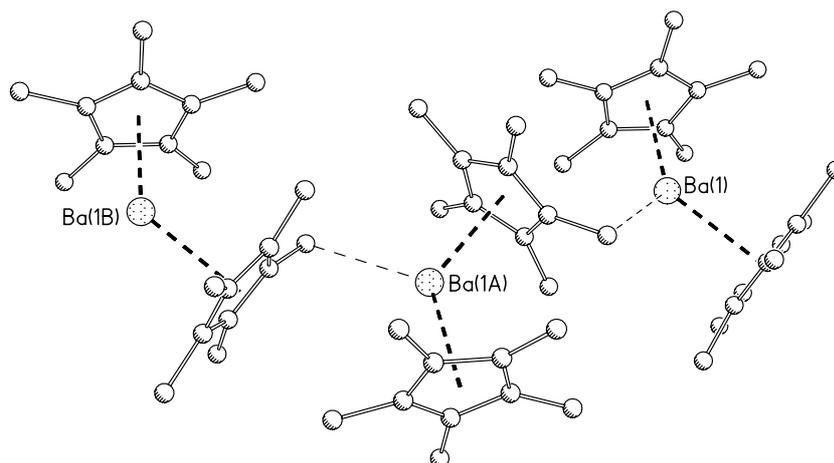


Abb. 104: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $[\text{BaCp}^*_2]$  ohne H-Atome

Struktur eines THF-Solvats bekannt<sup>[129]</sup>: Bis(pentamethylcyclopentadienyl)barium-bis(tetrahydrofuran) ( $[\text{BaCp}^*_2(\text{thf})_2]$ , **L**) kristallisiert als monomere gewinkelte Sandwichstruktur analog zur Anordnung von  $[\text{SrCp}^*_2(\text{thf})_2]$ . Seit kurzem sind drei weitere Neutralbasen-Addukte aus  $[\text{BaCp}^*_2]$  bekannt<sup>[76]</sup>.

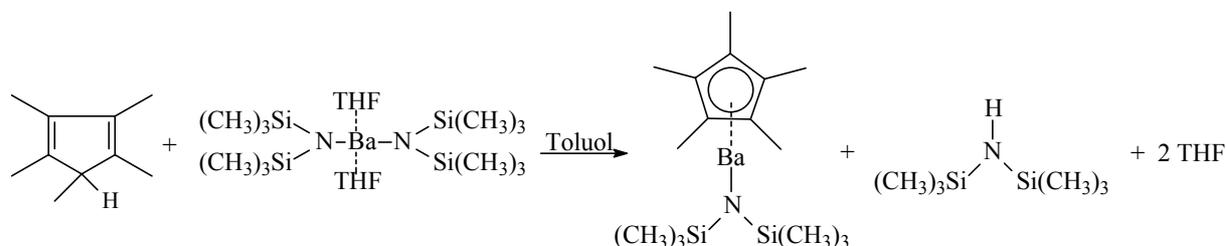
Dimeres  $[\text{BaCp}^*_2]$  konnte als Neutralbasen-Addukt des verbrückenden Liganden 4,4'-Bipyridin erhalten werden<sup>[133]</sup>. Ferner existiert das Carben-Addukt<sup>[126]</sup> Tetramethylimidazol-2-yliden-bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)barium, dessen Molekulaufbau dem Strukturtyp des Strontium-Carbenadduktes  $[(\text{Me}_2\text{iPr}_2\text{C}_3\text{N}_2)\text{Sr}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$ <sup>[126]</sup> entspricht.

## 5.2 Synthese und Charakterisierung von Pentamethylcyclopentadienylbarium-hexamethyldisilazid

Über die Darstellung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)barium ( $[\text{BaCp}^*_2]$ ) ist erstmals 1987 berichtet worden. In einer Metathesereaktion wurde Bariumiodid ( $\text{BaI}_2$ ) mit Pentamethylcyclopentadienylnatrium ( $[\text{NaCp}^*]$ )<sup>[134]</sup> bzw. mit Pentamethylcyclopentadienylkalium ( $[\text{KCp}^*]$ )<sup>[63]</sup> in THF umgesetzt. Das entstandene Bis(THF)-Addukt  $[\text{BaCp}^*_2(\text{thf})_2]$  konnte in Ausbeuten um 80 % und hohem Reinheitsgrad erhalten werden. Das bei der Umsetzung mit Cyclopentadienyl- und Indenylalkalimetallen auftretende „Salzproblem“, d. h. die Verunreinigung des Produktes<sup>[63, 84]</sup> mit  $\text{BaI}_2$ ,  $\text{NaCp}^*/\text{KCp}^*$  und  $\text{NaI}/\text{KI}$  konnte durch die gute Löslichkeit von  $[\text{BaCp}^*_2(\text{thf})_2]$  in THF und Toluol vermieden werden. Durch Sublimation des Solvats  $[\text{BaCp}^*_2(\text{thf})_2]$  und anschließende Kristallisation aus Toluol konnten Einkristalle von  $[\text{BaCp}^*_2]$  erhalten werden<sup>[60]</sup>. Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für  $[\text{BaCp}^*_2(\text{thf})_2]$  bietet die Metallierungsreaktion<sup>[131]</sup> von Barium-Granalien mit

Pentamethylcyclopentadien ( $\text{HCp}^*$ ) in mit Ammoniak gesättigtem THF bei Raumtemperatur. Basenfreies  $[\text{BaCp}^*_2]$  konnte durch eine ähnliche Reaktion von Ba und  $\text{HCp}^*$  in Toluol/ $\text{NH}_3$  bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  synthetisiert werden<sup>[136]</sup>.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde zur Darstellung von  $[\text{BaCp}^*_2]$  eine Metallierungsreaktion von Pentamethylcyclopentadien mit Barium-bis(hexamethyldisilazid) ( $\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ) in Toluol durchgeführt. Diese Reaktion wurde bereits mit Cyclopentadien, Inden und Fluoren aussichtsreich durchgeführt<sup>[86]</sup> (siehe auch Kap. **B 2.2, 3.2, 4.2**). Die Umsetzung von  $\text{HCp}^*$  mit  $\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  brachte jedoch nur den halben Erfolg: Es wurde die gemischte Halbsandwich-Verbindung Pentamethylcyclopentadienylbarium-hexamethyldisilazid ( $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ ) synthetisiert. Bei dieser Säure-/Basereaktion konnte nur ein halbes Moläquivalent  $\text{HCp}^*$  ( $\text{pK}_a = 26.1$  in  $\text{DMSO}$ <sup>[135]</sup>) von der Brönstedt-Base  $\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  (Hexamethyldisilazan:  $\text{pK}_a = 25.8$ ) deprotoniert werden (Schema 13):



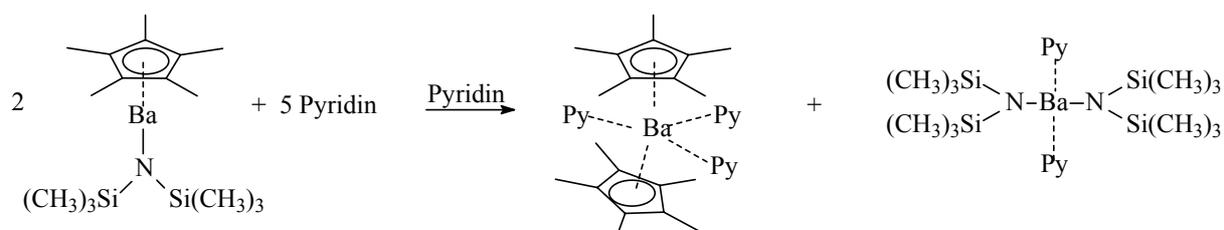
Schema 13: Reaktionsgleichung zur Synthese von  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$

Die Verbindung Pentamethylcyclopentadienylbarium-hexamethyldisilazid (**16**) wurde als weißer Feststoff mit 84 % Ausbeute erhalten, welcher sich an der Luft unter Rauchentwicklung zu einem gelben Feststoff zersetzte. Die Ergebnisse der Elementaranalyse entsprechen der Summenformel  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NSi}_2\text{Ba}$ . Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden im Lösungsmittel Pyridin- $\text{d}_5$  durchgeführt. Für die 18 Methylprotonen des Hexamethyldisilazid-Anions wurde ein Singulett bei  $-0.16$  ppm beobachtet. Die 15 Methylprotonen des Pentamethylcyclopentadienyl-Anions ergaben ein Singulett bei 1.90 ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurde ein Resonanzsignal bei 2.75 ppm für die Kohlenstoffkerne der beiden Trimethylsilyl-Gruppen erhalten. Bei 11.53 ppm erscheint ein Signal für die Methyl-Kohlenstoffatome des  $\text{Cp}^*$ -Anions, dessen Kohlenstoffkerne des aromatischen Fünfrings bei 112.14 ppm ein Resonanzsignal ergeben. Im IR-Spektrum findet man bei  $1583\text{ cm}^{-1}$  eine ausgeprägte Absorptionsbande für  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung vor. Die Bande der asymmetrischen  $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ -Streckschwingung kann bei  $1082\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, während die Absorptionsbande der  $\text{C}-\text{H}$ -Deformationschwingung bei  $755\text{ cm}^{-1}$  auftritt. Die Proben für die Röntgen-Pulverdiffraktometrie erwiesen sich als röntgenamorph.

### 5.3 Darstellung und Strukturuntersuchung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)barium-tripyridin

#### a) Synthese und Charakterisierung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)barium-tripyridin

Einkristalle der Zusammensetzung Bis(pentamethylcyclopentadienyl)barium-tripyridin ( $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$ , **17a**) konnten aus einer Lösung von Pentamethylcyclopentadienylbarium-hexamethyldisilazid ( $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ , **16**) in Pyridin nach Überschichtung mit *n*-Hexan und Lagerung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten werden. In einer Metallaustausch-Reaktion reagierte das Edukt  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  mit einem weiteren Eduktmolekül **16** unter Ausbildung eines Tripyridin-Adduktes zum Komplex  $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$  (**17a**) und zu  $\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ , welches, vermutlich als Dipyridin-Addukt vorliegend, nicht mit auskristallisierte (Schema 14):



Schema 14: Reaktionsgleichung zur Synthese von  $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$

Zur Darstellung eines Kristallpulvers **17** wurde die Ausgangsverbindung  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  in Pyridin gelöst und mit kaltem *n*-Hexan ausgefällt. Es wurde ein hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 31 % erhalten, welcher sich an der Luft zu einer roten Substanz zersetzte. Im IR-Spektrum wurde bei  $1583\text{ cm}^{-1}$  eine ausgeprägte Absorptionsbande für C=C-Valenzschwingung vorgefunden sowie eine Bande für C-H-Deformationschwingung bei  $749\text{ cm}^{-1}$ . Da die Ergebnisse der Elementaranalysen, der Röntgen-Pulverdiffraktometrie und der NMR-Spektroskopie vermeintlich die Bildung eines Hydrolysats anzeigten, wurden zur Reproduktion weitere Einkristalle gezüchtet und ein weiteres Mal röntgenographisch vermessen.

Die folgenden Versuche von Einkristall-Darstellungen führten lediglich zu Kristallen minderer Qualität, die für eine Röntgen-Diffraktionsmessung nicht geeignet waren:

A) Pentamethylcyclopentadienylbarium-hexamethyldisilazid ( $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ ) wurde mit überschüssiger 18-Krone-6 in THF umgesetzt und mit *n*-Hexan überschichtet.

B) Umsetzung von  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  mit überschüssiger 18-Krone-6 in Pyridin bzw. Toluol.

C) Äquimolare Umsetzung von  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  mit Kryptand 222 in Pyridin; es kristallisierte nur Kryptand 222 (RSA).

Die folgenden Versuche führten anstatt von Einkristallen zu Kristallpulvern:

- a) Umsetzung von  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  mit dem doppelten Moläquivalent 15-Krone-5 in THF bzw. Pyridin.
- b) Äquimolare Umsetzung von  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  mit 18-Krone-6 in DMSO.
- c) Äquimolare Umsetzung von  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  mit Dicyclohexyl-18-Krone-6 in Pyridin.
- d) Äquimolare Umsetzung von  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  mit Dibenzo-18-Krone-6 in Pyridin.
- e) Kristallisation von  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  in DMSO.
- f) Äquimolare Umsetzung von  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  mit Dibenzo-24-Krone-8 in Pyridin.
- g) Äquimolare Umsetzung von  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  mit Dicyclohexyl-21-Krone-7 in Pyridin.
- h) Umsetzung von  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  mit einem halben Moläquivalent 15-Krone-5 in THF bzw. Pyridin.
- i) Äquimolare Umsetzung von  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  mit Kryptand 222 B in Pyridin.
- j) Umsetzung von  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  mit einem halben Moläquivalent 4,4'-Bipyridin in Toluol bzw. THF.

### **b) Festkörperstruktur von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)barium-tripyridin (**17a**)**

Der Komplex Bis(pentamethylcyclopentadienyl)barium-tripyridin ( $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$ , **17a**) kristallisiert orthorhombisch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbcn* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, welche sich aus acht asymmetrischen Einheiten zusammensetzt. Zwei unabhängige Röntgenstrukturanalysen von Einkristall-Diffraktionsmessungen der Verbindung **17a** wurden mit Verfeinerungsrechnungen abgeschlossen, deren R-Werte gegen 0.021 (**17a**) und 0.047 (**17b**) konvergierten.

Der monomere Solvat-Komplex  $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$  ist als ungeladene gewinkelte Sandwichstruktur aufgebaut. Drei Pyridin-Liganden koordinieren über ihre Stickstoffatome als Lewisbasen an einen Bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)barium-Komplex (Abb. 105). Das Bariumatom und ein Pyridin-Ligand (N(2)) sind auf einer zweizähligen Drehachse angeordnet. Die asymmetrische Einheit von Komplex **17a** besteht aus einer halben

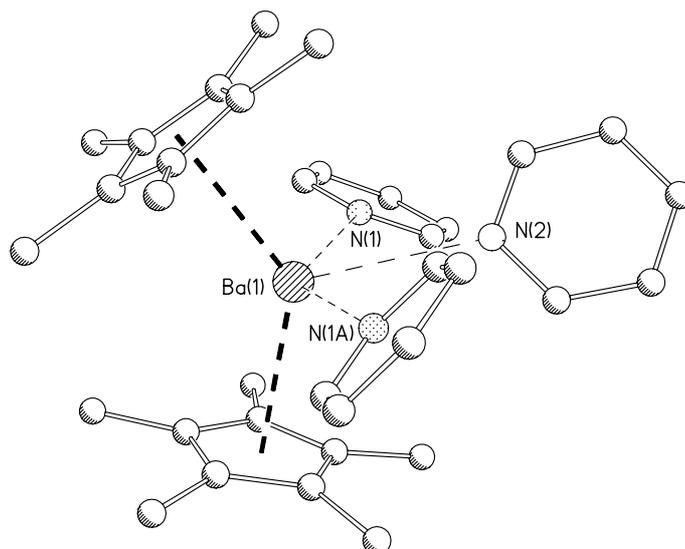


Abb. 105: Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$  ohne H-Atome

Formeleinheit: Je ein  $\eta^5$ -koordiniertes  $\text{Cp}^*$ -Anion und ein Pyridin-Ligand (N(1)) erzeugen ein symmetrieverwandtes Gegenstück. Die Molekülgestalt von Verbindung **17a** kann als verzerrte trigonale Bipyramide bezeichnet werden, in der beide  $\text{Cp}^*$ -Liganden sowie das Pyridin-Solvensmolekül N(2) die äquatoriale Ebene aufspannen, während die übrigen Pyridin-Liganden die axialen Positionen besetzen. Gemäß dem VSEPR-Modell sind sterisch anspruchsvolle Liganden stets auf den äquatorialen Koordinationsplätzen anzutreffen. Der Winkel zwischen den Zentroiden der  $\text{Cp}^*$ -Fünfringe ( $\text{C}_{5Z}$ ) zum Bariumzentrum Ba(1) beträgt  $133.7^\circ$  und weicht damit erheblich von einem idealen trigonalen Winkel von  $120^\circ$  ab (Tab. 28). Der Winkel  $\text{C}_{5Z}\text{-Ba(1)-N(2)}$  eines  $\text{Cp}^*$ -Anion zum Pyridin-Liganden N(2) verkleinert sich infolgedessen auf  $113.2^\circ$ . Bei der Abwinkelung der axialen Pyridin-Solvensmoleküle zum Zentralatom N(1)-Ba(1)-N(1A) ergibt sich ein Winkel von  $137.42(4)^\circ$ . Die beträchtliche Abweichung von einer linearen Anordnung lässt sich auf den erhöhten Raumbedarf der Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zurückführen. Der Abstand eines  $\text{Cp}^*$ -Zentroiden ( $\text{C}_{5Z}$ ) zum Bariumatom beträgt  $279.55(5)$  bei einer mittleren Barium-Kohlenstoffdistanz von  $304.4$  pm. Der durchschnittliche Barium-Stickstoffabstand zu den Pyridin-Liganden ergibt sich zu  $299.1$  pm und ist damit deutlich länger als die Entfernung Ba(1)- $\text{C}_{5Z}$  zum Zentrum des fünfgliedrigen Ringes von  $279.55(5)$  pm.

In Abbildung 106 sind die Atomabstände und Winkel des koordinierten Pentamethylcyclopentadienyl-Anions wiedergegeben. Aufgrund der niedrigen Standardabweichungen ( $0.2$  pm bzw.  $0.1^\circ$ ) sind diese Werte sehr aussagekräftig (Abb. 107). Nahezu gleiche Abstände und Winkel zeigen anschaulich die  $D_{5h}$ -Molekülsymmetrie eines  $\text{Cp}^*$ -Anions auf.

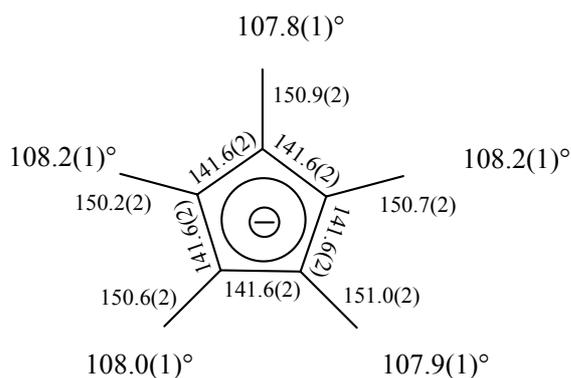


Abb. 106: Abstände und Winkel im koordinierten Cp\* -Anion

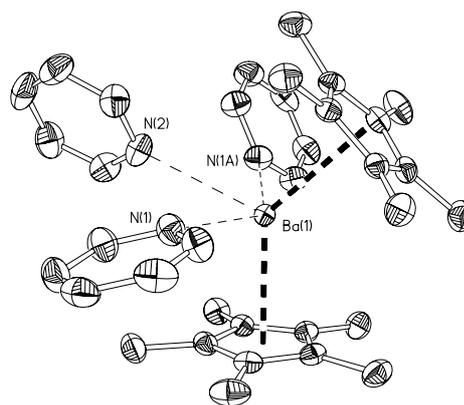


Abb. 107: Darstellung von Komplex **17a** im ORTEP-Stil

Atome	Abstand [pm]	Atome	Winkel [°]
Ba(1)-C(1)	304.2(1)	C <sub>5Z1</sub> -Ba(1)-C <sub>5Z2</sub>	133.7
Ba(1)-C(2)	304.1(2)	C <sub>5Z1</sub> -Ba(1)-N(1)	100.3
Ba(1)-C(3)	305.1(1)	C <sub>5Z1</sub> -Ba(1)-N(2)	113.2
Ba(1)-C(4)	304.6(1)	C <sub>5Z2</sub> -Ba(1)-N(1)	96.1
Ba(1)-C(5)	304.1(1)	N(1)-Ba(1)-N(1A)	137.42(4)
Ba(1)-N(1)	300.0(1)	N(1)-Ba(1)-N(2)	68.71(2)
Ba(1)-N(2)	297.3(2)	N(2)-Ba(1)-N(1A)	68.71(2)

Tab. 28: Ausgewählte Atomabstände und Winkel von Komplex [BaCp\*<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>]

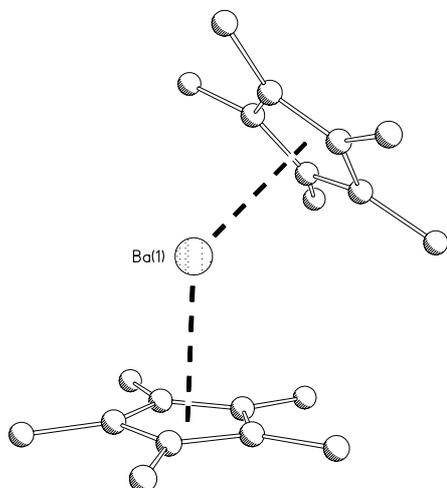


Abb. 108: Darstellung der monomeren Einheit von [BaCp\*<sub>2</sub>] (**K**)

Zwei Strukturen von Bis(pentamethylcyclopentadienyl-Komplexen des Bariums sind zum Vergleich mit Verbindung **17a** in Betracht zu ziehen. Im basenfreien Komplex **K** sind die monomeren Einheiten von [BaCp\*<sub>2</sub>] über side-on-Kontakte zwischen den Bariumzentren und ein bis zwei Methylgruppen pro Cp\* -Anion zu gewinkelten linearen Ketten verbrückt<sup>[131]</sup>. Innerhalb des Monomers (Abb. 108) beträgt der Abstand eines Bariumatoms zum Zentroiden des Fünfrings 272.9 pm und ist damit deutlich kürzer

als die Distanz beim hier vorgestellten Pyridin-Solvat **17a** mit 279.55(5) pm, dessen Koordinationssphäre durch drei Pyridin-Liganden aufgeweitet ist. Demzufolge vergrößert sich bei **17a** die mittlere Barium-Kohlenstoff-Bindungslänge auf 304.4 pm, im Gegensatz zu 298.7 pm beim solvatfreien Komplex **K**. Die Abwinklung der Cp<sup>\*</sup>-Zentroiden zum Bariumatom ist beim basenfreien Komplex mit 131° annähernd gleich stark ausgeprägt wie beim Tripyridin-Addukt **17a** mit 133.7°.

Das Bis(thf)-Addukt Bis(pentamethylcyclopentadienyl)barium-bis(tetrahydrofuran) ([BaCp<sup>\*</sup><sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>], **L**) besitzt einen ähnlichen strukturellen Aufbau<sup>[129]</sup> wie der Komplex **17a**: Zwei THF-Solvensmoleküle koordinieren an eine monomere [BaCp<sup>\*</sup><sub>2</sub>]-Einheit, dessen Molekülgestalt als verzerrter Tetraeder bezeichnet werden kann (Abb. 109). Die Abwinkelung der Fünfring-Zentroiden zum Zentralatom beträgt hier 137.4° bei entsprechender Winkelverkleinerung zwischen den Sauerstoffatomen der THF-Liganden zum Bariumatom auf 82.2°. Die übrigen Winkel beim Komplex **L** variieren zwischen 104.1° und 107.8° und sind demzufolge etwas kleiner als der ideale Tetraederwinkel von knapp 109.5°. Der Abstand eines Zentroiden zum Bariumzentrum beträgt im Mittel 275.8 pm bei einer durchschnittlichen Barium-Kohlenstoff-Distanz von 300.6 pm. Damit nimmt der Komplex **L** eine Mittelstellung in Bezug auf die Ba-C-Bindungslängen im Vergleich zu den Komplexen **K** und **17a** ein.

Zu bemerken ist der geringe Unterschied des Winkelbetrages C<sub>5Z1</sub>-Ba(1)-C<sub>5Z2</sub> bei den Festkörperstrukturen der basenfreien Verbindung **K** und des Tripyridin-Adduktes **17a** von 2.7°. Dieses lässt darauf schließen, dass die Anwesenheit koordinierter Solvensmoleküle nur in sekundärer Hinsicht die Abwinkelung von η<sup>5</sup>-koordinierten Liganden zu zentralen Bariumatomen beeinflusst.

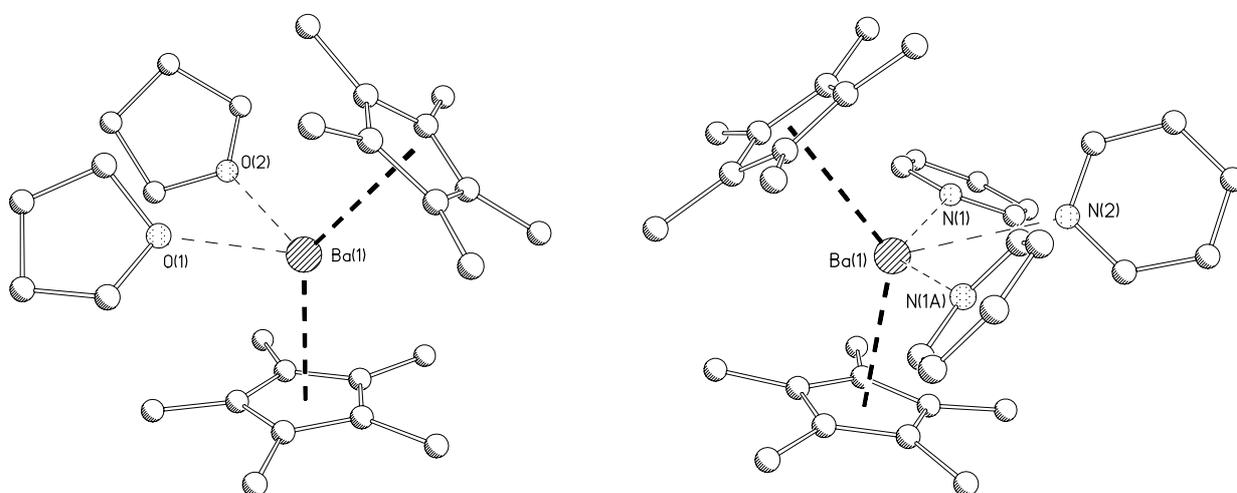


Abb. 109: Gegenüberstellung der Komplexe [BaCp<sup>\*</sup><sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (**L**, links) und [BaCp<sup>\*</sup><sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>] (**17a**, rechts)

## 6. Weitere Darstellungen und Polymerisationsversuche

### a) Darstellung von Bariumbis(tetraphenylborat), Ba(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Als Vorstufe zu möglichen Strukturuntersuchungen von Kronenether-Addukten mit einem Barium-(2+)-Kation und dem sterisch anspruchsvollen, komplexen Anion Tetraphenylborat wurde zunächst Bariumbis(tetraphenylborat) (Ba(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) dargestellt:



Eine Lösung von Bariumhydroxid und Ammoniumtetraphenylborat in 67 %igem Ethanol wurde erhitzt und unter Zugabe weiteren Lösungsmittels so lange destilliert, bis kein Ammoniak mehr nachweisbar war. Die Reaktionslösung wurde filtriert und das Produkt mit Ethylacetat ausgefällt. Der gelbliche Rückstand wurde mit Ethylacetat, Petrolether und *n*-Hexan gewaschen. Die anschließende Trocknung im Ölpumpenvakuum ergab einen weißen Feststoff. Die Charakterisierung erfolgte durch <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektroskopie.

### b) Darstellung von Bariumbis(tetraphenylborat)(18-Krone-6), Ba(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(18-Krone-6)



Ba(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wurde im äquimolaren Verhältnis mit 18-Krone-6 in 20 %igem Ethanol gelöst und gerührt. Nach Lagerung bei 4 °C wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der erhaltene Rückstand mit Ethylacetat gewaschen. Kristallisationsversuche mit Wasser-/Ethanol- und Wasser-/Acetongemischen führten ausschließlich zu weißen Kristallpulvern.

### c) Darstellung von *nido*-Carboran, C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>13</sub>

Für die Darstellung eines Halbsandwich-Komplexes aus einem Barium-(2+)-Kation und dem zweiwertigen Dicarbollid-Anion ([*nido*-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>2-</sup>) wurde zunächst die Vorstufe *nido*-Carboran (C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>13</sub>) benötigt. Durch eine baseninduzierte BH-Eliminierung von *ortho*-Carboran, C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, mit Kaliumhydroxid und anschließender Aufarbeitung nach einer Vorschrift von Jordan<sup>[137]</sup> konnte *nido*-Carboran (C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>13</sub>) dargestellt werden. Der weiße

Feststoff konnte mit einer Ausbeute von 53 % erhalten werden und zersetzte sich an der Luft zu einem grauen Öl.

**d) Darstellung von Bariumcarbollid • Toluol, Ba(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) • Toluol**

Durch eine Umsetzung der starken Base Barium-bis(hexamethyldisilazid) (Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) mit der CH-Säure C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>13</sub> wurde eine Metallierungsreaktion in Anlehnung der in den Kapiteln **B 2.2 – 5.2** beschriebenen Synthesen vorgenommen.

Eine Lösung von Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in Toluol wurde mit einer Lösung von *nido*-Carboran, C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>13</sub>, in Toluol versetzt, woraufhin ein weißer Niederschlag entstand, der sich an der Luft zu einem gelben Öl zersetzte. Ein Produkt der Zusammensetzung Ba(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) • Toluol konnte in 91 %iger Ausbeute erhalten werden. Kristallisationsversuche durch Lösen in THF und Überschichten mit *n*-Hexan führten nur zu Kristallpulvern von Ba(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) • Toluol.

**e) Darstellung von Bariumcarbollid(18-Krone-6), Ba(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)(18-Krone-6)**

Durch die Züchtung geeigneter Einkristalle sollte die Strukturaufklärung eines neuartigen Kronenether-Addukts aus Ba(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) und 18-Krone-6 vorgenommen werden .

Eine Lösung von Ba(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) • Toluol und 18-Krone-6 in Pyridin wurde von festen Bestandteilen abfiltriert und das gelbe Filtrat nacheinander bei 20 °C, 4 °C und -25 °C gelagert. Auch nach einer anschließenden Überschichtung mit *n*-Hexan konnten keine Einkristalle erhalten werden.

**f) Versuch der Darstellung von Strontium-bis(hexamethyldisilazid), Sr[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>**

Analog zur in Kapitel **1.2** ausgeführten Darstellung von Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wurde eine Metallierungsreaktion von dentritischem Strontium-Metall mit Hexamethyldisilazan in THF unter Einleitung von Ammoniakgas versucht. Dabei wurde bei 20 °C und bei 80 °C ein weißer Feststoff erhalten, der in THF löslich war. Diese Substanz wurde im IR-Spektrum als Strontiumamid, Sr(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> identifiziert. Die Darstellung bei -18 °C ergab einen unlöslichen grauen Feststoff, der aus pulverisiertem elementarem Strontium bestand.

**g) Versuche zur anionischen Polymerisation von Styrol zu Polystyrol unter Einsatz von Bis(fluorenyl)barium-Verbindungen (BaFl<sub>2</sub>)**

Über den Gebrauch von Verbindungen wie Barium-bis(triphenylmethanid)-bis(tetrahydrofuran) als Initiatoren in der anionischen Polymerisation wurde bereits seit längerem gelegentlich berichtet<sup>[9]</sup>. Seit kurzem ist auch der Einsatz des Barium-Komplexes Bis(benzyl)barium bei der Polymerisation von Styrol zu Polystyrol bekannt<sup>[138]</sup>. Daher erschienen Versuche zur Anwendung von Bis(fluorenyl)barium-Verbindungen angebracht.

Zur Reinigung des eingesetzten Monomers Styrol wurde dieses in Calciumhydrid gelinde erwärmt. Nach anschließender Vakuumdestillation konnte das Styrol frei von Feuchtigkeit und Polymerisationsinhibitoren erhalten werden.

Die Polymerisation von Styrol wurde in fünf abgedunkelten Reaktionsgefäßen durchgeführt. In alle N<sub>2</sub>-Kolben wurde jeweils 20 ml Styrol und 20 ml Toluol vorgelegt. Vier Kolben wurde mit je 20 mg eines der folgenden BaFl<sub>2</sub>-Komplexes versetzt: **a)** BaFl<sub>2</sub>-THF (Verbindung **9**), **b)** BaFl<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub> (**10**), **c)** BaFl<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py) (**12**) und **d)** BaFl<sub>2</sub>(Dibenzo-18-Krone-6)(py) (**13**). Ein fünfter Reaktionsansatz (**e**) wurde als Blindprobe verwendet, um den Anteil der thermisch angeregten, radikalischen Polymerisation bestimmen zu können. Nach dreitägiger Reaktionsdauer bei Raumtemperatur wurden Proben aus allen fünf Kolben gezogen. Zur Aufarbeitung der Probenlösungen wurde wenig Methanol zugegeben, was zum Aufschäumen der Lösung führte (quenchen). Die Lösung wurde im Anschluss im Vakuum bei Raumtemperatur destilliert, um das überschüssige leicht flüchtige Styrol zu entfernen. Der Destillationsrückstand wurde anschließend mit wenig verdünnter Salzsäure versetzt und mit Wasser gewaschen. Nach einer Trocknung über Magnesiumsulfat (MgSO<sub>4</sub>) wurde das Lösungsmittel abdestilliert, und der erhaltene leicht gelbliche, klare Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. In allen fünf Proben wurden nur wenige Miligramm Polymerisat aufgefunden, die auf die „natürliche“ (radikalische) Polymerisation zurückzuführen sind.

Dieses Ergebnis machte deutlich, dass die Zugabe eines Cokatalysators notwendig sein würde. Die vier Reaktionslösungen mit den potentiellen Reaktionsstartern aus BaFl<sub>2</sub>-Komplexen wurden jeweils mit 2 ml einer zweimolaren Lösung von Trimethylaluminium, AlMe<sub>3</sub>, in Toluol versetzt. Die Blindprobe wurde geteilt, und ein halber Ansatz (**f**) wurde mit 1 ml AlMe<sub>3</sub>-Lösung versehen. Nach weiteren drei Tagen Reaktionszeit wurden die Proben - wie oben beschrieben - aufgearbeitet.

In beiden Blindproben **e** und **f** wurden jeweils ca. 1,5 % Polystyrol, bezogen auf die Masse des Monomers Styrol, gefunden. Die Probe **a** enthielt 23.2 % Polymerisat, in den übrigen drei Proben wurden ähnliche Mengen an Polystyrol vorgefunden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes in  $\text{CDCl}_3$  konnten nur sehr breite Resonanzsignale beobachtet werden, die einen Einblick in die Taktizität des Polymers nicht ermöglichten.

Es konnte gezeigt werden, dass Bis(fluorenyl)barium-Verbindungen im Zusammenhang mit Trialkylaluminium-Verbindungen einen gewissen Anteil an Styrol zu Polystyrol polymerisieren können.

## 7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Darstellungen und Charakterisierungen von Metallocen-Verbindungen des Bariums mit den anionischen Liganden Cyclopentadienyl ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), Indenyl (Ind), Fluorenyl (Fl) und Pentamethylcyclopentadienyl ( $\text{Cp}^*$ ). Durch die Verwendung verschiedener makrocyclischer Polyether wie Kronenether und Kryptanden wurden Neutralbasen-Addukte der genannten Komplexe synthetisiert. Strukturuntersuchungen wurden sowohl durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (RSA) vorgenommen als auch durch vergleichende Röntgen-Pulverdiffraktometrie.

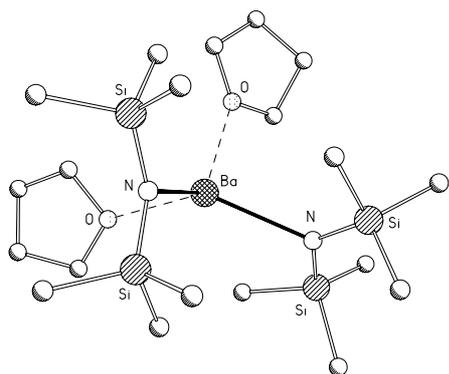


Abb. 110: Molekülstruktur von monomerem  $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2]^{[29]}$  ohne H-Atome

Als Ausgangsverbindung für die Darstellungen der Metallocen-Komplexe des Bariums wurde Barium-bis(hexamethyldisilazid) ( $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ) in einer Metallierungsreaktion von Barium-Metall und Hexamethyldisilazan ( $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ) in Gegenwart von Ammoniak synthetisiert<sup>[29]</sup>. Durch eine Röntgen-Pulveruntersuchung des erhaltenen Kristallpulvers konnte gezeigt werden, dass die Anordnung im Festkörper der Kristallstruktur von monomerem Barium-bis(hexamethyldisilazid)-bis(tetrahydrofuran) ( $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2]^{[29]}$ ) entspricht (Abb. 110). Die Molekülstrukturen von zwei ähnlich aufgebauten Dimeren sind ebenfalls bekannt<sup>[29]</sup>.

Metallierungsreaktionen der starken Brönstedt-Base  $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit den CH-Säuren Cyclopentadien, Inden und Fluoren führten zu den Eingangs erwähnten  $\pi$ -Komplexen Bis(cyclopentadienyl)barium,  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , Bis(indenyl)barium,  $\text{BaInd}_2$  und Bis(fluorenyl)barium,  $\text{BaFl}_2$ . Durch eine Umsetzung von Pentamethylcyclopentadien ( $\text{Cp}^*\text{H}$ ) mit  $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  wurde die Halbsandwich-Verbindung  $\text{BaCp}^*[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  erhalten, dessen Bildung auf annähernd gleiche  $\text{pK}_a$ -Werte (ca. 26) der Säuren  $\text{Cp}^*\text{H}$  und  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  zurückzuführen ist.

Die Strukturaufklärung von Barocen,  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , gelang durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des solvenshaltigen Komplexes  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$  (**1c**). Dabei bildet das Solvensmolekül Dimethylsulfoxid (DMSO) keine koordinative Bindungen zu den Bariumatomen aus (mittlerer Abstand Barium  $\leftrightarrow$  DMSO: 584.5 pm). Stattdessen sind diese Moleküle in den Lücken der dreidimensionalen Netzstruktur von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  angeordnet. Innerhalb des Polymers koordinieren jeweils vier  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringe über  $\eta^5$ -Koordinationen in tetraedischer Anordnung an ein Bariumzentrum, während jeder  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ligand wiederum an zwei Bariumatome gebunden ist (Abb. 111). Durch vergleichende Röntgen-Pulverdiffraktometrie konnte die gleiche Festkörperstruktur in einem Kristallpulver von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  nachgewiesen werden, das in einer THF-Lösung synthetisiert wurde.

Barocen in monomerer Aggregation konnte als das Kronenether-Addukt  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$  (**2a**) erhalten werden (Abb. 111). Bedingt durch die spezielle Lage auf einem Symmetriezentrum nehmen die Zentren der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Fünfringe ( $\text{C}_{5Z}$ ) den idealen Winkel von  $180^\circ$  zum Bariumatom ein, während das Bariumzentrum im Mittelpunkt der Kronenethers koordiniert ist. Sowohl das Kristallpulver **2** und als auch die Einkristalle **2a** weisen die gleiche Festkörperstruktur auf.

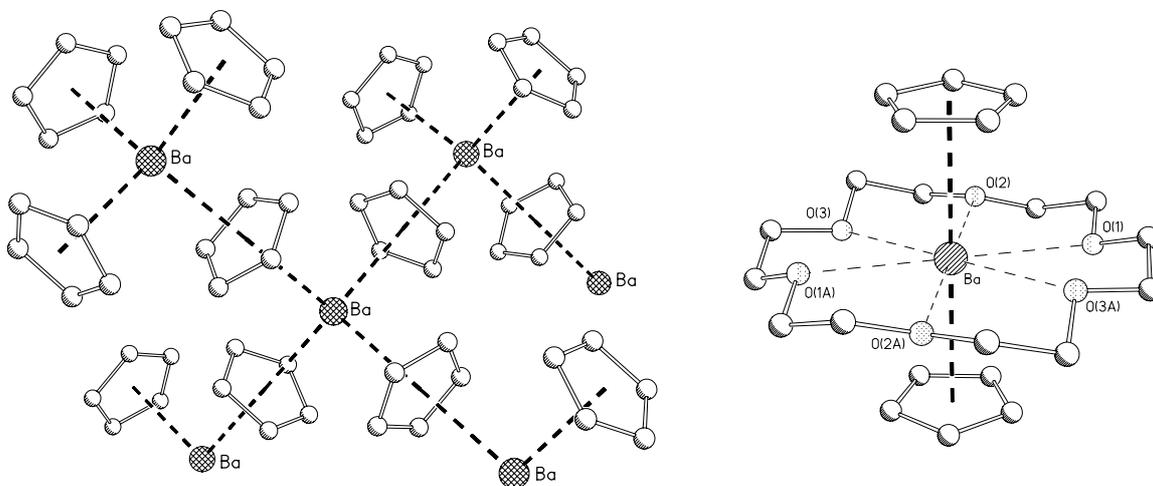


Abb. 111: Polymeres und monomeres Barocen: links  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$  (**1c**) ohne H-Atome und Kristallsolvens DMSO, rechts  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$  (**2a**) ohne H-Atome

Der Komplex  $\text{BaInd}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2$  (**5a**) kristallisiert als neuer Strukturtyp (Abb. 112): Die Verbindung **5a** besitzt einen salzartigen Aufbau, der aus einem komplexen Kation  $[\text{BaInd}(18\text{-Krone-6})(\text{py})]^+$ , einem nicht-koordinierten („nackten“) Indenyl-Anion und einem freien Pyridin-Molekül als Kristallsolvens besteht. Innerhalb des komplexen, einfach positiv geladenen Barium-Kations befindet sich das Bariumzentrum annähernd in der Ebene des cyclischen Polyethers und ist axial von einem Indenyl-Anion  $\eta^5$ -koordiniert sowie mit einem Pyridin-Liganden über das Stickstoffatom koordinativ gebunden. Zusammen mit einem „nackten“ Indenylanion liegt **5a** als ein solvenssepariertes Ionenpaar (SSIP) im Festkörper vor, welches noch von einem zusätzlichen Pyridin-Solvensmolekül umgeben ist. Der Komplex Bis(indenyl)barium-sesqui(Dibenzo-18-Krone-6)-dipyridin (**7a**) entspricht ebenso diesem Strukturtyp und kristallisiert mit einem weiteren nicht-koordinierten Kronenether-Molekül in der asymmetrischen Einheit aus.

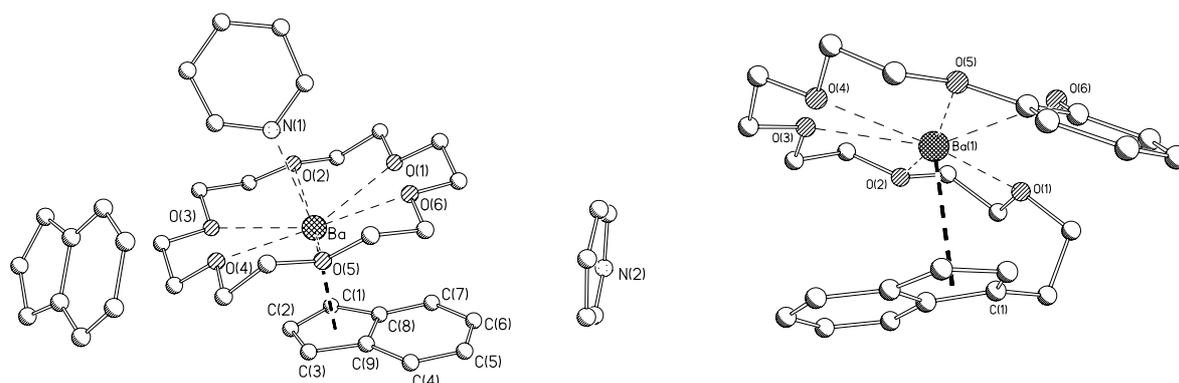


Abb. 112: Struktur von  $\text{BaInd}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2$  (**5a**, links) ohne H-Atome und die monomere Formeleinheit von  $[(-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-PhO})\text{BaInd}] \cdot 2 \text{Py}$  (**6a**, rechts) ohne Kristallsolvens Pyridin und ohne H-Atome

Beim Komplex 2-( $\eta^5$ -Indenyliden-pentaethoxy)-phenolatobarium-dipyridin ( $[(-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-PhO})\text{BaInd}] \cdot 2 \text{Py}$ , **6a**) wurde durch eine Spaltung des Kronenethers Monobenzo-18-Krone-6 eine neuartige *ansa*-Verbindung dargestellt. Zwischen dem substituierten Indenyliden-Anion und dem aus der Spaltung entstandenen Phenolatanion wurde somit ein über die Pentaethoxy-Gruppe verbrücktes *ansa*-Dianion erzeugt (Abb. 112). Innerhalb einer monomeren Formeleinheit koordinieren jeweils ein  $\eta^5$ -gebundenes Indenyliden-Anion und ein daran verbrücktes Pentaethoxy-Phenolatanion ( $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-PhO}^-$ ) an ein  $\text{Ba}^{2+}$ -Kation. Durch eine zusätzliche terminale  $\mu_2$ -end-on-Koordination des Phenolat-Sauerstoffatoms O(6) an ein benachbartes Bariumzentrum bildeten sich Dimere von Verbindung **6a** aus.

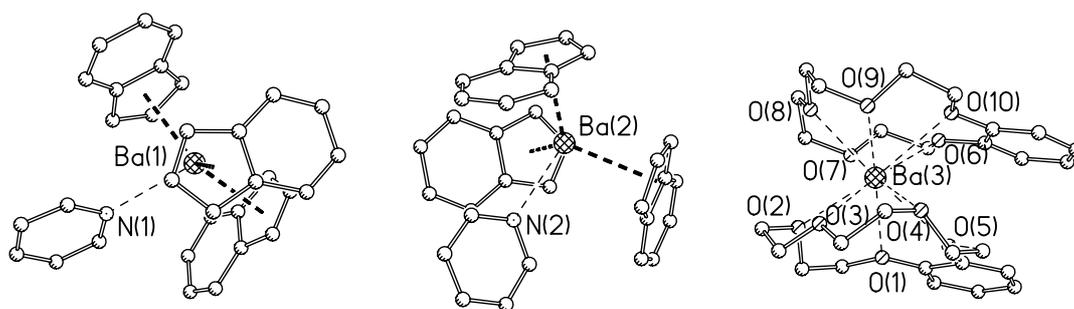


Abb. 113: Struktur von  $[\text{Ba}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2][\text{BaInd}_3(\text{py})]_2$  (**8a**) ohne H-Atome

Verbindung **8a** liegt als Salz vor, bestehend aus einem komplexen Bis(Benzo-15-Krone-5)barium-(2+)-Kation und zwei komplexen Tris(indenyl)pyridin-barat(1-)-Anionen. Die Aggregation von  $[\text{Ba}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2][\text{BaInd}_3(\text{py})]_2$  entspricht der eines „at-Komplexes“ (Abb. 113). Es handelt sich um die erste beschriebene Indenyl-Baratstruktur.

Der Komplex  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$  (**10a**) kristallisiert als stark gewinkelte Sandwich-Struktur in monomerer Aggregation, bei der beide Fluorenyl-Anionen über  $\eta^5$ -Koordinationen an ein Bariumatom gebunden sind. Zusätzlich koordinieren drei Pyridin-Solvensmoleküle über ihre Stickstoffatome als Lewis-Basen an das Bariumzentrum (Abb. 114). Ein viertes freies Pyridin-Molekül befindet sich als Kristallsolvens in der angrenzenden Umgebung des Komplexes. Ein synthetisiertes Kristallpulver **10** entspricht dem angeführten strukturellen Aufbau des Einkristalls **10a**.

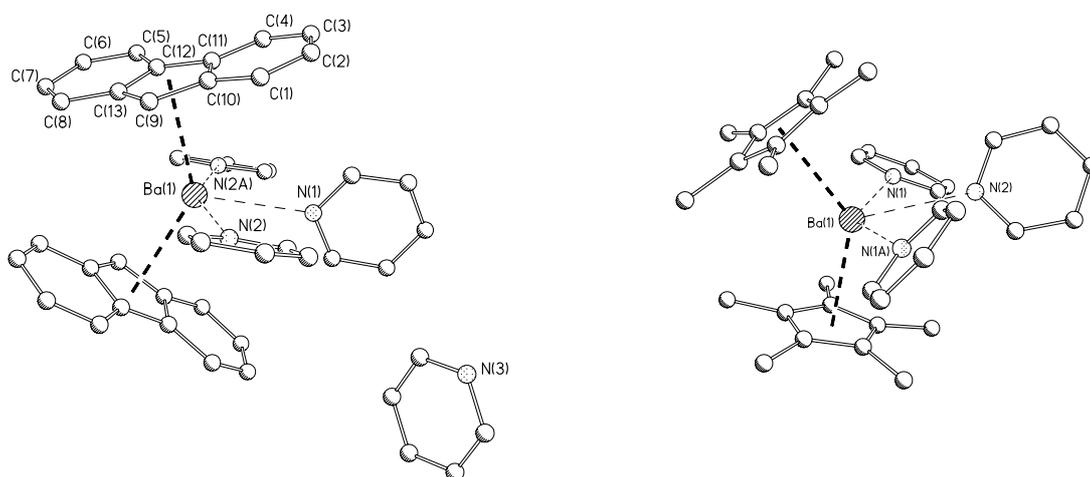


Abb. 114: Darstellung der Molekülstrukturen von  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$  (**10a**, links) und  $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$  (**17a**, rechts) ohne H-Atome

Der monomere Solvat-Komplex  $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$  ist als ungeladene gewinkelte Sandwichstruktur aufgebaut wie der oben beschriebene Komplex **10a**. Drei Pyridin-Liganden

koordinieren über ihre Stickstoffatome als Lewisbasen an einen Bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)barium-Komplex (Abb. 114).

Die Verbindung  $\text{BaFl}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2$  (**12a**) ist ein Salz, dessen Komponenten aus einem komplexen einfach positiv geladenen Kation  $[\text{BaFl}(18\text{-Krone-6})(\text{py})]^+$ , einem nicht-koordinierten Fluorenyl-Anion und einem Pyridin-Molekül als Kristallsolvens bestehen. Dieser Strukturtyp weist ein Koordinationsverhalten im Festkörper auf, das dem eines solvensseparierten Ionenpaares (SSIP) mit je einem koordinierten und einem solvatisierten Fluorenyl-Anion in Lösung entspricht. Der Komplex **12a** sowie die Verbindung  $\text{BaFl}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_3$  (**13a**) entsprechen dem in Abbildung 112 dargestellten Strukturtyp ( $\text{BaInd}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2$ , linke Seite).

Weiterhin konnten Strukturaufklärungen zweier gemischter Fluorenylhydroxobarium-Verbindungen durchgeführt werden. Der Komplex  $[[\text{Ba}(\text{Kryptand } 222)]_2(\text{OH})][\text{Fl}]_3 \cdot \text{Py}$  (**14a**) besitzt einen salzartigen Aufbau, der sich aus einem komplexen Kation  $[[\text{Ba}(\text{Kryptand } 222)]_2(\text{OH})]^{3+}$ , drei „nackten“ Fluorenyl-Anionen und einem Pyridin-Molekül als Kristallsolvens zusammensetzt. Der Komplex  $[\text{Ba}(\text{OH})(\text{Benzo-18-Krone-6})_4[\text{Fl}]_4 \cdot 9 \text{ Py}$  (**15a**) ist ein Salz, der aus dem tetrameren komplexen Kation  $[\text{Ba}(\mu_3\text{-OH})(\text{Benzo-18-Krone-6})]_4^{4+}$ , vier nicht-koordinierten Fluorenyl-Anionen und neun Pyridin-Molekülen als Kristallsolvens besteht. Die Grundeinheit dieses Tetramers ist demnach  $[\text{Ba}(\text{OH})(\text{Benzo-18-Krone-6})][\text{Fl}] \cdot 2.25 \text{ Py}$ .

Versuche zum Thema anionische Polymerisation von Styrol zu Polystyrol unter Einsatz von Bis(fluorenyl)barium-Verbindungen ( $\text{BaFl}_2$ ) schließen diese Arbeit ab.

## 8. Summary

The present paper describes syntheses and characterizations of barium metallocene compounds with the anionic ligands cyclopentadienyl ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), indenyl (Ind), fluorenyl (Fl) and pentamethylcyclopentadienyl ( $\text{Cp}^*$ ). Neutral base adducts of the mentioned complexes were synthesized by the use of macrocyclic polyethers like crown ethers and cryptands. Structure determinations were done by single crystal X-ray analysis (RSA) and by comparative X-ray powder diffraction.

As a precursor for the production of barium metallocene complexes, barium-bis(hexamethyldisilazide) ( $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ) was synthesized by a metalation process with barium metal and hexamethyldisilazane ( $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ) in the presence of ammonia<sup>[29]</sup>. X-ray powder diffraction analysis of the obtained crystal powder showed the same arrangement in

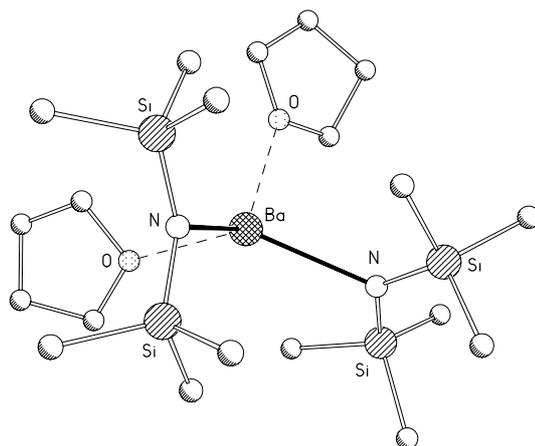


Fig. 8.1: Structure of monomeric  $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2]$  without hydrogen atoms<sup>[29]</sup>

the solid state as in the crystal structure of monomeric barium hexamethyldisilazide tetrahydrofuran  $[\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2]$ . The structures of two similar constructed dimers are also known<sup>[29]</sup>. Metalation reactions of the strong Brønstedt-base  $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  with the CH-acids cyclopentadiene, indene and fluorene led to the above-mentioned  $\pi$ -complexes bis(cyclopentadienyl)barium,  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , bis(indenyl)barium,  $\text{BaInd}_2$  and bis(fluorenyl)barium,  $\text{BaFl}_2$ . The half-sandwich compound pentamethylcyclopentadienyl-barium hexamethyldisilazide could be obtained by a reaction of pentamethylcyclopentadiene ( $\text{Cp}^*\text{H}$ ) with the precursor  $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ , which could be attributed to nearly the same  $\text{pK}_a$ -values (about 26) of the two H acids  $\text{Cp}^*\text{H}$  und  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ .

The structure determination of barocene,  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , succeeded in single crystal X-ray analysis of the compound  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$  (**1c**). Although the complex contains the

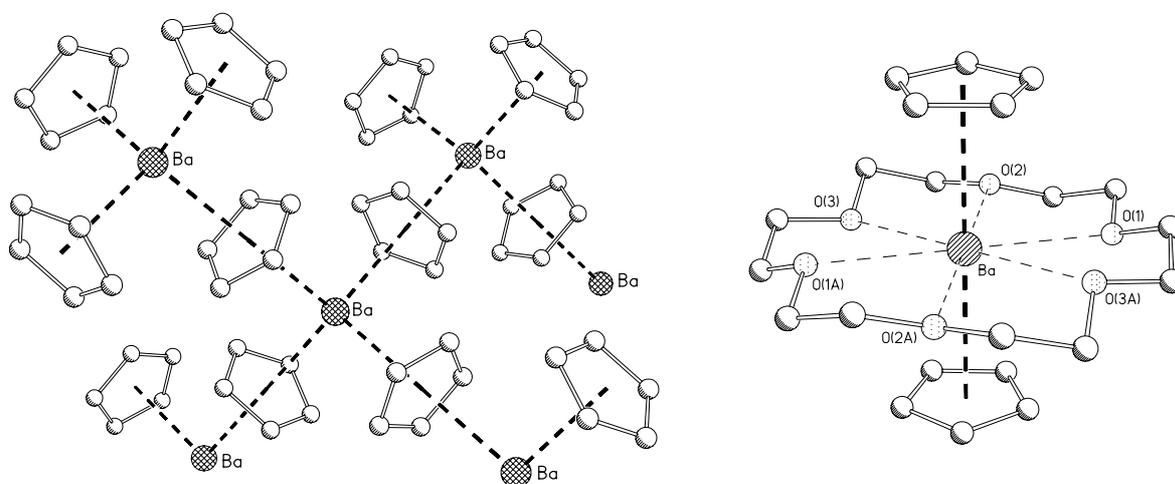


Fig. 8.2: Polymeric und monomeric barocen:  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$  (**1c**, left) without H atoms and DMSO molecules;  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-crown-6})]$  (**2a**, right) without H atoms

solvent DMSO, these molecules do not show any coordination to the barium atoms but are located in voids of the three-dimensional polymeric array of  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (average distance  $\text{Ba} \leftrightarrow \text{DMSO}$ : 584.5 pm). Within the polymer, four  $\text{C}_5\text{H}_5$  rings are  $\eta^5$ -coordinated to one central atom in a tetrahedral arrangement, while each five-membered ring is bound to two barium atoms (fig. 8.2). A comparative X-ray powder diffraction analysis could demonstrate the same solid state structure in a crystal powder of  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (**1b**), which was synthesized from a THF solution.

Monomeric barocen could be obtained as the crown ether complex  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-crown-6})]$  (**2a**, fig. 8.2). Because the barium atom is located on a center of symmetry, the angle of both  $\text{C}_5\text{H}_5$  rings towards the central atom is required to be  $180^\circ$ . Furthermore the barium atom is coordinated in the middle of the crown ether plane. A crystal powder **2** presented the same structure in solid state as the single crystals **2a**.

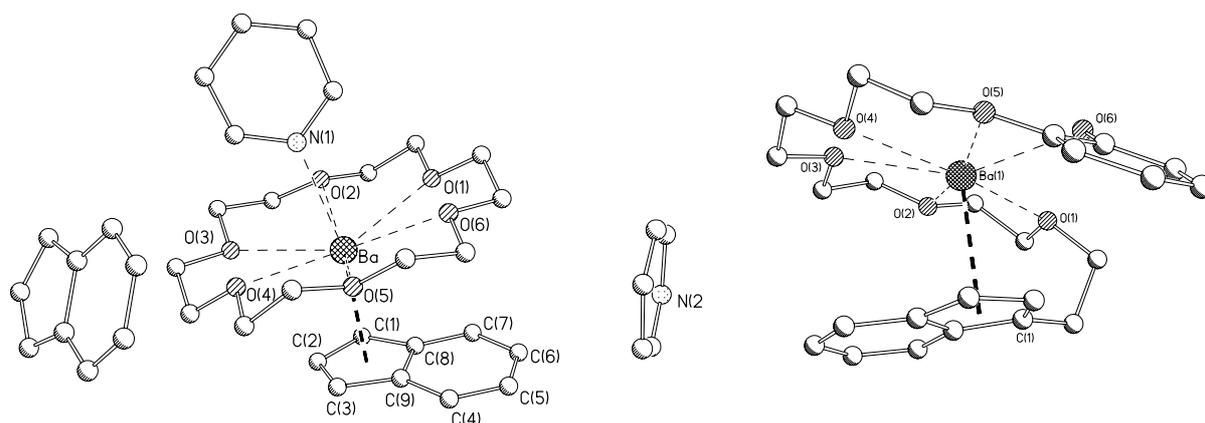


Fig. 8.3: Structure of  $\text{BaInd}_2(18\text{-crown-6})(\text{py})_2$  (**5a**, left) without H atoms and monomeric formula unit of  $[(-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-PhO})\text{BaInd}] \cdot 2 \text{Py}$  (**6a**, right) without pyridine solvents molecules and without H atoms

The complex  $\text{BaInd}_2(18\text{-crown-6})(\text{py})_2$  (**5a**) crystallized as a novel type of structure (fig. 8.3): The compound **5a** is a salt and contains the complex cation  $[\text{BaInd}(18\text{-Krone-6})(\text{py})]^+$ , a non-coordinated (“naked”) indenyl anion and a free pyridine molecule as a crystal solvent. Within the complex single positive charged barium cation, the center of the barium atom is located approximately in the plane of the cyclic polyether and is coordinated axially by  $\eta^5$ -contacts of an indenyl anion as well as by a nitrogen-metal coordinative bond of a pyridine ligand. Altogether the complex cation and the “naked” indenyl anion are existent as a solvent separated ion pair (SSIP) in the solid state, which is surrounded by an additional pyridine solvents molecule. The complex bis(indenyl)barium-sesqui(dibenzo-18-crown-6)-dipyridine

(7a) is in accordance with this type of structure and crystallized with an additional non-coordinated crown ether molecule in the asymmetric unit.

The complex 2-( $\eta^5$ -indenyliden-pentaethoxy)-phenolatobarium-dipyridine (6a) was produced by a decomposition of the crown ether monobenzo-18-crown-6 and represents a new type of an *ansa*-compound. Between the substituted indenylidene anion and a phenolate anion, which was a product of the decomposition, an *ansa*-dianion with a pentaethoxy-bridge was created (fig. 8.3). Within the monomeric formula unit, an indenylidene anion is coordinated by  $\eta^5$ -contacts to the barium cation, while the bridged pentaethoxy-phenolate anion ( $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-PhO}^-$ ) is bound to the central atom. Dimers of compound 6a were formed by a  $\mu_2$ -end-on coordination of the oxygen atom O(6) from the phenolate anion towards an adjacent barium atom.

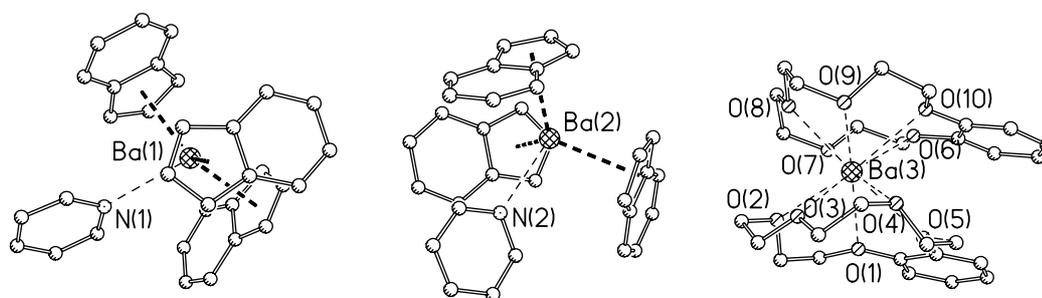


Fig. 8.4: Structure of  $[\text{Ba}(\text{benzo-15-crown-5})_2][\text{BaInd}_3(\text{py})]_2$  (8a) without H atoms

The compound 8a exists as a salt, which is composed of a complex bis(benzo-15-crown-5)barium(2+) cation and two complex tris(indenyl)pyridin-barate(1-) anions. The aggregation of  $[\text{Ba}(\text{benzo-15-crown-5})_2][\text{BaInd}_3(\text{py})]_2$  corresponds to an “at-complex”. This is the first mentioned structure of an indenyl barate.

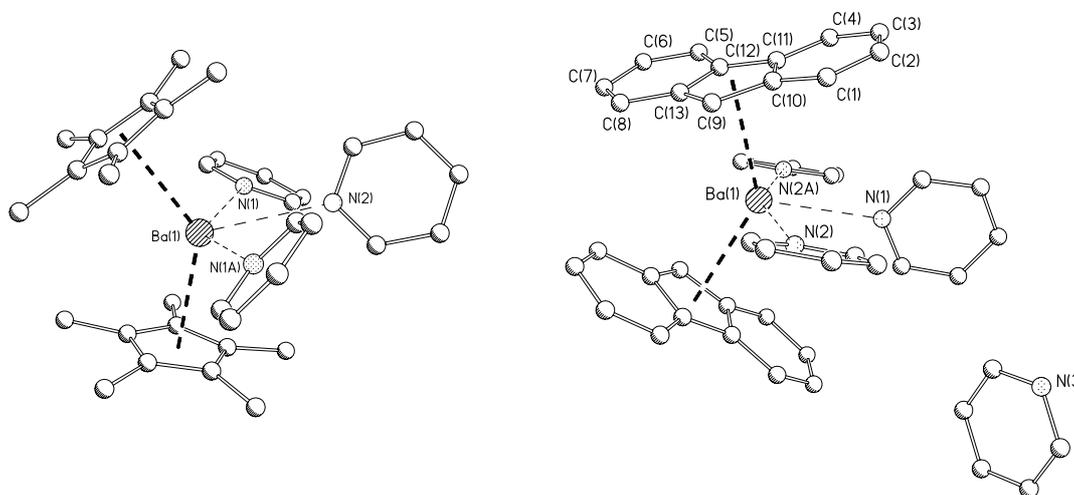


Fig. 8.5: Structures of  $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$  (17a, left) and  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$  (10a, right) without H atoms

The complex  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$  (**10a**) crystallized as an intensive bent sandwich structure in monomeric aggregation with two  $\eta^5$ -coordinated fluorenyl anions at the barium atom. As a Lewis-base three additional pyridine solvent molecules are bound with coordinative nitrogen bonds to the central atom (fig. 8.5). A fourth free pyridine molecule is located as a crystal solvent in the adjacent surrounding of the complex. A crystal powder **10** is in accordance with the mentioned structural array of the single crystal **10a**.

The monomeric solvate complex  $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$  (**17a**) is arranged as an uncharged bent sandwich-structure like the described complex **10a** above. Three pyridine ligands are coordinated as Lewis bases by nitrogen coordinative bonds to the complex bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)barium (fig. 8.5).

The compound  $\text{BaFl}_2(18\text{-crown-6})(\text{py})_2$  (**12a**) is a salt with a complex single positive charged cation  $[\text{BaFl}(18\text{-Krone-6})(\text{py})]^+$ , a “naked” fluorenyl anion and a free pyridine molecule as a crystal solvent. This type of structure shows an attitude of coordination in the solid state, which corresponds to a solvent separated ion pair (SSIP) with a coordinated and a solvated fluorenyl anion in solution. The complex **12a** as well as the compound  $\text{BaFl}_2(\text{dibenzo-18-crown-6})(\text{py})_3$  (**13a**) is in accordance with the type of structure illustrated in figure 8.3 ( $\text{BaInd}_2(18\text{-crown-6})(\text{py})_2$ , left).

Further structure determinations of two mixed fluorenylhydroxobarium compounds were accomplished: The complex  $[[\text{Ba}(\text{cryptand } 222)]_2(\text{OH})][\text{Fl}]_3 \cdot \text{Py}$  (**14a**) contains a salt-like array, which is composed of a complex cation  $[[\text{Ba}(\text{Kryptand } 222)]_2(\text{OH})]^{3+}$ , three “naked” fluorenyl anions and a pyridine solvent molecule. The complex  $[\text{Ba}(\text{OH})(\text{benzo-18-crown-6})]_4[\text{Fl}]_4 \cdot 9 \text{ Py}$  (**15a**) is a salt, consisting of a tetramer complex cation  $[\text{Ba}(\mu_3\text{-OH})(\text{benzo-18-crown-6})]_4^{4+}$ , four non-coordinated fluorenyl anions and nine pyridine molecules as crystal solvent. Hence the fundamental unit is  $[\text{Ba}(\text{OH})(\text{benzo-18-crown-6})][\text{Fl}] \cdot 2.25 \text{ Py}$ .

This thesis ends with experiments related to the topic anionic polymerisation of styrene to polystyrene catalyzed by bis(fluorenyl)barium compounds ( $\text{BaFl}_2$ ).

## C Experimenteller Teil

### 1. Allgemeine Arbeitstechniken

#### 1.1 Präparative Methoden

Die in dieser Arbeit beschriebenen Darstellungen sowie weitere an den Präparaten durchgeführte Tätigkeiten erfolgten durch Anwendungen der Schlenk-Technik<sup>[139]</sup> in Apparaturen mit Paraffinöl-Überdruckventil und nachgereinigtem Argon (Hydrosorp und Oxisorb Anlage, Fa. *Messer Griesheim*) als Schutzgas. Die verwendeten Glasgeräte wurden mehrfach im Ölpumpenvakuum mit einem Heißluftfön ausgeheizt und mit Argon gespült.

#### 1.2 Käuflich erworbene Verbindungen und deren Trocknung

Die folgenden Chemikalien wurden von der Firma *Merck KGaA* (Darmstadt) bezogen: Barium, Benzo-15-Krone-5, Benzo-18-Krone-6, Calciumhydrid, Dibenzo-18-Krone-6, Dicyclopentadien, Diethylether, Dimethylsulfoxid, Ethanol, Fluoren, Hexamethyldisilazan, *n*-Hexan, Inden, Isopropylalkohol, Kalium, 18-Krone-6, Kryptofix<sup>®</sup> 222, Natrium, Nujol, Pentamethylcyclopentadien, Phosphorpentoxid, Pyridin, Styrol, Tetrahydrofuran und Toluol. Triethylaluminiumlösung (0.9 M in *n*-Hexan) und Trimethylaluminiumlösung (2 M in Toluol) wurden bei der Firma *Fluka* (Taufkirchen) erworben. Dimethylsulfoxid-d<sub>6</sub>, Pyridin-d<sub>5</sub> und Tetrahydrofuran-d<sub>8</sub> wurden bei der Firma *Deutero* (Kastellaun) und Argon 5.0 bei der Firma *Linde* (Hamburg) bezogen.

Die Befreiung der verwendeten Lösungsmittel von Wasser und Sauerstoffspuren wurde in üblichen Umlaufdestillen vorgenommen. Als Trockenmittel wurde entweder eine Natrium-Kalium-Legierung (Diethylether) oder Kalium eingesetzt. Bei den deuterierten Lösungsmitteln Dimethylsulfoxid-d<sub>6</sub> und Pyridin-d<sub>5</sub> wurde Calciumhydrid als Trockenmittel verwendet. Die eingesetzten Kronenether Benzo-15-Krone-5, Benzo-18-Krone-6, Dibenzo-18-Krone-6, 18-Krone-6 und Kryptofix<sup>®</sup> 222 wurden mehrere Wochen über Phosphorpentoxid unter verminderten Druck getrocknet. Das Inertöl für die Präparation der Einkristalle bei der Röntgenstrukturanalyse sowie das Nujol welches bei der Aufnahme der IR-Spektren verwendet wurde, wurde mehrfach entgast und über Phosphorpentoxid gelagert. Das Nujol wurde zusätzlich mit Natrium als Trockenmittel erhitzt und durch eine G4-Fritte filtriert.

## 2. Untersuchungsmethoden

### 2.1 IR-Spektren

Die Aufnahme der Spektren erfolgte an einem FT-IR-Gerät der Firma *Perkin-Elmer* mit der Bezeichnung FT-IR PE 1720. Die festen Substanzen wurden als Verreibung in getrocknetem, sauerstofffreien Nujol zwischen KBr-Platten aufgenommen.

### 2.2 NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden an einem Gerät der Firma *Varian* (Gemini-2000 BB) bei 200 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR), bei 50.3 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR) und an einem Gerät der Firma *Bruker* (Avance 400) bei 400 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR) und bei 100.6 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR) aufgenommen. Als interner Standard wurden die Referenzsignale der eingesetzten absolutierten Lösungsmittel oder des zugesetzten Tetramethylsilans (TMS;  $\delta_{\text{TMS}} = 0.00$  ppm) verwendet. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur (25 °C).

### 2.3 Schmelzpunktbestimmung

Die unkorrigierten Schmelzpunkte (Zersetzungspunkte) wurden in abgeschmolzenen Kapillaren unter Argon mit einer Schmelzpunktapparatur der Firma *Elektrothermal* Typ 9100 bestimmt.

### 2.4 Elementaranalyse

Die Gehalte der dargestellten Verbindungen an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden durch Mikroverbrennungsanalyse auf einem Gerät CHN-O-RAPID der Firma *Heräus* bestimmt. Der Analysator arbeitet nach dem Prinzip der katalytischen Rohrverbrennung unter Sauerstoffzufuhr bei hohen Temperaturen. Die jeweils gewünschten Messkomponenten werden mit Hilfe von spezifischen Adsorptionssäulen von einander getrennt und nacheinander mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt. Als Spül- und Trägergas dient Helium. Die Einwaage erfolgte bei allen Verbindungen unter Verwendung von Argon als Schutzgas, allerdings auf nicht konditionierter Alu-Folie. Die Anlagerung geringfügiger Mengen von Sauerstoff und Feuchtigkeit kann zu Abweichungen zwischen den erwarteten und den tatsächlichen Messwerten führen; dies äußert sich in einer gewissen Abnahme der C-Werte.

Weiterhin verbrennen die Bariumverbindungen nicht vollständig sondern zersetzen sich z. B. zu Carbiden.

## 2.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

### Präparation:

Unter Schutzgasatmosphäre wurde ein kleiner Teil der gezüchteten Kristalle in ein inertes viskoses Paraffinöl (Fa. *Burmah Oil*) gegeben, in welchem die extrem luft- und hydrolyseempfindlichen Kristalle eine Haltbarkeit von 5 bis 20 Minuten aufwiesen. In dieser Zeit wurde unter dem Polarisationsmikroskop die Kristallauswahl vorgenommen. Ein geeigneter Kristall wurde mit Hilfe eines zähflüssigen Öls auf die Spitze einer ausgezogenen Glaskapillare geheftet und die Kapillare in den Goniometerkopf eingespannt. Der Goniometerkopf wurde umgehend auf das Diffraktometer montiert. Durch den Stickstoffstrom der Tieftemperaturanlage erstarrte das Öl, so dass der Kristall sich bis zum Ende der Messung in inerter Umgebung befand.

### Messung:

Die Aufnahme der Datensätze geschah mit Hilfe von rechnergesteuerten, automatischen Diffraktometern, welche mit Tieftemperaturanlagen ausgestattet waren. Zur Verfügung standen ein Diffraktometer mit Flächenzähler der Universität Hamburg, ein Vierkreisdiffraktometer der Universität Hamburg und ein Vierkreisdiffraktometer der Universität Bremen:

- 1) APEX der Firma *Bruker* mit AXS CCD-Flächendetektor, betrieben mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm). Die aufgenommenen Frames wurden mit dem Programm SAINT 6.02 A<sup>[140]</sup> ausgelesen.
- 2) Y290 der Firma *Hilger & Watts*, betrieben mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm). Die Datensammlung erfolgte mit dem Steuerungsprogramm Y290<sup>[141]</sup>, die Datenreduktion mit dem Programm WATSHL<sup>[142]</sup>.
- 3) P4 der Firma *Siemens*, betrieben mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm).

Die Kristalle wurden auf den Geräten genau zentriert. Die vorläufigen Zellparameter und die Orientierungsmatrix bei den Messungen mit dem CCD-Gerät ergaben sich durch LSQ-Verfeinerungen von Reflexen, die in drei unterschiedlichen Sätzen von 15 Frames im Bereich  $0^{\circ} < \theta < 23^{\circ}$  gefunden wurden. Die halbe Kugel des reziproken Gitters wurde jeweils mit

1271 Frames in drei Positionen der Kamera gemessen, wobei die Frame-Weite  $0.3^\circ$  in  $\theta$  betrug. Zur Ermittlung der Streuqualität wurde auf dem Vierkreisdiffraktometer ein Rotationsphoto angefertigt. Daraufhin wurden anhand der Photos 15 Reflexe ausgewählt und anschließend vermessen. Es wurde mit der  $\omega/2\theta$ -scan-Methode und einem Graphitmonochromator gemessen. In kontinuierlichen Abständen wurde die Orientierung und Intensität ausgewählter Reflexe geprüft.

#### Auswertung:

Die Auswertung wurde mit dem Programm Shelx1 Vs.5.1<sup>[143]</sup> durchgeführt. Die Bestimmung der Raumgruppe wurde aufgrund der systematischen Auslöschungsbedingungen mit dem Programm XPREP<sup>[144]</sup> vorgenommen. Anschließend konnte das Phasenproblem mit Hilfe der direkten Methoden durch das Programm SHELXS<sup>[145]</sup> gelöst werden. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL<sup>[146]</sup> verwendet. Fehlende Atomlagen aus der Strukturlösung wurden durch Differenz-Fourier-Rechnungen ergänzt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit individuellen anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome der Liganden wurden in Gruppen zusammengefasst und mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren nach dem „riding model“ verfeinert. Notwendige Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm SADABS<sup>[147]</sup> vorgenommen. Sämtliche Molekülstrukturzeichnungen wurden mit dem Programm XP<sup>[144]</sup> der Firma *Siemens* angefertigt. Zur Erstellung der Hinterlegungsdaten wurde das Programm CITAB<sup>[144]</sup> genutzt. Die im ‚Röntgenographischen Anhang‘ (Teil E) angegebenen Gütefaktoren R und wR sind wie folgt definiert

$$R = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w F_o^4}}$$

Für alle gemessenen Verbindungen sind die kristallographischen Daten und ein Strukturmodell mit gekennzeichneten Atomen in dieser Arbeit angeführt. Spezielle, individuelle Verfeinerungsdaten, die oben nicht beschrieben worden sind, werden ausführlich in den Hinterlegungsdaten geschildert.

## **2.6 Röntgen-Pulverdiffraktometrie**

Die Pulverdiagramme wurden mit einem StadiP der Firma *STOE & Cie GmbH* (Debye-Scherrer-Geometrie,  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ , Ge (111) Monochromator) aufgenommen. Die Datensammlung

und Auswertung erfolgt mit dem Programm STOE WinXPOW Vs1.10<sup>[148]</sup>, während die aus den Einkristall-Datensätzen berechneten Diffraktogramme mit dem Programm WinXPow THEO Vs. 1.18<sup>[148]</sup> erstellt wurden.

### 3. Darstellung der Verbindungen

#### 3.1 Darstellung von Barium-bis(hexamethyldisilazid)-ditetrahydrofuran

70.7 ml (341 mmol) Hexamethyldisilazan und 12.0 g (87.5 mmol) Barium-Metall wurden in 75 ml THF in einem Schlenkrohr vorgelegt. Unter Rühren wurde bei Raumtemperatur 10 min Ammoniakgas in die Reaktionslösung eingeleitet. Es wurde 1 h gerührt und nochmals 10 min NH<sub>3</sub>-Gas eingeleitet. Nach Trübung der Lösung und einsetzender Gasentwicklung am Bariummetall wurde über Nacht gerührt.

Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand wurde in einem Gemisch aus 15 ml THF und 135 ml *n*-Hexan aufgenommen. Man ließ die Suspension in einer konischen G4-Fritte absetzen und filtrierte langsam ab, wobei ein violetter Feststoff zurückblieb. Das klare gelbe Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen.

Zur Auskristallisation wurde die Lösung bei –30 °C gelagert und der erhaltene Kristallbrei wurde mit wenig eiskaltem *n*-Hexan gewaschen und durch eine G3-Fritte filtrierte. Während die gewaschenen weißen Kristalle 3 h im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden, wurde das Filtrat zur Erhöhung der Ausbeute wieder eingefroren und erneut - wie oben beschrieben - behandelt. Dabei ergaben drei Umkristallisationen eine befriedigende Ausbeute.

##### **Ausbeute:**

Es wurden 32.68 g (54,3 mmol) Barium-bis(hexamethyldisilazid)-ditetrahydrofuran (Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 62 % bezogen auf Barium.

##### **Charakterisierung:**

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem braunem Öl

Löslichkeit: sehr gut in THF, *n*-Hexan, gut in Diethylether, Toluol, Pyridin, DMSO

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 230 °C

Summenformel: C<sub>20</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>Ba

Molare Masse: 603.33 g/mol

### Elementaranalyse:

berechnet für [Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>]: C: 39.9 % H: 8.7 % N: 4.7 %

gefunden: C: 38.7 % H: 8.6 % N: 4.6 %

(Da es bei der Einwaage der sehr luftempfindlichen Verbindung in der analytischen Abteilung zur partiellen Hydrolyse kommen kann, könnte dies den zu niedrigen Kohlenstoff-Wert erklären. Dieses gilt auch für Abweichungen bei den folgenden Verbindungen.)

### Röntgen-Pulverdiffraktometrie:

Die Reflexe des gemessenen Diffraktogramms von Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> entsprechen denen des berechneten Diffraktogramms aus dem Einkristall-Datensatz von ([Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>]<sup>[29]</sup>.

### Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ [ppm] = -0.09 (s, 36 H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.73 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.57 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ [ppm] = 5.75 (Si-CH<sub>2</sub>), 25.29 (CH<sub>2</sub>), 67.34 (CH<sub>2</sub>).

IR (Nujol): ν [cm<sup>-1</sup>]: 1580, 1244, 1179, 1077, 1037, 932, 874, 820, 754, 658, 603, 569.

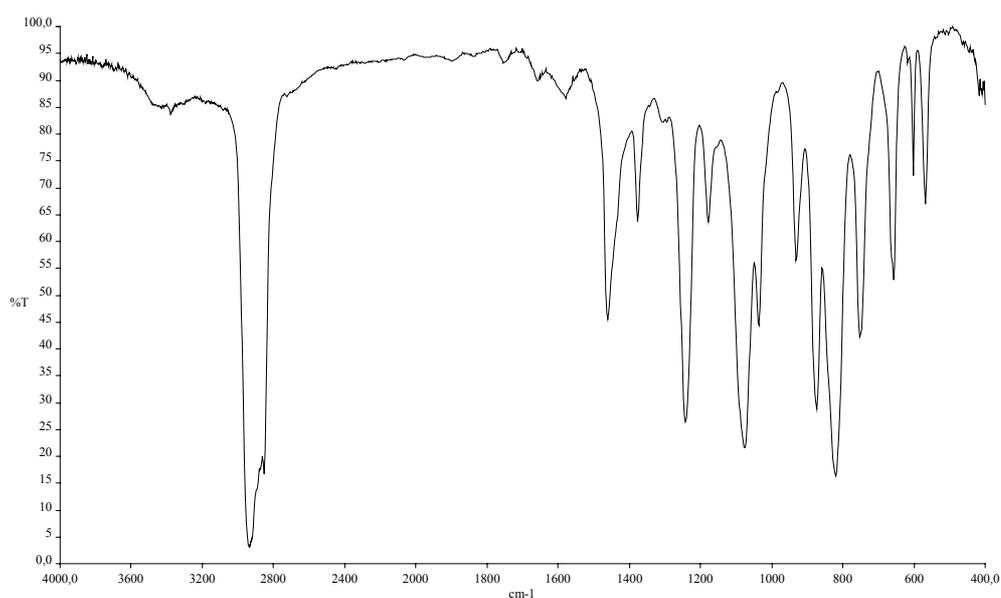


Abb. 115: IR-Spektrum von Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

## 3.2 Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)barium

### a) Pulverdarstellung

1.75 g (2.91 mmol) Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wurde in 25 ml THF (bzw. Toluol) gelöst und durch eine G3-Fritte filtriert. Das hellgelbe Filtrat wurde tropfenweise mit einer Lösung von 1.1 ml (16.4 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien in 10 ml THF (Toluol) versetzt. Nachdem sich ein feiner weißer Niederschlag abgesetzt hatte, wurde durch eine G4-Fritte filtriert und mit THF (Toluol) gewaschen. Anschließend wurde die Filtermasse 4 h in *n*-Hexan unter Rühren suspendiert. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand wurde 5 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

### Ausbeute:

Es wurden 742 mg (2.77 mmol) Bis(cyclopentadienyl)barium (Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, **1a**, **1b**) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 95 % bezogen auf Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

### Charakterisierung:

weißer Feststoff

sehr luftempfindlich, zersetzt sich zu einem schwarzen Öl

Löslichkeit: gut in DMSO, kaum in Pyridin, unlöslich in THF, Diethylether, Toluol, *n*-Hexan

Schmelzpunkt: kein Schmelzvorgang/Zersetzung unterhalb von 300 °C

Summenformel: C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Ba

Molare Masse: 267.53 g/mol

### Elementaranalyse:

berechnet für Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>:            C: 44.90 %            H: 3.77 %

gefunden:                                C: 44.17 %            H: 4.60 %

### Röntgen-Pulverdiffraktometrie:

Diffraktogramme von Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, dargestellt in THF (**1b**), wiesen nach einer fünfstündigen Temperung bei 200 °C überwiegend die gleichen Reflexe auf wie die eines berechneten Diffraktogramms aus dem Einkristall-Datensatzes von Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> • DMSO (**1c**). Durch Auslassung der Kristallsolvens-Moleküle (**1d**) konnten identisch Diagramme mit **1b** erhalten werden. Demgegenüber lieferten eine Probe von Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, dargestellt in Toluol (**1a**), auch nach einer Temperung unterschiedliche Diffraktogramme im Vergleich zu **1c** und **1d**.

### Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.51 (s, 10 H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 106.50 (CH).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3088, 1592, 1075, 1011, 916, 743.

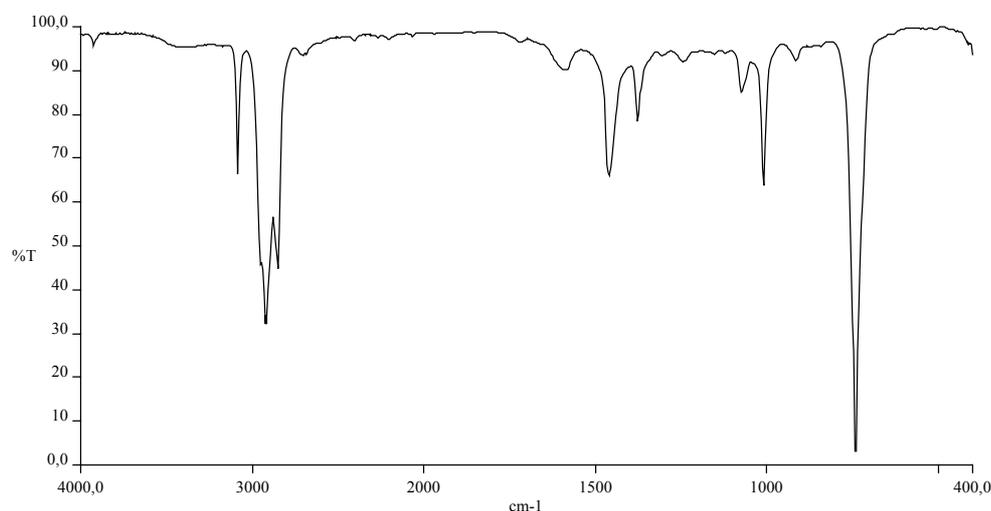


Abb. 116: IR-Spektrum von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

### b) Einkristall-Züchtung von $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$

Einkristalle von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$  (**1c**) konnten aus einer konzentrierten Lösung von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in DMSO nach Überschichten mit Toluol und zweiwöchiger Lagerung bei 20 °C erhalten werden.

**Kristallform:** kleine rotbraune Kristalle in verschiedenen Formen      **Ausbeute:** ca. 20 %

## 3.3 Darstellung von Bis(cyclopentadienyl)barium(18-Krone-6)

### a) Pulverdarstellung

220 mg (0.82 mmol)  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  wurde in 3 ml DMSO gelöst und mit einer Lösung von 2.12 g (8.0 mmol) 18-Krone-6 in 5 ml DMSO unter Rühren versetzt. Es wurde durch eine G3-Fritte filtriert und das Filtrat wurde mit 40 ml Toluol zur Fällung gebracht. Die feine graue Suspension wurde 3 h bei 4 °C gelagert. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdekantiert und der Feststoff in 20 ml n-Hexan unter Rühren suspendiert. Nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels wurde das Produkt 1 d an der Ölpumpe mit einer Kühlfalle bei 45 °C und  $10^{-2}$

Torr getrocknet. Danach wurde das inzwischen rötlich gefärbte Pulver eine Woche in der Glovebox bei  $10^{-3}$  Torr getrocknet.

#### Ausbeute:

Es wurden 100 mg (0.19 mmol) Bis(cyclopentadienyl)barium(18-Krone-6) ([BaCp<sub>2</sub>(18-Krone-6)], **2**) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 23 % bezogen auf Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

#### Charakterisierung:

rötliches (fleischfarbenes) Pulver

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem schwarzen Feststoff

Löslichkeit: gut in DMSO, mäßig in Pyridin, unlöslich in Toluol, THF, Diethylether, *n*-Hexan

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 93 °C

Summenformel: C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>Ba

Molare Masse: 531.85 g/mol

#### Elementaranalyse:

berechnet für [Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(18-Krone-6)]: C: 49.68 %    H: 6.44 %    O: 18.05 %

gefunden:                                    C: 44.26 %    H: 5.75 %    O: 19.90 %

#### Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 5.51 (s, 10 H, C-H), 3.60 (s, 24 H, O-C-H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 69.85 (O-C-H<sub>2</sub>) 106.13 (C-H).

IR (Nujol): ν [cm<sup>-1</sup>]: 3074, 1592, 1344, 1308, 1283, 1244, 1153, 1114, 1093, 1007, 984, 956, 831, 715.

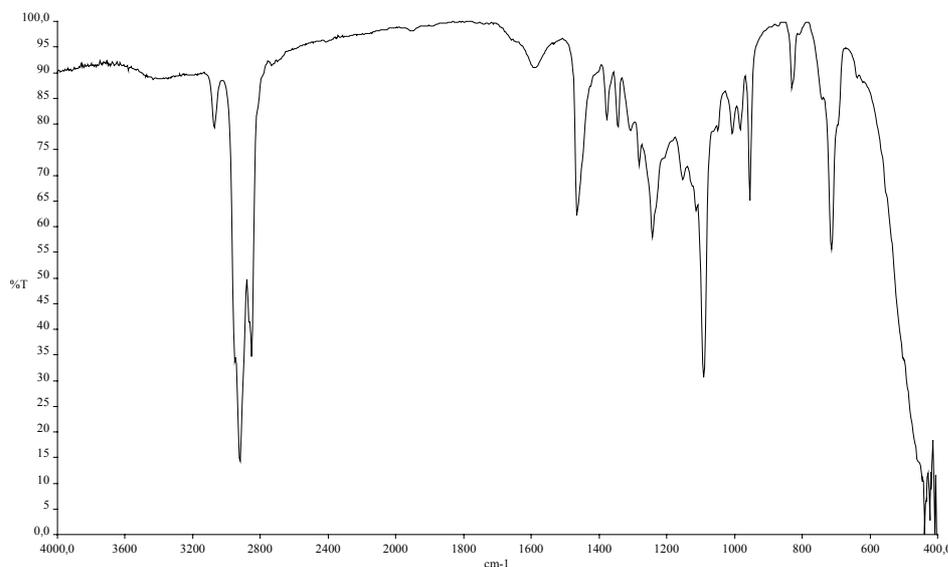


Abb. 117: IR-Spektrum von [BaCp<sub>2</sub>(18-Krone-6)]

### **Röntgen-Pulverdiffraktometrie:**

Das Diffraktogramm des gemessenen Pulvers **2** stimmt mit dem berechneten Diffraktogramm aus dem Einkristall-Datensatz von  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$  (**2a**) überein.

### **b) Einkristall-Züchtung von $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$**

Einkristalle von  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$  (**2a**) konnten aus einer dunkelroten konzentrierten Lösung von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und 18-Krone-6 (im leichten Überschuss) in DMSO nach zweiwöchiger Lagerung bei 20 °C erhalten werden.

**Kristallform:** farblose, kleine Quader

**Ausbeute:** ca. 25 %

## **3.4 Darstellung von Bis(indenyl)barium**

7.16 g (12 mmol)  $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  wurde in 40 ml THF gelöst und durch eine G3-Fritte filtriert. Das Filtrat wurde unter Rühren mit 3.85 ml (33.5 mmol) Inden versetzt, worauf sich eine gelbe Lösung bildete. Nach kurzem Erwärmen fiel ein voluminöser weißer Niederschlag aus. Es wurde durch eine G3-Fritte filtriert und die Filtermasse wurde 3 h in 20 ml *n*-Hexan unter Rühren suspendiert. Nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels wurde 5 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

### **Ausbeute:**

Es wurden 4.11 g ( 11.2 mmol) Bis(indenyl)barium ( $\text{BaInd}_2$ , **3**) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 93 % bezogen auf  $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .

### **Charakterisierung:**

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem schwarzen Feststoff

Löslichkeit: gut in Pyridin, DMSO, kaum in THF, unlöslich in *n*-Hexan, Toluol, Diethylether

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 172 °C

Summenformel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Ba}$

Molare Masse: 367.65 g/mol

### **Röntgen-Pulverdiffraktometrie:**

Die meisten Reflexe des gemessenen Diffraktogramms wiesen Übereinstimmungen mit denen des berechneten Diffraktogramms von  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_3]$  (**4a**) auf.

### Elementaranalyse:

berechnet für BaInd <sub>2</sub> :	C: 58.81	H: 3.84
berechnet für BaInd <sub>2</sub> (thf) <sub>0.25</sub> :	C: 59.17	H: 4.18
gefunden:	C: 56.40	H: 4.13

### Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Pyridin-d<sub>5</sub>): δ [ppm] = 1.61 (m, 4 H, THF), 3.65 (m, 4 H, THF), 6.43 (d, 2 H, **H-1, 3**), 6.91 (m, 2 H, **H-5, 6**), 7.07 (t 1 H, **H-2**), 7.49 (m, 2 H, **H-4, 7**).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, Pyridin-d<sub>5</sub>): δ [ppm] = 25.83 (thf), 67.86 (thf), 97.75 (**C-1, 3**), 116.47 (**C-5, 6**), 120.42 (**C-2**), 120.84 (**C-4, 7**), 129.93 (**C-8, 9**).

IR (Nujol): ν [cm<sup>-1</sup>] : 1553, 1447, 1394, 1325, 1255, 1217, 1148, 1036, 998, 922, 837, 761, 749, 713.

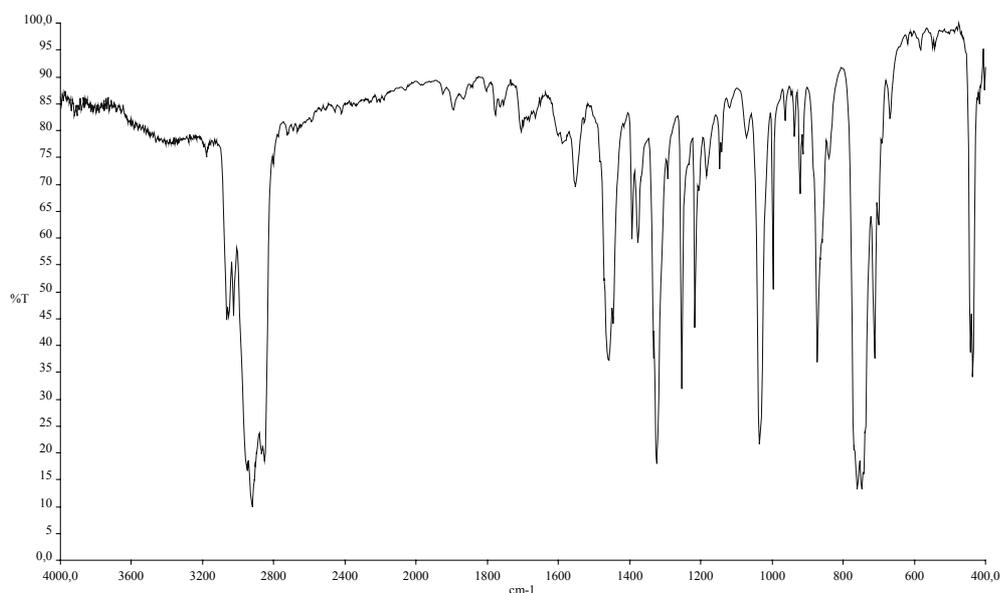


Abb. 118: IR-Spektrum von BaInd<sub>2</sub>

### 3.5 Darstellung von Bis(indenyl)barium-triopyridin

0.30 g (0.8 mmol) BaInd<sub>2</sub> wurde in 4 ml Pyridin gelöst und durch eine G3-Fritte filtriert. Anschließend wurde die dunkelgraue Lösung mit 30 ml *n*-Hexan zur Fällung gebracht und die erhaltene Suspension 3 h bei 4 °C aufbewahrt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan 1 h unter Rühren suspendiert. Nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der Feststoff 1 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:**

Es wurden 0.12 g (0.2 mmol) Bis(indenyl)barium-tri­pyridin ([BaInd<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>], **4**) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 25 % bezogen auf BaInd<sub>2</sub>.

**Charakterisierung:**

hellgrauer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem schwarzen Feststoff

Löslichkeit: gut in Pyridin, DMSO, wenig in THF, unlöslich in *n*-Hexan, Toluol, Diethylether

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 170 °C

Summenformel: C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>Ba

Molare Masse: 604.95 g/mol

**Elementaranalyse:**

berechnet für [BaInd<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>]: C: 65.57 % H: 4.83 % N: 6.95 %

berechnet für [BaInd<sub>2</sub>(py)<sub>0.3</sub>]: C: 59.85 % H: 3.99 % N: 1.07 %

gefunden: C: 54.39 % H: 3.31 % N: 1.07 %

**Röntgen-Pulverdiffraktometrie:**

Einige Reflexe des gemessenen Diffraktogramms wiesen Übereinstimmungen mit denen des berechneten Diffraktogramms von [BaInd<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>] (**D**)<sup>[86]</sup> auf.

**Spektroskopie:**

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ [ppm] = 5.91 (d, 2 H, **H-1, 3**), 6.47 (t, 1 H, **H-2**), 6.57 (m, 2 H, **H-5, 6**), 7.22 (m, 2 H, **H-4, 7**), 7.38 (t, 2 H, py), 7.75 (t, 1 H, py), 8.52 (d, 2 H, py).

<sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, THF-d<sub>8</sub>) δ [ppm] = 96.86 (**C-1, 3**), 116.20 (**C-5, 6**), 119.90 (**C-2**), 120.45 (**C-4, 7**), 124.15 (py), 130.34 (**C-8, 9**), 136.06 (py), 150.62 (py).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 6.20 (m, 2 H, **H-4, 7**), 6.35 (s, 1 H, **H-2**), 7.08 (m, 2 H, **H-5, 6**), 7.39 (t, 2 H, py), 7.77 (t, 1 H, py), 8.57 (d, 2 H, py).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 110.36 (**C-5, 6**), 117.29 (**C-2**), 117.39 (**C-4, 7**), 123.87 (py), 129.27 (**C-8, 9**), 136.10 (py), 149.57 (py).

IR (Nujol): ν [cm<sup>-1</sup>]: 1598, 1306, 1245, 1152, 1110, 1059, 985, 875, 765, 723, 538, 502.

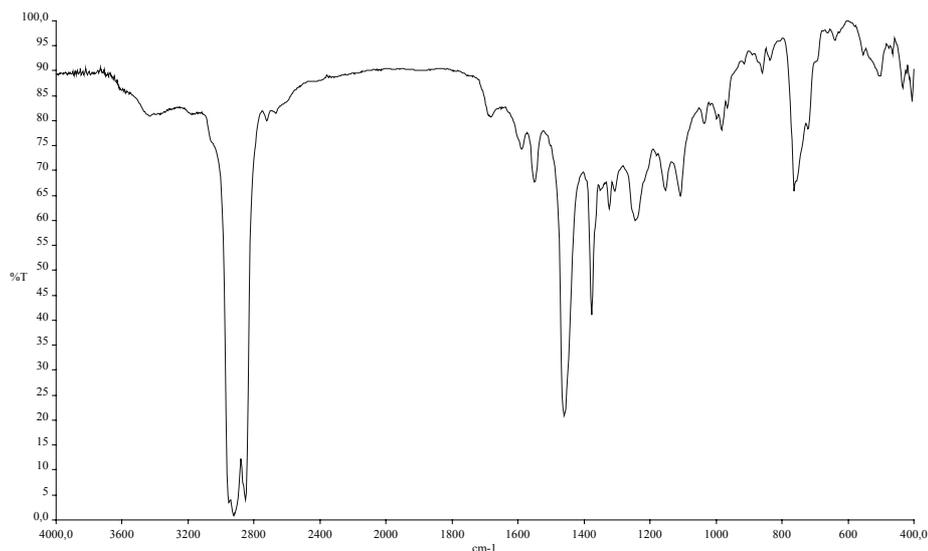


Abb. 119: IR-Spektrum von  $[\text{BaInd}_2(\text{py})_3]$

### 3.6 Darstellung von Bis(indenyl)barium(18-Krone-6)

#### a) Pulverdarstellung

210 mg (0.6 mmol)  $\text{BaInd}_2$  in 2 ml Pyridin wurde unter Rühren mit 159 mg (0.6 mmol) 18-Krone-6 in 2 ml Pyridin versetzt und durch eine G3-Fritte filtriert. Das dunkelviolette Filtrat wurde mit 25 ml *n*-Hexan zur Fällung gebracht und 1 h bei 4 °C aufbewahrt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der erhaltene dunkelgraue Niederschlag 1 h in *n*-Hexan unter Rühren suspendiert. Nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der Feststoff 1 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### Ausbeute:

Es wurden 270 mg (0.34 mmol) Bis(indenyl)barium(18-Krone-6) ( $\text{BaInd}_2(18\text{-Krone-6})$ , **5**) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 57 % bezogen auf  $\text{BaInd}_2$ .

#### Charakterisierung:

grau-violetter (fliederfarbener) Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem schwarzen Feststoff

Löslichkeit: gut in Pyridin, DMSO, wenig in THF, unlöslich in Diethylether, Toluol, *n*-Hexan

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 119 °C

Summenformel:  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{Ba}$

Molare Masse: 631.97 g/mol

### Elementaranalyse:

berechnet für BaInd <sub>2</sub> (18-K-6)(py) <sub>2</sub> :	C: 60.80 %	H: 6.12 %	N: 3.55 %
berechnet für BaInd <sub>2</sub> (18-K-6):	C: 57.02 %	H: 6.06 %	N: -
gefunden:	C: 55.21 %	H: 6.08 %	N: -

### Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 3.70 (s, 24 H, O-CH<sub>2</sub>), 6.23 (m, 2 H, **H-5, 6**), 6.37 (s, 1 H, **H-2**), 7.11 (m, 2 H, **H-4, 7**).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 69.63 (O-CH<sub>2</sub>), 92.76 (**C-1, 3**), 110.48 (**C-5, 6**), 117.85 (**C-2**), 117.89 (**C-4, 7**), 129.82 (**C-8, 9**).

IR (Nujol): ν [cm<sup>-1</sup>]: 1948, 1706, 1652, 1589, 1557, 1350, 1345, 1328, 1281, 1257, 1245, 1230, 1220, 1185, 1091, 1047, 1040, 1029, 999, 956, 915, 863, 829, 822, 765, 735, 709, 690.

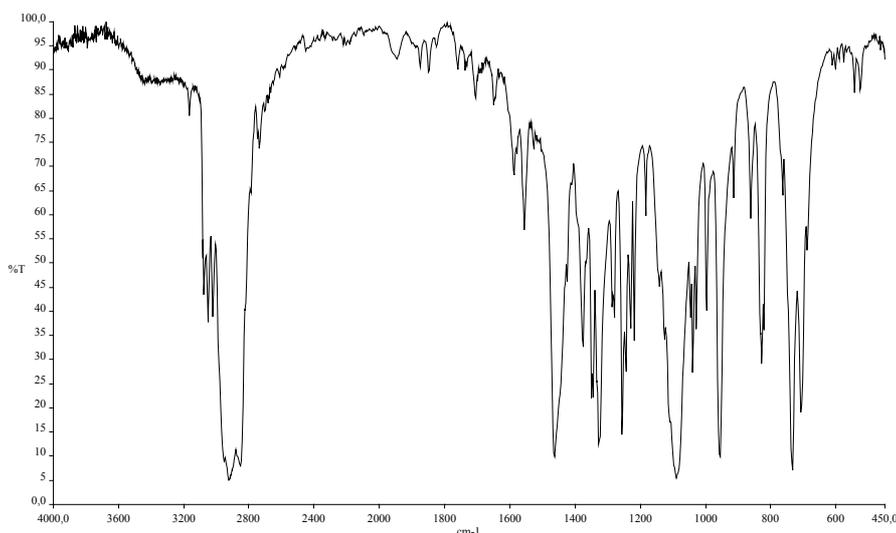


Abb. 120: IR-Spektrum von BaInd<sub>2</sub>(18-Krone-6)

### Röntgen-Pulverdiffraktometrie:

Das gemessene Diffraktogramm von BaInd<sub>2</sub>(18-Krone-6) (**5**) wies keine Ähnlichkeiten mit den berechneten Diffraktogrammen von BaInd<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)<sub>2</sub> (**5a, 5b**) auf.

### b) Einkristall-Züchtung von BaInd<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)<sub>2</sub>

Einkristalle von BaInd<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)<sub>2</sub> (**5a**) konnten aus einer dunkelvioletten konzentrierten Lösung von BaInd<sub>2</sub> und 18-Krone-6 in Pyridin (im äquimolaren Verhältnis) nach dreitägiger Lagerung bei -25 °C erhalten werden.

**Kristallform:** kleine gelbe Quader

**Ausbeute:** ca. 35 %

### 3.7 Darstellung von Bis(indenyl)barium(Dibenzo-18-Krone-6)-dipyridin

#### a) Pulverdarstellung

290 mg (0.8 mmol) BaInd<sub>2</sub> in 4 ml Pyridin wurde unter Rühren mit 288 mg (0.8 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 in 5 ml Pyridin versetzt und durch eine G3-Fritte filtriert. Das schwarze Filtrat wurde auf 45 °C erwärmt und mit 50 ml warmen THF zur Fällung gebracht. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der dunkelgraue Niederschlag wurde 1 h in 10 ml *n*-Hexan unter Rühren suspendiert. Nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der Feststoff 1 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### Ausbeute:

Es wurden 220 mg (0.25 mmol) Bis(indenyl)barium(Dibenzo-18-Krone-6)-dipyridin (BaInd<sub>2</sub>(Dibenzo-18-Krone-6)(py)<sub>2</sub>, **7**) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 31 % bezogen auf BaInd<sub>2</sub>.

#### Charakterisierung:

dunkelgrauer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem schwarzen Feststoff

Löslichkeit: gut in Pyridin, DMSO, unlöslich in THF, Diethylether, Toluol, *n*-Hexan

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 53 °C

Summenformel: C<sub>48</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ba

Molare Masse: 886.27 g/mol

#### Elementaranalyse:

berechnet für BaInd<sub>2</sub>(Dib-18-K-6)(py)<sub>2</sub>: C: 65.05 % H: 5.46 % N: 3.16 %

berechnet für BaInd<sub>2</sub>(Dib-18-K-6)<sub>1.5</sub>(py)<sub>2</sub>: C: 65.32 % H: 5.67 % N: 2.63 %

gefunden: C: 64.46 % H: 5.38 % N: 3.28 %

#### Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 3.84 (m, 8 **H-B**), 4.05 (m, 8 H, **H-C**), 6.21 (m, 2 H, **H-5, 6**), 6.36 (s, 1 H, **H-2**), 6.90 (m, 8 H, **H-A**), 7.09 (m, 2 H, **H-4, 7**), 7.39 (t, 2 H, py), 7.77 (t, 1 H, py), 8.58 (d, 2 H, py).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 67.48 (C-B), 68.87 (C-C), 110.33 (C-5, 6), 112.27 (C-A'), 117.29 (C-2), 117.37 (C-4, 7), 120.61 (C-A''), 123.88 (py), 129.28 (C-8, 9), 136.11 (py), 147.85 (C-A), 149.58 (py). Kein Signal für C-1, 3 erkennbar.

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1596, 1553, 1511, 1490, 1454, 1331, 1292, 1258, 1232, 1133, 1081, 1049, 1028, 997, 934, 916, 822, 811, 779, 751, 741, 730, 596, 558.

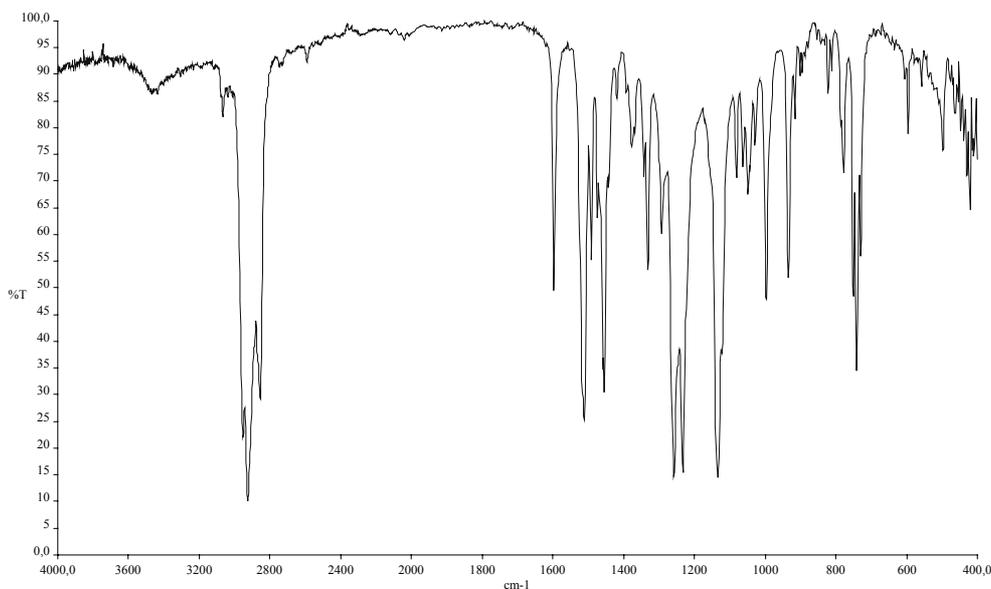


Abb. 121: IR-Spektrum von  $\text{BaInd}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_2$

### Röntgen-Pulverdiffraktometrie:

Die Probe von  $\text{BaInd}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_2$  (**7**) erwies sich als röntgenamorph.

#### b) Einkristallzüchtung von $\text{BaInd}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})_{1.5}(\text{py})_{1.65}$

Einkristalle von  $\text{BaInd}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})_{1.5}(\text{py})_{1.65}$  (**7a**) konnten aus einer konzentrierten Lösung von  $\text{BaInd}_2$  und Dibenzo-18-Krone-6 (im äquimolaren Verhältnis) in Pyridin nach zweitägiger Lagerung bei 20 °C erhalten werden.

**Kristallform:** kleine gelbe Plättchen

**Ausbeute:** ca. 20 %

## 3.8 Darstellung von Bis(indenyl)barium(Monobenzo-18-Krone-6)

### a) Pulverdarstellung

280 mg (0.8 mmol)  $\text{BaInd}_2$  wurde in 3 ml Pyridin gelöst und unter Rühren mit 257 mg (0.8 mmol) Monobenzo-18-Krone-6 in 3 ml Pyridin versetzt. Es wurde durch eine G3-Fritte

filtriert und zu dem schwarzen Filtrat wurde 25 ml *n*-Hexan gegeben. Nach 3 h Lagerung bei 4 °C bildete sich ein dunkles zähflüssiges Öl. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand wurde mit 20 ml Toluol versetzt. Nachdem die Suspension über Nacht gerührt wurde, bildete sich ein grauer Feststoff. Nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand 2 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### **Ausbeute:**

Es wurden 390 mg (0.57 mmol) Bis(indenyl)barium(Monobenzo-18-Krone-6) (BaInd<sub>2</sub>(Monobenzo-18-Krone-6), **6**) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 72 % bezogen auf BaInd<sub>2</sub>.

#### **Charakterisierung:**

blaugrauer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem schwarzen Feststoff

Löslichkeit: gut in Pyridin, DMSO, unlöslich in THF, Diethylether, Toluol, *n*-Hexan

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 82 °C

Summenformel: C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>Ba

Molare Masse: 680.02 g/mol

#### **Elementaranalyse:**

berechnet für BaInd<sub>2</sub>(Mb-18-K-6)(py): C: 61.71 % H: 5.71 % N: 1.85 %

berechnet für BaInd<sub>2</sub>(Mb-18-K-6): C: 60.05 % H: 5.63 % N: -

gefunden: C: 56.27 % H: 5.27 % N: -

#### **Röntgen-Pulverdiffraktometrie:**

Die Probe von BaInd<sub>2</sub>(Monobenzo-18-Krone-6) (**6**) erwies sich als röntgenamorph.

#### **Spektroskopie:**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 3.55 (m, 8 H, **H-E**), 3.60 (m, 4 H, **H-D**), 3.77 (m, 4 H, **H-C**), 4.09 (m, 4 H, **H-B**), 6.21 (m, 2 H, **H-5, 6**), 6.36 (s, 1 H, **H-2**), 6.92 (m, 4 H, **H-A**), 7.09 (m, 2 H, **H-4, 7**).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 68.35 (**C-B**), 69.23 (**C-C**), 70.19 (**C-E**), 70.22 (**C-E'**), 70.33 (**C-D**), 92.67 (**C-1, 3**), 110.86 (**C-5, 6**), 113.56 (**C-A'**), 117.79 (**C-2**), 117.90 (**C-4, 7**), 121.39 (**C-A''**), 129.78 (**C-8, 9**), 148.47 (**C-A**).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1593, 1554, 1324, 1256, 1226, 998, 947, 858, 827, 765, 724, 612, 603.

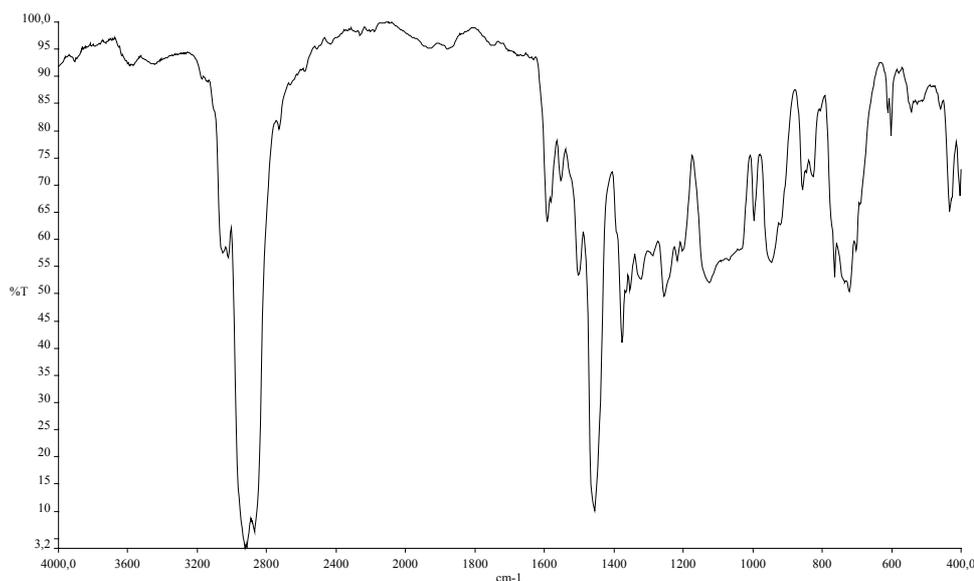


Abb. 122: IR-Spektrum von  $\text{BaInd}_2(\text{Monobenzo-18-Krone-6})$

#### b) Einkristall-Züchtung von (Indenyliden-pentaethoxy)-phenolatobarium • 2 Py:

Einkristalle von (Indenyliden-pentaethoxy)-phenolatobarium • 2 py (**6a**) konnten aus einer konzentrierten Lösung von  $\text{BaInd}_2$  und Monobenzo-18-Krone-6 (in äquimolarer Zusammensetzung) in Pyridin nach dreitägiger Lagerung bei 4 °C erhalten werden.

**Kristallform:** kleine gelbe Quader

**Ausbeute:** ca. 15 %

### 3.9 Hexakis(indenyl)tribarium-bis(Benzo-15-Krone-5)-dipyridin

#### a) Pulverdarstellung

500 mg (1.36 mmol)  $\text{BaInd}_2$  in 5 ml Pyridin wurde unter Rühren mit 243 mg (0.91 mmol) Benzo-5-Krone-5 in 3 ml Pyridin versetzt. Es wurde durch eine G3-Fritte filtriert und das dunkelgrüne Filtrat wurde mit 30 ml *n*-Hexan zur Fällung gebracht. Nach 2 h Lagerung bei 4 °C wurde das Lösungsmittel abdekantiert und der Rückstand in 15 ml *n*-Hexan 2 h unter Rühren suspendiert. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der erhaltene grüne Feststoff wurde 1 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### **Ausbeute:**

Es wurden 610 mg (0.34 mmol) Hexakis(indenyl)tribarium-bis(Benzo-15-Krone-5)-dipyridin

(Ba<sub>3</sub>Ind<sub>6</sub>(Benzo-15-Krone-5)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>, **8**) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 75 % bezogen auf 0.45 mmol BaInd<sub>2</sub>.

### Charakterisierung:

hellgrüner Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem grauen Feststoff

Löslichkeit: löslich in Pyridin, DMSO, unlöslich in THF, Diethylether, Toluol, *n*-Hexan

Schmelzpunkt: 132 °C

Summenformel: C<sub>92</sub>H<sub>92</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Ba<sub>3</sub>

Molare Masse: 1797.79 g/mol

### Elementaranalyse:

berechnet für Barat-dipyridin: C: 61.47 % H: 5.16 % N: 1.56 %

berechnet für Barat-pyridin: C: 60.80 % H: 5.10 % N: 0.82 %

gefunden: C: 58.93 % H: 4.84 % N: 1.03 %

### Röntgen-Pulverdiffraktometrie:

Das gemessene Diffraktogramm von BaInd<sub>6</sub>(Benzo-15-Krone-5)<sub>2</sub>Ba<sub>3</sub>(py)<sub>2</sub> (**8**) wies bei einigen Reflexen Ähnlichkeiten mit denen des berechneten Diffraktogramms von [Ba(Benzo-15-Krone-5)<sub>2</sub>] [BaInd<sub>3</sub>(py)]<sub>2</sub> (**8a**) auf. Andere Bereiche waren dagegen unterschiedlich.

### Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 3.61 (m, 8 H, **H-D**), 3.77 (m, 4 H, **H-C**), 4.03 (m, 4 H, **H-B**), 6.22 (m, 2 H, **H-5, 6**), 6.32 (s, 1H, **H-2**), 6.92 (m, 4 H, **H-A**), 7.09 (m, 2 H, **H-5, 6**), 7.37 (t, 2 H, py), 7.77 (t, 1 H, py), 8.57 (s, 2 H, py).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 68.36 (**C-B**), 68.82 (**C-C**), 69.73 (**C-D**), 70.37 (**C-D'**), 92.70 (**C-1, 3**), 110.37 (**C-5, 6**), 113.85 (**C-A'**), 117.30 (**C-2**), 117.39 (**C-4,7**), 121.02 (**C-A''**), 123.87 (py), 129.27 (**C-8, 9**), 136.10 (py), 148.57 (**C-A**), 149.57 (py).

IR (Nujol): ν [cm<sup>-1</sup>]: 1593, 1504, 1324, 1255, 1218, 1202, 1123, 1065, 1040, 998, 940, 852, 745.

### b) Einkristallzüchtung von [Ba(Benzo-15-Krone-5)<sub>2</sub>][BaInd<sub>3</sub>(py)]<sub>2</sub>

Einkristalle von [Ba(Benzo-15-Krone-5)<sub>2</sub>] [BaInd<sub>3</sub>(py)]<sub>2</sub> (**8a**) konnten aus einer konzentrierten

Lösung von BaInd<sub>2</sub> und Benzo-15-Krone-5 (im Verhältnis 1:2) nach fünftägiger Lagerung bei – 10 °C erhalten werden.

**Kristallform:** grüne Nadeln

**Ausbeute:** ca. 15 %

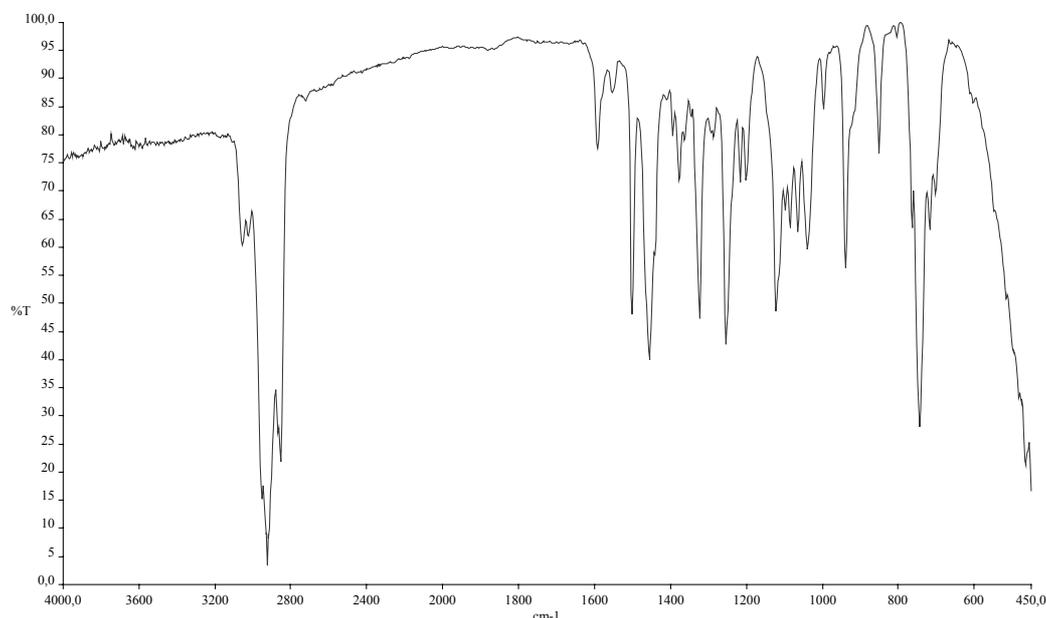


Abb. 123: IR-Spektrum von BaInd<sub>6</sub>(Benzo-15-Krone-5)<sub>2</sub>Ba<sub>3</sub>(py)<sub>2</sub>

### 3.10 Darstellung von Bis(fluorenyl)barium-tetrahydrofuran

5.81 g (9.7 mmol) Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wurde in 30 ml Toluol gelöst und durch eine G3-Fritte filtriert. Anschließend wurde das Filtrat mit einer Lösung von 3.50 g (21.1 mmol) Fluoren versetzt und unter Rühren kurz erwärmt, worauf sich ein orangefarbener Niederschlag bildete. Es wurde durch eine G3-Fritte filtriert und die Filtermasse wurde 3 h in 30 ml *n*-Hexan unter Rühren suspendiert. Nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand 5 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### **Ausbeute:**

Es wurden 4.27 g (9.1 mmol) Bis(fluorenyl)barium-tetrahydrofuran (BaFl<sub>2</sub>(thf), **9**) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 94 % bezogen auf Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

#### **Charakterisierung:**

orangefarbener Niederschlag

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem schwarzen Feststoff

Löslichkeit: gut in THF, Pyridin, DMSO, wenig in Toluol, unlöslich in Diethylether, *n*-Hexan

Schmelzpunkt: 149 °C

Summenformel: C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>Ba</sub>

Molare Masse: 539.88 g/mol

### Elementaranalyse:

berechnet für BaFl<sub>2</sub> C: 66.76 % H: 3.88 %

berechnet für BaFl<sub>2</sub>(thf): C: 66.74 % H: 4.85 %

gefunden: C: 66.43 % H: 4.81 %

### Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Pyridin-d<sub>5</sub>): δ [ppm] = 1.61 (m, 4 H, thf), 3.66 (m, 4 H, thf), 6.39 (s, 1 H, **H-9**), 6.94 (t, 2 H, **H-3, 6**), 7.33 (t, 2 H, **H-2, 7**), 7.69 (d, 2 H, **H-1, 8**), 7.87 (d, 2 H, **H-4, 5**).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, Pyridin-d<sub>5</sub>): δ [ppm] = 25.97 (thf), 68.01 (thf), 97.75 (**C-9**), 116.48 (**C-3, 6**), 120.43 (**C-1, 8**), 120.84 (**C-4, 5**), 121.39 (**C-2, 7**), 124.20 (**C-11, 12**), 134.70 (**C-10, 13**).

IR (Nujol): ν [cm<sup>-1</sup>]: 1571, 1325, 1225, 1199, 1155, 1113, 1036, 985, 891, 773, 751, 720, 689, 638, 574, 507.

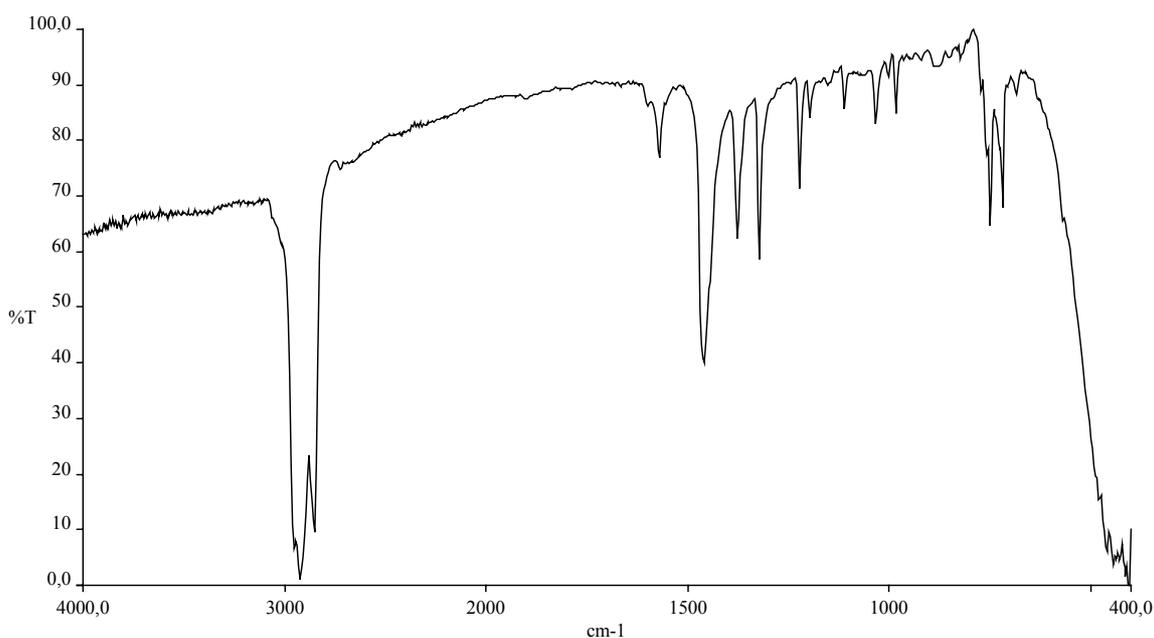


Abb. 124: IR-Spektrum von BaFl<sub>2</sub>(thf)

### Röntgen-Pulverdiffraktometrie:

Das gemessene Diffraktogramm von BaFl<sub>2</sub>(thf) (**9**) weist weitgehende Übereinstimmungen mit dem berechneten Diffraktogramm aus dem Einkristall-Datensatz von [BaFl<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>] • py (**10a**) auf.

## 3.11 Darstellung von Bis(fluorenyl)barium-tripyridin

### a) Pulverdarstellung

268 mg (0.57 mmol) BaFl<sub>2</sub>(thf) wurde in 3 ml Pyridin gelöst und durch eine G3-Fritte filtriert. Anschließend wurde das dunkle orangefarbene Filtrat mit 20 ml *n*-Hexan zur Fällung gebracht. Nach einstündiger Lagerung bei 4 °C wurde das Lösungsmittel abdekantiert und der Rückstand 2 h in 10 ml *n*-Hexan unter Rühren suspendiert. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der erhaltene Feststoff 1 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

### Ausbeute:

Es wurden 210 mg (0.30 mmol) Bis(fluorenyl)barium-tripyridin (BaFl<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>, **10**) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 52 % bezogen auf BaFl<sub>2</sub>(thf).

### Charakterisierung::

orangefarbener Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem schwarzen Feststoff

Löslichkeit: gut in Pyridin, THF, DMSO, wenig in Toluol, unlöslich in Diethylether, *n*-Hexan

Schmelzpunkt: 89 °C

Summenformel: C<sub>41</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>Ba

Molare Masse: 705.08 g/mol

### Elementaranalyse:

berechnet für BaFl<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>:      C: 69.84 %      H: 4.72 %      N: 5.96 %

berechnet für BaFl<sub>2</sub>(py)<sub>2.5</sub>:      C: 69.48 %      H: 4.62 %      N: 5.26 %

gefunden:                      C: 64.70 %      H: 4.43 %      N: 5.19 %

### Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 6.40 (t, 2 H, **H-3, 6**), 6.77 (t, 2 H, **H-2, 7**), 7.39 (t, 2 H, py), 7.59 (d, 2 H, **H-1, 8**), 7.79 (t, 1 H, py), 7.86 (d, 2 H, **H-4, 5**), 8.59 (d, 2 H, py).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 100.78 (C-9), 107.70 (C-3, 6), 115.75 (C-1, 8), 118.62 (C-4, 5), 118.88 (C-2, 7), 120.21 (C-3, 6), 121.70 (C-11, 12), 124.13 (py), 136.21 (C-10, 13), 136.36 (py), 149.84 (py).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1568, 1352, 1321, 1252, 1221, 1106, 1089, 1001, 983, 953, 861, 836, 740, 720, 702, 670, 622.

### Röntgen-Pulverdiffraktometrie:

Die gemessene Diffraktogramm von  $\text{BaFl}_2(\text{py})_3$  (**10**) stimmt mit dem berechneten Diffraktogramm aus dem Einkristall-Datensatz von  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$  (**10a**) überein.

### b) Einkristall-Züchtung von $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$

Einkristalle von  $[\text{BaFl}_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$  (**10a**) konnten aus einer konzentrierten Lösung von  $\text{BaFl}_2(\text{thf})$  in Pyridin nach Überschichtung mit *n*-Hexan und dreitägiger Lagerung bei 22 °C erhalten werden.

**Kristallform:** rote Nadeln

**Ausbeute:** ca. 15 %

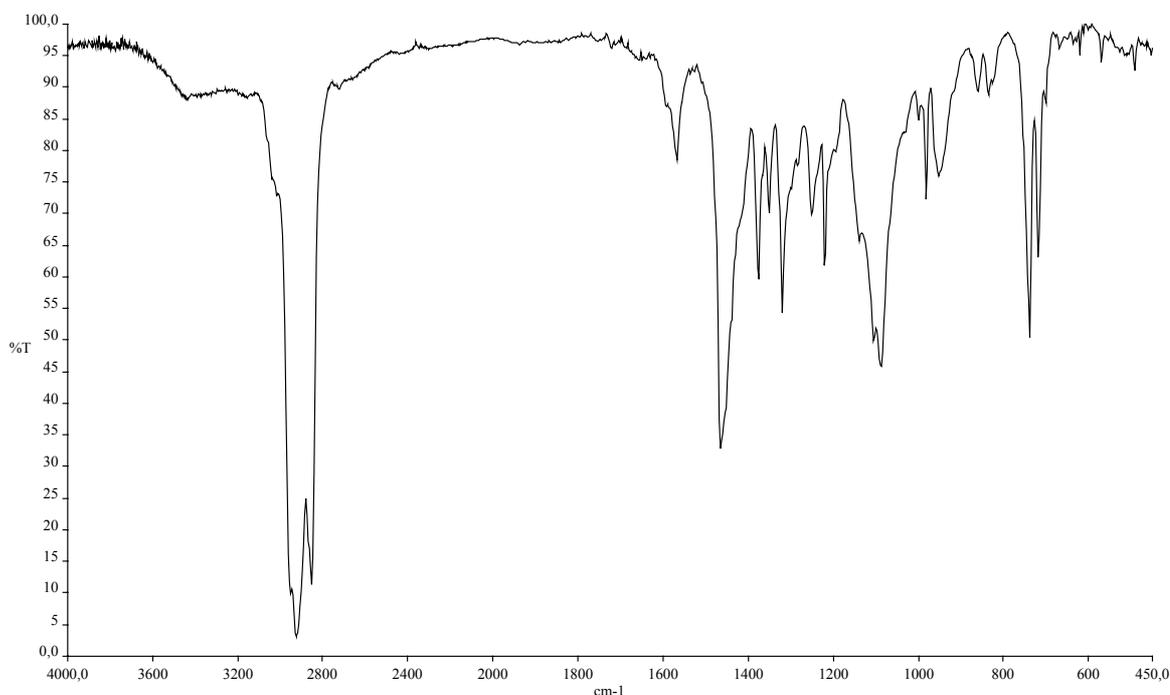


Abb. 125: IR-Spektrum von  $\text{BaFl}_2(\text{py})_3$

### 3.12 Darstellung von Bis(fluorenyl)barium(18-Krone-6)-pyridin

#### a) Pulverdarstellung

537 mg (1.15 mmol) BaFl<sub>2</sub>(thf) wurde in 4 ml Pyridin gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 358 mg (1.15 mmol) 18-Krone-6 in 4 ml Pyridin versetzt. Es wurde durch eine G3-Fritte filtriert und das rotbraune Filtrat wurde mit 30 ml *n*-Hexan zur Fällung gebracht. Nach einstündiger Lagerung bei 4 °C wurde das Lösungsmittel abdekantiert und der Rückstand wurde 2 h in 15 ml *n*-Hexan unter Rühren suspendiert. Nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der Feststoff 1 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### Ausbeute:

Es wurden 510 mg Bis(fluorenyl)barium(18-Krone-6)-pyridin (BaFl<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py), **12**) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 57 % bezogen auf BaFl<sub>2</sub>(thf).

#### Charakterisierung:

hellbrauner (ockerfarbener) Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem schwarzen Feststoff

Löslichkeit: gut in Pyridin, DMSO, unlöslich in THF, Toluol, Diethylether, *n*-Hexan

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 86 °C

Summenformel: C<sub>43</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>6</sub>Ba

Molare Masse: 811.20 g/mol

#### Elementaranalyse:

berechnet für BaFl<sub>2</sub>(18-K-6)(py)<sub>2</sub>: C: 64.76 % H: 5.89 % N: 3.15 %

berechnet für BaFl<sub>2</sub>(18-K-6)(py)<sub>0.2</sub>: C: 62.63 % H: 5.50 % N: 0.38 %

gefunden: C: 61.02 % H: 5.71 % N: 0.41 %

#### Röntgen-Pulverdiffraktometrie:

Das gemessene Diffraktogramm von BaFl<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py) (**12**) weist bei wenigen Reflexen Übereinstimmungen mit dem berechneten Diffraktogramm aus dem Einkristall-Datensatz von BaFl<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)<sub>2</sub> (**12a**) auf.

#### Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 3.53 (s, 24 H, O-CH<sub>2</sub>), 6.40 (t, 2 H, **H-3, 6**), 6.79

(t, 2 H, **H-2, 7**), 7.24 (d, 2 H, **H-1, 8**), 7.40 (t, 2 H, py), 7.79 (t, 1 H, py), 7.86 (d, 2 H, **H-4, 5**), 8.58 (d, 2 H, py).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 69.86 (O-CH $_2$ ), 107.68 (**C-3, 6**), 115.74 (**C-2, 7**), 118.62 (**C-1, 8**), 118.86 (**C-4, 5**), 121.75 (**C-11,12**), 123.88 (py), 136.22 (**C-10, 13**), 136.11 (py), 149.58 (py).

IR (Nujol):  $\nu$  [cm $^{-1}$ ] : 1592, 1570, 1440, 1351, 1322, 1285, 1252, 1222, 1195, 1088, 1001, 983, 961, 837, 746, 720.

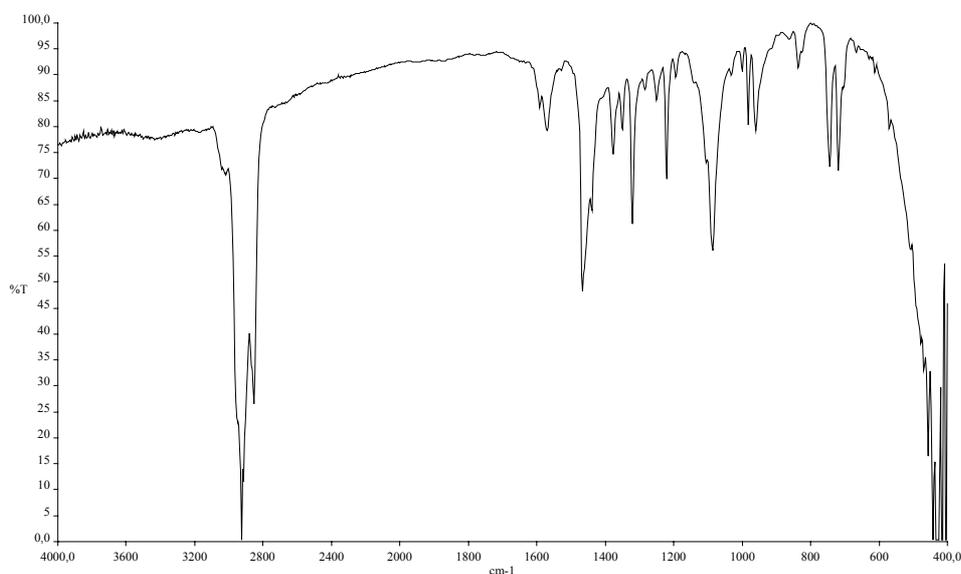


Abb. 126: IR-Spektrum von BaFl $_2$ (18-Krone-6)(py)

### b) Einkristall-Züchtung von BaFl $_2$ (18-Krone-6)(py) $_2$

Einkristalle von BaFl $_2$ (18-Krone-6)(py) $_2$  (**12a**) konnten aus einer konzentrierten Lösung von BaFl $_2$ (thf) und 18-Krone-6 (im äquimolaren Verhältnis) in Pyridin nach zweitägiger Lagerung bei -10 °C erhalten werden.

**Kristallform:** gelbe Quader

**Ausbeute:** ca. 35 %

## 3.13 Darstellung von Bis(fluorenyl)barium(Dibenzo18-Krone-6)-pyridin

### a) Pulverdarstellung

520 mg (1.11 mmol) BaFl $_2$ (thf) in 5 ml Pyridin wurde unter Rühren mit 399 mg (1.11 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 in 5 ml Pyridin versetzt und durch eine G3-Fritte filtriert. Das hellbraune

Filtrat wurde auf 45 °C erwärmt und mit 50 ml warmem THF zur Fällung gebracht. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der hellbraune Niederschlag wurde 1 h in 15 ml *n*-Hexan unter Rühren suspendiert. Nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der Feststoff 1 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### **Ausbeute:**

Es wurden 805 mg (0.82 mmol) Bis(fluorenyl)barium(Dibenzo-18-Krone-6)-pyridin (BaFl<sub>2</sub>(Dibenzo-18-Krone-6)(py), **13**) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 74 % bezogen auf BaFl<sub>2</sub>(thf).

#### **Charakterisierung:**

gelbbrauner Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem schwarzen Feststoff

Löslichkeit: gut in Pyridin, DMSO, unlöslich in THF, Diethylether, Toluol, *n*-Hexan

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 88 °C

Summenformel: C<sub>51</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>6</sub>Ba

Molare Masse: 906.86 g/mol

#### **Elementaranalyse:**

berechnet für BaFl<sub>2</sub>(Dib-18-K-6)(py)<sub>2</sub>: C: 68.19 % H: 5.31 % N: 2.84 %

berechnet für BaFl<sub>2</sub>(Dib-18-K-6)(py)<sub>0.3</sub>: C: 66.97 % H: 5.15 % N: 0.49 %

gefunden: C: 62.86 % H: 5.94 % N: 0.54 %

#### **Röntgen-Pulverdiffraktometrie:**

Das gemessene Diffraktogramm von BaFl<sub>2</sub>(Dibenzo-18-Krone-6)(py) (**13**) weist bei wenigen Reflexen Übereinstimmungen mit dem berechneten Diffraktogramm aus dem Einkristall-Datensatz von BaFl<sub>2</sub>(Dibenzo-18-Krone-6)(py)<sub>3</sub> (**13a**) auf.

#### **Spektroskopie:**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 3.84 (s, 8 H, **H-B**), 4.05 (s, 8 H, **H-C**), 6.39 (t, 2 H, **H-3, 6**), 6.78 (t, 2 H, **H-2,7**), 6.90 (m, 8 H, **H-A**), 7.23 (d, 2 H, **H-1, 8**), 7.40 (t, 2 H, py), 7.79 (t, 1 H, py), 7.86 (d, 2 H, **H-4, 5**), 8.58 (d, 2 H, py).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 67.72 (C-B), 69.07 (C-C), 107.68 (C-3, 6), 112.52 (C-A'), 115.74 (C-2, 7), 118.62 (C-1, 8), 118.86 (C-4, 5), 120.80 (C-A''), 121.75 (C-11, 12), 123.87 (py), 136.21 (C-10, 13), 136.10 (py), 148.08 (C-A), 149.57 (py).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] : 1597, 1511, 1491, 1332, 1292, 1258, 1232, 1132, 1081, 1063, 997, 935, 916, 779, 740, 716.

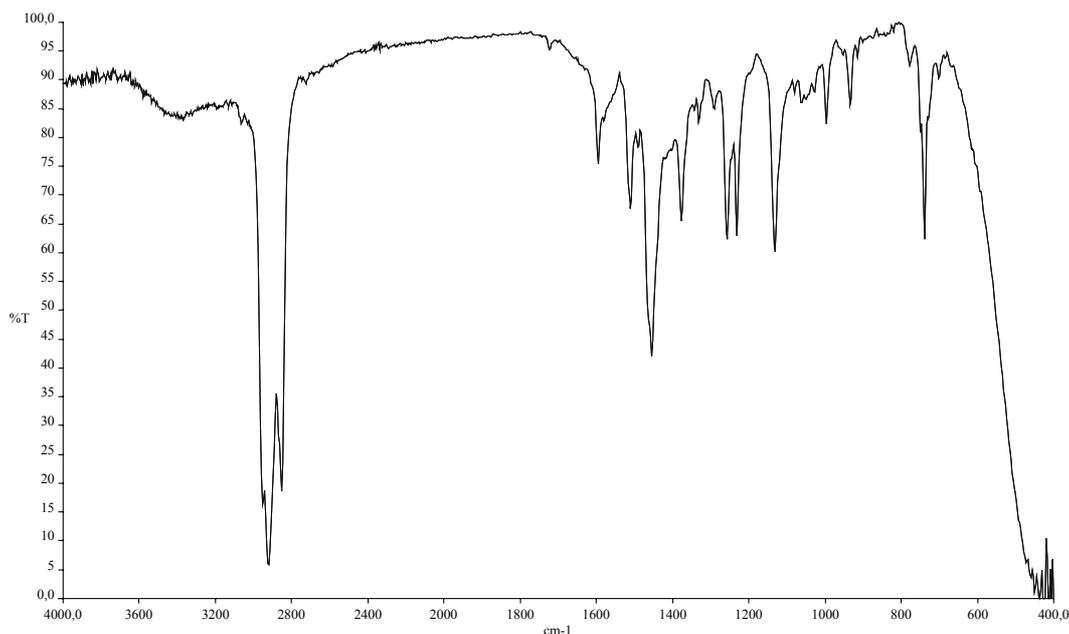


Abb. 127: IR-Spektrum von  $\text{BaFl}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})$

### b) Einkristall-Züchtung von $\text{BaFl}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_3$

Einkristalle von  $\text{BaFl}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_3$  (**13a**) konnten aus einer konzentrierten Lösung von  $\text{BaFl}_2$  und Dibenzo-18-Krone-6 (im äquimolaren Verhältnis) in Pyridin nach zweitägiger Lagerung bei  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden.

**Kristallform:** große orangefarbene Nadeln

**Ausbeute:** ca. 45 %

## 3.14 Darstellung von Bis(fluorenyl)barium(Kryptand 222)

### a) Pulverdarstellung

240 mg (0.51 mmol)  $\text{BaFl}_2(\text{thf})$  gelöst in 3 ml Pyridin wurde unter Rühren mit einer Lösung von 207 mg (0.55 mmol) Kryptand 222 in 3 ml Pyridin versetzt. Die dunkelgrüne Lösung wurde durch eine G3-Fritte filtriert und das Filtrat wurde mit 25 ml Toluol zur Fällung gebracht. Nach achtstündiger Lagerung bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  wurde das Lösungsmittel abdekantiert und

der Rückstand 1 h in 10 ml *n*-Hexan unter Rühren suspendiert. Nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der Feststoff 1 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### **Ausbeute:**

Es wurden 300 mg (0.36 mmol) Bis(fluorenyl)barium(Kryptand 222) ( $\text{BaFl}_2(\text{Kryptand 222})$ ), **14a**) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 70 %.

#### **Charakterisierung:**

olivfarbener Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem schwarzen Feststoff

Löslichkeit: gut in Pyridin, DMSO, unlöslich in Toluol, THF, Diethylether, *n*-Hexan

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 98 °C

Summenformel:  $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ba}$

Molare Masse: 844.27 g/mol

#### **Elementaranalyse:**

berechnet für  $[[\text{Ba}(\text{Kryptand 222})]_2(\text{OH})][\text{Fl}]_3 \cdot \text{Py}$     C: 64.26 %    H: 7.08 %    N: 2.81 %

berechnet für  $\text{BaFl}_2(\text{Kryptand 222})$ :                    C: 62.60 %    H: 6.45 %    N: 3.32 %

gefunden:    C: 59.61 %    H: 6.26 %    N: 3.33 %

#### **Röntgen-Pulverdiffraktometrie:**

Die gemessene Diffraktogramm von  $\text{BaFl}_2(\text{Kryptofix 222})$  (**14**) weist bei einigen Reflexen eine Übereinstimmung mit dem berechneten Diffraktogramm von  $[[\text{Ba}(\text{Kryptand 222})]_2(\text{OH})][\text{Fl}]_3 \cdot \text{Py}$  (**14a**) aus dem Einkristall-Datensatz auf.

#### **Spektroskopie:**

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 2.56 (m, 12 H, **H-A**), 3.50 (m, 12 H, **H-B**), 3.59 (m, 12 H, **H-C**), 6.40 (t, 2 H, **H-3, 6**), 6.78 (t, 2 H, **H-2, 7**), 7.24 (d, 2 H, **H-1, 8**), 7.40 (t, 2 H, py), 7.79 (t, 1 H, py), 7.86 (d, 2 H, **H-4,5**), 8.59 (d, 2 H, py).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 55.88 (**C-A**), 69.45 (**C-B**), 70.26 (**C-C**), 107.68 (**C-3, 6**), 115.74 (**C-2, 7**), 118.62 (**C-1, 8**), 118.87 (**C-4, 5**), 121.75 (**C-11, 12**) 124.09 (py), 136.21 (**C-10, 13**), 149.75 py.

Signale geringer Intensität bei 54.31 ( $C_A$  frei), 67.82 ( $C_B$  frei), und 69.97 ( $C_C$  frei) können nicht-koordiniertem Kryptanden 222 zugeordnet werden.

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1598, 1569, 1353, 1321, 1281, 1246, 1221, 1191, 1170, 1123, 1091, 1001, 983, 946, 856, 822, 741, 717.

### b) Einkristall-Züchtung von $[[\text{Ba}(\text{Kryptand } 222)]_2(\text{OH})][\text{Fl}]_3 \cdot \text{Py}$

Einkristalle von  $[[\text{Ba}(\text{Kryptand } 222)]_2(\text{OH})][\text{Fl}]_3 \cdot \text{Py}$  (**14a**) konnten aus einer konzentrierten Lösung von  $\text{BaFl}_2(\text{thf})$  und Kryptand 222 (im äquimolaren Verhältnis) in Pyridin nach dreitägiger Lagerung bei 20 °C erhalten werden.

**Kristallform:** kleine orangefarbene Quader

**Ausbeute:** ca. 70 %

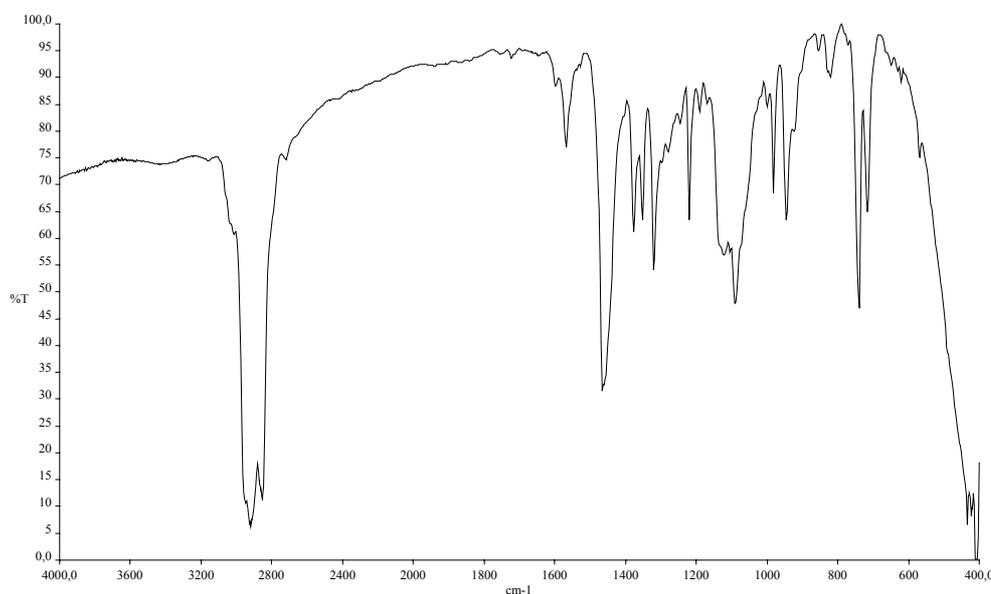


Abb. 128: IR-Spektrum von  $\text{BaFl}_2(\text{Kryptofix } 222)$

## 3.15 Darstellung von Fluorenylhydroxobarium(Benzo-18-Krone-6)

### a) Pulverdarstellung

260 mg (0.56 mmol) Monobenzo-18-Krone-6 wurde in 3 ml Pyridin gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 187 mg (0.56 mmol)  $\text{BaFl}_2(\text{thf})$  in 3 ml Pyridin versetzt. Nach einer Filtration durch eine G3-Fritte wurde das Filtrat mit 30 ml Toluol versetzt, wobei sich ein rotes Öl bildete. Nach 3 h Lagerung bei -10 °C wurde das Lösungsmittel abdekantiert und der erhaltene Rückstand über Nacht in 20 ml *n*-Hexan unter heftigem Rühren suspendiert.

Das sich inzwischen verfestigte rotbraune Produkt wurde vom Lösungsmittel befreit und 1 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### **Ausbeute:**

Es wurden 360 mg (0.51 mmol) Fluorenylhydroxobarium(Benzo-18-Krone-6) (BaFl(OH)(Benzo-18-Krone-6), **15**) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 90 % bezogen auf BaFl<sub>2</sub>(thf).

#### **Charakterisierung:**

rotbrauner Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem schwarzen Feststoff

Löslichkeit: gut in Pyridin, DMSO, unlöslich in THF, Diethylether, Toluol, *n*-Hexan

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 78 °C

Summenformel: C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>Ba

Molare Masse : 631.93 g/mol

#### **Elementaranalyse:**

berechnet für BaFl(OH)(Benzo-18-K-6) • Py: C: 57.44 % H: 5.53 % N: 1.97 %

berechnet für BaFl(OH)(Benzo-18-K-6): C: 55.96 % H: 5.32 % N: -

gefunden: C: 58.54 % H: 5.73 % N: -

#### **Röntgen-Pulverdiffraktometrie:**

Die gemessene Probe von BaFl(OH)(Benzo-18-Krone-6) (**15**) erwies sich als röntgenamorph.

**Spektroskopie:** Es konnte statt Fluorenyl nur Fluoren nachgewiesen werden (siehe Abb. 80).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 3.54 (m, 8 H, **H-E**), 3.60 (s, 4 H, **H-D**), 3.75 (s, 4 H, **H-C**), 4.06 (m, 4 H, **H-B**), 6.91 (m, 8 H, **H-A**).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 68.15 (**C-B**), 69.23 (**C-C**), 69.96 (**C-E, E'**), 70.03 (**C-D**), 113.33 (**C-A'**), 121.00 (**C-A''**), 148.34 (**C-A**).

IR (Nujol): ν [cm<sup>-1</sup>]: 1745, 1593, 1569, 1503, 1322, 1249, 1222, 1109, 1002, 983, 950, 854, 743, 721.

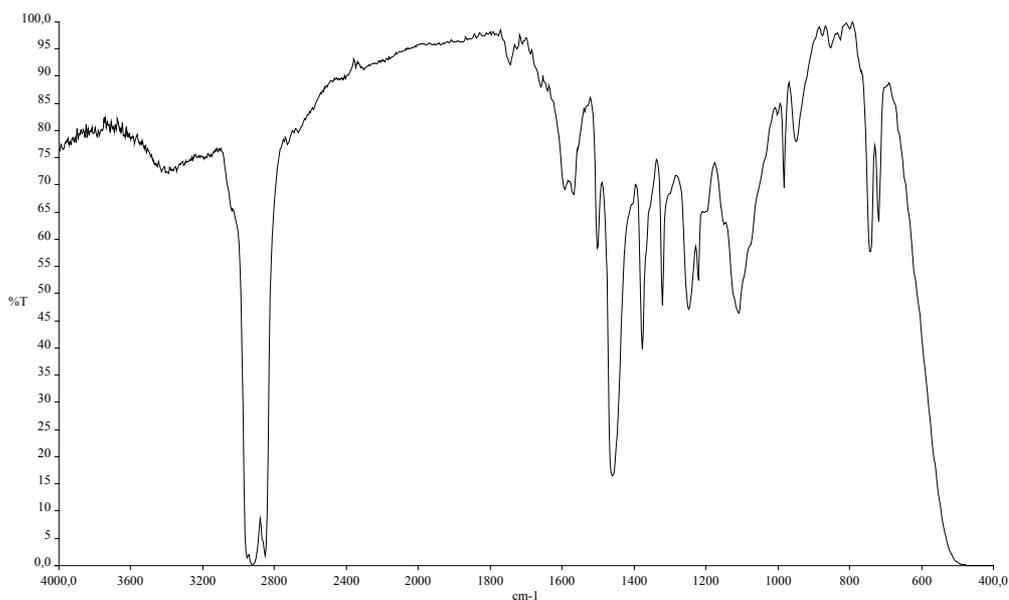


Abb. 129: IR-Spektrum von BaFl(OH)(Benzo-18-Krone-6)

### b) Einkristall-Züchtung von $[\text{BaFl}(\text{OH})(\text{Benzo-18-Krone-6})]_4[\text{FlH}]_4 \cdot 9 \text{ Py}$ :

Einkristalle von  $[\text{BaFl}(\text{OH})(\text{Benzo-18-Krone-6})]_4[\text{FlH}]_4 \cdot 9 \text{ Py}$  (**15a**) konnten aus einer konzentrierten Lösung von  $\text{BaFl}_2(\text{thf})$  und Monobenzo-18-Krone-6 im äquimolaren Verhältnis in Pyridin nach Überschichten mit *n*-Hexan und dreitägiger Lagerung bei 20 °C erhalten werden.

**Kristallform:** kleine gelbe Quader

**Ausbeute:** ca.15 %

## 3.16 Darstellung von Pentamethylcyclopentadienyl)barium-hexamethyldisilazid

1.46 g (2.42 mmol)  $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  wurde in 25 ml Toluol gelöst und durch eine G3-Fritte filtriert. Das Filtrat wurde unter Rühren mit einer Lösung von 660 mg (4.85 mmol) Pentamethylcyclopentadien in 4 ml Toluol versetzt, worauf ein weißer Niederschlag ausfiel. Es wurde durch eine G4-Fritte filtriert und der Rückstand wurde über Nacht in 20 ml *n*-Hexan unter Rühren suspendiert. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Feststoff wurde 5 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

### **Ausbeute:**

Es wurden 880 mg (2.03 mmol) Pentamethylcyclopentadienyl)barium-hexamethyldisilazid ( $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ , **16**) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 84 % bezogen auf  $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .

### Charakterisierung:

weißer Feststoff

sehr luftempfindlich, zersetzt sich unter Rauchentwicklung zu einem gelben Feststoff

Löslichkeit: gut in Pyridin, DMSO, THF; unlöslich in Diethylether, Toluol, *n*-Hexan

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 226 °C

Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NSi<sub>2</sub>Ba

Molare Masse: 432.96 g/mol

### Elementaranalyse:

berechnet für BaCp* <sub>2</sub> :	C: 58.91 %	H: 7.42 %	N: -
berechnet für BaCp*(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ):	C: 44.36 %	H: 7.68 %	N: 3.26 %
gefunden:	C: 43.09 %	H: 7.97 %	N: 3.27 %

### Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Pyridin-d<sub>5</sub>): δ [ppm] = -0.16 (s, 6 H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 15 H, C-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, Pyridin-d<sub>5</sub>): δ [ppm] = 2.75 (Si-CH<sub>3</sub>), 11.53 (C-CH<sub>3</sub>) 112.14 (C-CH<sub>3</sub>).

IR (Nujol): ν [cm<sup>-1</sup>]: 1661, 1583, 1315, 1251, 1180, 1551, 1082, 1004, 940, 884, 843, 755, 685, 645, 619.

### Röntgen-Pulverdiffraktometrie:

Die Probe von BaCp\*(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) erwies sich als röntgenamorph.

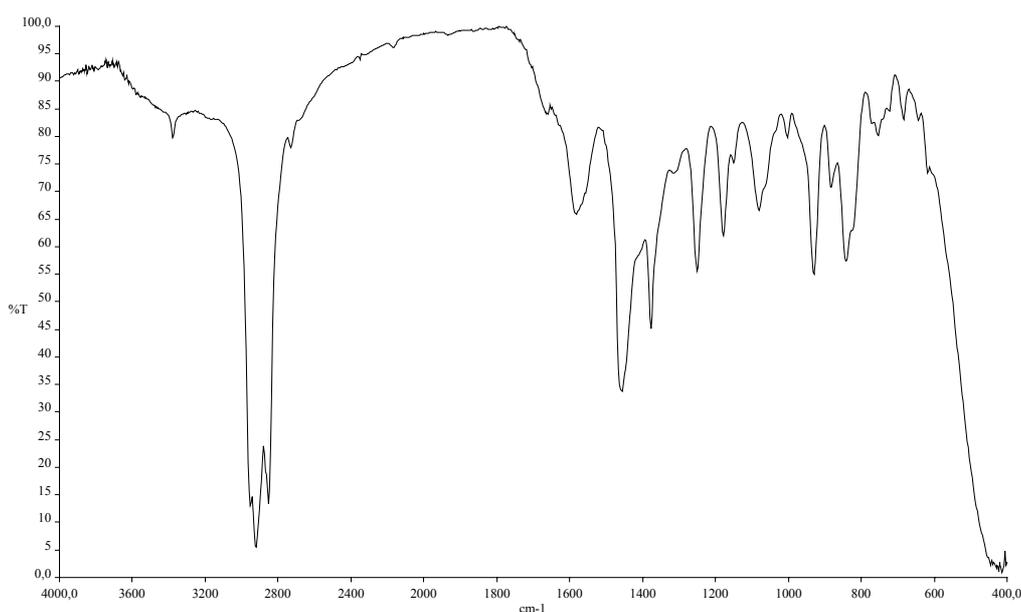


Abb. 130: IR-Spektrum von BaCp\*(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

### 3.17 Darstellung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)barium-triipyridin

#### a) Versuch der Pulverdarstellung

130 mg (0.30 mmol)  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  wurde in 2 ml Pyridin gelöst und durch eine G4-Fritte filtriert. Das gelbe Filtrat wurde mit 25 ml *n*-Hexan zur Fällung gebracht. Nach 1 h Lagerung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wurde das Lösungsmittel abdekantiert und der hellgelbe Rückstand wurde über Nacht unter Rühren in *n*-Hexan suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdekantiert und der Feststoff 1 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### Ausbeute:

Es wurden 60 mg eines hellgelben Feststoffes (**17**) erhalten. Die Ergebnisse aus den Elementaranalysen und der NMR-Spektroskopie zeigten kein Bis(pentamethylcyclopentadienyl)barium-triipyridin ( $\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3$ ) an.

#### Charakterisierung:

hellgelber Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem roten Feststoff

Löslichkeit: gut in Pyridin, DMSO, mäßig in THF, unlöslich in Diethylether, Toluol, *n*-Hexan

Schmelzpunkt: Zersetzung ab  $145\text{ }^\circ\text{C}$

Summenformel von  $\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3$ :  $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{Ba}$

Molare Masse: 645.11 g/mol

#### Elementaranalyse:

berechnet für  $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$ : C: 65.17 % H: 7.03 % N: 6.51 %

berechnet für  $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_{0.25}]$ : C: 59.69 % H: 7.37 % N: 0.82 %

gefunden: C: 44.75 % H: 6.00 % N: 0.63 %

#### Röntgen-Pulverdiffraktometrie:

Die Probe von Verbindung **17** erwies sich als röntgen-amorph.

#### Spektroskopie:

Es konnte nur Pentamethylcyclopentadien statt des  $\text{Cp}^*$ -Anions nachgewiesen werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.34 (t, 2 H, py), 7.79 (t, 1 H, py), 8.58 (d, 2 H, py).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 123.87 (py), 136.95 (py), 149.57 (py).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1161, 1591, 1249, 1149, 1083, 1033, 1000, 928, 822, 749, 723, 703.

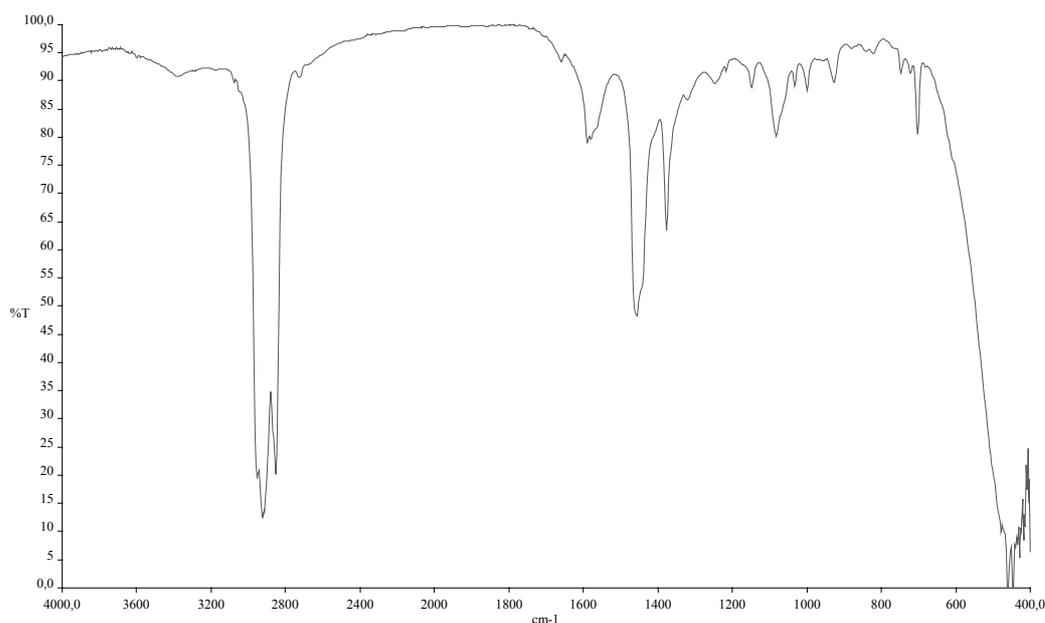


Abb. 131: IR-Spektrum von Verbindung **17**

### b) Einkristall-Züchtung von $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$

Einkristalle von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)barium-tripyridin ( $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$ , **17a**) konnten durch eine konzentrierte Lösung von  $\text{BaCp}^*(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  in Pyridin nach Überschichtung mit *n*-Hexan und dreitägiger Lagerung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden.

Zur Reproduktion wurden weitere Einkristalle gezüchtet und röntgenographisch vermessen (**17b**). **Kristallform:** kleine gelbe Quader **Ausbeute:** ca. 20 %

## 3.18 a) Weitere Darstellungen

### a1) Darstellung von $\text{Ba}(\text{BPh}_4)_2$

448 mg (1.32 mmol)  $\text{NH}_4(\text{BPh}_4)$  in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ /Ethanol (1:3) und 210 mg (0.65 mmol)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in 10 ml Ethanol (67 %) wurden erhitzt und die klaren Lösungen zusammengegeben. Es wurde destilliert und solange Lösungsmittel dazugegeben, bis kein  $\text{NH}_3$  mehr nachweisbar blieb. Die Reaktionslösung wurde filtriert und das Produkt mit Ethylacetat ausgefällt. Der gelbliche Rückstand wurde mit Ethylacetat, Petrolether und *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Es wurde ein weißes Pulver erhalten, Charakterisierung durch IR, NMR.

**a2) Darstellung von Ba(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(18-Krone-6)**

47 mg (0.06 mmol) Ba(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wurden in 10 ml H<sub>2</sub>O/Ethanol (1:5) gelöst, filtriert, mit 16 mg (0.06 mmol) 18-Krone-6 in 5 ml Ethanol versetzt und gerührt. Nach eintägiger Lagerung bei 4 °C wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der weiße Rückstand mit Ethylacetat gewaschen. Kristallisationsversuche mit Wasser-/Ethanolgemischen und Wasser-/Acetongemischen führten nur zu weißem Kristallpulver.

**a3) Darstellung von *nido*-Carboran**

840 mg (5.8 mmol) *o*-Carboran wurde mit 0.71 g KOH in 14 ml Methanol gelöst und 2 d unter Argon gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Benzol aufgenommen und wieder abdestilliert. Der weiße Rückstand wurde 2 d bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff in 10.5 ml Benzol suspendiert, mit 3.6 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> versetzt und 2 d gerührt. Nach dem Abdekantieren der Lösung wurde unter Argon zweimal mit Benzol ausgeschüttelt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die Trocknung ergab ein weißes Pulver, welches an der Luft grau zerfloss. Ausbeute: 420 mg (3.13 mmol): 53 %

**a4) Darstellung von Bariumcarbollid • Toluol**

140 mg (1.0 mmol) *nido*-Carboran wurde in 5 ml Toluol gelöst und mit 620 mg (1.1 mol) Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 7.5 ml Toluol versetzt und 30 min gekocht. Es entstand ein weißer Niederschlag, der durch eine G4-Fritte filtriert und an der Ölpumpe getrocknet wurde. An der Luft zersetzte der Feststoff sich zu einem gelben Öl. Ausbeute: 330 mg entspricht 92 % Bariumcarbollid • Toluol (Ba(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) • Toluol).

Kristallzucht: 100 mg Ba(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) • Toluol wurden in 10 ml THF gelöst und G4-filtriert und geteilt: a) Überschichtung mit *n*-Hexan 1.5 :1 b) Überschichtung mit *n*-Hexan 3 :1. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei -25 °C gelagert. Es konnten keine Kristalle erhalten werden.

**a5) Darstellung von Bariumcarbollid(18-Krone-6)**

110 mg (0.3 mmol) Ba(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) • Toluol wurden mit 80 mg (0.3 mmol) 18-Krone-6 in 2 ml Pyridin versetzt und gerührt. Von festen Bestandteilen wurde abfiltriert und eine gelbe Lösung erhalten. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei -25 °C gelagert. Anschließend wurde mit *n*-Hexan überschichtet.

Es konnten keine Kristalle erhalten werden.

#### **a6) Darstellung von Ba(4,13-Diaza(amid)-18-Krone-6)**

110 mg (0.18 mmol) Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 2 ml THF wurde mit 47 mg (0.18 mmol) 4,13-Diaza-18-Krone-6 in 2 ml Toluol versetzt und durch eine G3-filtriert. Die gelbliche Lösung wurde kurz erhitzt und mit *n*-Hexan versetzt, worauf sich ein weißes Pulver bildete. Der Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Eine Lösung in Toluol erbrachte keine Kristalle.

#### **a7) Darstellung von Sr[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>**

2.52 g (28.8 mmol) dendritisches Strontium-Metall wurde mit 13.9 g (86.3 mmol) Hexamethyldisilazan in 15 ml THF gerührt. Nach 10 min NH<sub>3</sub>-Einleitung war leichte H<sub>2</sub>-Entwicklung sichtbar. Es wurde 4 h bei 40 °C gerührt und einen Tag (1 d) bei 20 °C gerührt. Am nächsten Tag wurde nach 10 min NH<sub>3</sub>-Einleitung 4 h bei 40 °C gerührt, bis nur noch wenig Sr übrig war. Es entstand graues pulverisiertes Sr und ein weißer Niederschlag. Es wurden 50 ml THF und 10 ml *n*-Hexan dazugegeben, was zu einer weißen Emulsion führte. Nach langsamer G4-Filtration mit Abhebern des Lösungsmittels wurde das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Es entstand ein leicht gelblicher Feststoff, der sich in 20 ml *n*-Hexan nicht löste.

Darstellungen bei 20 °C und 80 °C führten zu Strontiumamid (Sr(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Charakterisierung: IR-Spektrum); eine Darstellung bei -18 °C erbrachte nur pulverisiertes Strontium.

### **b) Polymerisationsversuche**

**Reinigung des Monomers Styrol:** (Alle Darstellungen erfolgten unter Inertgas-Technik.)

150 ml Styrol wurden 8 h bei 60 °C mit 5 g Calciumhydrid und 1 g BHT erhitzt. Anschließend wurde im Vakuum destilliert und das Styrol in einer eisgekühlten Vorlage aufgenommen.

#### **Polymerisationsansätze:**

Fünf 250-ml-N<sub>2</sub>-Kolben wurden mit 20 ml Styrol und 20 ml Toluol versehen und gerührt.

- a) Zugabe von 20 mg BaFl<sub>2</sub>(thf)
- b) Zugabe von 20 mg BaFl<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>
- c) Zugabe von 20 mg BaFl<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)
- d) Zugabe von 20 mg BaFl<sub>2</sub>(Dibenzo-18-Krone-6)(py)
- e) Blindprobe

Es wurden drei Tage unter Lichtabschluss gerührt und jeweils eine Probe von 5 ml Reaktionsgemisch entnommen.

#### **Aufarbeitung des Polymerisationsansatzes:**

Es wurde zum Quenchen wenig Methanol zugegeben, wodurch die Lösung kurzzeitig aufschäumte. Anschließend wurde bei Raumtemperatur überschüssiges Styrol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde zuerst mit verdünnter Salzsäure versetzt und dreimal mit Wasser extrahiert bis zur neutralen Reaktion. Das Extrakt wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der erhaltene Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Nur  $\text{BaFl}_2$ -Verbindungen:** Die Proben **a** bis **e** enthielten nur wenige mg Polymerisat.

#### **$\text{BaFl}_2$ -Verbindungen und Zugabe des Cokatalysators $\text{AlMe}_3$ :**

Den Proben **a** bis **d** wurden nun jeweils 2 ml  $\text{AlMe}_3$ -Lösung in Toluol (2 mol/l) zugesetzt. Die Blindprobe **e** wurde geteilt und eine Hälfte mit 1 ml  $\text{AlMe}_3$ -Lösung versetzt. Es wurde drei Tage gerührt und dann wie oben beschrieben aufgearbeitet.

#### **Ausbeute:**

**a)** 23.2 % b. a. auf Styrol eines gelblichen klaren Polymerisats

**b)** 21.7 % b. a. Styrol, **c)** 23.2 %, **d)** 20.8 %; Blindproben **e)** und **f)** ca. 1.5 %

#### **Charakterisierung:**

$^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie in  $\text{CDCl}_3$

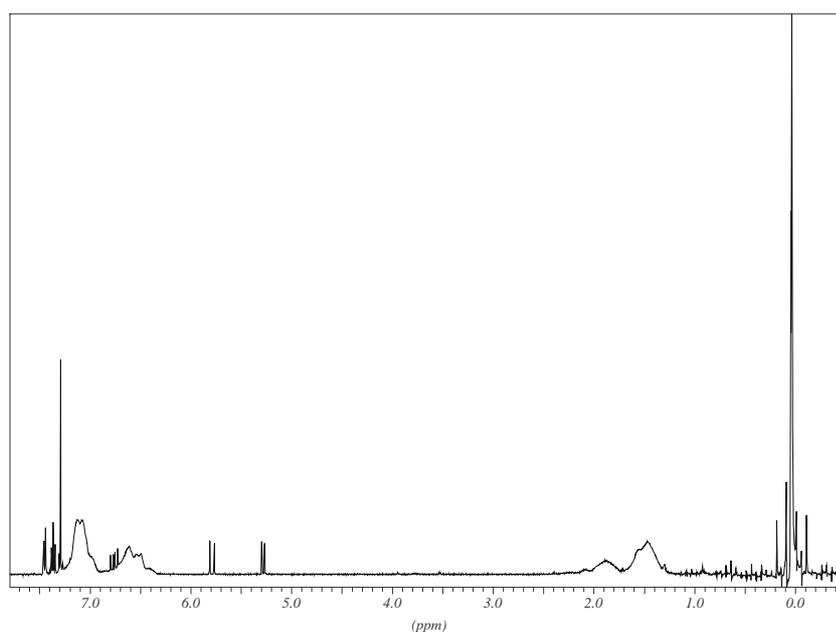


Abb. 132:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Polystyrol aus Ansatz **a** mit  $\text{BaFl}_2(\text{thf})$  und  $\text{AlMe}_3$

## c) Kristallisationsversuche

### $C_5H_5$ -Ligand

#### c1) Versuch der Kristallisation von $Ba(C_5H_5)_2$ (Dibenzo-18-Krone-6)

30 mg (0.1 mmol)  $Ba(C_5H_5)_2$  in 2 ml DMSO wurden mit 36 mg (0.1 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 versetzt, G3-filtriert und mit Toluol überschichtet.

Es konnten nur Kristalle einer minderen Qualität gezüchtet werden.

#### c2) Versuch der Kristallisation von $Ba(C_5H_5)_2$ (18-Krone-6)(py)<sub>2</sub>

170 mg (0.64 mmol)  $Ba(C_5H_5)_2$  wurden in 3 ml DMSO gelöst und mit 212 mg (0.8 mmol) 18-Krone-6 sowie 200  $\mu$ l Pyridin versetzt und G3-filtriert. Nach dreitägiger Lagerung bei 20 °C wurde mit Toluol überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

#### c3) Versuch der Kristallisation von $Ba(C_5H_5)_2$ (Dicyclohexyl-21-Krone-7)

130 mg (0.5 mmol)  $Ba(C_5H_5)_2$  wurden in 2 ml DMSO gelöst und mit 210 mg (0.5 mmol) Dicyclohexyl-21-Krone-7 versetzt und G3-filtriert. Nach dreitägiger Lagerung bei 20 °C wurde mit Toluol überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

#### c4) Versuch der Kristallisation von $Ba(C_5H_5)_2$ (Monobenzo-18-Krone-6)

260 mg (0.97 mmol)  $Ba(C_5H_5)_2$  in 4 ml DMSO wurden mit 304 mg (0.97 mmol) Monobenzo-18-Krone-6 versetzt und G3-filtriert. Nach dreitägiger Lagerung bei 20 °C wurde mit Toluol überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

#### c5) Versuch der Kristallisation von $Ba(C_5H_5)_2$ (15-Krone-5)<sub>2</sub>

190 mg (0.71 mmol)  $Ba(C_5H_5)_2$  in 5 ml DMSO wurden mit 341 mg (1.55 mmol) 15-Krone-5 versetzt und G3-filtriert. Nach dreitägiger Lagerung bei 20 °C wurde mit Toluol überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

#### c6) Versuch der Kristallisation von $Ba_3(C_5H_5)_6$ (Benzo-15-Krone-5)<sub>2</sub>

110 mg (0.41 mmol)  $Ba(C_5H_5)_2$  in 4 ml DMSO wurden mit 74 mg (0.27 mmol) Benzo-15-

Krone-5 versetzt und G3-filtriert. Nach dreitägiger Lagerung bei 20 °C wurde mit Toluol überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

**c7) Versuch der Kristallisation von Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(15-Krone)NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>**

230 mg (0.86 mmol) Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> wurden in 3 ml DMSO gelöst und mit einer Lösung von 263.6 mg (0.86 mmol) NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(15-Krone-5) in 3 ml THF versetzt und G3-filtriert. Die rote Lösung wurde nach zweitägiger Lagerung bei 20 °C mit *n*-Hexan überschichtet, wobei es zur Phasentrennung kam.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

### Indenyl-Ligand

**c8) Versuch der Kristallisation von BaInd<sub>2</sub> • DMSO**

300 mg (0.8 mmol) BaInd<sub>2</sub> wurden in 5 ml DMSO gelöst und G3-filtriert. Aus der dunklen Lösung ergaben sich Kristalle.

Es konnten nur Kristalle einer minderen Qualität gezüchtet werden.

**c9) Versuch der Kristallisation von BaInd<sub>2</sub>(15-Krone-5)<sub>2</sub>**

220 mg (0.6 mmol) BaInd<sub>2</sub> wurden in 4 ml Pyridin gelöst und mit 275 mg (1.25 mmol) 15-Krone-5 versetzt, wobei ein olivfarbener Feststoff entstand. Es wurde G3-filtriert und das Filtrat wurde bei 4 °C gelagert. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 3 d bei 4 °C und 5 d bei –25 °C gelagert.

Es konnten nur Kristalle einer minderen Qualität gezüchtet werden.

**c10) Versuch der Kristallisation von BaInd<sub>2</sub>(Kryptand 22 DD)**

260 mg (0.71 mmol) BaInd<sub>2</sub> wurden mit 385 mg (0.71 mmol) Kryptofix 22 DD in 8 ml Pyridin gelöst und G3-filtriert. Es wurden 2 d bei 4 °C und 3 d bei –10 °C gelagert.

Es konnten nur Kristalle einer minderen Qualität gezüchtet werden.

Zur Pulverdarstellung wurden 260 mg (0.71 mmol) BaInd<sub>2</sub> und 434 mg (0.8 mmol) Kryptofix 22 DD in 3 ml Pyridin gelöst und G3-filtriert. Es wurde auf 2 ml eingeeengt und mit *n*-Hexan ausgefällt. Es wurde vom Lösungsmittel abdekantiert und 1 h an der Ölpumpe getrocknet. Es wurden 150 mg (0.17 mmol) eines olivfarbenen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 23 %

**c11) Versuch der Kristallisation von [BaInd(18-Krone-6)(py)] [BPh<sub>4</sub>]**

40 mg (0.05) mmol BaInd<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)<sub>2</sub> wurden mit 34 mg (0.1 mmol) NH<sub>4</sub>B(Ph)<sub>4</sub> in 2 ml Pyridin gelöst. Die schwarze Lösung wurde G3-filtriert und bei -3° gelagert. Anschließend wurde mit *n*-Hexan überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

**c12) Versuch der Kristallisation von BaInd<sub>2</sub>(Dicyclohexyl-21-Krone-7)**

180 mg (0.48 mmol) BaInd<sub>2</sub> wurden mit 160 mg (0.58 mmol) Dicyclohexyl-21-Krone-7 in 5 ml Pyridin gelöst und G3-filtriert. Es wurde auf 2 ml eingengt. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei -25 °C gelagert. Anschließend wurde mit *n*-Hexan überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

**c13) Versuch der Kristallisation von BaInd<sub>2</sub>(Kryptand 222)**

220 mg (0.6 mmol) BaInd<sub>2</sub> wurden mit 226 mg (0.6 mmol) Kryptofix 222 in 6 ml Pyridin gelöst und G3-filtriert. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei -25 °C gelagert. Anschließend wurde mit *n*-Hexan überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

## Fluorenyl-Ligand

**c14) Versuch der Kristallisation von BaFl<sub>2</sub>(15-Krone-5)<sub>2</sub>**

300 mg (0.44 mmol) BaFl<sub>2</sub> wurden in 5 ml Pyridin gelöst und mit 198 mg (0.9 mmol) 15-Krone-5 versetzt, wobei ein roter Feststoff entstand. Es wurde G3-filtriert und das Filtrat wurde mit Cyclohexan überschichtet. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 8 d bei -25 °C gelagert.

Es konnten nur Kristalle einer minderen Qualität gezüchtet werden.

**c15) Versuch der Kristallisation von BaFl<sub>2</sub>(Benzo-15-Krone-5)<sub>2</sub>**

240 mg (0.6 mmol) BaFl<sub>2</sub> wurden mit 322 mg (1.2 mmol) Benzo-15-Krone-5 in 5 ml Pyridin gelöst. Es fiel eine oranger Niederschlag an. Es wurde G3-filtriert und das Filtrat bei 4 °C gelagert. Der Niederschlag wurde in 8 ml Pyridin unter Erwärmen gelöst, mit 6 ml *n*-Hexan überschichtet und bei 20 °C gelagert.

Es konnten nur Kristalle einer minderen Qualität gezüchtet werden.

**c16) Versuch der Kristallisation von Ba<sub>3</sub>Fl<sub>6</sub>(Benzo-15-Krone-5)<sub>2</sub>**

140 mg (0.3 mmol) BaFl<sub>2</sub> in 4 ml Pyridin wurden mit 54 mg (0.20 mmol) Benzo-15-Krone-5 versetzt und G3-filtriert. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei –25 °C gelagert.

Es konnten nur Kristalle einer minderen Qualität gezüchtet werden.

**c17) Versuch der Kristallisation von BaFl<sub>2</sub>(Dicyclohexyl-21-Krone-7)**

160 mg (0.34 mmol) BaFl<sub>2</sub> wurden mit 104 mg (0.34 mmol) Dicyclohexyl-21-Krone-7 in 5ml Pyridin gelöst und G3-filtriert. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei –25 °C gelagert. Anschließend wurde mit *n*-Hexan überschichtet.

Es konnten nur Kristalle einer minderen Qualität gezüchtet werden.

**c18) Versuch der Kristallisation von BaFl<sub>2</sub>(18-Krone-6)(NaFl)<sub>2</sub>**

0.24 g (2.0 mmol) 18-Krone-6 wurden in 2 ml THF gelöst und mit 0.75 g (4.0 mmol) NaFl in 3 ml THF versetzt. Die dunkelrote Lösung wurde mit 0.93 g (2 mmol) BaFl<sub>2</sub>(thf)<sub>3</sub> versetzt, worauf ein dunkelgelber Niederschlag ausfiel, und es wurde G3-filtriert. Der hoch empfindliche, beige Niederschlag wurde in DMSO gelöst und G3-filtriert.

Es konnten nur Kristalle einer minderen Qualität gezüchtet werden.

**c19) Versuch der Kristallisation von BaFl<sub>2</sub>(4,4'-Bipyridin)**

100.0 mg (0.21 mmol) BaFl<sub>2</sub> wurden in 12 ml THF gelöst und mit 65.5 mg (0.40 mmol) 4,4'-Bipyridin, gelöst in 2 ml Toluol, versetzt und G3-filtriert. Nach eintägiger (1 d) Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei –25 °C gelagert.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

**c20) Versuch der Kristallisation von BaFl<sub>2</sub>(2,2'-Bipyridin)**

150.0 mg (0.312 mmol) BaFl<sub>2</sub> wurden in 10 ml THF gelöst und mit 93.7 mg (0.60 mmol) 2,2'-Bipyridin, gelöst in 3 ml Toluol, versetzt und G3-filtriert. Nach 3 d Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 3 d bei 4 °C und 4 d bei –25 °C gelagert.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

**c21) Versuch der Kristallisation von BaFl<sub>2</sub>(18-Krone-6)NaFl**

0.13 g (0.5 mmol) 18-Krone-6 wurden in 5ml THF gelöst und mit 0.18 g (0.5 mmol) NaFl

versetzt und G3-filtriert. Die dunkelrote Lösung wurde mit 0.31 g (0.5 mmol)  $\text{BaFl}_2(\text{thf})_3$  versetzt, worauf ein dunkelgelber Niederschlag ausfiel, und es wurde G4-filtriert. Der hoch empfindliche, gelbe Niederschlag wurde in DMSO gelöst und G4-filtriert. Nach dreitägiger Lagerung bei 20 °C wurde mit *n*-Hexan überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

#### **c22) Versuch der Kristallisation von $\text{BaFl}_2 \cdot \text{DMSO}$**

300 mg (0.64 mmol)  $\text{BaFl}_2$  wurden in 5 ml DMSO gelöst und G3-filtriert. Aus der dunklen Lösung ergaben sich keine Kristalle. Nach dreitägiger Lagerung bei 20 °C wurde mit Toluol überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

#### **c23) Versuch der Kristallisation von $[\text{BaFl}(\text{18-Krone-6})(\text{py})][\text{BPh}_4]$**

110 mg (0.05) mmol  $\text{BaFl}_2(\text{18-Krone-6})(\text{py})_2$  wurden mit 85 mg (0.25 mmol)  $\text{NH}_4\text{BPh}_4$  in 4 ml Pyridin gelöst. Die schwarze Lösung wurde G3-filtriert, eingeengt und bei – 3° gelagert. Anschließend wurde mit *n*-Hexan überschichtet

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

#### **c24) Versuch der Kristallisation von $\text{BaFl}_2(\text{12-Krone-4})$**

0.5 g (1.1 mmol)  $\text{BaFl}_2$  wurden mit 441 mg (2.5 mmol) 12-Krone-4 in 5 ml Pyridin gelöst und G3-filtriert. Die dunkle Lösung wurde auf die Hälfte eingeengt und mit Cyclohexan überschichtet. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei –25 °C gelagert. Anschließend wurde mit *n*-Hexan überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

#### **c25) Versuch der Kristallisation von $\text{BaFl}_2(\text{Kryptand 22 DD})$**

240 mg (0.52 mmol)  $\text{BaFl}_2$  wurden mit 282 mg (0.52 mmol) Kryptofix 22 DD in 6 ml Pyridin gelöst und G3-filtriert. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei –25 °C gelagert. Anschließend wurde mit *n*-Hexan überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

#### **c26) Versuch der Kristallisation von $\text{BaFl}_2(\text{Hexaethylenmonomethylether})$**

100 mg (0.21 mmol)  $\text{BaFl}_2$  wurden mit 74 mg (0.21 mmol) Hexaethylenmonomethylether in

4 ml Pyridin gelöst und G3-filtriert. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei -25 °C gelagert. Anschließend wurde mit *n*-Hexan überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

### **Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand (Cp<sup>\*</sup>)**

#### **c27) Versuch der Kristallisation von BaCp<sup>\*</sup><sub>2</sub>(18-Krone-6)**

0.24 g (0.9 mmol) 18-Krone-6 wurden in 20 ml THF gelöst und mit 0.25 (1.83 mmol) Cp<sup>\*</sup> versetzt. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 0.52 (0.86 mmol) Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 20 ml THF dazugetropft. Es fiel eine gelbe Lösung an, aus der über Nacht ein gelbliches Pulver ausfiel. Nach G3-Filtration wurde das Filtrat mit *n*-Hexan überschichtet.

→ 1. gelbbraune verwachsene Kristalle 2. weiße, zu kleine Kristalle (Hilger) 3. fast weißes Pulver (IR, NMR)

#### **c28) Versuch der Kristallisation von BaCp<sup>\*</sup><sub>2</sub>(Kryptand 222)**

122 mg (0.3 mmol) BaCp<sup>\*</sup>[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wurden mit 113 mg (0.3 mmol) Kryptofix 222 in 4 ml Pyridin gelöst und G3-filtriert. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei -25 °C gelagert.

Es konnten Einkristalle gezüchtet werden: Die RSA-Untersuchung ergab: Kryptofix 222

Zur Pulverdarstellung wurden 160 mg (0.39 mmol) BaCp<sup>\*</sup>[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und 162 mg (0.43 mmol) Kryptofix 222 in 3 ml Pyridin gelöst und mit *n*-Hexan ausgefällt. Es wurde über Nacht gerührt, vom Lösungsmittel abdekantiert und 1 h an der Ölpumpe getrocknet. Es wurden 220 mg (0.28 mmol) eines olivfarbenen Feststoffes erhalten. Ausbeute: 72 %

#### **c29) Versuch der Kristallisation von BaCp<sup>\*</sup><sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)<sub>2</sub>**

Eine Lösung von 150 mg BaCp<sup>\*</sup><sub>2</sub>(18-Krone-6) in 2 ml Pyridin bzw. Toluol wurde G3-filtriert. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C, 2 d bei 4 °C und 7 d bei -25 °C wurde mit *n*-Hexan überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

#### **c30) Versuch der Kristallisation von BaCp<sup>\*</sup><sub>2</sub>(15-Krone-5)**

120 mg (0.3 mmol) BaCp<sup>\*</sup>[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in ml THF wurde mit 220.3 mg (2 mmol) 15-Krone-5 versetzt und über Nacht gerührt. Es fiel ein gelbliches Pulver aus.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

**c31) Versuch der Kristallisation von  $\text{BaCp}^*_2(4,4\text{'-Bipyridin})$**

90 mg (0.2 mmol)  $\text{BaCp}^*[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  in 4 ml Toluol wurden mit 65.5 mg (0.4 mmol) 4,4'-Bipyridin versetzt und über Nacht gerührt. Es fiel ein gelbliches Pulver aus.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

**c32) Versuch der Kristallisation von  $\text{BaCp}^*_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_2$**

150 mg (0.4 mmol)  $\text{BaCp}^*[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  in 6 ml Pyridin wurden mit 144 mg (0.3 mmol) (Dibenzo-18-Krone-6) versetzt und G3-filtriert. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C, 2 d bei 4 °C und 7 d bei -25 °C wurde mit *n*-Hexan überschichtet. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei -25 °C gelagert. Es fiel ein Pulver aus.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

**c33) Versuch der Kristallisation von  $\text{BaCp}^*_2 \cdot \text{DMSO}$**

200 mg (0.5 mmol)  $\text{BaCp}^*[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  wurden in 3 ml DMSO gelöst und G3-filtriert. Aus der gelben Lösung ergaben sich keine Kristalle.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

**c34) Versuch der Kristallisation von  $\text{BaCp}^*_2(18\text{-Krone-6})(\text{DMSO})$**

200 mg (0.5 mmol)  $\text{BaCp}^*[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  wurden mit 130 mg (0.5 mmol) 18-Krone-6 in 3 ml DMSO gelöst und G3-filtriert. Die gelbe Lösung wurde eingeengt. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C, 2 d bei 4 °C und 7 d bei -25 °C wurde mit Toluol überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

**c35) Versuch der Kristallisation von  $\text{BaCp}^*_2(15\text{-Krone-5})_2$**

90 mg (0.22 mmol)  $\text{BaCp}^*[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  wurden in 2 ml THF bzw. Pyridin gelöst und mit 90 mg (0.44 mmol) 15-Krone-5 versetzt. Es wurde G3-filtriert und das Filtrat wurde mit Cyclohexan überschichtet, wobei ein Gel entstand. Es wurde kurz aufgeköcht und etwas DMSO zugegeben. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei -10 °C gelagert.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

**c36) Versuch der Kristallisation von  $\text{BaCp}^*_2(\text{Dicychexyl-18-Krone-6})$**

130 mg (0.3 mmol)  $\text{BaCp}^*[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  wurden in 2 ml gelöst und mit 149 mg (0.4 mmol)

Dicyclohexyl-18-Krone-6 in 2 ml Pyridin versetzt und G3-filtriert. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei –25 °C gelagert. Anschließend wurde mit *n*-Hexan überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

**c37) Versuch der Kristallisation von BaCp\*<sub>2</sub>(Dibenzo-24-Krone-8)**

80 mg (0.2 mmol) BaCp\*[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wurden in 2 ml gelöst und mit 112 mg (0.25 mmol) Dibenzo-24-Krone-8 in 3 ml Pyridin versetzt und G3-filtriert. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei –25 °C gelagert. Anschließend wurde mit *n*-Hexan überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

**c38) Versuch der Kristallisation von BaCp\*<sub>2</sub>(Dicyclohexyl-21-Krone-7)**

130 mg (0.5 mmol) BaCp\*[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wurden in 2 ml DMSO gelöst, mit 210 mg (0.5 mmol) Dicyclohexyl-21-Krone-7 versetzt und G3-filtriert. Anschließend wurde mit Toluol überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

**c39) Versuch der Kristallisation von Ba<sub>3</sub>Cp\*<sub>6</sub>(Benzo-15-Krone-5)<sub>2</sub>**

170 mg (0.42 mmol) BaCp\*[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in 4 ml Pyridin wurden mit 75 mg (0.22 mmol) Benzo-15-Krone-5 versetzt und G3-filtriert. Nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C wurde die Lösung 2 d bei 4 °C und 7 d bei –25 °C gelagert. Anschließend wurde mit *n*-Hexan überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

**c40) Versuch der Kristallisation von BaCp\*<sub>2</sub>(Kryptand 222 B)**

100 mg (0.25 mmol) BaCp\*[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wurden mit 100 mg (0.27 mmol) Kryptofix 222 B in 4 ml Pyridin gelöst, wobei ein roter Feststoff anfiel. Es wurde G3-filtriert. Das Filtrat wurde nach dreitägiger Aufbewahrung bei 20 °C, 2 d bei 4 °C und 7 d bei –25 °C gelagert. Der Rückstand wurde in DMSO aufgenommen. Anschließend wurde mit Toluol überschichtet.

Es konnten keine Kristalle gezüchtet werden.

## 4. Sicherheitsdaten und Entsorgung

### 4.1 Sicherheitsdaten<sup>[149]</sup> der verwendeten Substanzen

Verbindung	Gefahrensym.	R-Sätze	S-Sätze
Ammoniakgas	T, N	10-23-34-50	9-16-26-36/37/39-45-61
Argon	-	-	3-7
Barium	F	15	8-24/25-43.6
Benzo-15-Krone-5	-	-	-
Benzo-18-Krone-6	-	-	-
Calciumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.6
Cyclopentadien	F	11	13-29-33
Dibenzo-18-Krone-6	-	-	-
Dicyclopentadien	F, Xn, N	10-22/23-36/37/38	36/37-61
Diethylether	F+	12-19	9-16-29
Dimethylsulfoxid	Xi	36/38	26
Ethanol	F	11	7-16
Fluoren	-	-	-
Hexamethyldisilazan	F, Xn	11-20/21/22	16-36/37
<i>n</i> -Hexan	F, Xn	11-20-48	9-16-24/25
Inden	-	-	-
Isopropylalkohol	F, Xn	11-36-67	7-16-24-/25-26
Kalium	C, F	14/15-34	5-8-43
18-Krone-6	Xn	-	-
Kryptofix <sup>®</sup> 222	-	-	-
Natrium	F, C	14/15-34	5.3-8-43.7
Pentamethylcyclopentadien	-	10	-
Phosphorpentoxid	C	35	22-26
Pyridin	F, Xn	11-20/21/22	26-28.1
Styrol	Xn	10-20-36/38	23.2
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
Toluol	F, Xn	11-20-47	16-25-53
Trimethylaluminiumlösung	F,C	11-14/15-20-34	16-26-33-36/37/39- 43.11-45

Tabelle 29: Sicherheitsdaten

Die dargestellten polaren Bariumorganyle stellen durch ihre Reaktivität gegenüber allen wasserhaltigen Substanzen eine Gefahrenquelle dar. Außerdem sollte jeglicher Hautkontakt vermieden werden, da lösliche Bariumverbindungen toxisch wirken.

## 4.2 Entsorgung

Die Entsorgung der dargestellten Erdalkalimetallorganyle geschieht durch vorsichtige Hydrolyse durch ein Ethanol/Wasser-Gemisch. Die organische Phase wird mit *n*-Hexan ausgeschüttelt und in den Sammelbehälter für Andere Organische Lösungsmittel entsorgt. Die wässrige Phase wird nach dem Neutralisieren in den Sammelbehälter für Metallsalzlösungen, pH-neutral gegeben. Verwendete Lösungsmittel werden in den Sammelbehälter für Andere Organische Lösungsmittel entsorgt. Die Reste von Alkalimetallen und Erdalkalihydriden (aus der Lösungsmittel-Trocknung) werden unter Schutzgas in einem inerten Lösungsmittel durch vorsichtiges Zutropfen von Isopropanol und anschließender Zugabe von Wasser in den Sammelbehälter für Andere Organische Lösungsmittel entsorgt.

## D Röntgenographischer Anhang

Die kristallographischen Daten der Verbindungen **1c** bis **17b** und Benzo-15-Krone-5 sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst. Die vollständigen Daten (Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungswinkel und Bindungslängen) befinden sich in den Hinterlegungsdaten in Form des Crystallographic Information File (CIF).

Verbindung	Ba(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> • DMSO ( <b>1c</b> )		
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> BaOS		
molare Masse [g/mol]	345.65		
Meßtemperatur [° K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71.073		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	<i>Fddd</i>		
Zellparameter:	a [pm]	α [°]	1346.08(6) 90.00
	b [pm]	β [°]	1347.07(6) 90.00
	c [pm]	γ [°]	1350.76(6) 90.00
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2449.28(19)		
Formeleinheiten pro Zelle	8		
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.875		
Adsorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.385		
Flack-Parameter	3344		
Kristallgröße [mm]	0.26 × 0.24 × 0.17		
2 Theta <sub>max</sub> [°]	65		
Indexbereich:	h	-19 < h < 20	
	k	-20 < k < 20	
	l	-20 < l < 20	
gemessene Reflexe	15409		
Unabhängige Reflexe	1097		
signifikante Reflexe (I < 4σ <sub>(I)</sub> )	1028		
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>		
Verfeinerte Parameter	61		
Restraints	6		
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.215		
R1-Wert [I > 2 Sigma (I)]	0.0276		
wR2-Wert [I > 2 Sigma(I)]	0.0632		
R1-Wert für alle Reflexe	0.0307		
wR2-Wert für alle Reflexe	0.0646		
max./min. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	0.96/-0.70		

Tab. 30: Kristallographische Daten von Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> • DMSO (**1c**)

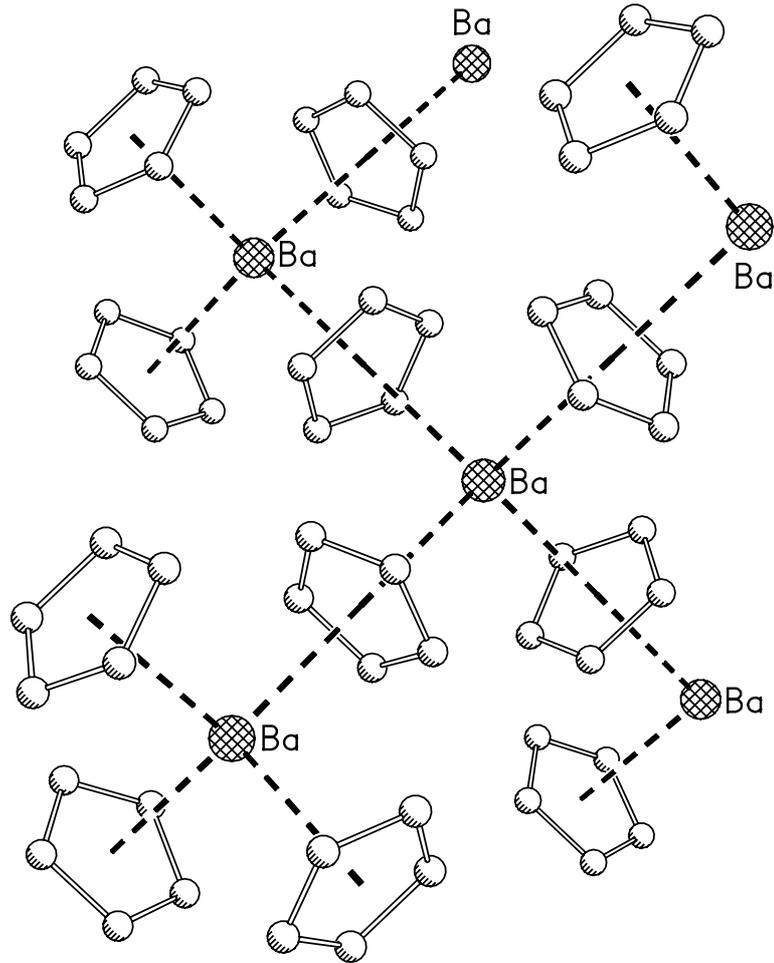


Abb. 133: Polymere Anordnung von  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$  (**1c**) ohne H-Atome. Das nicht-koordinierende Kristallsolvens DMSO befindet sich in den Lücken der Struktur und ist in dieser Ansicht nicht abgebildet.

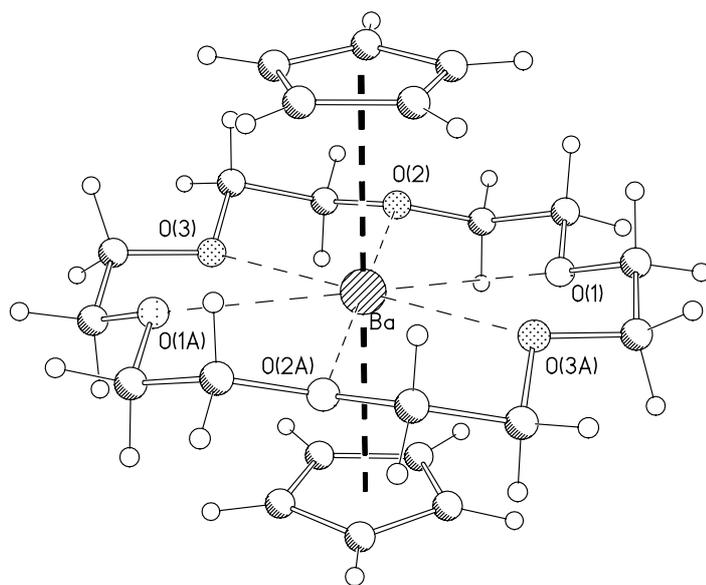


Abb. 134: Molekülstruktur von  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-Krone-6})]$  (**2a**)

Verbindung	[Ba(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (18-Krone-6)] ( <b>2a</b> )
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub> Ba
molare Masse [g/mol]	531.83
Meßtemperatur [° K]	153(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmca</i>
Zellparameter: a [pm]	α [°] 1224.30(10) 90.00
b [pm]	β [°] 1353.05(11) 90.00
c [pm]	γ [°] 1353.05(11) 90.00
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2252.4(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.568
Adsorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.797
Flack-Parameter	1080
Kristallgröße [mm]	0.12 × 0.07 × 0.07
2 Theta <sub>max</sub> [°]	45
Indexbereich: h	-15 < h < 15
k	-17 < k < 17
l	-17 < l < 17
gemessene Reflexe	12227
Unabhängige Reflexe	1357
signifikante Reflexe (I < 4σ <sub>(I)</sub> )	1704
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>
Verfeinerte Parameter	117
Restraints	18
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.954
R1-Wert [I > 2 Sigma (I)]	0.0229
wR2-Wert [I > 2 Sigma(I)]	0.0524
R1-Wert für alle Reflexe	0.0397
wR2-Wert für alle Reflexe	0.0557
max./min. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	0.64/-0.42

Tab. 31: Kristallographische Daten von [Ba(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(18-Krone-6)] (**2a**)

Verbindung	BaInd <sub>2</sub> (18-Krone-6)(py) <sub>2</sub> ( <b>5a</b> )		
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ba		
molare Masse [g/mol]	790.14		
Meßtemperatur [° K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71.073		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	P-1		
Zellparameter:	a [pm]	α [°]	1173.13(15)      63.781(2)
	b [pm]	β [°]	1304.80(17)      77.358(2)
	c [pm]	γ [°]	1443.19(19)      77.620 (2)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1916.4(4)		
Formeleinheiten pro Zelle	2		
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.369		
Adsorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.083		
Flack-Parameter	812		
Kristallgröße [mm]	0.19 × 0.24 × 0.26		
2 Theta <sub>max</sub> [°]	49.98		
Indexbereich:	h	-13 < h < 13	
	k	-15 < k < 15	
	l	-17 < l < 17	
gemessene Reflexe	18822		
Unabhängige Reflexe	6718		
signifikante Reflexe (I < 4σ <sub>(I)</sub> )	5334		
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>		
Verfeinerte Parameter	442		
Restraints	14		
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.016		
R1-Wert [I > 2 Sigma (I)]	0.0529		
wR2-Wert [I > 2 Sigma(I)]	0.1377		
R1-Wert für alle Reflexe	0.0721		
wR2-Wert für alle Reflexe	0.1356		
max./min. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	1.668/-1.312		

Tab. 32: Kristallographische Daten von BaInd<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)<sub>2</sub> (**5a**)

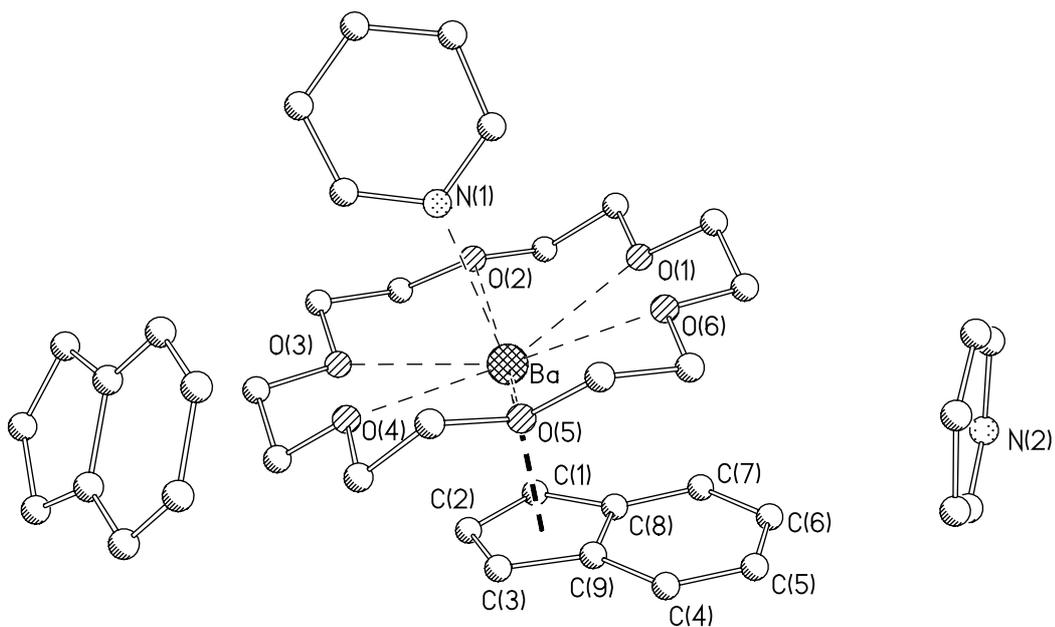


Abb. 135: Struktur von BaInd<sub>2</sub>(18-Krone-6)(py)<sub>2</sub> (**5a**) ohne H-Atome

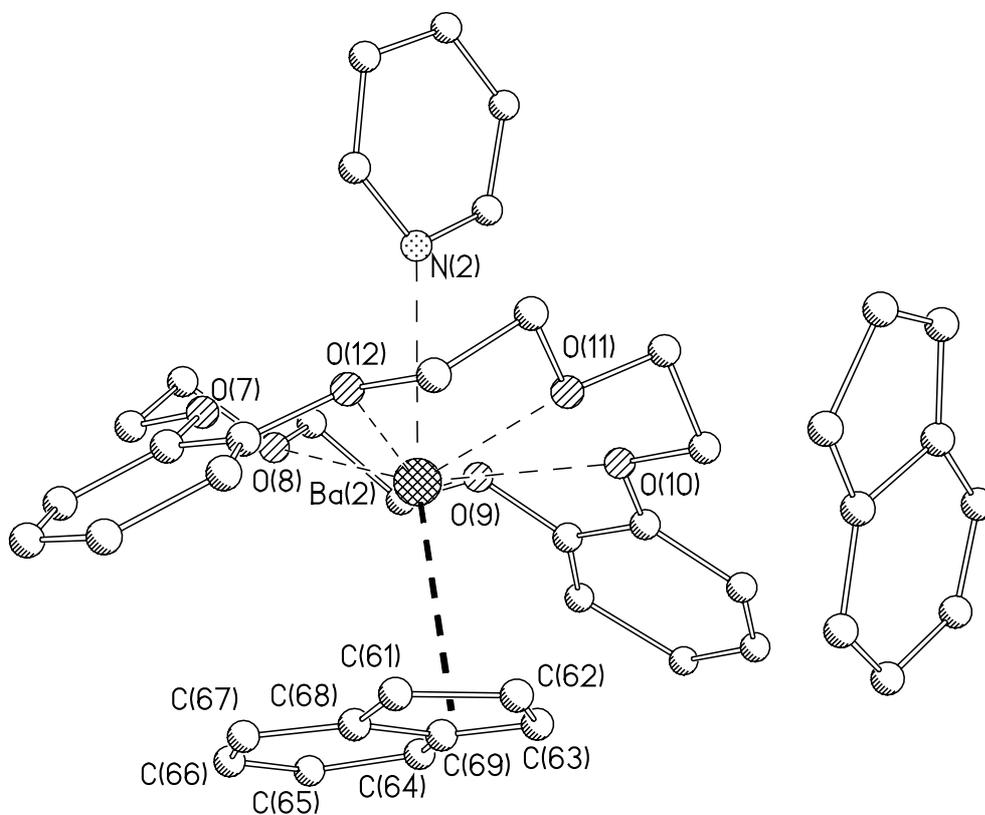


Abb. 166: Darstellung des komplexen Bariumkations [BaInd(Dibenzo-18-Krone-6)(py)]<sup>+</sup> und einem freien Indenylanion des Komplexes **7a** als solvenssepariertes Ionenpaar (SSIP) ohne H-Atome

Verbindung	BaInd <sub>2</sub> (Dibenzo-18-Krone-6) <sub>1.5</sub> (py) <sub>1.65</sub> ( <b>7a</b> )		
Summenformel	C <sub>180</sub> H <sub>180</sub> N <sub>45</sub> O <sub>90</sub> Ba <sub>9</sub> (= C <sub>45</sub> H <sub>45</sub> N <sub>11.25</sub> O <sub>22.5</sub> Ba <sub>2.25</sub> )		
molare Masse [g/mol]	1412.44		
Meßtemperatur [° K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71.073		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n		
Zellparameter:	a [pm]	α [°]	1500.6(3) 90.00
	b [pm]	β [°]	2169.7(4) 95.93(3)
	c [pm]	γ [°]	3669.1(7) 90.00
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	11893(4)		
Formeleinheiten pro Zelle	8		
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.578		
Adsorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.561		
Flack-Parameter	5598		
Kristallgröße [mm]	0.3 × 0.8 × 0.6		
2 Theta <sub>max</sub> [°]	50		
Indexbereich:	h	-12 < h < 17	
	k	-25 < k < 25	
	l	-43 < l < 43	
gemessene Reflexe	44494		
Unabhängige Reflexe	19695		
signifikante Reflexe (I < 4σ <sub>(I)</sub> )	9983		
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>		
Verfeinerte Parameter	1152		
Restraints	89		
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.328		
R1-Wert [I > 2 Sigma (I)]	0.1533		
wR2-Wert [I > 2 Sigma(I)]	0.3671		
R1-Wert für alle Reflexe	0.2443		
wR2-Wert für alle Reflexe	0.4420		
max./min. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	3.024/-3.10		

Tab. 33: Kristallographische Daten von BaInd<sub>2</sub>(Dibenzo-18-Krone-6)<sub>1.5</sub>(py)<sub>1.65</sub> (**7a**)

Verbindung	[(-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> -PhO)BaInd] • 2 Py ( <b>6a</b> )		
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ba		
molare Masse [g/mol]	722.03		
Meßtemperatur [° K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71.073		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n		
Zellparameter:	a [pm]	α [°]	1472.2(2) 90.00
	b [pm]	β [°]	4273.9(5) 106.396(2)
	c [pm]	γ [°]	2146.7(7) 90.00
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	12958(2)		
Formeleinheiten pro Zelle	16		
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.480		
Adsorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.273		
Flack-Parameter	5888		
Kristallgröße [mm]	0.24 × 0.29 × 0.41		
2 Theta <sub>max</sub> [°]	45		
Indexbereich:	h	-19 < h < 18	
	k	-55 < k < 55	
	l	-27 < l < 27	
gemessene Reflexe	155514		
Unabhängige Reflexe	29551		
signifikante Reflexe (I < 4σ <sub>(I)</sub> )	19392		
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>		
Verfeinerte Parameter	1585		
Restraints	18		
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.837		
R1-Wert [I > 2 Sigma (I)]	0.0339		
wR2-Wert [I > 2 Sigma(I)]	0.0574		
R1-Wert für alle Reflexe	0.0616		
wR2-Wert für alle Reflexe	0.0610		
max./min. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	1.64/-0.84		

Tab. 34: Kristallographische Daten von [(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>-PhO)BaInd] • 2 Py (**6a**)

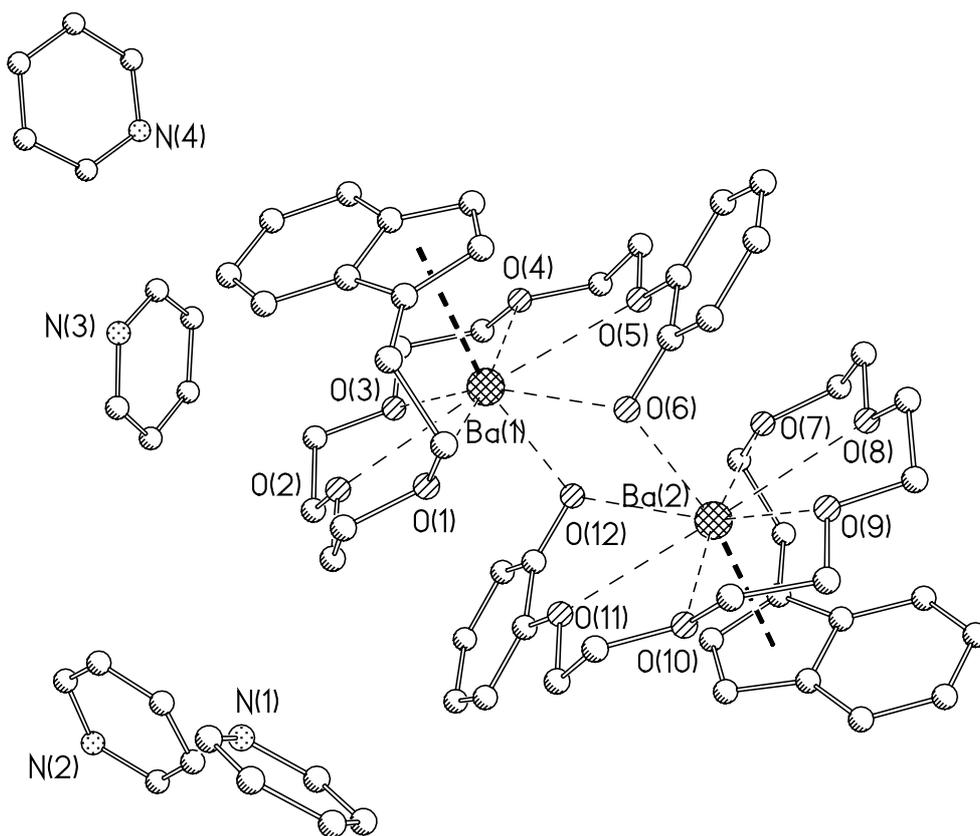


Abb. 137: Struktur von dimerem  $[[(-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-Ph-O})\text{BaInd}] \cdot 2 \text{Py}]_2$  (**6a**) ohne H-Atome

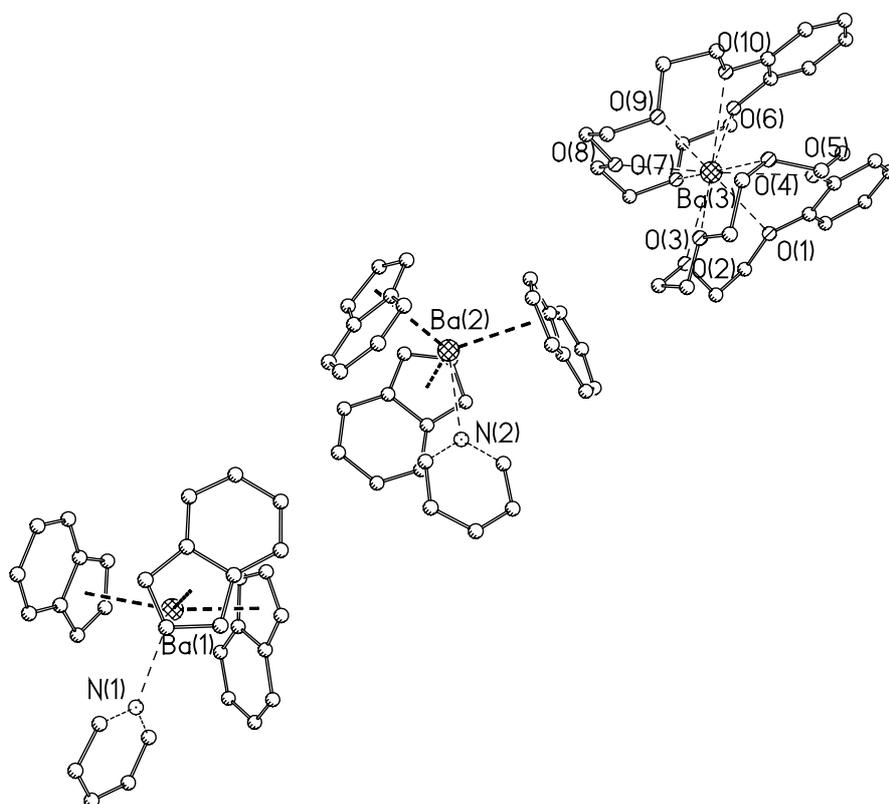


Abb. 138: Struktur von  $[\text{Ba}(\text{Benzo-15-Krone-5})][\text{BaInd}_3(\text{py})]_2$  (**8a**) ohne H-Atome

Verbindung	[Ba(Benzo-15-Krone-5) <sub>2</sub> ][BaInd <sub>3</sub> (py)] <sub>2</sub> ( <b>8a</b> )		
Summenformel	C <sub>92</sub> H <sub>92</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Ba <sub>3</sub>		
molare Masse [g/mol]	1797.70		
Meßtemperatur [° K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71.073		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	C2/c		
Zellparameter:	a [pm]	α [°]	2797.66(13) 90.00
	b [pm]	β [°]	1895.33(9) 113.7810(15)
	c [pm]	γ [°]	3248.80(15) 90.00
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	15771.7(13)		
Formeleinheiten pro Zelle	8		
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.514		
Adsorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.544		
Flack-Parameter	7248		
Kristallgröße [mm]	0.12 × 0.31 × 0.38		
2 Theta <sub>max</sub> [°]	44		
Indexbereich:	h	-35 < h < 35	
	k	-24 < k < 24	
	l	-41 < l < 41	
gemessene Reflexe	91940		
Unabhängige Reflexe	17213		
signifikante Reflexe (I < 4σ <sub>(I)</sub> )	10937		
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>		
Verfeinerte Parameter	964		
Restraints	0		
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.739		
R1-Wert [I > 2 Sigma (I)]	0.0345		
wR2-Wert [I > 2 Sigma(I)]	0.0470		
R1-Wert für alle Reflexe	0.0695		
wR2-Wert für alle Reflexe	0.0521		
max./min. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	1.49/-0.91		

Tab. 35: Kristallographische Daten von [Ba(Benzo-15-Krone-5)<sub>2</sub>][BaInd<sub>3</sub>(py)]<sub>2</sub> (**8a**)

Verbindung	[BaFl <sub>2</sub> (py) <sub>3</sub> ] • Py ( <b>10a</b> )
Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> Ba
molare Masse [g/mol]	1797.70
Meßtemperatur [° K]	173(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zellparameter: a [pm]	α [°] 1468.45(11) 90.00
b [pm]	β [°] 1262.01(11) 97.948(8)
c [pm]	γ [°] 1980.23(18) 90.00
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	3634.5(5)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.433
Adsorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.132
Flack-Parameter	1592
Kristallgröße [mm]	0.3 × 0.7 × 0.3
2 Theta <sub>max</sub> [°]	45
Indexbereich: h	-19 < h < 15
k	-13 < k < 16
l	-25 < l < 25
gemessene Reflexe	9755
Unabhängige Reflexe	4183
signifikante Reflexe (I < 4σ <sub>(I)</sub> )	3909
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>
Verfeinerte Parameter	248
Restraints	6
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.064
R1-Wert [I > 2 Sigma (I)]	0.0307
wR2-Wert [I > 2 Sigma(I)]	0.0785
R1-Wert für alle Reflexe	0.0335
wR2-Wert für alle Reflexe	0.0800
max./min. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	1.38/-1.01

Tab. 36: Kristallographische Daten von [BaFl<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>] • Py (**10a**)

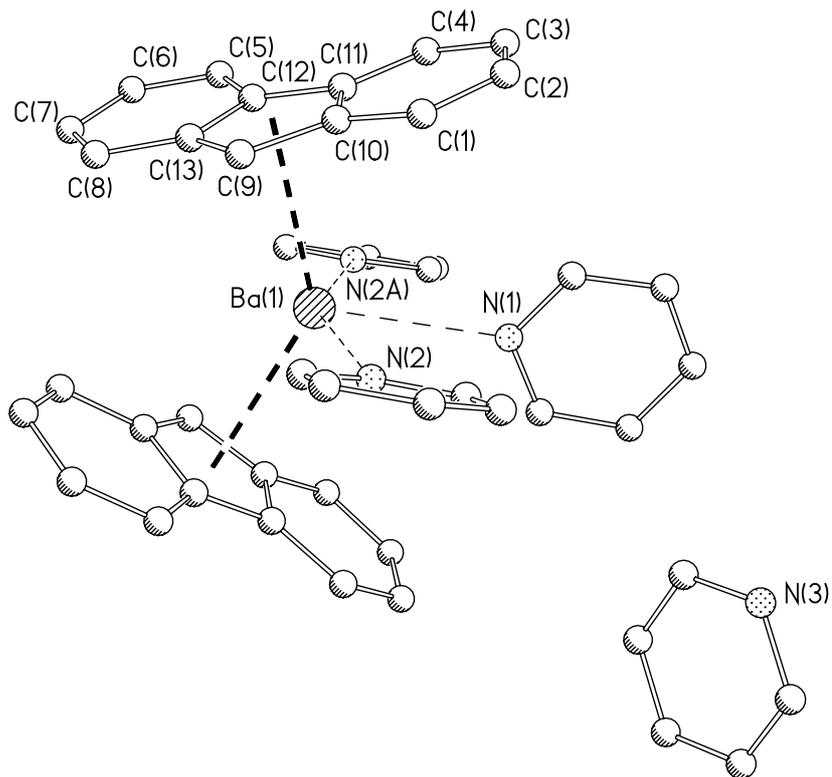


Abb. 139: Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{BaF}_2(\text{py})_3] \cdot \text{Py}$  (**10a**) ohne H-Atome

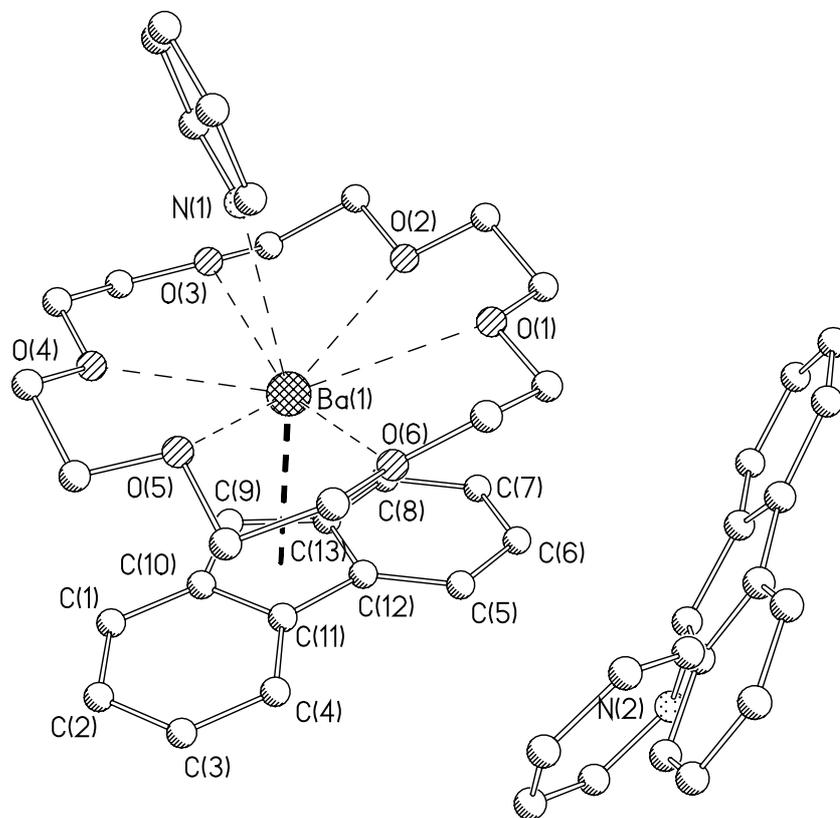


Abb. 140: Darstellung der asymmetrischen Einheit von  $[\text{BaF}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2]$  (**12a**) ohne H-Atome

Verbindung	BaF <sub>12</sub> (18-Krone-6)(py) <sub>2</sub> ( <b>12a</b> )		
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ba		
molare Masse [g/mol]	890.26		
Meßtemperatur [° K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71.073		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n		
Zellparameter:	a [pm]	α [°]	1032.6(10) 90.00
	b [pm]	β [°]	3409(2) 112.64(8)
	c [pm]	γ [°]	1310.1(17) 90.00
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	4256(7)		
Formeleinheiten pro Zelle	4		
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.389		
Adsorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.984		
Flack-Parameter	1832		
Kristallgröße [mm]	0.5 × 0.3 × 0.2		
2 Theta <sub>max</sub> [°]	50		
Indexbereich:	h	-4 < h < 12	
	k	0 < k < 40	
	l	-15 < l < 14	
gemessene Reflexe	8193		
Unabhängige Reflexe	7500		
signifikante Reflexe (I < 4σ <sub>(I)</sub> )	5521		
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>		
Verfeinerte Parameter	410		
Restraints	18		
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.064		
R1-Wert [I > 2 Sigma (I)]	0.0557		
wR2-Wert [I > 2 Sigma(I)]	0.1412		
R1-Wert für alle Reflexe	0.0883		
wR2-Wert für alle Reflexe	0.1828		
max./min. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	1.09/-1.19		

Tab. 37: Kristallographische Daten von BaF<sub>12</sub>(18-Krone-6)(py)<sub>2</sub> (**12a**)

Verbindung	BaFl <sub>2</sub> (Dibenzo-18-Krone-6)(py) <sub>3</sub> ( <b>13a</b> )		
Summenformel	C <sub>61</sub> H <sub>57</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> Ba		
molare Masse [g/mol]	1065.44		
Meßtemperatur [° K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71.073		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>		
Zellparameter:	a [pm]	α [°]	1607.3(6) 90.00
	b [pm]	β [°]	1719.7(2) 90.00
	c [pm]	γ [°]	1840.1(3) 90.00
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	5086(2)		
Formeleinheiten pro Zelle	4		
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.391		
Adsorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.837		
Flack-Parameter	2192		
Kristallgröße [mm]	0.1 × 0.5 × 0.4		
2 Theta <sub>max</sub> [°]	45		
Indexbereich:	h	-17 < h < 17	
	k	-7 < k < 18	
	l	-11 < l < 19	
gemessene Reflexe	4668		
Unabhängige Reflexe	4348		
signifikante Reflexe (I < 4σ <sub>(I)</sub> )	3537		
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>		
Verfeinerte Parameter	610		
Restraints	0		
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.015		
R1-Wert [I > 2 Sigma (I)]	0.0499		
wR2-Wert [I > 2 Sigma(I)]	0.0972		
R1-Wert für alle Reflexe	0.0707		
wR2-Wert für alle Reflexe	0.1057		
max./min. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	0.61/-1.06		

Tab. 38: Kristallographische Daten von BaFl<sub>2</sub>(Dibenzo-18-Krone-6)(py)<sub>3</sub> (**13a**)

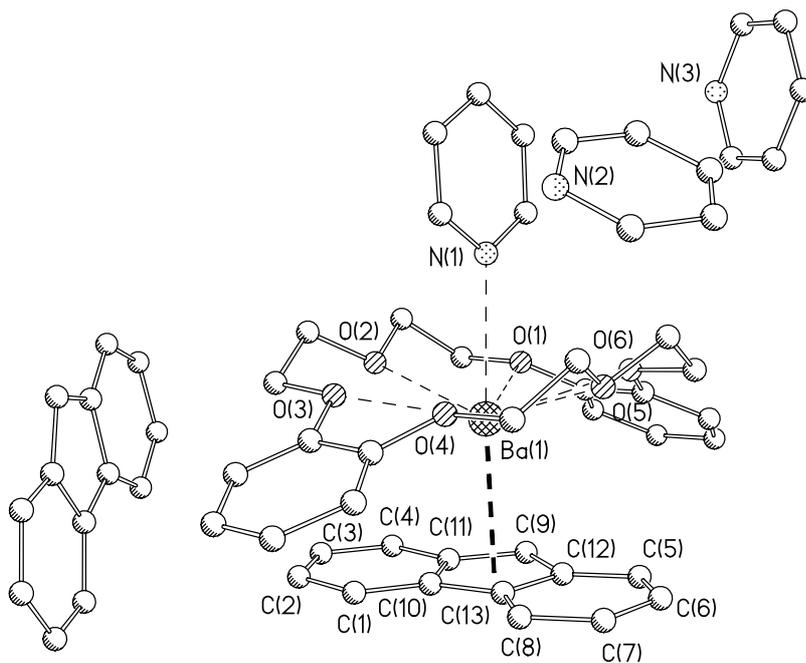


Abb. 141: Darstellung der asymmetrischen Einheit von  $[\text{BaF}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_3]$  (**13a**) ohne H-Atome

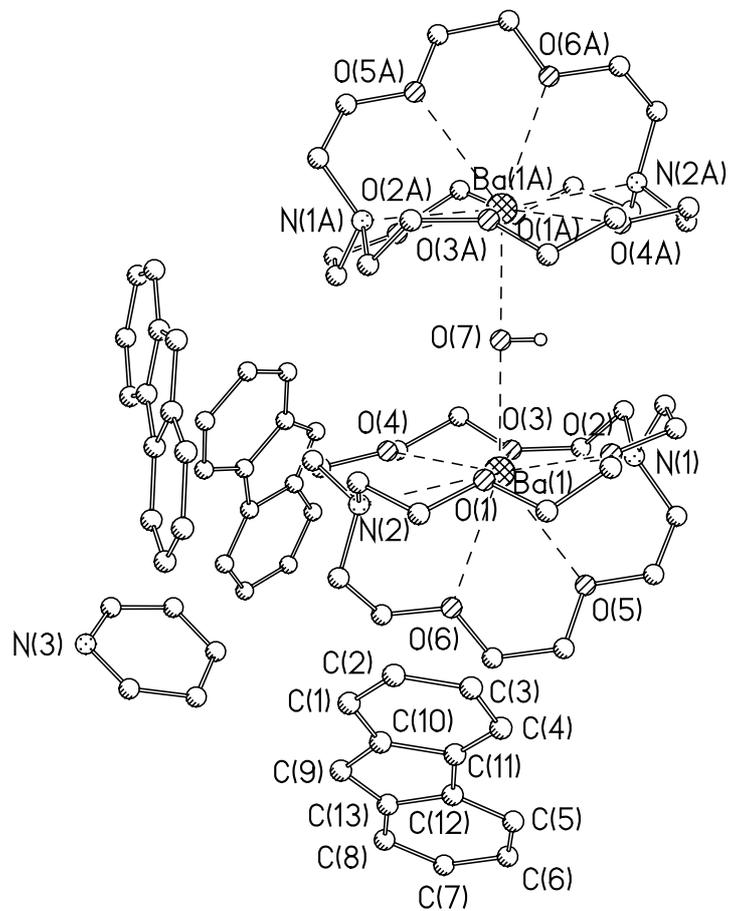


Abb. 142: Darstellung der Struktur von Komplex **14a** und ohne H-Atome bis auf das H-Atom des verbrückenden Hydroxo-Liganden HO(7)

Verbindung	[[Ba(Kryptand 222)] <sub>2</sub> (OH)][Fl] <sub>3</sub> • Py ( <b>14a</b> )		
Summenformel	C <sub>80</sub> H <sub>105</sub> N <sub>5</sub> O <sub>13</sub> Ba <sub>2</sub>		
molare Masse [g/mol]	1619.37		
Meßtemperatur [° K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71.073		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	P-1		
Zellparameter:	a [pm]	α [°]	1161.05(5) 117.0300(10)
	b [pm]	β [°]	1334.57(6) 90.7940(10)
	c [pm]	γ [°]	1345.75(6) 90.3400(10)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1857.11(14)		
Formeleinheiten pro Zelle	1		
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.448		
Adsorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.120		
Flack-Parameter	836		
Kristallgröße [mm]	0.05 × 0.31 × 0.24		
2 Theta <sub>max</sub> [°]	52		
Indexbereich:	h	-14 < h < 14	
	k	-16 < k < 16	
	l	-16 < l < 16	
gemessene Reflexe	20594		
Unabhängige Reflexe	7267		
signifikante Reflexe (I < 4σ <sub>(I)</sub> )	4881		
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>		
Verfeinerte Parameter	365		
Restraints	17		
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.886		
R1-Wert [I > 2 Sigma (I)]	0.0525		
wR2-Wert [I > 2 Sigma(I)]	0.0970		
R1-Wert für alle Reflexe	0.0819		
wR2-Wert für alle Reflexe	0.1050		
max./min. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	0.97/-0.61		

Tab. 39: Kristallographische Daten von [[Ba(Kryptand 222)]<sub>2</sub>(OH)][Fl]<sub>3</sub> • Py (**14a**)

Verbindung	[Ba(OH)(Benzo-18-Krone-6)] <sub>4</sub> [Fl] <sub>4</sub> • 9 Py ( <b>15a</b> )		
Summenformel	C <sub>161</sub> H <sub>192</sub> N <sub>9</sub> O <sub>28</sub> Ba <sub>4</sub>		
molare Masse [g/mol]	3256.60		
Meßtemperatur [° K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71.073		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	P-1		
Zellparameter:	a [pm]	α [°]	1639.4(4) 85.284(3)
	b [pm]	β [°]	1694.1(4) 79.379(4)
	c [pm]	γ [°]	2774.0(7) 90.3400(10)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	7526(3)		
Formeleinheiten pro Zelle	2		
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.437		
Adsorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.107		
Flack-Parameter	3344		
Kristallgröße [mm]	0.12 × 0.22 × 0.42		
2 Theta <sub>max</sub> [°]	35		
Indexbereich:	h	-13 < h < 13	
	k	-14 < k < 14	
	l	-23 < l < 23	
gemessene Reflexe	30954		
Unabhängige Reflexe	9534		
signifikante Reflexe (I < 4σ <sub>(I)</sub> )	4901		
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>		
Verfeinerte Parameter	446		
Restraints	37		
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.986		
R1-Wert [I > 2 Sigma (I)]	0.1093		
wR2-Wert [I > 2 Sigma(I)]	0.2742		
R1-Wert für alle Reflexe	0.1753		
wR2-Wert für alle Reflexe	0.3096		
max./min. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	0.85/-0.75		

Tab. 40: Kristallographische Daten von Ba(OH)(Benzo-18-Krone-6)]<sub>4</sub>[Fl]<sub>4</sub> • 9 Py (**15a**)

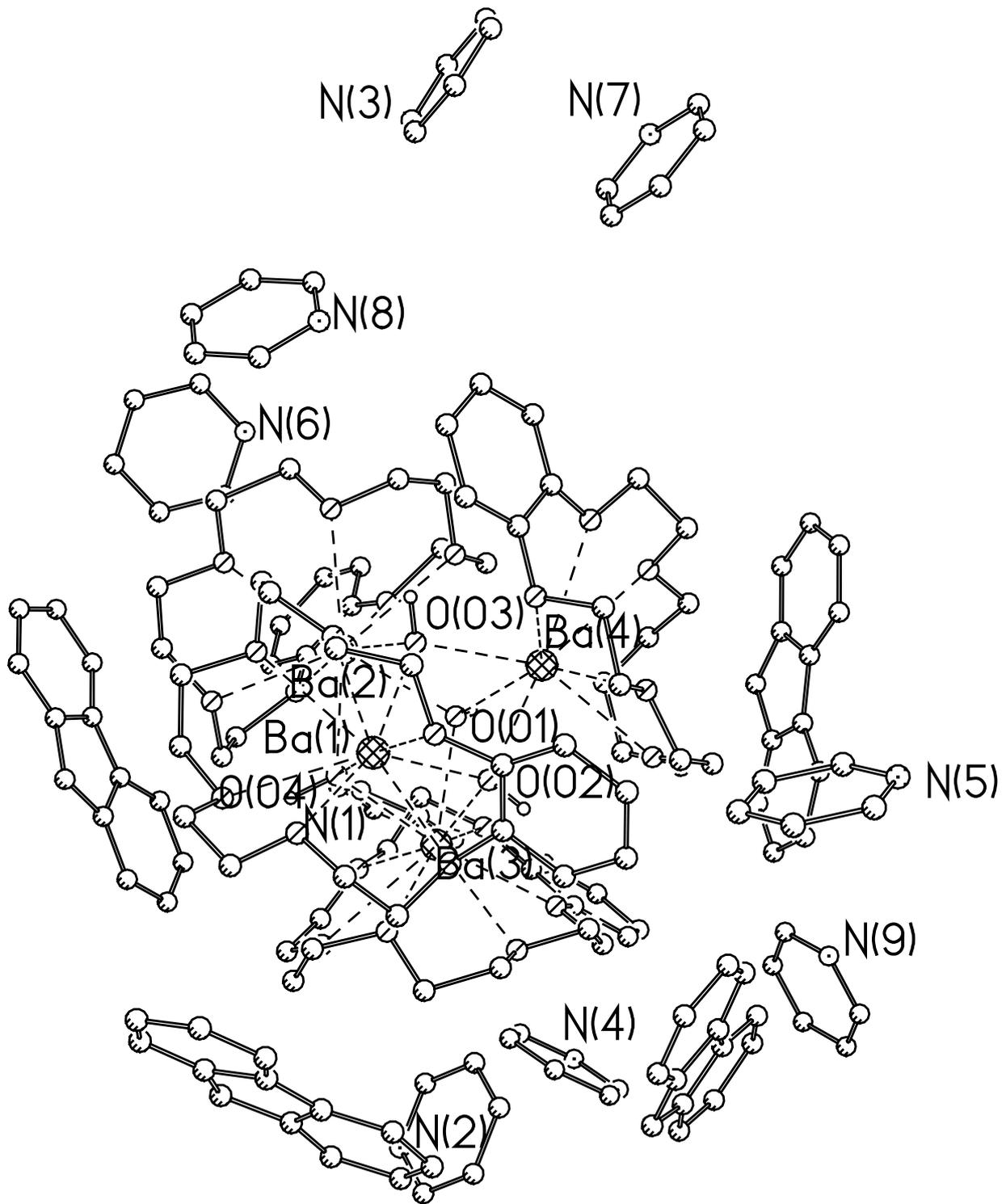


Abb. 143: Darstellung der asymmetrischen Einheit von Komplex **15** ohne H-Atome bis auf die verbrückenden Hydroxo-Liganden O(01)H bis O(04)H

Verbindung	[BaCp* <sub>2</sub> (py) <sub>3</sub> ] ( <b>17a</b> ; <b>17b</b> in Klammern)		
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>45</sub> N <sub>3</sub> Ba		
molare Masse [g/mol]	645.08		
Meßtemperatur [° K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71.073		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>		
Zellparameter: a [pm]	α [°]	1571.41(5)	[1553.39(5)] 90.00
b [pm]	β [°]	1285.73(4)	[1277.86(4)] 90.00
c [pm]	γ [°]	1573.88(5)	[1556.00(5)] 90.00
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	3179.88(17)		[3088.68(17)]
Formeleinheiten pro Zelle	4		
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.347		[1.387]
Adsorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.275		[1.313]
Flack-Parameter	3344		[1328]
Kristallgröße [mm]	0.24 × 0.34 × 0.36		[0.03 × 0.22 × 0.24]
2 Theta <sub>max</sub> [°]	64.02		[50]
Indexbereich: h	-23 < h < 23		[-18 < h < 18]
k	-19 < k < 19		[-15 < h < 15]
l	-23 < l < 23		[-18 < h < 18]
gemessene Reflexe	82160		[29014]
Unabhängige Reflexe	5760		[2723]
signifikante Reflexe (I < 4σ <sub>(I)</sub> )	4166		[1495]
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>		
Verfeinerte Parameter	183		[183]
Restraints	0		[0]
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.030		[0.691]
R1-Wert [I > 2 Sigma (I)]	0.0210		[0.0470]
wR2-Wert [I > 2 Sigma(I)]	0.0302		[0.1109]
R1-Wert für alle Reflexe	0.0623		[0.0908]
wR2-Wert für alle Reflexe	0.3096		[0.1303]
max./min. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	1.18/-0.37		[1.63/-1.28]

Tab. 41: Kristallographische Daten von [BaCp\*<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>] (**17a**, **b**)

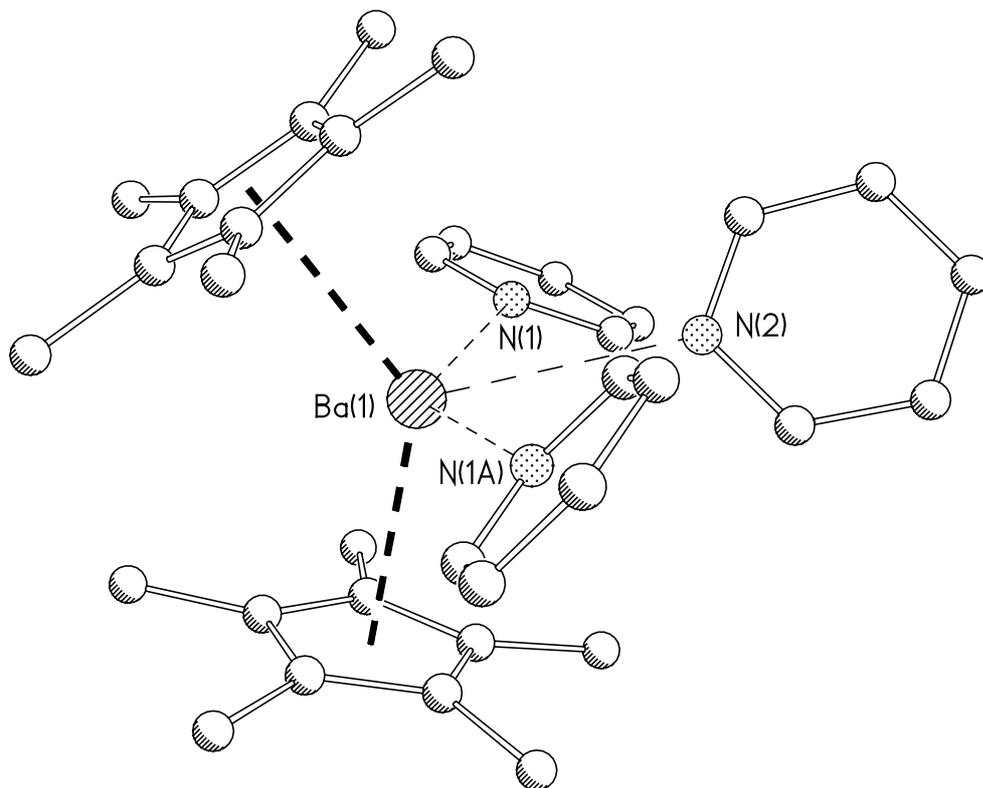


Abb. 144: Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$  ohne H-Atome

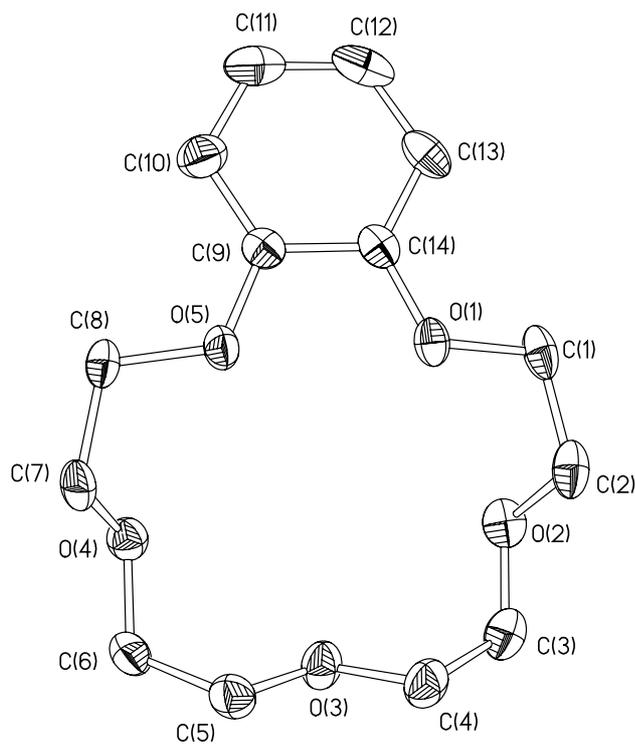


Abb. 145: Darstellung der Molekülstruktur von Benzo-15-Krone-5

Verbindung	Benzo-15-Krone-5		
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>		
molare Masse [g/mol]	268.30		
Meßtemperatur [° K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71.073		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	<i>Pbca</i>		
Zellparameter:	a [pm]	α [°]	2011.82(8)
	b [pm]	β [°]	1652.55(7)
	c [pm]	γ [°]	835.38(4)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2777.3(2)		
Formeleinheiten pro Zelle	8		
Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.283		
Adsorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.097		
Flack-Parameter	1152		
Kristallgröße [mm]	0.8 × 0.72 × 0.17		
2 Theta <sub>max</sub> [°]	65		
Indexbereich:	h	-24 < h < 2	
	k	-12 < k < 12	
	l	-30 < l < 30	
gemessene Reflexe	70778		
Unabhängige Reflexe	5030		
signifikante Reflexe (I < 4σ <sub>(I)</sub> )	5030		
Strukturverfeinerung	an F <sup>2</sup>		
Verfeinerte Parameter	172		
Restraints	0		
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.040		
R1-Wert [I > 2 Sigma (I)]	0.0525		
wR2-Wert [I > 2 Sigma(I)]	0.1377		
R1-Wert für alle Reflexe	0.0680		
wR2-Wert für alle Reflexe	0.1456		
max./min. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	0.480/-0.179		

Tab. 42: Kristallographische Daten von Benzo-15-Krone-5

## E Literaturverzeichnis

- [1] P. L. Pauson, T. J. Kealy, *Nature*, **1951**, 168, 1039.
- [2] P. Jutzi, *Chem. Unserer Zeit*, **1999**, 33, 343.
- [3] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 969.
- [4] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Comments Inorg. Chem.*, **1995**, 17, 41.
- [5] C. Dohmeier, H. Schnöckel, O. Friedrichs, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 1714
- [6] G. Coate, M. Green, K. Wade, *The Main Group Elements*, Meuthen & Co, **1969**, Vol.1.
- [7] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B. Teubner, Stuttgart, **1993**, 3., 62.
- [8] E. O. Fischer, G. Stölze, *Chem. Ber.*, **1961**, 94, 2187.
- [9] W. Lindsell, F. Robertson, I. Soutar, D. Richards, *Eur. Polym. J.*, **1981**, 17, 107; 19, 115.
- [10] J. A. Norman, G. P. Pez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1991**, 971.
- [11] J. Ihanus, T. Hänninen, T. Aaltonen, M. Leskelä, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 1937.
- [12] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber*, **1961**, 94, 1540.
- [13] (a) D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem.*, **1969**, 81, 398.  
(b) R. Rogers, J. Atwood, R. Grüning, *J. Organomet.Chem.*, **1978**, 157, 229.
- [14] J. Knizek, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk, T. Seifert, *Chem. Ber./Receuil*, **1997**, 130, 1053.
- [15] R. Grüning, J. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 137, 101.
- [16] K. Tesh, T. Hanusa, J. Huffman, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1584.
- [17] S. Neander, U. Behrens, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1429.
- [18] M. Lappert, P. Power, A. Sanger, R. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Elis Horwood-John Wiley, Chichester, **1980**, 689.
- [19] M. Lappert, M. Slade, A. Singh, J. Atwood, R. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 302.
- [20] M. Westerhausen, *Coordination Chemistry Reviews*, **1988**, 176, 162.
- [21] K. Fichtel, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2001**, 12.
- [22] I. Heldt, Dissertation, Universität Hamburg, **2004**, 123.
- [23] U. Wannagat, H. Kuckertz, *Angew. Chem.*, **1963**, 75, 95.
- [24] U. Wannagat, H. Autzen, , *Z. anorg. Allg. Chem*, **1972**, 394, 254.
- [25] T. Fjeldberg, R. Andersen, *J. Mol. Struct.*, **1984**, 125, 287.

- [26] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 609, 39.
- [27] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 604, 127.
- [28] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 606, 177.
- [29] B. Vaartstra, J. Huffmann, W. Streib, K. Caulton, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 121.
- [30] M. Westerhausen, J. Greul, H.-D. Hausen, M. Schwarz, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 1295.
- [31] Allan, J.F., Henderson, K.W., Kennedy, A.R., *Chem. Comm. (Cambridge)*, **1999**, 14, 1325.
- [32] Bonafoux, D., Bordeau, M., Biran, C., Cazeau, P., Dunoges, J., *J. Organic Chem.*, **1996**, 61, 5532.
- [33] H. Bürger, C. Forker, J. Goubeau, *Monatsh. Chem.*, **1965**, 96, 597.
- [34] A. Clark, A. Haaland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 912.
- [35] M. Hays, T. Hanusa, T. Nile, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 514, 73.
- [36] M. Westerhausen, M. Hartmann, N. Makropoulos, B. Wieneke, M. Wieneke, W. Schwarz, D. Stalke, *Z. Naturforsch.*, **1998**, 53b, 117.
- [37] P. Shao, D. Berg, G. Bushnell, *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, 797.
- [38] W. Herrmann, N. Huber, T. Priermeier, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 102.
- [39] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 96.
- [40] D. Bradley et. al., *Polyhedron Vol. 9*, **1990**, 24, 2959 ; siehe auch [94].
- [41] J. Boncella, C. Coston, J. Cammack, *Polyhedron Vol.10*, **1991**, 769.
- [42] R. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics*, **1997**, 16, 3855.
- [43] R. Dinnebier, F. Olbrich, S. van Smaalen, P. Stephens, *Acta Crystallogr. Sect B*, **1997**, 3, 153.
- [44] R. Dinnebier, F. Olbrich, G. Bendele, *Acta Crystallogr. Sect C*, **1997**, 53, 699.
- [45] K. Nugent, J. Beattie, T. Hambley, M. Snow, *Aust. J. Chem.*, **1984**, 37, 1601.
- [46] R. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **1976**, A32, 751.
- [47] E. O. Fischer, H. P. Hoffmann, *Chem. Ber.*, **1959**, 92, 482.
- [48] C.-H. Wong, K.-J. Chao, C. Chih, T.-Y. Lee, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, **1969**, 16, 15.
- [49] G. Wilkinson, F. Cotton, *Chem. and Ind.*, **1954**, 307.
- [50] E. O. Fischer, W. Haffner, *Z. Naturforsch.*, **1954**, 9b, 503.
- [51] W. Bünder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 92, 1.
- [52] R. Zerger, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 80, 7.
- [53] K. Fichtel, K. Hofmann, U. Behrens, *Organometallics*, **2004**, 23, 4166.

- [54] M. Harvey, K. Quisenberry, T. Hanusa, V. Young Jr., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3383.
- [55] M. Burkey, T. Hanusa, *Act Crystallogr., Sect. C (Cr. Str. Comm.)*, **1996**, 52, 2452.
- [56] L. Engelhardt, P. Junk, C. Raston, A. White, *Chem. Commun.*, **1988**, 1500.
- [57] M. Gardiner, C. Raston, C. Kennard, *Organometallics*, **1991**, 10, 3680.
- [58] F. Weber, H. Sitzmann, M. Schultz, *Organometallics*, **2002**, 21, 3139.
- [59] R. Williams, K. Tesh, T. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4843.
- [60] R. Williams, T. Hanusa, J. Huffmann, *Organometallics*, **1990**, 9, 1128.
- [61] H. Sitzmann, T. Dezember, M. Ruck, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 3114.
- [62] B. Owenlock, W. Lindsell, B. Singh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 657.
- [63] M. McCormick, R. Williams, L. Levine, T. Hanusa, *Polyhedron Vol. 7*, **1988**, 9, 725.
- [64] P. Tanner, T. Hanusa, *Polyhedron*, **1994**, 13, 2417.
- [65] M. Hays, T. Hanusa, T. Nile, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 514, 73.
- [66] A. Jaenschke, J. Paap, U. Behrens, *Organometallics*, **2003**, 22, 1167.
- [67] D. Burkey, R. Williams, T. Hanusa, *Organometallics*, **1993**, 12, 1331.
- [68] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1990**, 2. Auflage, 489.
- [69] M. Bruce, J. Walton, B. Skelton, A. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 2221.
- [70] S. Harder, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 1239.
- [71] A. Weeber, S. Harder, H. Brintzinger, K. Knoll, *Organometallics*, **2000**, 19, 1325.
- [72] H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demschtuk, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 617, 588.
- [73] V. Rayon, G. Frenking, *G. Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4693.
- [74] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, M. Dolg, H. Stoll, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 8202.
- [75] D. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 354.
- [76] T. Hatanpää, M. Vehkamäki, I. Mutikainen, J. Kansikas, M. Ritala, M. Leskelä, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**, 1181.
- [77] R. Dinnebier, S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics*, **1999**, 18, 2915.
- [78] V. Jordan, U. Behrens, F. Olbrich, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 517, 81.
- [79] S. Neander, Dissertation, Universität Hamburg, **1999**, 97; siehe auch: [93].
- [80] K. Smith, J. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 994.
- [81] H.-R. Damrau, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, Thesis, **2002**, Dissertation, Universität Konstanz
- [82] H.-R. Damrau, A. Geyer, M.-H. Prosenc, A. Weeber, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 553, 331.

- [83] H. Viehbrock, D. Abeln, E. Weiss, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1994**, *49*, 89.
- [84] J. Overby, T. Hanusa, *Organometallics*, **1996**, *15*, 2205.
- [85] P. Shapiro, K. Kane, A. Vig, D. Stelck, G. Matane, R. Hubbard, B. Caron, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3468.
- [86] K. Fichtel, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2001**; Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [87] I. Hargis, R. Livigni, *Ger. Offen. 2144332*, **1972**, 23.
- [88] U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *613*, 139.
- [89] S. Drake, D. Otway, *Polyhedron, Vol. 11*, **1992**, *7*, 745.
- [90] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 5. Auflage, **1995**, 143.
- [91] T. Kähler, U. Behrens, S. Neander, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *649*, 50.
- [92] S. Neander, F. Tio, R. Buschmann, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *582*, 58.
- [93] S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *604*, 59.
- [94] D. Bradley, M. Hursthouse, A. Ibrahim, K. Abdul Malik, M. Motevalli, R. Mösel, H. Powell, J. Runnacles, A. Sullivan, *Polyhedron Vol. 9*, **1996**, *24*, 2959.
- [95] I. R. Hanson, *Acta Cryst.*, **1978**, *B34*, 1026.
- [96] J. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **2001**, *40*, 2658.
- [97] I. Pantenburg, F. Hohn, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **2002**, *628*, 383.
- [98] C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3512.
- [99] C. Janiak, *Chem. Ber.* **1993**, 1603.
- [100] D. Hoffmann, F. Hampel, P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *456*, 13.
- [101] S. Harder, F. Feil, T. Repo, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 1991.
- [102] R. Littger, N. Metzler, H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 1901.
- [103] S. Harder, M. Lutz, A. Straub, *Organometallics*, **1997**, *16*, 107.
- [104] S. Harder, F. Feil, K. Knoll, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **2001**, *40*, 4261.
- [105] S. Harder, F. Feil, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2268.
- [106] G. Mösges, F. Hampel, P.v.R. Schleyer, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1769.
- [107] I. Berlinova, I. Panaiotov, *Eur. Polymer. J.*, **1980**, *16(8)*, 769.
- [108] T. Hogen-Esch, J. Smid, *J. A. Chem. Soc.*, **1969**, *91(16)*, 4580.
- [109] J. Favier, M. Fontanille, P. Sigwald, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1971**, 526.
- [110] J.P. Pascault, J. Gole', *J. Chim. Phys.*, **1971**, *68*, 448 .

- [111] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 5. Auflage, **1995**, 78.
- [112] Das Verhältnis von Fluoren-Molekülen zu Fluorenyl-Anionen in den  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektren ist aufgrund von Feuchtigkeitsspuren im DMSO- $\text{d}_6$ -Lösungsmittel zu hoch.
- [113] S. Höxter, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2004**; Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [114] U. Tabaki, J. Smid, *J. A. Chem. Soc.*, **1974**, 96(8), 2588.
- [115] T. Hogen-Esch, J. Smid, *J. Phys. Chem. Vol. 79*, **1975**, 3, 233.
- [116] B. Eisenmann, T. König, H. Schwerer, H. Schäfer, *Eur. Cryst. Meeting*, **1982**, 7, 221.
- [117] R. Zagler, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1991**, 46, 593.
- [118] W. Wiotczak, M. Hampden-Smith, E. Duesler, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1781.
- [119] B. Metz, D. Moras, R. Weiss, *Acta Crystallogr., Struct. Crystallographic, Cryst. Chem.*, **1973**, 29, 1382.
- [120] D. C. Hughes, C. L. Mortimer, M. R. Trater, *Ing. Chem. Acta Vol. 29*, **1978**, 43.
- [121] R. Dinnebier, M. Schneider, S. van Smaalen, F. Olbrich, U. Behrens, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1999**, 55, 35.
- [122] G. Rabe, H. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 403, 11.
- [123] M. del Mar Conejo, R. Fernandez, G. Gutierrez-Puebla, A. Monge, C. Ruiz, E. Carmona, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 1949.
- [124] J. Vollet, E. Baum, H. Schnöckel, *Organometallics*, **2003**, 22, 2575.
- [125] A. Jaenschke, Dissertation in Vorbereitung, Universität Hamburg; Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [126] A. J. Arduengo(II), F. Davidson, K. Kraftcyk, W. J. Marshall, M. Tamm, *Organometallics*, **1998**, 17, 3375.
- [127] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffmann, *Organometallics*, **1990**, 9, 1128.
- [128] R. A. Williams, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2454.
- [129] J. Ihanus, T. Hanninen, T. Hatanpaa, T. Aaltonen, I. Mutikainen, T. Sajavaara, J. Keinonen, M. Ritala, M. Leskela, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 1937.
- [130] H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, , *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 617, 588.
- [131] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffmann, *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1045.

- [132] R. Andersen, R. Blum, C. Burns, *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 768.
- [133] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffmann, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 429, 143.
- [134] C. Burns, R. A. Anderson, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 325, 31.
- [135] F. Bordwell, M. Bausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6188.
- [136] N. N, *Main Group, Met. Chem.* , **1991**, 14, 24.
- [137] R. Uhrhammer, D. Crowther, J. D. Olson, D. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics Vol. 11*, **1992**, 9, 3098.
- [138] A. Weeber, S. Harder, H. Brintzinger, *Organometallics*, **2000**, 19, 1325.
- [139] D. F Shriver, M. A. Drezdon, The manipulation of air-sensitive compounds, John Wiley & Sons, New York, **1986**.
- [140] Bruker Industrial Automation, SAINT 6.02 A, *Program für data reduction*, **2000**.
- [141] J. Kopf, D. Abeln, *Steuerungsprogramm Y290*, unveröffentlichtes Programm, Universität Hamburg, **1992**.
- [142] J. Kopf, WATSHEL, *Program for data reduction of Hilger & Watts Y290 data*, unveröffentlichtes Programm, Universität Hamburg, **1992**.
- [143] Shelxtl Vs. 5.1, Bruker AXS, **1998**.
- [144] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS-Release 4.21/V, *Siemens Crystallographic Research Systems*, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1990**.
- [145] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for crystal structure solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [146] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for crystal structure refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [147] SADABS, *Program for area detector absorption corrections*, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc.
- [148] STOE, WinXPOW, Version 1.10, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2002**.
- [149] Laborkatalog Merck®: *Chemikalien und Reagenzien*, Fa. Merck Eurolab GmbH, Darmstadt, **2003**.

## **F Anhang**

### **1. Danksagung**

Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens danke ich für die Überlassung des Themas. Seine freundschaftliche Betreuung und seine stete Hilfsbereitschaft haben viel zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen.

Bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Falk Olbrich bedanke ich mich für wertvolle Anregungen und Diskussionen zur Förderung meiner Promotion.

Meinen Freunden und langjährigen Mitstreitern Dr. Ingo Heldt und Dr. Thomas („das Auge“) Panther danke ich für ihre hilfreiche Unterstützung meiner Arbeit sowie für die vielen gemeinsam erlebten Aktivitäten.

Bei den Arbeitskreismitgliedern und Kollegen Björn Wilde, Anja Jaenschke, Hoda Esbak und Sarah Höxter möchte ich mich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die gute gemeinsame Zeit bedanken. Den Kollegen Torsten Kähler und Marc Bollmann gilt ein Extra-Dankeschön für ihre Bemühungen, mir den Segen, aber auch die Tücken, der modernen EDV näher zu bringen. Silke Trzaska wünsche ich einen guten Start in die Promotion und eine interessante Zeit in unserem Arbeitskreis.

Bei Stephan von Reuß möchte ich mich sehr für die Anregungen und aufschlussreichen Diskussionen zu kniffligen OC-Fragestellungen bedanken.

Meinen lieben Eltern danke ich für ihre warmherzige und langjährige finanzielle Unterstützung.

## 2. Lebenslauf

<b>Name</b>	<u>Kai</u> Julius Fichtel
<b>Geburtstag</b>	7. Oktober 1967 in Hamburg
Schulbildung	
August 1974 – Juni 1978	Grundschule Hamburg-Bergstedt
August 1978 – Juni 1987	Gymnasium Buckhorn, Abitur
Grundwehrdienst	
Oktober 1987 – Dezember 1988	Grundwehrdienst
Hochschulstudium	
Januar 1989 – Mai 1989	Betriebspraktikum für ein Maschinenbaustudium bei Fa. HERO, Bad Oldesloe
Oktober 1989 – September 1991	Grundstudium Werkstofftechnik an der TU Hamburg- Harburg
Oktober 1991 – Juni 1995	Grundstudium Chemie an der Universität Hamburg, mündliche Vordiplomprüfungen
Juli 1995 – Februar 2001	Hauptstudium Chemie, mündliche Diplomprüfungen, Diplomarbeit: $\pi$ -Komplexe des Bariums
Juni 1998	Bestandene Sachkundeprüfung nach § 5 der Chemikalien Verbotsverordnung
Februar 2001	Zuerkennung des akad. Grades „Diplomchemiker“
März 2001 – Oktober 2004	Promotion: Metallocen-Verbindungen des Bariums bei Prof. Dr. U. Behrens, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg
16. Dezember 2004	Mündliche Doktorprüfungen
Berufliche Tätigkeiten an der Universität Hamburg	
November 2000 – Februar 2004	Verschiedene Lehraufträge an der Universität Hamburg im chemischen Praktikum für Mediziner und Zahnmediziner

April 2001 – Juni 2004	Betreuung des Praktikums Chemie für Mediziner und Zahnmediziner an der Universität Hamburg als wissenschaftlicher Mitarbeiter
Oktober 2004 – Dezember 2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in dem DFG-Projekt: Organyle der Alkali- und Erdalkalimetalle bei Prof. Dr. U. Behrens

### 3. Veröffentlichung

1. Polymeric and Monomeric Barocene: Synthesis and Structure of  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$  and  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(18\text{-crown-6})$ ; (DMSO = dimethylsulfoxide)  
K. Fichtel, K. Hofmann, U. Behrens, *Organometallics*, **2004**, 23, 4166
2. Darstellungen und Strukturuntersuchungen von Pyridin-Solvaten aus Bis(indenyl)barium  
K. Fichtel, U. Behrens, *Veröffentlichung in Vorbereitung*
3. Darstellungen und Strukturuntersuchungen von Pyridin-Solvaten aus Bis(fluorenyl)barium  
K. Fichtel, U. Behrens, *Veröffentlichung in Vorbereitung*
4. *Note*: Solid State Structure of the Pyridine Solvat Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-barium-tripyridine,  $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$   
K. Fichtel, U. Behrens, *Veröffentlichung in Vorbereitung*