

Zusammenfassung der Dissertation: Metallocen-Verbindungen des Bariums

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Darstellungen und Charakterisierungen von Metallocen-Verbindungen des Bariums mit den anionischen Liganden Cyclopentadienyl (C_5H_5), Indenyl (Ind), Fluorenyl (Fl) und Pentamethylcyclopentadienyl (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. Als Ausgangsverbindung für die Darstellungen der Metallocen-Komplexe des Bariums wurde Barium-bis(hexamethyldisilazid) ($[Ba[N(SiMe_3)_2]_2]$) in einer Metallierungsreaktion von Barium-Metall und Hexamethyldisilazan ($HN(SiMe_3)_2$) in Gegenwart von Ammoniak synthetisiert^[29]. Metallierungsreaktionen der starken Brønstedt-Base $[Ba[N(SiMe_3)_2]_2]$ mit den CH-Säuren Cyclopentadien, Inden und Fluoren führten zu den eingangs erwähnten π -Komplexen Bis(cyclopentadienyl)barium, $Ba(C_5H_5)_2$, Bis(indenyl)barium, $BaInd_2$ und Bis(fluorenyl)barium, $BaFl_2$. Durch eine Umsetzung von Pentamethylcyclopentadien (Cp^*H) mit $Ba[N(SiMe_3)_2]_2$ wurde die Halbsandwich-Verbindung $BaCp^*[N(SiMe_3)_2]$ erhalten, dessen Bildung auf annähernd gleiche pK_a -Werte (ca. 26) der Säuren Cp^*H und $HN(SiMe_3)_2$ zurückzuführen ist.

Die Strukturaufklärung von Barocen, $Ba(C_5H_5)_2$, gelang durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des solvenshaltigen Komplexes $Ba(C_5H_5)_2 \cdot DMSO$ (**1c**, Abb. 1 links). 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 $Ba(C_5H_5)_2$ angeordnet. Durch vergleichende Röntgen-Pulverdiffraktometrie konnte die gleiche Festkörperstruktur in einem Kristallpulver von $Ba(C_5H_5)_2$ nachgewiesen werden, das in einer THF-Lösung synthetisiert wurde. Barocen in monomerer Aggregation konnte als das Kronenether-Addukt $[Ba(C_5H_5)_2(18\text{-Krone-6})]$ (**2a**) erhalten werden. Sowohl das Kristallpulver **2** und als auch die Einkristalle **2a** weisen die gleiche Festkörperstruktur auf.

Der Komplex $BaInd_2(18\text{-Krone-6})(py)_2$ (**5a**) kristallisiert als neuer Strukturtyp: Die Verbindung **5a** besitzt einen salzartigen Aufbau, der aus einem komplexen Kation $[BaInd(18\text{-Krone-6})(py)]^+$, 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 η^5 -koordiniert sowie mit einem Pyridin-Liganden über das Stickstoffatom koordinativ gebunden (Abb. 1, rechts). Zusammen mit einem „nackten“ Indenylanion liegt **5a** als ein solvenssepariertes Ionenpaar (SSIP) im Festkörper vor. Der Komplex Bis(indenyl)barium-sesqui(Dibenzo-18-Krone-6)-dipyridin (**7a**) entspricht ebenso diesem Strukturtyp und kristallisiert mit einem weiteren nicht-koordiniertem Kronenether-Molekül in der asymmetrischen Einheit aus. Bei den Bis(fluorenyl)barium-Komplexen konnten die Kronenether-Addukte $\text{BaFl}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2$ (**12a**) und $\text{BaFl}_2(\text{Dibenzo-18-Krone-6})(\text{py})_3$ (**13a**) dargestellt und ihre Struktur durch Röntgen-Methoden aufgeklärt werden. Ihre Anordnungen im Festkörper kommen den bereits erwähnten Strukturtyp der Verbindungen **7a** und **5a** gleich (Abb. 1, rechts).

Beim dimeren Komplex 2-(η^5 -Indenyliden-pentaethoxy)-phenolatobarium-dipyridin ($[(\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_5\text{-PhO)BaInd}] \cdot 2 \text{ Py}$, **6a**) wurde durch eine Spaltung des Kronenethers Monobenzo-18-Krone-6 eine neuartige *ansa*-Verbindung dargestellt. Innerhalb einer monomeren Formeleinheit koordinieren jeweils ein η^5 -gebundenes Indenyliden-Anion und ein daran verbrücktes Pentaethoxy-Phenolatanion ($\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_5\text{-PhO}^-$) an ein Ba^{2+} -Kation.

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“. 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 η^5 -Koordinationen an ein Bariumatom gebunden sind. Zusätzlich koordinieren drei Pyridin-Solvensmoleküle über ihre Stickstoffatome als Lewis-Basen an das Bariumzentrum. Der monomere Solvat-Komplex $[\text{BaCp}^*_2(\text{py})_3]$ ist aufgebaut wie der oben beschriebene Komplex **10a**.

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.

Versuche zum Thema anionische Polymerisation von Styrol zu Polystyrol unter Einsatz von Bis(fluorenyl)barium-Verbindungen (BaFl_2) schließen diese Arbeit ab.

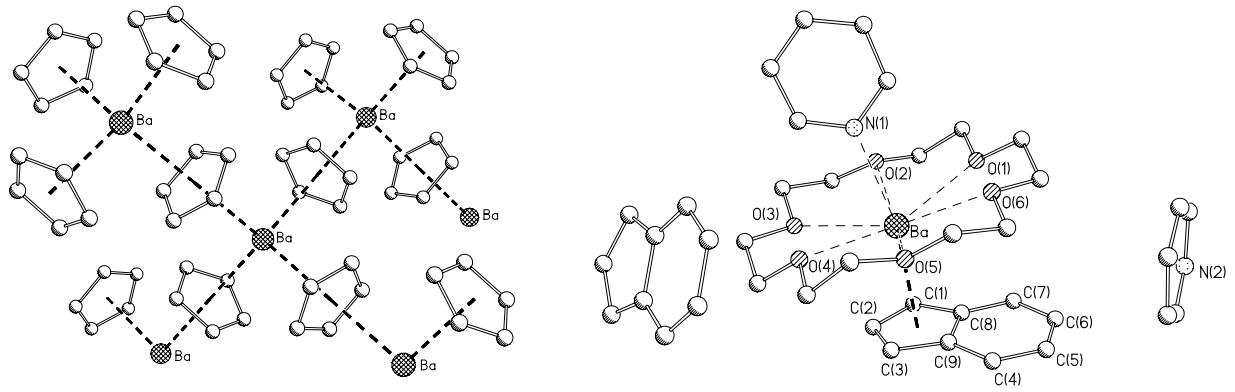


Abb. 1: Polymere Anordnung von Barocen: $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{DMSO}$ ohne H-Atome und Kristallsolvens DMSO (links); Struktur von $\text{BaInd}_2(18\text{-Krone-6})(\text{py})_2$ ohne H-Atome (rechts)