

# **Vom Sandwich-Komplex zum Tripeldecker – 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl-Komplexe der Seltenen Erden**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)**

von **M.Sc. Janek Rausch**  
geb. am **03.05.1989** in **Cottbus**

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik  
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission: **Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Lothar Mörl** (Vorsitz)  
**Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank T. Edelmann** (Gutachter)  
**Prof. Dr. rer. nat. habil. Heinrich Lang** (Gutachter)  
**Dr. rer. nat. Liane Hilfert** (Mitglied)

eingereicht am: **26.03.2019**

Promotionskolloquium am: **18.06.2019**

## Zusammenfassung der Dissertation

### "Vom Sandwich-Komplex zum Tripeldecker - 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl-Komplexe der Seltenen Erden"

Ziel der vorliegenden Dissertation war die Synthese und strukturelle Charakterisierung neuer Sandwich-Komplexe der Seltenen Erden mit dem 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl-Liganden ( $[\text{C}_8\text{H}_6\text{-}1,4\text{-(SiMe}_3)_2]^{2-} = \text{COT}''$ ) und Oxidation dieser Sandwich-Komplexe zu den jeweiligen Tripeldeckern. Die erhaltenen Komplexe wurden mithilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse, Kernspinresonanzspektroskopie, Infrarotspektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert.

Dazu ist die Arbeit in drei Abschnitte unterteilt. Im ersten Abschnitt "Sandwich-Komplexe der Seltenen Erden des Typs  $[\text{Li}(\text{DME})_3[\text{Ln}(\text{COT}'')_2]]$ " werden neun Verbindungen diskutiert und ihre Synthesen und Strukturen mit literaturbekannten Komplexen verglichen. Diese Komplexe haben den generellen Aufbau  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{COT}'')_2]$  ( $\text{DME} = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OMe})_2$ ) mit  $\text{Ln} = \text{Sc, Y, La, Pr, Gd, Lu}$ . Weitere Komplexe sind  $[(\text{Diglyme})\text{Li}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-COT}'')\text{Sc}(\eta^3\text{-COT}'')]$  ( $\text{Diglyme} = (\text{MeOC}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ ) und  $[\{\text{Li}(\text{THF})\}\{\text{La}(\text{COT}'')_2\}]_n$  ( $\text{THF} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) und das  $[\text{K}_2\{\text{COT}(\text{TBS})_2\}(\text{Tol})]_n$  ( $\text{COT}(\text{TBS})_2 = [\text{C}_8\text{H}_6\text{-}1,4\text{-(SiMe}_2\text{tBu)}_2]^{2-}$ ,  $\text{Tol} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ ). Diese Komplexe zeigen die Vielfalt der Sandwich-Komplexe und die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die Bildung der Molekülstrukturen.

Im zweiten Kapitel "Vom Sandwich zum Tripeldecker - Homoleptische und heteroleptische Multidecker der Seltenen Erden" wird die Synthese und strukturelle Charakterisierung der Tripeldecker durch Oxidationsreaktion der Sandwich-Komplexe mit wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid behandelt. Ein besonderes Augenmerk gilt der Verbindung  $[\text{Sc}_2\{\mu\text{-BTHP}\}(\text{COT}'')_2]$  ( $\text{BTHP} = [\mu\text{-}7,7'\text{-(C}_8\text{H}_6\text{-}1,4\text{-(SiMe}_3)_2]^{2-}$ ), die sich durch die Entstehung eines neuen Liganden gebildet hat und als Nebenreaktion bei der Oxidation des Scandium-Sandwich-Komplexes entsteht.

Im letzten Kapitel werden drei Zirkonium- und ein Titankomplex beschrieben. Diese Komplexe stammen aus einer Reihe von Substitutionsreaktionen des Zirkonium- bzw. Titanatoms von gemischten Sandwich-Komplexen. Zwei von drei Zirkoniumkomplexen unterscheiden sich in ihrem molekularem Aufbau,

[Zr(COT)(Cp<sup>x</sup>)Cl] nur durch den Substituenten des Cyclopentadienyl-Liganden mit Cp<sup>x</sup> = [C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1,3-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1,3-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Mithilfe weiterer Ligandenaustauschreaktionen kann auch der Chloridoligand durch eine Phenylgruppe substituiert werden.

## Abstract of the dissertation

### "Vom Sandwich-Komplex zum Tripeldecker- 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl-Liganden der Seltenen Erden"

Goal of this dissertation was the synthesis and structural characterisation of sandwich complexes of rare-earth metals with the ligand 1,4-bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl (COT<sup>-</sup>) ( $[\text{C}_8\text{H}_6\text{-1,4-(SiMe}_3)_2]^{2-} = \text{COT}^-$ ) and the oxidation of these complexes to the corresponding triple-decker complexes. The obtained complexes were characterised by single crystal X-ray diffraction, nuclear magnetic resonance spectroscopy, infrared spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis.

This thesis is separated into three chapters. In the first part "Sandwich-Komplexe der Seltenen Erden des Typs  $[\text{Li}(\text{DME})_3[\text{Ln}(\text{COT}^-)_2]$ " nine sandwich complexes are discussed and compared with complexes known from publications. These complexes have the general composition  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{COT}^-)_2]$  (DME =  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OMe})_2$ ) with Ln = Sc, Y, La, Pr, Gd, Lu. Other complexes are  $[(\text{diglyme})\text{Li}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-COT}^-)\text{Sc}(\eta^3\text{-COT}^-)]$  (diglyme =  $(\text{MeOC}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ ),  $[\text{Li}(\text{THF})]_n[\text{La}(\text{COT}^-)_2]_n$  (THF =  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) and  $[\text{K}_2\{\text{COT}(\text{TBS})_2\}(\text{tol})]_n$  ( $\text{COT}(\text{TBS})_2 = [\text{C}_8\text{H}_6\text{-1,4-(SiMe}_2\text{t}^i\text{Bu)}_2]^{2-}$ , tol =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ ). These molecules illustrate the diversity of sandwich complexes and the influence of reaction conditions on the molecular structures.

The topic of the second chapter "Vom Sandwich-Komplex zum Tripeldecker - Homoleptische und heteroleptische Multidecker der Seltenen Erden" is the synthesis and structural characterisation of triple-decker complexes by oxidation of the sandwich complexes with anhydrous cobalt(II) chloride. A particular highlight is the compound  $[\text{Sc}_2\{\mu\text{-BTHP}\}(\text{COT}^-)_2]$  (BTHP =  $[\mu\text{-7,7'-(C}_8\text{H}_6\text{-1,4-(SiMe}_3)_2]^{2-}$ ), which was synthesised as a side product in the reaction of oxidation of the scandium sandwich complexes.

In the last chapter three zirconium complexes and one titanium complex are described. The complexes were obtained by substitution reactions at the zirconium and titanium atom of mixed sandwich complexes. The molecular structure of two zirconium complexes  $[\text{Zr}(\text{COT})(\text{Cp}^x)\text{Cl}]$  are only different in their substituents with

$\text{Cp}^x = [\text{C}_5\text{H}_3\text{-}1,3\text{-}^t\text{Bu}_2]^-$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_3\text{-}1,3\text{-(SiMe}_3)_2]^-$ . Further substitution allowed replacement of the chlorido ligand by a phenyl ligand.

# Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung .....	7
2.	Bisheriger Kenntnisstand .....	9
2.1	Überblick über die bekannten COT-Sandwich- und Halbsandwich-Komplexe der Actinide und Seltenen Erden .....	9
2.2.	Die Alkalimetall-Komplexe des 1,4-Bis(trimethylsilyl)-cyclooctatetraenyl-Liganden .....	25
2.3	Vom Sandwich-Komplex zum Tripeldecker - Die Komplexe der Seltenen Erden mit dem 1,4- Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl-Liganden .....	27
2.4	Gemischte Sandwich-Komplexe der frühen Übergangsmetalle mit Cyclooctatetraenyl- und Pentalenyl-Liganden.....	44
3.	Ergebnisse und Diskussion.....	49
3.1	$[K_2\{COT(TBS)_2\}(Tol)]_n$ (1) - Ein neuer Ausgangsstoff .....	49
3.2	Sandwich-Komplexe der Seltenen Erden des Typs $[Li(DME_3)][Ln(COT'')_2]$ .	54
3.3	Vom Sandwich-Komplex zum Tripeldecker - Homoleptische und heteroleptische Tripeldecker-Komplexe der Seltenen Erden .....	72
3.4	Substitutionsreaktionen an Halb- Sandwich-Komplexen des Titans und Zirkoniums .....	87
4.	Zusammenfassung .....	96
5.	Experimenteller Teil .....	103
6.	Abkürzungsverzeichnis .....	118
7.	Literaturverzeichnis.....	120
8.	Anhang .....	126

## 1. Einleitung

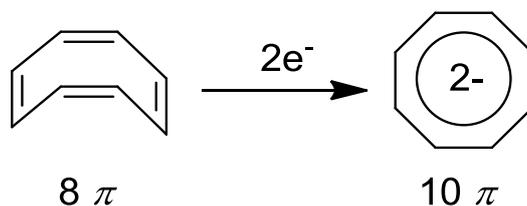
Im Informations- und Computerzeitalter wird die Qualität und Menge an digitalen Informationen immer größer. Film und Fernsehen, Musik und Computerprogramme aller Art werden immer komplexer, vielfältiger und hochdetaillierter. Mit dem steigenden Fluss an Daten steigt auch die Anforderung an die Technik. Die magnetischen Eigenschaften und die Kapazität von Speichermedien für Daten sind an makroskopische Beschaffenheiten von Materialien gebunden. Das Hauptziel der jungen Wissenschaft der Spintronics ist eine Miniaturisierung von elektronischen Bauelementen. Dazu nutzt man den Elektronenspin als mikroskopischen Magneten. So soll es in Zukunft mit neuen Technologien möglich sein, auf dem selben Raumbedarf eines Speichermediums das 1000-fache speichern zu können. Sogenannte Molekularmagneten/ -ionen sind ein Teil dieser Wissenschaft [1]. Die Anforderungen an Moleküle, die die Eigenschaften eines Molekularmagneten besitzen, sind vielfältig. Ein Aspekt ist die Entartung von Molekülorbitalen. Deswegen eignen sich Lanthanide besonders gut. Beispiele für solche Moleküle sind Sandwich-Komplexe, die aus Lanthaniden (Ln) und 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl-Liganden (COT<sup>-</sup>) bestehen oder Tripeldeckerkomplexe des Typs Ln<sub>2</sub>(COT<sup>-</sup>)<sub>3</sub> [2–7]. Doch nicht nur diese Eigenschaft machen sich Wissenschaftler zu Nutze. Sandwich-Komplexe kommen auch in der Katalyse zum Einsatz, z.B. als Ziegler-Natta-Katalysatoren. Die cyclischen Liganden an den Zentralatomen erfüllen dabei eine wichtige Rolle. Sie beeinflussen den Angriffswinkel des Monomers am Zentralatom und damit auch das Produkt der Polymerisation [8]. Die elektronischen Eigenschaften der Metallatome sind die Grundlage für die Verwendung als Katalysatoren und potentielle Materialien für Spintronics. Deswegen ist die metallorganische Chemie der Lanthanide auch heute noch sehr interessant. Diese besonderen Eigenschaften verdanken die Lanthanide ihren f-Elektronen/Orbitalen. Durch die hohe Anzahl an Elektronen und deren Verteilung um den Atomkern ermöglichen sie eine Vielzahl an weiteren Verwendungsmöglichkeiten. So können sie als Neutronenabsorber in Kernreaktoren [9], als Bestandteil starker Magnete [10], als dotierte Ionen in Leuchtstoffröhren [10,11] oder als Katalysatoren in der Erdölraffination [10,12] verwendet werden.

Die Kombination von Lanthaniden in Sandwich-Komplexen bietet ein großes Potential, die elektrischen Eigenschaften der f-Elemente mit den sterischen Eigenschaften der Sandwich-Komplexe zu kombinieren.

## 2. Bisheriger Kenntnisstand

### 2.1 Überblick über die bekannten COT-Sandwich- und Halbsandwich-Komplexe der Actinide und Seltenen Erden

Das Cyclooctatetraen mit der Summenformel  $C_8H_8$  ist ein cyclischer Kohlenwasserstoff mit acht  $\pi$ -Elektronen. Es konnte zuerst von Willstätter *et al.* aus Pseudopelletierin 1905 synthetisiert werden [13]. Es besitzt vier Doppelbindungen und ist aufgrund seiner wannenförmig gebauten Struktur und der Hückelregel mit  $[4n + 2]$   $\pi$ -Elektronen nicht aromatisch. Überträgt man zwei Elektronen auf das System, so erhält man das zweifach negativ geladene aromatische Cyclooctatetraenid (COT) (**Scheme 1**).

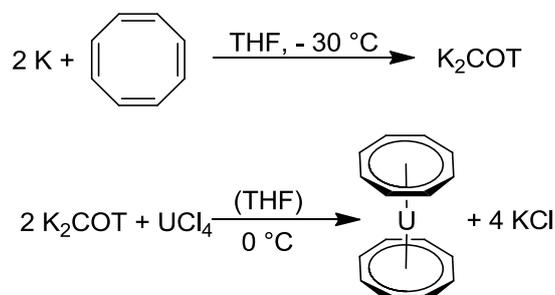


**Scheme 1:** Reduktion vom nicht aromatischen  $C_8H_8$  mit acht  $\pi$ -Elektronen zum aromatischen  $C_8H_8$  mit zehn  $\pi$ -Elektronen.

1948 begann die Komplex-Chemie des Cyclooctatetraenids durch Redoxreaktionen des achtegliedrigen Kohlenstoffrings COT [14,15]. Katz *et al.* isolierten als erste die Alkali-Derivate des Cyclooctatetraen-Dianions mit Lithium und Kalium aus THF. Die Besonderheit dieses Cyclooctatetraenids war die Annahme, dass es sich um einen aromatischen, achtegliedrigen Kohlenstoffring handelt. Als Beleg dafür gilt das Singulett in den  $^1H$ -NMR-Spektren. Sie schlussfolgerten, dass das reduzierte  $COT^{2-}$  der Hückelregel  $[4n + 2]$   $\pi$ -Elektronen entsprechen muss und dementsprechend aromatisch und planar sei. Ebenfalls konnten sie die explosionsartigen Eigenschaften an Luft und die schwierige Gewinnung der Alkali-Derivate als Feststoff beobachten [15]. Mit der Beschreibung der Synthese und den Eigenschaften des

Dianions begannen sie eine alternative Chemie zu den metallorganischen Cyclopentadienylkomplexen.

In den 1960er Jahren erfolgte die Darstellung des ersten Actinocens, genannt "Uranocen". Dieser paramagnetische Komplex besteht aus zwei Cyclooctatetraenyl-Liganden mit zehn  $\pi$ -Elektronen und einem Uranion als Zentralatom. Dieses ist zu jedem  $\text{COT}^{2-}$   $\eta^8$ -gebunden. A. Streitwieser Jr. *et al.* synthetisierten somit den ersten metallorganischen Sandwich-Komplex mit zwei Cyclooctatetraenyl-Liganden. Dafür erweiterten sie die Reaktion von Katz *et al.* (**Scheme 2**). Zuerst reagierte das COT mit metallischem Kalium und anschließend erfolgte die Zugabe von  $\text{UCl}_4$ . Nach mehreren Extraktionen und Filtrationen konnten grüne Kristalle erhalten werden.



**Scheme 2:** Darstellung des Uranocen [16,17].

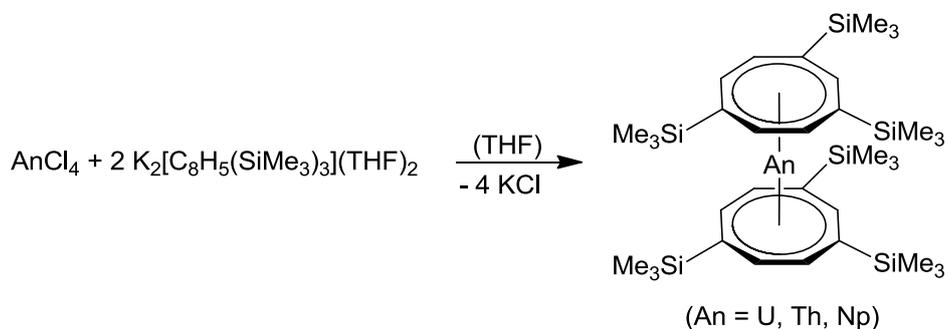
Das Uranocen hydrolysiert nur langsam in Wasser, ist sublimierbar bei  $180^\circ\text{C}$  und  $0.03 \text{ mmHg}$ , ist jedoch sehr leicht entflammbar an Luft und zersetzt sich in starken Säuren und wässrigen Basen. Eine Wiederholung der Untersuchungen bestätigte, dass es sich um eine paramagnetische Verbindung handelt. Die Cyclooctatetraenyl-Liganden besitzen insgesamt  $20 \pi$ -Elektronen. Zur abschließenden Bestimmung der Zusammensetzung konnten im Massenspektrum sowohl das Molekülion  $[\text{U}(\text{COT})_2]^+$ , als auch das Fragmention  $[\text{U}(\text{COT})]^+$  beobachtet werden [16,17]. Eine Veröffentlichung der Einkristallröntgenstrukturanalyse folgte 1969 [18]. Für ein besseres Verständnis der Bindungsverhältnisse in solchen Komplexen erfolgten weitere Synthesen und strukturelle Charakterisierungen von metallorganischen Verbindungen des Typs  $\text{An}(\text{COT})_2$  mit  $\text{An} = \text{Th}$  [19],  $\text{Np}$  [20]  $\text{Pu}$  [20,21] und  $\text{Pa}$  [21,22]. Sie sind isostrukturell aufgebaut. Zudem sind viele chemische Eigenschaften gleich und auch die Synthesen sind ähnlich. Die COT-Komplexe des  $\text{Pa}$ ,  $\text{Np}$  und  $\text{Pu}$

wurden durch Salzmetathese der Actinid(IV)-chloride mit  $K_2COT$  synthetisiert. Alle sind selbstentzündlich an der Luft, sehr schlecht löslich in organischen Lösungsmitteln wie Pentan, Toluol und nur mäßig löslich in THF. Einen besonderen Unterschied gibt es in der Reaktion mit Wasser. Während sich die  $An(COT)_2$  ( $An = Th, Pa, Np, Pu$ ) bei Kontakt mit Wasser in andere Verbindungen umwandeln, ist das Uranocen auch in diesem Medium relativ lange stabil [16,17,17,19,21,22]. Dementsprechend ist die Reaktivität des Thorocens und der anderen Actinidkomplexe höher als die des Uranocens. So zersetzt sich das Thorocen bei 190 °C ohne zu schmelzen und explodiert beim Erhitzen bis zum Glühen [19]. Ein  $^1H$ -NMR-Spektrum in deuteriertem DMSO zeigt ein Multiplett bei  $\delta = 6.2$  ppm, das durch die 20 Protonen der COT-Ringe verursacht wird.

Ein Jahrzehnt später gab es bereits eine große Anzahl von Komplexen mit substituierten COT-Ringen. Diese umfassen sowohl monosubstituierte COT-Ringe mit  $R = Me, Et, CH_2=CH, cyclo-C_3H_5, n-Bu, t-Bu, Ph, Mesityl$  [23,24], monosubstituierte COT-Ringe mit funktionellen Gruppen mit  $R = CO_2Et, OMe, OEt, OCH_2CH=CH_2, N(Me)_2, CH_2N(Me)_2, (CH_2)_3N(Me)_2, N^+(Me)_3I^-, CH_2N^+(Me)_3I^-$  [25], bis hin zu den höher substituierten COT-Ringen wie bei den Komplexen 1,1',5,5'-Tetra-*tert*-butyluranocen [26], 1,1',3,3',5,5',7,7'-Octamethyluranocen [27] oder dem 1,1',3,3',5,5',7,7'-Octaphenyluranocen mit jeweils vier Phenylringen pro COT-Ring. Solche Substitutionen haben natürlich einen starken Einfluss auf die Eigenschaften der Komplexe. So schirmen die Phenyl-Substituenten im letztgenannten Komplex das oxophile Uranatom so stark ab, dass der Komplex bei 400 °C sublimierbar ist, ohne strukturelle Änderungen zu zeigen. Für die Oxidation dieses Uranocens an Luft benötigt man vier Tage bei 120 °C [28].

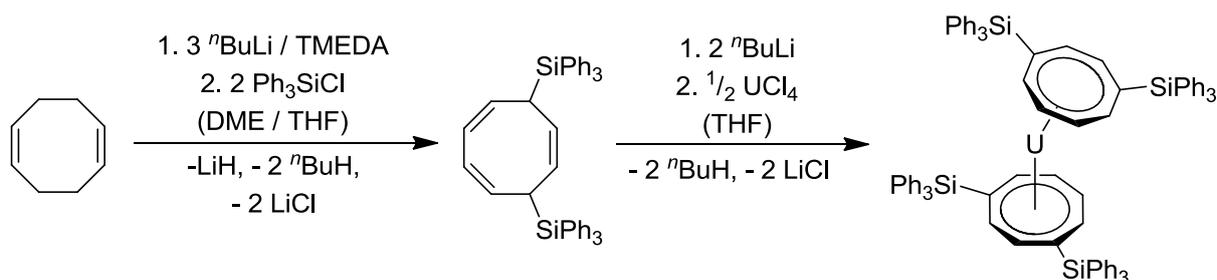
Solche Einflüsse können auch gut durch Untersuchungen an verschiedenen Sandwich-Komplexen mit Alkylsilyl-Substituenten gezeigt werden. Einige dieser Komplexe mit heteroatomaren Substituenten wurden durch Edlmann *et al.* synthetisiert. Das 1,1',3,3',5,5'-Hexakis(trimethylsilyl)uranocen, sowie -thorocen und -neptunocen (**Scheme 3**) bestehen aus einem Zentralatom, dem Actinid, und zwei COT<sup>'''</sup>-Liganden mit drei Trimethylsilyl-Gruppen in 1,3,5-Position (COT<sup>'''</sup> =  $[C_8H_5-1,3,5-(SiMe_3)_3]^{2-}$ ). Diese sorgen dafür, dass die genannten Sandwich-Komplexe löslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Pentan, Hexan oder Toluol sind.

Zwar sind die Komplexe leicht hydrolysierbar, jedoch sind sie thermisch stabil [29,30].



**Scheme 3:** Darstellung der Komplexe  $[\text{An}(\text{COT}^{\text{SiMe}_3})_2]$  mit An = U, Th, Np [29].

Die in **Scheme 3** gezeigten Komplexe beziehen ihre Stabilität aus der Anzahl an substituierten Trimethylsilyl-Gruppen und der damit verbundenen Abschirmung des Metallzentrums. Es wurden auch Actinocene mit sterisch anspruchsvolleren Liganden dargestellt. Einer dieser Liganden ist das 1,4-Bis(triphenylsilyl)-cyclooctatetraenid ( $\text{COT}^{\text{BIG}} = [\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiPh}_3)_2]^{2-}$ ). **Scheme 4** zeigt die Synthese des  $[\text{U}(\text{COT}^{\text{BIG}})_2]$ .



**Scheme 4:** Synthese des  $[\text{U}(\text{COT}^{\text{BIG}})_2]$  beginnend mit Cycloocta-1,5-dien [31].

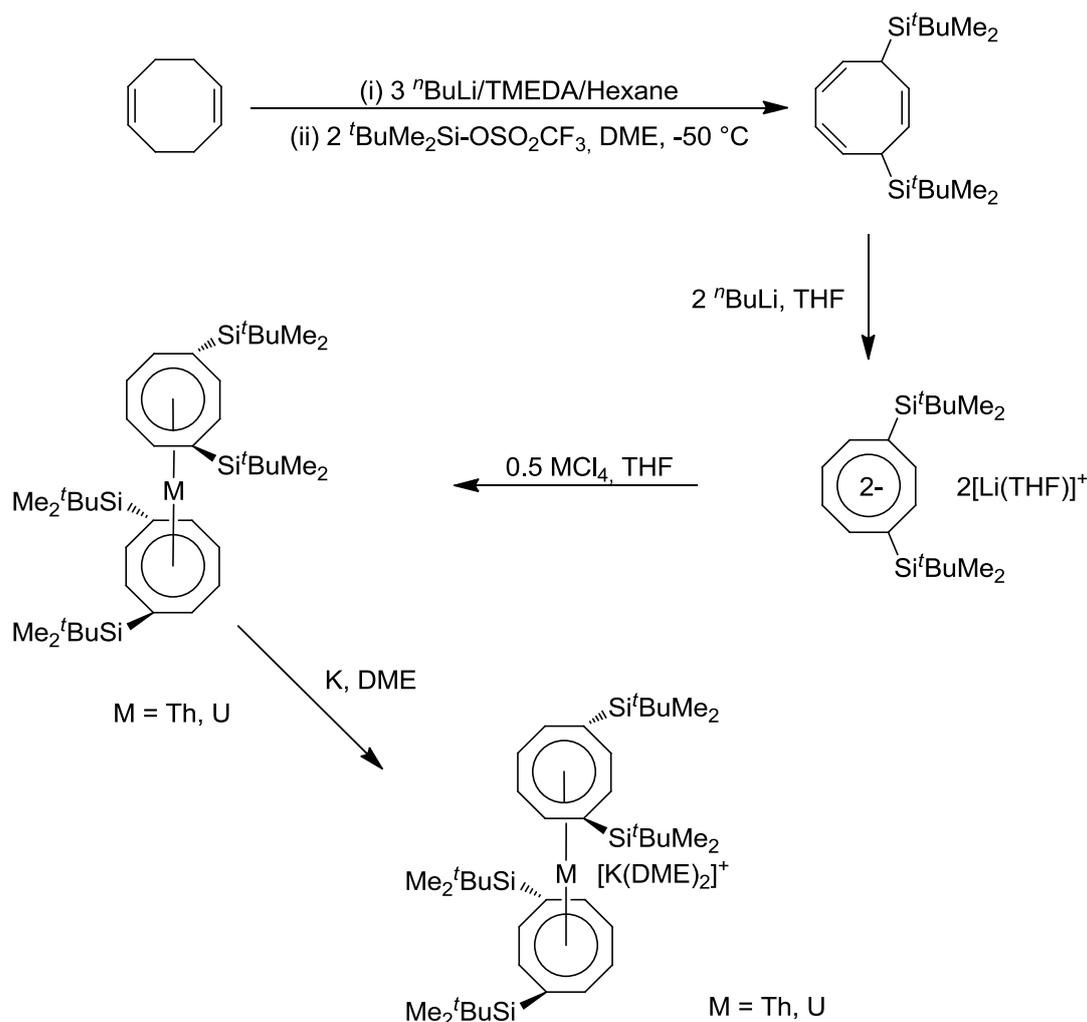
Durch seine raumfüllenden Triphenylsilyl-Gruppen in 1,4-Position hebt sich dieser Komplex von den bisherigen Uranocenen strukturell ab. Im Gegensatz zu den anderen Uranocenen, deren Liganden nahezu parallel angeordnet sind, ist der vierwertige Uran-Sandwich-Komplex gewinkelt aufgebaut. Das bedeutet, dass die

beiden Mittelpunkte der COT<sup>BIG</sup>-Ringe einen Winkel Centr.-U-Centr. von 168.7° mit dem Uran einschließen. In **Tabelle 1** sind für diesen und einige Vergleichskomplexe charakteristische Bindungslängen und -winkel gegenüber gestellt. Man kann erkennen, dass sowohl die maximalen Bindungslängen für U-C und der Abstand der beiden Ringmittelpunkte (Centroidabstand) tendenziell größer sind im [U(COT<sup>BIG</sup>)<sub>2</sub>], als bei den Vergleichskomplexen [31].

**Tabelle 1:** Vergleich der Bindungslängen und der Centroidabstände in Å für die Verbindungen [U(COT<sup>BIG</sup>)<sub>2</sub>], [U(COT)<sub>2</sub>], [U(COT(Ph)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] und [U(COT(Me)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] [31].

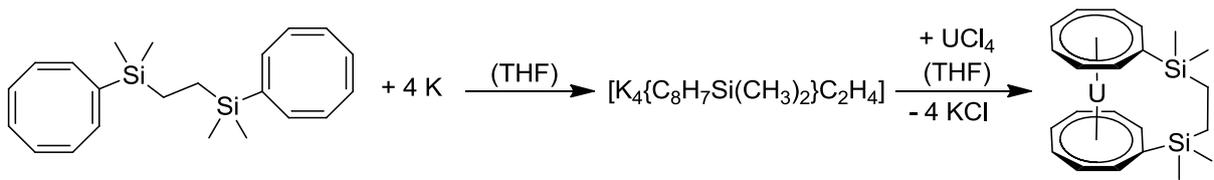
	[U(COT <sup>BIG</sup> ) <sub>2</sub> ]	[U(COT) <sub>2</sub> ]	[U(COT(Ph) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	[U(COT(Me) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]
U-C [Å]	2.649(3)- 2.734(2)	2.64(1)-2.68(1)	2.61(10)- 2.69(2)	2.62(1)-2.69(1)
$\overline{\text{U-C}}$ [Å]	2.67(2)	2.647(4)	2.65(2)	2.658(6)
Centr.-Centr.	3.856	3.847	3.793	3.836(9)

Für die nachfolgend beschriebenen Komplexe wurde ein weiteres COT-Derivat mit wesentlich größeren Substituenten (*tert.*-Butyldimethylsilyl) als dem Trimethylsilyl verwendet. Als Ausgangsstoff für diese Synthesen wird das Cycloocta-1,5-dien verwendet. Der achtgliedrige Kohlenstoffring wurde zuerst zweifach substituiert, anschließend erfolgte die Deprotonierung des Triens und daraufhin die Umsetzung mit den entsprechenden Actinidchloriden. Diese vierwertigen Verbindungen von Uran und Thorium konnten in einem weiteren Schritt, durch die Zugabe von metallischem Kalium, zu den jeweils dreiwertigen Komplexen reduziert werden (**Scheme 5**).



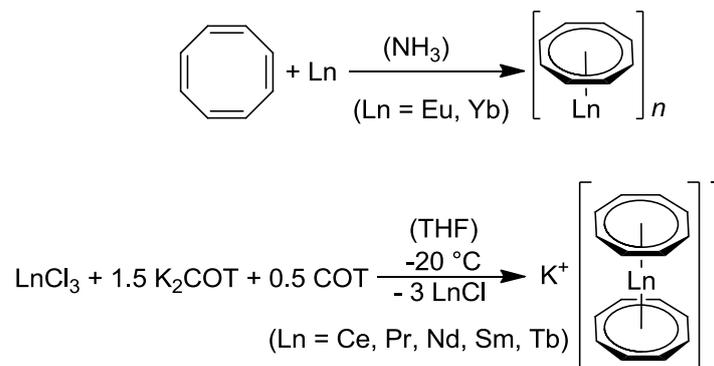
**Scheme 5:** Darstellung eines Uranocens mit sterisch anspruchsvollen  $t\text{BuMe}_2\text{Si}$ -Substituenten in 1,4-Position und des isostrukturellen Thoriumkomplexes als ersten dreiwertigen Thorocen-Komplex [32].

Diese Komplexe zeigen, "dass silylierte COT-Liganden niedrig oxidierte frühe Actinid-Metallzentren in Sandwich-Komplexe sowohl thermodynamisch (aufgrund von Metall-Ring Orbital-Wechselwirkungen), als auch kinetisch (aufgrund der raumfüllenden Substituenten) stabilisieren können" [32]. Obwohl die Substituenten die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erhöhen sollten, ist das nicht der Fall [32]. Somit ist nicht nur der Substituent allein verantwortlich für die Löslichkeit, sondern auch die Anzahl und die Verteilung der Substituenten am Ring. Das zeigt der erste *ansa*-Uranocen-Komplex von Streitwieser Jr. *et al.*. Sie verknüpften zwei COT-Ringe über eine Bis(dimethylsilyl)ethan-Brücke miteinander (**Scheme 6**) [33].



**Scheme 6:** Darstellung des ersten *ansa*-Actinocen durch Streitwieser Jr. *et al.* [33].

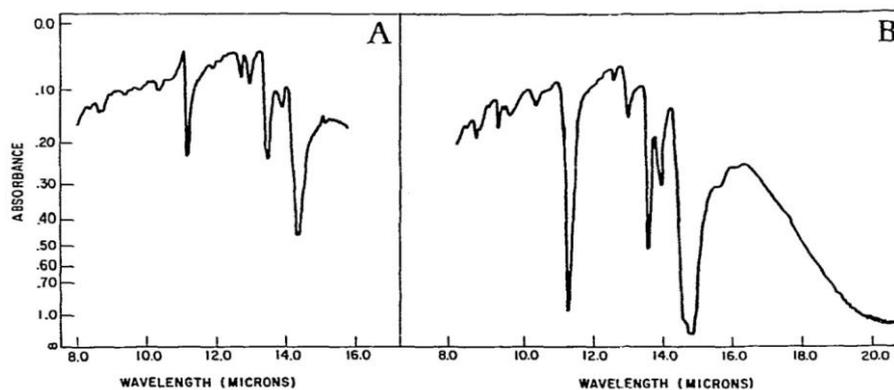
Aufgrund der chemischen Verwandtschaft von Lanthaniden und Actiniden lag es nahe, diese Chemie auch auf die Lanthanide zu übertragen. So synthetisierten Hayes und Thomas 1969 die ersten Lanthanidkomplexe mit Cyclooctatetraenyl-Liganden LnCOT mit Ln = Eu, Yb (**Scheme 7**) [34]. Weitere Lanthanid-Komplexe mit Cyclooctatetraenyl-Liganden synthetisierten Mares *et al.* 1970. Im Unterschied zu den Komplexen von Hayes *et al.* glichen die Reaktionsbedingungen denen der Cyclooctatetraenylactiniden-Verbindungen, was ebenfalls in **Scheme 7** dargestellt ist. Dazu wurden LnCl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>COT und COT in THF miteinander zur Reaktion gebracht. Diese Reaktion wurde auch für EuCl<sub>3</sub> und YbCl<sub>3</sub> durchgeführt, allerdings wurden keine Komplexe erhalten. Die Autoren führten dies auf eine Reduktion der Metallionen zur Oxidationsstufe +II zurück [35].



**Scheme 7:** Oben: Synthese nach Hayes und Thomas durch Elektronenaustausch vom Metall auf den Liganden [34]. Unten: Synthese nach Mares *et al.* durch Salzmethatese [35].

Später folgten weitere Komplexe von Hodgson *et al.* mit leicht abgewandelten Reaktionsbedingungen [36]. Die Analyse der erhaltenen Lanthanid-Komplexe mit (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Y, La, Gd) bestätigen die Zusammensetzung der jeweiligen Verbindungen als K[Ln(COT)<sub>2</sub>]. Außerdem konnte beobachtet werden,

dass sich die Komplexe bei 160 °C ohne zu schmelzen im Vakuum zersetzen. Unter Argon bei atmosphärischem Druck sind die genannten Komplexe thermisch stabil bis 360 °C. Die Terbiumverbindung stellt hier allerdings eine Ausnahme dar und zersetzt sich bereits bei dieser Temperatur langsam. Alle anionischen Sandwich-Komplexe sind in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie z.B. Hexan oder  $\text{CHCl}_3$  unlöslich, schwer löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie zum Beispiel Benzol oder Toluol, sowie moderat löslich in THF. Sie reagieren mit Luft unter Entzündung. Somit ähneln sie den Actinid-COT-Komplexen (z.B.  $[\text{U}(\text{COT})_2]$ ) nicht nur im strukturellen Aufbau, sondern weisen bei weiteren Untersuchungen noch mehr chemische und physikalische Gemeinsamkeiten auf. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $\text{K}[\text{Y}(\text{COT})_2]$  und  $\text{K}[\text{La}(\text{COT})_2]$  zeigen in  $\text{THF-}d_8$  scharfe Singulets bei 5.75 und 5.90 ppm. Vergleicht man die IR-Spektren der Lanthanid-COT-Komplexe in der Region  $1200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  mit denen des Uranocens, so kann man erkennen, dass die Absorptionsbanden nahezu identisch sind. **Abb. 1** stellt die Absorptionsbanden für  $[\text{U}(\text{COT})_2]$  und  $\text{K}[\text{Pr}(\text{COT})_2]$  dar. In **Tabelle 2** sind die IR-Absorptionsbanden für die Komplexe  $\text{K}[\text{Ln}(\text{COT})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Y, La, Gd}$ ) ab  $1300\text{ cm}^{-1}$  dargestellt [36]. Die Absorptionsbanden für  $\text{U}(\text{COT})_2$  sind  $3000(\text{w}), 900(\text{m}), 787(\text{w}), 772(\text{w}), 741(\text{m})$  und  $594(\text{s})$  [17].



**Abb. 1:** IR-Spektren des Uranocens (A) und  $\text{K}[\text{Pr}(\text{COT})_2]$  (B) [35].

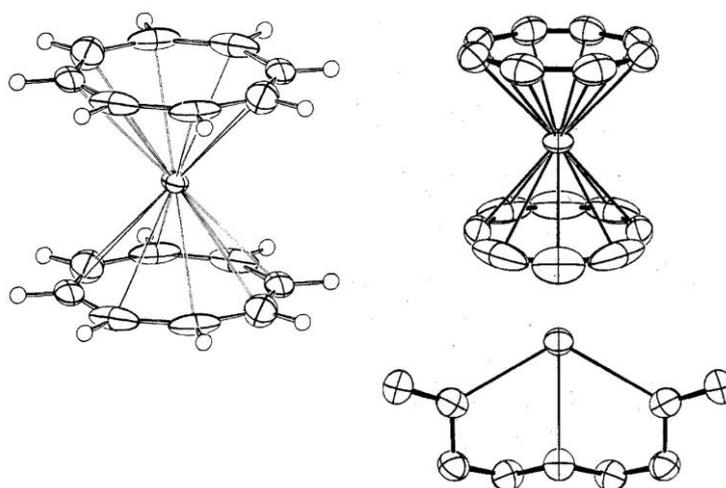
**Tabelle 2:** Infrarotspektren für  $K[Ln(COT)_2]$  ( $Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Y, La, Gd$ ) [36].

Infrared Spectra of the $K[Ln(C_8H_8)_2]^{a,b}$ Complexes from $1300\text{ cm}^{-1}$								
Ce	Pr	Nd	Sm	Tb	Y	La	Gd	$C_8H_8^{2-c}$
1280 (w)								
1070 (w)					1048 (m)	1040 (m)		
1000 (w)								
875 (m)	890 (s)	890 (s)	890 (s)	880 (s)	892 (s)	885 (s)	896 (s)	880 (s)
790 (w)		810 (s)	775 (s)	770 (w)	880 (s)	800 (w, sh)	780 (m)	
		795 (s)						
		770 (m)						
730 (w)	735 (s)	730 (ms)	740 (m)	730 (m)	740 (s)	742 (w, sh)	742 (s)	
720 (w)	720 (m)	715 (m)	720 (m)		706 (m, sh)			
670 (s)	675 (vs)	670 (s)	680 (s)	675 (s)	684 (s)	676 (vs)	678 (s)	684 (s)
					662 (s)			

<sup>a</sup> As Nujol mulls. <sup>b</sup> vs = very strong and sharp, s = strong, m = medium, w = weak, wb = weak and broad, sh = shoulder. <sup>c</sup>H. P. Fritz and H. Keller, *Chem. Ber.*, **95**, 158 (1962).

Es gibt allerdings auch Unterschiede zu den Actinidkomplexen. So sind einige der Lanthanidkomplexe besser löslich in THF, was eine Konsequenz aus der Solvataion des Kaliumions durch THF ist. Diese ist möglich, weil im Gegensatz zu den Actiniden die meisten Lanthanide bevorzugt dreiwertige Komplexe bilden. Ihre Stabilität ist geringer als die des Uranocens, was sich durch direkte Reaktion der Ln-Komplexe mit  $UCl_4$  beweisen lässt. So erhält man in THF zu 89% sofort das Uranocen, was auch gleichzeitig zeigt, dass die Lanthanidkomplexe stark ionisch sind [35,36]. **Abb. 2** zeigt die Molekülstrukturen des  $[U(COT)_2]$  [18] und des  $[K((CH_3OCH_2)_2O)][Ce(COT)_2]$  [37]. Beide Strukturen enthalten zwei COT-Liganden, die jeweils über ein aromatisches zehnen- $\pi$ -Elektronensystem mit dem Zentralatom verbunden sind. Während das  $[U(COT)_2]$  ein vierwertiges Uranatom als Zentralatom beinhaltet, enthält die Struktur des  $[K((CH_3OCH_2)_2O)][Ce(C_8H_8)_2]$  zwei Metallatomen und ist dementsprechend heterobimetallisch. Der Grund dafür ist das dreiwertige Ceratom als Zentralatom, das von zwei  $COT^{2-}$ -Liganden koordiniert ist und dementsprechend ein weiteres Kation zur Neutralität der Gesamtstruktur benötigt wird. Das Kaliumatom ist symmetrisch mit einem Ring des anionischen Teils der Struktur verbunden. Das Diglyme koordiniert dreizählig auf der entgegengesetzten Seite des Kaliumatoms. Betrachtet man die Zentralatom-Kohlenstoffatom-Abstände, so ist der durchschnittliche U-C-Abstand ca.  $0.1\text{ \AA}$  kleiner als der des Ce-C-Abstands

[18,37]. Der Grund dafür sind die unterschiedlichen Ionenradien, bei denen der Ionenradius des U(IV) mit 1.05 Å um 0.1 Å kleiner ist als der des Ce(III) mit 1.15 Å [38]. Ein weiterer Unterschied der beiden Molekülstrukturen ist die Anordnung der Liganden um das Zentralatom. Das bedeutet, dass die beiden achtgliedrigen Kohlenstoffringe im Uranocen ekliptisch und parallel angeordnet sind. Bei dem Cer-Komplex sind die Ringe auch parallel angeordnet, allerdings gestaffelt. Das heißt, dass sich die Kohlenstoffatome im Uranocen "überlagern", würde man die Ringe aufeinander legen. Im Cer-Komplex würden sie dies nicht tun [18,37].

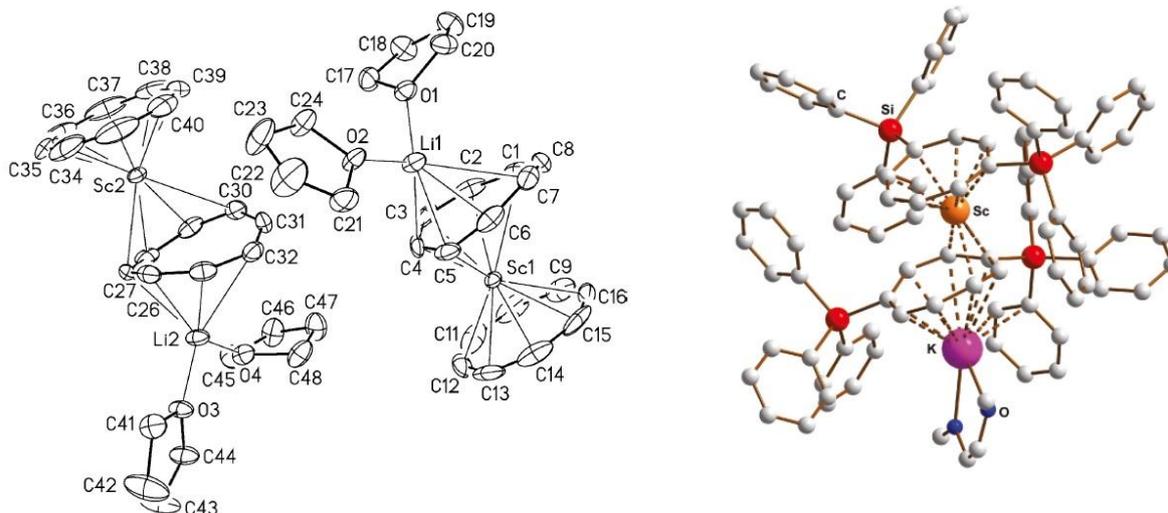


**Abb. 2:** Die ORTEP-Plots für Uranocen (links) [18] und  $[\text{K}((\text{CH}_3\text{OCH}_2)_2\text{O})][\text{Ce}(\text{COT})_2]$  (rechts) [37]

Später folgten auch analoge Komplexe zu dem des  $[\text{K}((\text{CH}_3\text{OCH}_2)_2\text{O})][\text{Ce}(\text{COT})_2]$  mit Ytterbium [39], sowie mit Cer als Zentralatom und Natrium als Gegenion mit koordiniertem THF [40], und auch das Cerocen mit formal vierwertigem Cer wurde dargestellt [41] und strukturell charakterisiert.

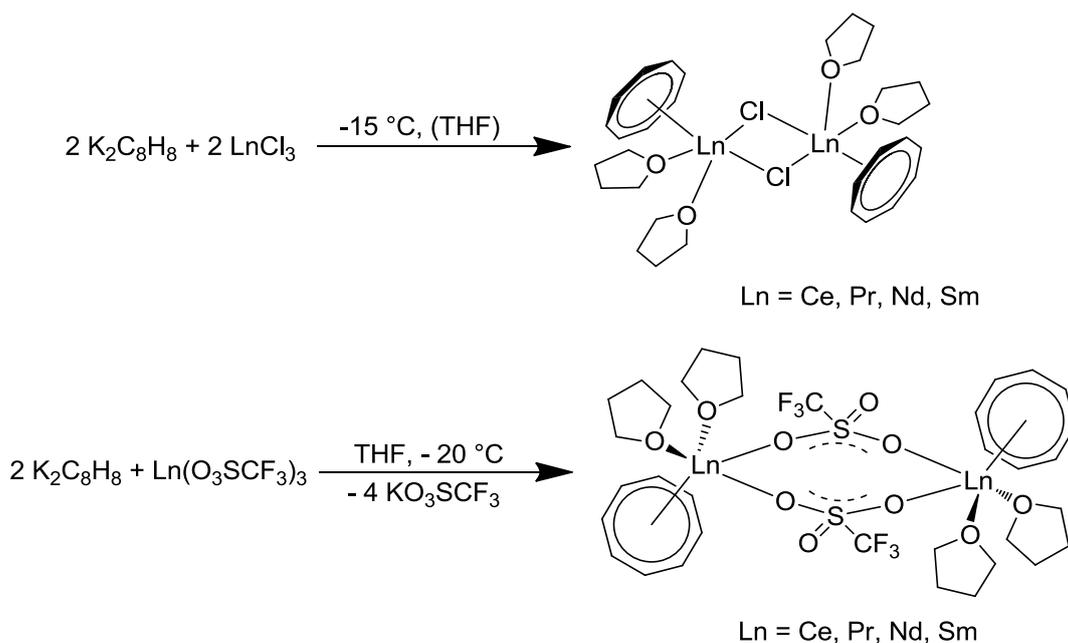
Ein besonderes Augenmerk soll hier auf die entsprechenden Scandiumverbindungen gelegt werden. Obwohl Scandium kein f-Element ist, so gehört es als Element der dritten Gruppe des Periodensystems der Elemente zu den Seltenen Erden. Durch den Atomaufbau ist Scandium, das in der vierten Periode steht, das kleinste der hier betrachteten Zentralatome/-ionen. Vergleicht man zum Beispiel die Atomradien der Metalle der dritten Gruppe mit einer Koordinationszahl von zwölf, kann man deutlich den Größenunterschied von Scandium zu Yttrium und Lanthan erkennen. Während

Scandium einen Atomradius von 1.64 Å hat, sind die Atomradien für Yttrium mit 1.82 Å und Lanthan 1.88 Å wesentlich größer [42]. Diese Größenunterschiede und die Tatsache, dass dem Scandium nur die 3d-Orbitale zur Verfügung stehen, haben zur Folge, dass am Scandiumatom keine doppelte  $\eta^8$ -Koordination möglich ist. Das zeigen die folgend beschriebenen Verbindungen: Eine Struktur, die zwei unsubstituierte Cyclooctatetraenyl-Liganden enthält und ein Komplex, dessen COT-Ringe Silylgruppen enthalten. Beim ersten Komplex  $[\text{Li}(\text{THF})_2\{\mu-(\eta^4:\eta^4\text{-COT})\}\text{Sc}(\eta^8\text{-COT})]$  koordiniert nur ein Ring an das Scandiumatom und einer verbrückt die beiden Metallatome miteinander [43] (**Abb. 3**). Die andere Verbindung hat einen ähnlichen strukturellen Aufbau mit koordiniertem Kalium,  $[\text{K}(\text{DME})][\text{Sc}(\text{COT}^{\text{BIG}})_2]$  [31]. **Abb. 3** zeigt den strukturellen Aufbau der beiden Verbindungen. Ihr prinzipieller Aufbau ist dabei der gleiche. Beide Scandiumionen sind jeweils  $\eta^4$ - und  $\eta^8$ - an insgesamt zwei Kohlenstoffringe gebunden. Zudem ist an dem " $\eta^4$ -Kohlenstoffring" das Alkalimetallion ebenfalls koordiniert. Hier variieren die beiden Verbindungen in ihrem Aufbau. Bei dem heterobimetallischen Komplex mit dem Lithiumion sind neben der  $\eta^4$ -Ringkoordination auch zwei THF-Moleküle an das Lithiumion gebunden. Bei der Struktur mit dem Kaliumion ist der achtgliedrige Kohlenstoffring  $\eta^8$ -gebunden am Kaliumatom. Zudem ist neben dem zweizähligen Lösungsmittelmolekül 1,2-Dimethoxyethan auch ein Phenylring eines Triphenylsilyl-Substituenten an Kalium koordiniert und verzerrt dadurch die Struktur des Sandwich-Komplexes. [31,43].



**Abb. 3:** Links: ORTEP-Plot des Scandiumkomplexes von Rabe *et al.* [43]. Rechts: Molekülstruktur des Scandiumkomplexes von Lorenz *et al.* [31].

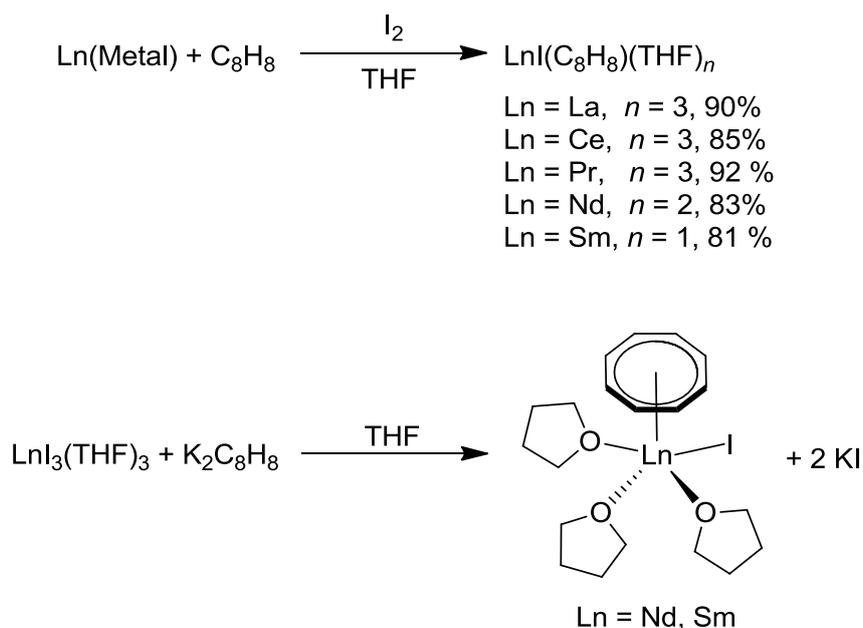
Neben den bereits erwähnten anionischen Sandwich-Komplexen und den Cyclooctatetraenyl-Komplexen des Europiums(II) und Ytterbiums(II) existieren auch weitere Strukturen, bestehend aus Ln-Atomen in der Oxidationsstufe +III und COT-Liganden. Eine dieser Gruppen der Ln-COT-Strukturen bildet Dimere. Sie bestehen aus zwei COT-Liganden, zwei Metallatomen mit koordiniertem Lösungsmittel THF und verbrückenden Liganden wie Halogenid-Ionen [44,45,46] oder Triflatgruppen ( $\text{O}_3\text{SCF}_3$ ) [47]. Die Synthesen der jeweiligen Komplexe sind in **Scheme 8** gezeigt. Grundsätzlich verlaufen die Reaktionen nach dem selben Prinzip. Zuerst wird das  $\text{COT}^{2-}$  synthetisiert und anschließend erfolgt die Salzmetathese in THF. Nach der Extraktion der jeweiligen Komplexe kann man die dimeren Verbindungen in hohen Ausbeuten isolieren. Vergleicht man die Komplexe miteinander, so ist der generelle Aufbau  $[(\text{COT})\text{Ln}(\text{THF})_2\text{X}]_2$  gleich (X = Halogenide).



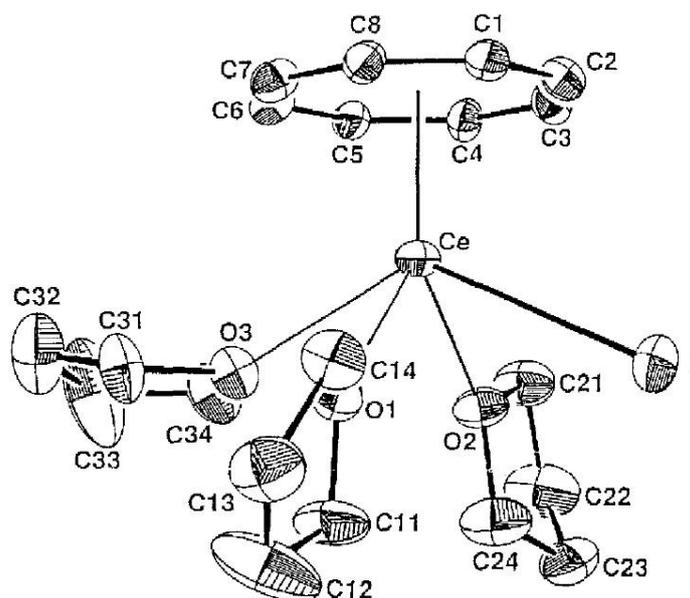
**Scheme 8:** Darstellung der Halbsandwich-Komplexe in Form von Dimeren mit unterschiedlichen verbrückenden Liganden. Oben die Synthese von  $[(\text{COT})\text{Ln}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})]_2$  mit  $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  [44,45], unten die Synthese von  $[(\text{COT})\text{Ln}(\text{THF})_2(\mu\text{-O}_3\text{SCF}_3)]_2$  mit  $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  [47].

Mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften verhält es sich ebenso wie bei den Strukturen. Sie sind sich ähnlich, unterscheiden sich jedoch bei genauerer Betrachtung. Die  $[(\text{COT})\text{Ln}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})]_2$ -Komplexe zersetzen sich bei angelegtem Vakuum (ca.  $10^{-3}$  Torr) bereits bei  $50^\circ\text{C}$  durch Verlust von THF-Molekülen. Bei  $80^\circ\text{C}$  können innerhalb von 24 Stunden alle Lösungsmittelmoleküle entfernt werden. Die Zersetzung des Komplexes kann in diesem Zeitraum durch eine Verfärbung beobachtet werden. Dementsprechend sind die Cl-Dimere nicht sublimierbar. Zudem sind sie sehr luftempfindlich und solvolysieren in protischen Lösungsmitteln wie Aminen und Alkoholen. Die ausgeprägte Empfindlichkeit dieser Dimere hatte zur Folge, dass Elementaranalysen keine aussagekräftigen Ergebnisse lieferten [36]. Dagegen sind die  $[(\text{COT})\text{Ln}(\text{THF})_2(\mu\text{-O}_3\text{SCF}_3)]_2$ -Komplexe wesentlich stabiler als die  $[(\text{COT})\text{Ln}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})]_2$ -Komplexe. Sie sind zwar ebenfalls stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich, jedoch zeichnen sie sich durch hohe Zersetzungstemperaturen aus ( $275^\circ\text{C} - 330^\circ\text{C}$ ). Es konnten auch verschiedene Analysemethoden angewandt werden. So wurde ihre chemische Zusammensetzung mittels NMR- und IR-Spektren, sowie mit Hilfe von Elementaranalyse untersucht. Ein weiterer Unterschied der beiden Komplexe ist die

Substituierbarkeit der Liganden. So konnten Kilimann *et al.* für die  $[(\text{COT})\text{Ln}(\text{THF})_2(\mu\text{-O}_3\text{SCF}_3)]_2$  zeigen, dass sowohl die bessere Löslichkeit in THF, als auch die gute Polarisierbarkeit der Triflatgruppen und der damit verbundenden hohen Abspaltungstendenz dafür sorgen, dass die Triflat-Dimere sich wesentlich besser für Substitutionsreaktionen eignen als die  $[(\text{COT})\text{Ln}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})]_2$  [47]. Gute Ausgangsverbindungen für Substitutionsreaktionen bilden auch  $[(\text{COT})\text{LnI}(\text{THF})_n]$ -Monomere der Zusammensetzung  $[(\text{COT})\text{LnI}(\text{THF})_n]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $n = 1, 2, 3$ ). Solche Iodo-Komplexe sind ebenfalls intensiv farbig. Wie die  $[(\text{COT})\text{Ln}(\text{THF})_2(\mu\text{-O}_3\text{SCF}_3)]_2$ -Komplexe, sind sie gut in THF löslich und zeichnen sich durch eine hohe Zersetzungstemperatur bis zu 320 °C aus. Die Darstellung der Monomere kann auf zwei Wegen erfolgen und wird in **Scheme 9** gezeigt [47,48]. Man kann die Monomere darstellen, indem man Lanthanidmetallpulver, unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen Iod, mit Cyclooctatetraen in THF bei 50 °C für 48 Stunden reagieren lässt. Nach Filtration können die Komplexe  $[(\text{COT})\text{LnI}(\text{THF})_n]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$  mit  $n = 3$ ;  $\text{Ln} = \text{Nd}$  mit  $n = 2$ ;  $\text{Ln} = \text{Sm}$  mit  $n = 1$ ) in Ausbeuten von 81 - 90% erhalten werden [48]. Ein alternativer Weg ähnelt den herkömmlichen Synthesvorschriften für die meisten Ln-COT-Komplexe. Im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 wurde das Lanthanidhalogenid  $\text{LnI}_3(\text{THF})_3$  mit  $\text{K}_2\text{COT}$  in THF bei -20 °C zusammengefügt, anschließend bei Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt und danach sorgfältig filtriert. So wurden die Komplexe  $[(\text{COT})\text{LnI}(\text{THF})_n]$  mit  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $n = 3$  dargestellt und strukturell charakterisiert. Neben der Tatsache, dass es sich hier um Halbsandwich-Komplexe mit monomerem Aufbau handelt, ist hier besonders die monomere Klavierstuhl-Struktur hervorzuheben [48]. Zudem hat das große Iodid-Ion Einfluss auf die Anordnung der THF-Moleküle in der Koordinationssphäre [47] (**Scheme 9**).



**Scheme 9:** Darstellung der Halbsandwich-Komplexe mit dem strukturellen Aufbau  $[(\text{COT})\text{LnI}(\text{THF})_n]$ . Oben: Synthese der Monomere durch Reaktion von Metallpulver mit COT und Iod [48]. Unten: Synthese der Monomere durch Salzmethatase von  $\text{LnI}_3(\text{THF})_3$  mit  $\text{K}_2\text{COT}$  in THF [47].



**Abb. 4:** ORTEP-Plot des Moleküls  $[(\text{COT})\text{CeI}(\text{THF})_3]$  [48].

Solche Moleküle bieten sich hervorragend für Substitutionsreaktionen an. Substituiert man die Halogenid-Ionen durch weitere aromatische Liganden wie  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  und dessen

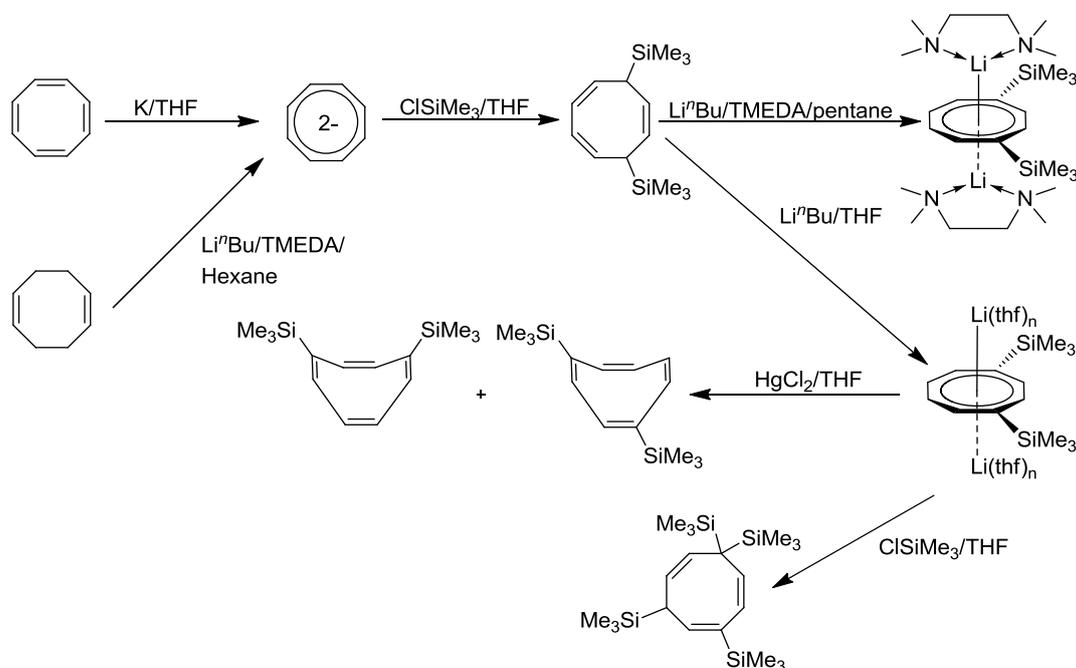
Derivate, so erhält man eine wichtige Gruppe in der metallorganischen Chemie, die gemischten Sandwich-Komplexe. Diese Art von Komplexen wird im Kapitel 2.4 "Gemischte-Sandwich-Komplexe der frühen Übergangsmetalle mit Cyclooctatetraenyl- und Pentalenyl-Liganden" behandelt.

## 2.2. Die Alkalimetall-Komplexe des 1,4-Bis(trimethylsilyl)-cyclooctatetraenyl-Liganden

Die Eigenschaften der bereits beschriebenen Komplexe hängt nicht nur von den Zentralatomen der einzelnen Komplexe ab, sondern auch von den Liganden. Die bisher beschriebenen Sandwich-Komplexe, sowohl der Actinide, als auch der Lanthanide, waren meist wenig löslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Hexan, Dichlormethan, Toluol, und moderat löslich in Tetrahydrofuran. Zudem waren alle Komplexe äußerst luftempfindlich. Aus diesen Gründen wurden viele andere Liganden synthetisiert und deren Sandwich-Komplexe strukturell charakterisiert. Wie in Kapitel 2.1. "Überblick über die bekannten COT-Sandwich- und Halb-Sandwich-Komplexe der Actinide und der Seltenen Erden" bereits erwähnt, reicht die Bandbreite von Alkyl- und Aryl- bis zu Silyl-Substituenten mit  $R = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2=\text{CH}, \text{cyclo-C}_3\text{H}_5, {}^n\text{Bu}, {}^t\text{Bu}, \text{Ph}, \text{mesityl}$  [23,26–28,32], sowie funktionellen Gruppen mit  $R = \text{CO}_2\text{Et}, \text{OMe}, \text{OEt}, \text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{N}(\text{Me})_2, \text{CH}_2\text{N}(\text{Me})_2, (\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{Me})_2, \text{N}^+(\text{Me})_3\text{I}^-, \text{CH}_2\text{N}^+(\text{Me})_3\text{I}^-$  [25].

Einer der ersten intensiven Studien über das 2,7-Bis(trimethylsilyl)cycloocta-1,3,5-trien ( $\text{H}_2\text{COT}''$ ), das als Ausgangsstoff für die hier beschriebenen Komplexe dient, wurden von Bellama *et al.* 1975 durchgeführt. Dabei untersuchten sie die thermische Zersetzung mit Hilfe von  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur Aufklärung möglicher Isomere. Als Startsubstanz zur Synthese des  $\text{H}_2\text{COT}''$  verwendeten sie das damals gängige Cyclooctatetraen und erzeugten im ersten Schritt mit metallischem Lithium das Cyclooctatetraen-Dianion in trockenem Diethylether. Anschließend erfolgte die Zugabe von Chlortrimethylsilan (=  $\text{ClSiMe}_3$ ) im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1. Das entstandene Lithiumchlorid wurde abgetrennt. Nach weiterer Aufarbeitung konnten farblose Kristalle in einer Ausbeute von 35.2% gewonnen werden. Das  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung ergab folgende Signale im Lösungsmittel  $\text{CS}_2$ :  $\delta = 5.82$  (m, 2H), 5.50 (m, 4H), 2.77 (m, 2H), 0.05 (s, 18H) ppm. Diese Signale bestätigten, dass es sich um das Isomer 2,7-Bis(trimethylsilyl)cycloocta-1,3,5-trien anstatt dem 6,7-Bis(trimethylsilyl)cycloocta-1,3,5-trien handelt [49]. 18 Jahre später entwickelten und veröffentlichten Burton *et al.* eine ökonomischere "Eintopf-Synthese" des  $\text{H}_2\text{COT}''$ , ausgehend vom Cycloocta-1,5-dien (COD) (**Scheme 10**). Dieses wird mit *n*-Butyllithium und TMEDA zur Reaktion gebracht. Anschließend

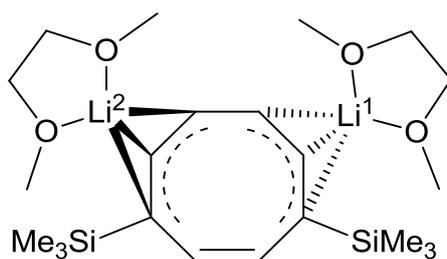
erfolgt die Substitution mit Chlortrimethylsilan. Nach dem Hydrolysieren und weiteren Aufarbeitungsschritten erhält man ein gelbes Öl. Aus diesem kann mit Hilfe von z.B. Methanol das  $\text{H}_2\text{COT}^-$  kristallisiert und in einer Ausbeute von 70% isoliert werden. Burton *et al.* führten aber auch weitere Untersuchungen an der Verbindung durch. So synthetisierten sie zwei lithiierte COT<sup>-</sup>-Komplexe in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, die sich im festen Aggregatzustand durch die Solvataion des Lithiums mit diesen Kohlenwasserstoffen unterscheiden. Beide Verbindungen haben gemein, dass sie extrem luftempfindlich sind und unter Schutzgas gehandhabt werden müssen. Anschließende Reaktionen wurden mit Quecksilber(II)-chlorid und Chlortrimethylsilan durchgeführt. Auch die Zusammensetzung der Verbindungen wurden mit Hilfe von NMR- und Elementaranalysen charakterisiert (**Scheme 10**) [50].



**Scheme 10:** Synthese des 2,7-Bis(trimethylsilyl)cycloocta-1,3,5-triens und weiterführende Reaktionen mit <sup>t</sup>BuLi und HgCl<sub>2</sub> bzw. ClSiMe<sub>3</sub> [50].

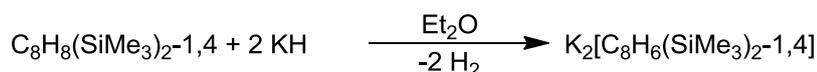
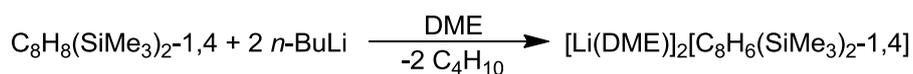
## 2.3 Vom Sandwich-Komplex zum Tripeldecker - Die Komplexe der Seltenen Erden mit dem 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl-Liganden

Poremba *et al.* gelang 1998 eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eines lithiierten COT<sup>2-</sup>-Komplexes. Die Kristallstruktur zeigte eine Verbindung, die aus einem COT<sup>2-</sup>-Ring mit zwei Lithiumatomen bestand, die jeweils mit einem DME-Molekül koordiniert sind. Damit ähnelt die Struktur dem lithiierten COT<sup>2-</sup>-Komplex mit TMEDA. Betrachtet man die Struktur genauer, dann kann man den Bindungszustand zwischen dem verbrückend wirkenden COT<sup>2-</sup>-Ring und den Lithiumionen als verzerrt allylische  $\eta^3$ -Bindungen bezeichnen. Diese befinden sich in *meta*-Position zu den Substituenten mit den Bindungslängen Li-C = 2.180 Å und 2.237 Å (**Scheme 11**).



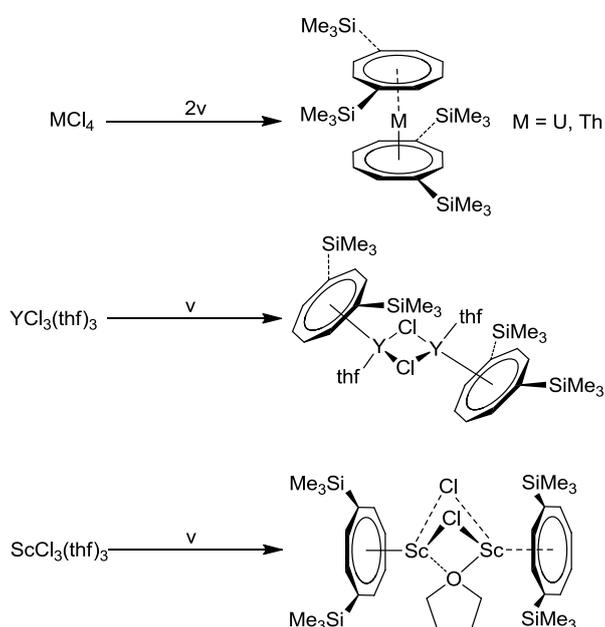
**Scheme 11:** Bindungsverhältnisse im [Li(DME)<sub>2</sub>][COT<sup>2-</sup>] [51].

Die Synthese des Li-Komplexes erfolgte durch Umsetzung von *n*-Butyllithium mit H<sub>2</sub>COT<sup>2-</sup> in einem Hexan/DME-Gemisch. Neben dem Lithiumkomplex, der in einer Ausbeute von 72% gewonnen werden konnte, untersuchten Poremba *et al.* auch die Struktur des unsolvatisierten Kaliumkomplexes des COT<sup>2-</sup>. Aufgrund der geringen Ausbeute von 27% und der pyrophoren Natur der Verbindung erwies sich diese als weniger nützliche Ausgangsverbindung für Lanthanidkomplexe (**Scheme 12**) [51].



**Scheme 12:** Oben: Darstellung des  $[\text{Li}(\text{DME})]_2[\text{COT}]$ . Unten: Darstellung des  $\text{K}_2\text{COT}^-$  [51].

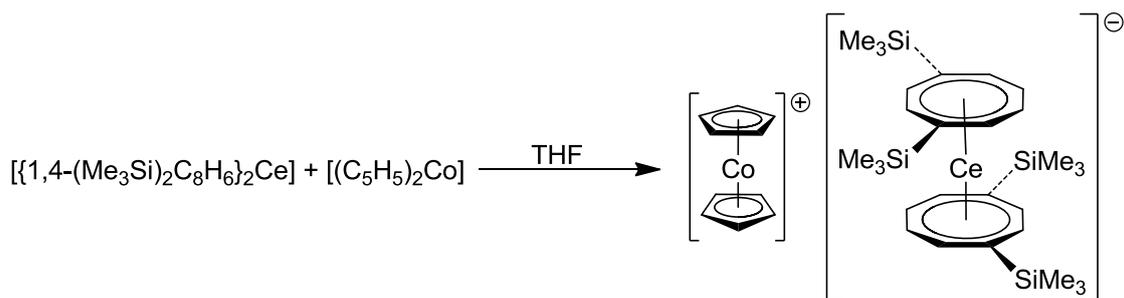
Einer der ersten f-Element-Komplexe mit dem 1,4-Bis(trimethylsilyl)-cyclooctatetraenyl-Ligand synthetisierten Burton *et al.* Ende der achtziger Jahre mit den Sandwich-Komplexen  $[\text{An}(\text{COT}^{\prime\prime})_2]$  ( $\text{An} = \text{U}, \text{Th}$ ). Die Synthese der Komplexe erfolgte ähnlich wie bei den unsubstituierten Komplexen. Zuerst erfolgte die Synthese des  $\text{COT}^{\prime\prime 2-}$ -Liganden mit koordinierten Alkalimetallionen. Durch Salzmethatase wurden dann die entsprechenden Actinidkomplexe synthetisiert (**Scheme 13**). Die spektroskopischen und physikalische Eigenschaften dieser Komplexe gleichen denen der unsubstituierten Metallocenen. Der Unterschied zu den letztgenannten Komplexen ist die bessere Löslichkeit in gesättigten Kohlenwasserstoffen.



**Scheme 13:** Oben ist die Darstellung der Sandwich-Komplexe  $[\text{Ac}(\text{COT}^{\prime\prime})_2]$  ( $\text{Ac} = \text{U}, \text{Th}$ ), in der Mitte ist die Synthese des  $\{[(\text{COT}^{\prime\prime})\text{Y}(\text{THF})_2(\mu\text{-Cl})]_2\}$  und unten die Synthese des  $\{[\text{Sc}(\text{COT}^{\prime\prime})(\mu\text{-Cl})]_2(\mu\text{-THF})\}$  dargestellt.  $\nu = 1$  equiv.  $\text{COT}^{\prime\prime}\text{Li}_2/\text{THF}$ ,  $-30^\circ\text{C}$  [52].

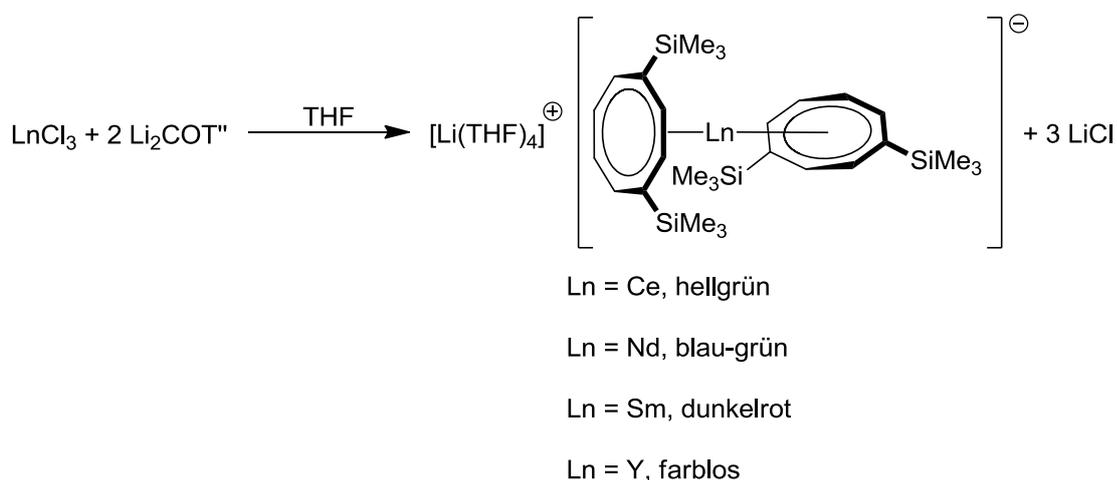
In **Scheme 13** sind auch die Synthesen der beiden COT<sup>-</sup>-Komplexe mit den Metallen Yttrium und Scandium gezeigt. Aufgrund der stöchiometrischen Verhältnisse entstanden hier keine Sandwich-Komplexe, sondern Mono(cyclooctatetraenyl)-lanthanid-Verbindungen, die als Feststoffe Dimere bilden. Die Anzahl der Liganden pro Metallatom ist vier, jedoch ist der Aufbau leicht unterschiedlich. Während beim Yttriumkomplex die Chlorido-Liganden verbrückend wirken, sind das COT<sup>-</sup>- und das THF-Molekül nur an ein Metallatom gebunden. Bei der Scandiumverbindung wirkt das THF-Molekül verbrückend. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigte die dimere Struktur. Die Bindungslängen betragen Sc(1)-O = 3.056(9) Å und Sc(2)-O = 2.324(7) Å, die Abstände der Scandiumatome zu den Ringmittelpunkten betragen Sc-Centr. = 1.535 Å und 1.550 Å [52].

Den ersten "echten" Lanthanid-Sandwich-Komplex mit COT<sup>-</sup> synthetisierte Kilimann *et al.* Dazu führten sie im ersten Schritt die bekannte Deprotonierung des H<sub>2</sub>COT<sup>-</sup> durch. Anschließend erfolgte eine Transmetallierung mit wasserfreiem Cer(III)-chlorid zum dreiwertigen Cerkomplex mit der Zusammensetzung Li[Ce(COT<sup>-</sup>)<sub>2</sub>]. Dieser wurde mittels der Kernspinresonanzspektroskopie, Massenspektrometrie und Infrarotspektroskopie charakterisiert. Aufgrund der Eigenschaft, dass Cer im Oxidationszustand +4 relativ stabil ist, wurde die Verbindung mit einem Überschuss an Silber(I)-iodid zum Cer(IV)-Komplex oxidiert. Der ursprünglich grüne Komplex wurde somit direkt in eine violette, diamagnetische, ölige Verbindung überführt. Poremba *et al.* schrieben dazu: "Bis[1,4-bis-(trimethylsilyl)cyclooctatetraene]cer(IV) ist das erste leicht zugängliche Derivat des H<sub>2</sub>COT<sup>-</sup>, dessen Löslichkeit Reaktivitätsstudien ermöglicht". Diese Verbindung ist thermisch bis 226 °C stabil und kann sogar kurze Zeit an Luft gehandhabt werden. Mit Hilfe dieser Cer(IV)-Verbindung konnten weitere Komplexe synthetisiert werden. In Verbindung mit dem Cobaltocen entsteht zum Beispiel ein Komplex mit ionischem Aufbau. Beide Teile bestehen aus Sandwich-Komplexen. Das Cobaltocen liegt als Kation und das Cerocen als Anion vor (**Scheme 14**) [53].



**Scheme 14:** Darstellung des "Cobaltoceniumsalzes"  $[\text{Cp}_2\text{Co}][\text{Ce}(\text{COT}^{\text{SiMe}_3})_2]$  [53].

Vier Jahre nach dieser Publikation folgte von Poremba *et al.* die erste strukturelle Charakterisierung eines Sandwich-Komplexes mit  $\text{COT}^{\text{SiMe}_3}$ -Liganden durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse. Der Samariumkomplex mit der Zusammensetzung  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ln}(\text{COT}^{\text{SiMe}_3})_2]$  stammt aus einer Reihe von dargestellten Sandwich-Komplexen mit  $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  und  $\text{Y}$ . Die Synthese entspricht dabei der bereits beschriebenen Syntheseroute über das  $(\text{COT}^{\text{SiMe}_3})^{2-}$  und der anschließenden Umsetzung mit wasserfreien Lanthanidchloriden in Ausbeuten von 60 - 70% (**Scheme 15**). Einzig die Praseodymverbindung musste mit wasserfreiem Praseodymtriflat synthetisiert werden.



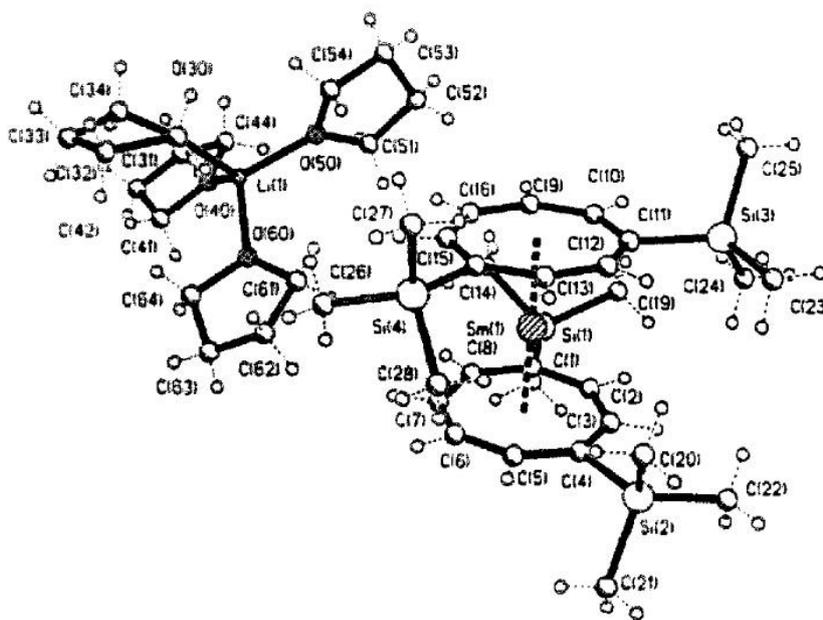
**Scheme 15:** Synthese der Sandwich-Komplexe  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ln}(\text{COT}^{\text{SiMe}_3})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$ ) [54].

Bis auf die Yttriumverbindung sind alle intensiv farbig. Sie sind nicht nur in THF löslich, sondern auch in Toluol und moderat in Hexan. Zudem sind sie im Messbereich bis 280 °C thermisch stabil, jedoch luft- und feuchtigkeitsempfindlich [47]. Der Cerkomplex, der bereits 1994 Erwähnung fand, ist äußerst luftempfindlich. Die Reaktion mit dem Luftsauerstoff kann durch einen Farbumschlag nach Violett beobachtet werden. Auch in den spektroskopischen Untersuchungen gleichen sich die Ergebnisse erwartungsgemäß. So haben zum Beispiel alle IR-Spektren Absorptionsbanden bei  $\nu = 1260, 1160, 1090, 1050, 780, 750$  und  $735 \text{ cm}^{-1}$ , die den Valenzschwingungen für C=C-Doppel- und C-H-Einfachbindungen zugeordnet werden können. Die Untersuchung der Verbindungen mit Kernspinresonanzspektroskopie gestaltete sich dagegen als schwieriger, weil einige der Verbindungen paramagnetisch sind. Das führte teilweise soweit, dass Signale, die als Singulett zu erwarten waren, als Multipletts beobachtet wurden. Des Weiteren wurden starke Hoch- und Tieffeldverschiebungen der Signale beobachtet. **Tabelle 3** zeigt die unterschiedlichen Verschiebungen der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale konnten nur für die Yttriumverbindung erhalten werden.

**Tabelle 3:**  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Signale der NMR-Spektren der Ln-COT"-Komplexe [54].

	Ce	Pr	Nd	Sm	Y
	$\delta$ [ppm]	$\delta$ [ppm]	$\delta$ [ppm]	$\delta$ [ppm]	$\delta$ [ppm]
Ring-Protonen	3.38 2.74 2.43	-6.58 bis -8.19	-7.44 -8.68 -10.54	13.85 13.39 12.09	6.17 bis 5.87
Protonen des Substituenten	2.74	-5.60	-0.37	2.62	0.41
THF-Protonen	3.79 1.81	6.00 2.71	3.68 1.82	3.69 1.93	3.65 1.81
$^{29}\text{Si}$ -Signal	-13.9 (THF/ $\text{C}_6\text{D}_6$ )	7.4 (Toluol)	0.4 (THF/ $\text{C}_6\text{D}_6$ )	24.4 (THF/ $\text{C}_6\text{D}_6$ )	1.0 (THF/ $\text{C}_6\text{D}_6$ )
Deutiertes Lösungsmittel	$\text{CD}_3\text{CN}$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CD}_3\text{CN}$	$\text{CD}_3\text{CN}$	$\text{CD}_3\text{CN}$

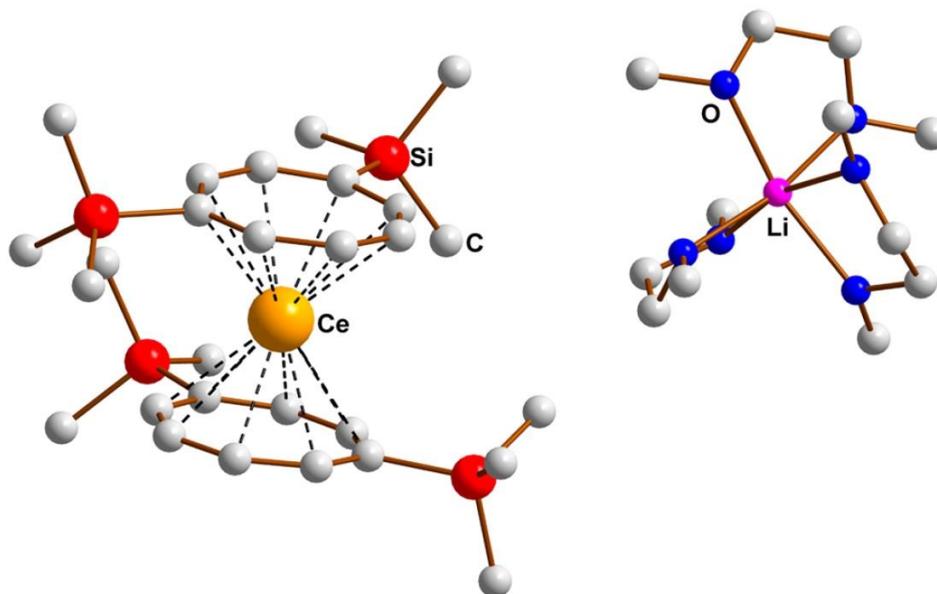
Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigte den in **Scheme 15** gezeigten Aufbau der Komplexe. Dafür wurden rote Kristalle des Samariumkomplexes durch Auskristallisieren aus einer heißen Hexanlösung gewonnen und kristallographisch untersucht. In **Abb. 5** ist die Molekülstruktur des Samariumkomplexes gezeigt. Man kann erkennen, dass das Lithiumatom von vier nahezu tetraedrisch angeordneten THF-Molekülen koordiniert wird. Das Samariumatom und die Mittelpunkte der COT"-Ringe schließen einen Winkel von  $177.2^\circ$  ein. Dementsprechend ist das Samariumatom von zwei nahezu parallel angeordneten  $\eta^8$ -gebundenen COT"-Liganden koordiniert. Der Abstand zwischen dem Zentralatom und den Ringmittelpunkten beträgt  $1.97 \text{ \AA}$ . Die Anordnung der Liganden ist nicht ekliptisch. Würde man diese übereinander legen, dann sieht man, dass die Substituenten eines COT" eine Trimethylsilylgruppe des anderen COT" "einschließen". Das bedeutet, dass die Substituenten der Ringe nicht voneinander weg zeigen [54].



**Abb. 5:** Molekülstruktur von  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Sm}(\text{COT}'')_2]$  [54].

Weitere Sandwich-Komplexe des Typs  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ln}(\text{COT}'')]$  wurden synthetisiert und strukturell charakterisiert für  $\text{Ln} = \text{Nd}$  [55],  $\text{Gd}$  und  $\text{Dy}$  [4],  $\text{Ho}$  und  $\text{Tm}$  [56]. Neben THF als koordinierendem Lösungsmittel wurden auch Komplexe mit anderen Kationen wie z.B.  $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Sm}(\text{COT}'')_2]$  [54] synthetisiert. Weil das Lösungsmittel

aber erheblichen Einfluss auf die Kristallisation von Strukturen hat, zeigte sich, dass sich DME als Lösungsmittel zur Kristallisation bzw. als Koordinationsmolekül ebenfalls hervorragend eignet. Besonders gut kristallisieren diese Verbindungen aus DME in Form der entsprechenden DME-Komplexe vom Typ  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{COT}'')_2]$  mit Ln = Ce [5,55], Dy [4] und Er [5] (**Abb. 6**).

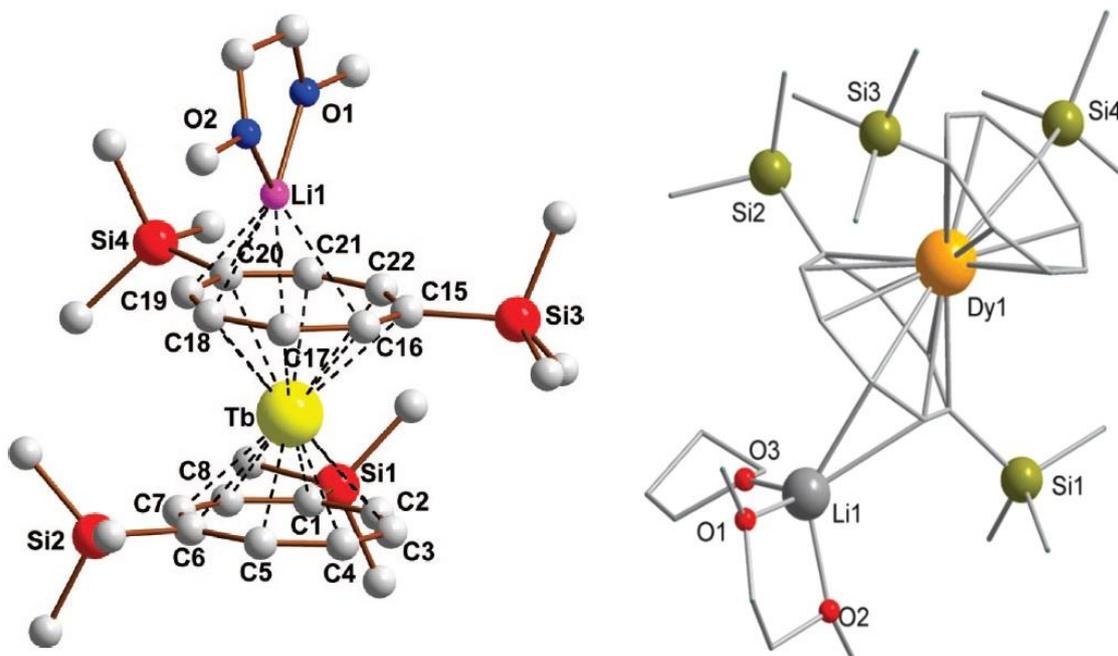


**Abb. 6:** Molekülstruktur des  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ce}(\text{COT}'')]$  [55].

Andere Beispielverbindungen ähneln vom Aufbau der Moleküle den Scandiumkomplexen aus Kapitel 2.1. In den Verbindung  $[\text{Li}(\text{DME})\text{Tb}(\text{COT}'')_2]$  [57] und  $[\text{Li}(\text{THF})(\text{DME})\text{Dy}(\text{COT}'')_2]$  [2] sind die solvatisierten Lithiumatome an einen der beiden  $\text{COT}''$ -Ringe gebunden (**Abb 7**).

**Tabelle 4:** Übersicht über verschiedene Zusammensetzungen des Komplextypes  $[\text{Li}(\text{L})_x][\text{Ln}(\text{COT}'')_2]$

L	Ln =						
THF x = 4	Y [54]	Ce [54]	Pr [54]	Nd [54,55]	Sm [54]	Gd [4]	Dy [4]
DME X = 3	Ce [7,55]	Dy	Er [5]	Tb [57]			



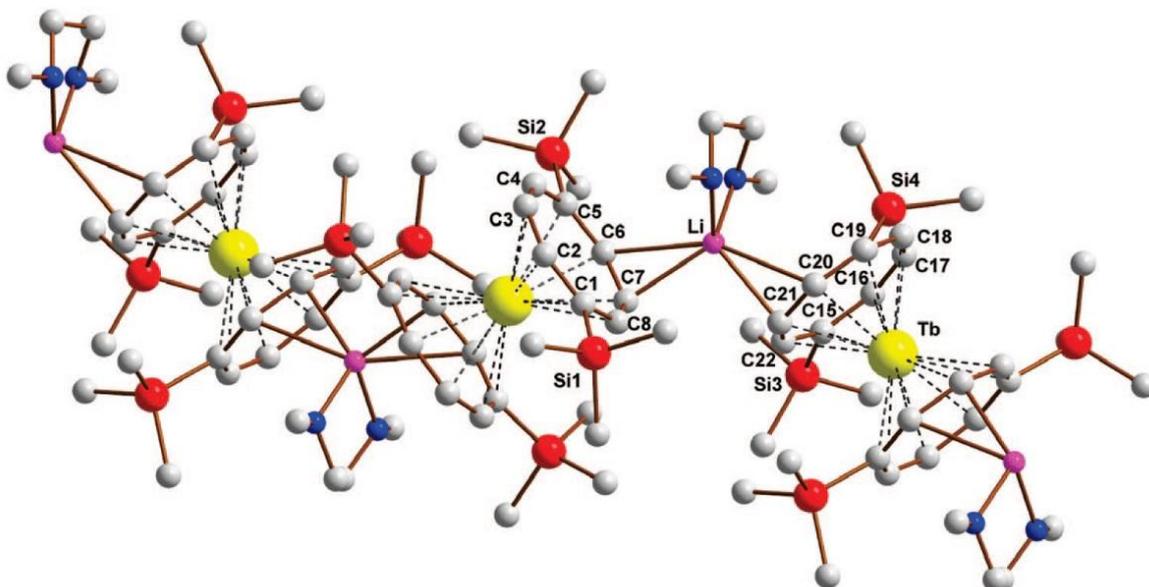
**Abb 7:** Links: Molekülstruktur von  $[\text{Li}(\text{DME})\text{Tb}(\text{COT}''')_2]$  [57]. Rechts: Molekülstruktur von  $[\text{Li}(\text{THF})(\text{DME})\text{Dy}(\text{COT}''')_2]$  [2].

In **Tabelle 5** sind die Abstände Ringmittelpunkt-Lanthanid und der Winkel Ringmittelpunkt-Lanthanid-Ringmittelpunkt aufgelistet.

**Tabelle 5:** Vergleich der Abstände Ln-Centr. und Centr.-Ln-Centr. für Ln = Ce [55], Tb [57], Dy [2] und Er [5].

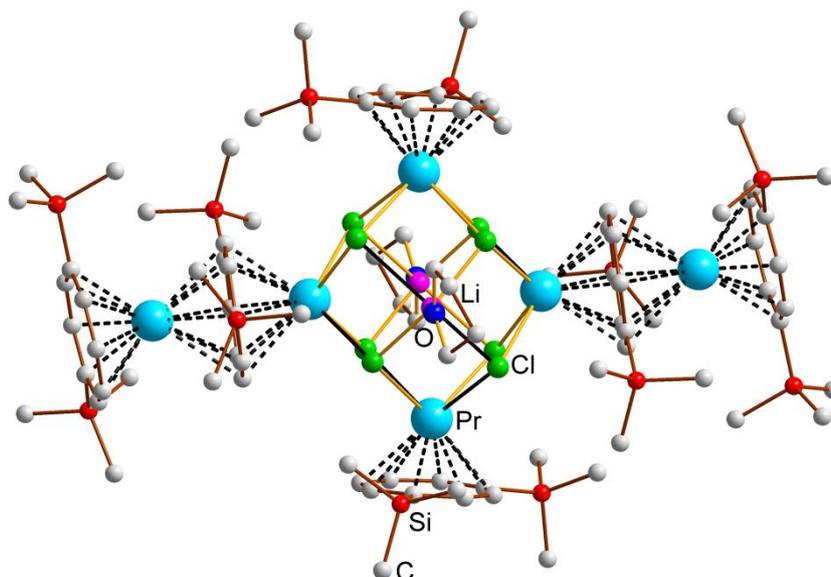
Ln =	Ce	Tb	Dy	Er
Ln-Centr. [Å]	2.055	1.865(2) 1.966(2)	1.87 1.93	1.8858(15) 1.8806(15)
Centr.-Ln-Centr. [°]	176	176.62(9)	176.41	176.45(5)

Die Wahl des Lösungsmittels ist nicht nur bedeutend für die Koordinationssphäre des Kations, sondern kann dazu führen, dass die jeweiligen Komplexe polymer sind und nicht als Monomere auskristallisieren. Diesen Effekt beobachteten Lorenz *et al.* bei der Darstellung des bereits erwähnten Terbiumkomplexes. **Abb. 8** zeigt die polymere Molekülstruktur des Terbiumkomplexes. Jeder  $\text{Tb}(\text{COT}''')_2$ -Baustein ist durch zwei  $\text{Li}(\text{DME})$ -Einheiten, die jeweils an den  $\text{COT}'''$ -Ringen  $\eta^2:\eta^2$ -verbrückend wirken, mit zwei anderen  $\text{Tb}(\text{COT}''')_2$ -Bausteinen verbunden.



**Abb. 8:** Molekülstruktur von  $[\text{Li}(\text{DME})\text{Tb}(\text{COT}'')_2]_n$  [57].

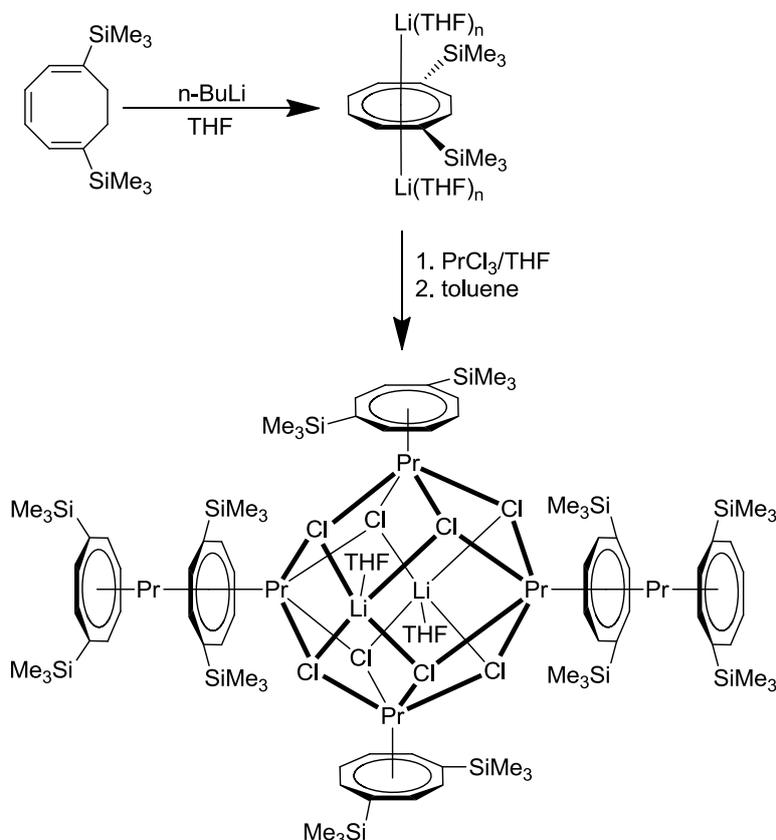
Die Ursache dafür wurde dem verwendeten Lösungsmittel zugeschrieben. Die Synthese der beiden Komplexe war identisch. Allerdings wurde das Polymer mit Toluol extrahiert, während Lorenz *et al.* das Monomer aus *n*-Pentan kristallisierten. Als Ursache für die unterschiedlichen Strukturen vermuteten sie, dass interkalierte *n*-Pentan-Moleküle zwischen den Monomereinheiten wahrscheinlich die Polymerbildung der Moleküle verhinderten [57].



**Abb 9:** Molekülstruktur des Praseodymkomplexes von Lorenz *et al.* [58].

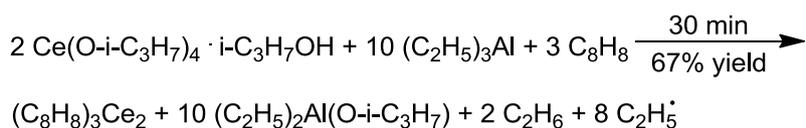
Neben dem Lösungsmittel ist die Stöchiometrie ein entscheidender Faktor. Ein Beleg dafür ist der sechskernige Praseodymkomplex von Lorenz *et al.*

**Abb 9** zeigt die Molekülstruktur des Komplexes. Der Kern der Struktur besteht aus vier Praseodymatomen und zwei Lithiumatomen, die jeweils über vier Chloratome miteinander verbrückt sind. Während an den Lithiumatomen ein THF-Molekül koordiniert, bilden die Praseodymatome die Verbindungsknoten zwischen dem Kern der Molekülstruktur und zwei COT"-Ringen bzw. zwei Sandwich-Einheiten. Diese wiederum setzen sich aus zwei COT"-Ringen und einem Praseodymatom zusammen. Das stöchiometrische Verhältnis der COT"-Liganden zu Praseodymatomen beträgt eins zu eins (**Scheme 16**). Eine Ursache für die Zusammensetzung dieses Komplexes ist womöglich die schlechte Löslichkeit von  $\text{PrCl}_3$  in THF und die daraus resultierende unvollständige Dissoziation des  $\text{PrCl}_3$  in seine Ionen. Dadurch konnten die Chloridoliganden teilweise nicht vollständig substituiert werden und wurden in die Struktur eingebaut. [58].



**Scheme 16:** Synthese des Praseodymclusters [58].

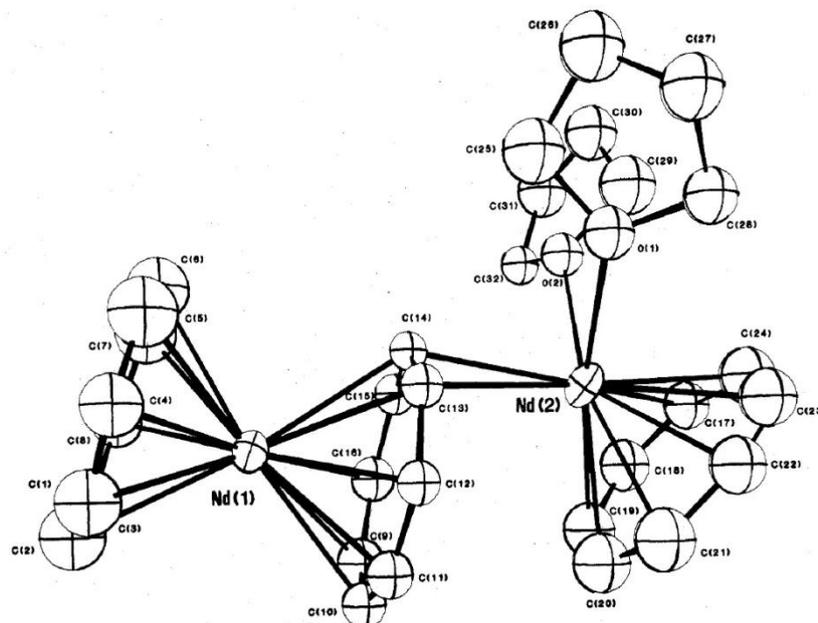
Interessanter für potentielle Anwendungen sind Tripeldecker mit einem generellen Molekülaufbau von  $(\eta^8\text{-COT})\text{Ln}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-COT})\text{Ln}(\eta^8\text{-COT})$ . Greco *et al.* beschrieben 1976 die Synthese des ersten Lanthanid-Tripeldeckers mit Cyclooctatetraenyl-Liganden. Die Reaktion ist in **Scheme 17** dargestellt. Die stark sauerstoffempfindliche Verbindung  $\text{Ce}_2(\text{COT})_3$  zersetzte sich sofort in Wasser oder Alkoholen [41].



**Scheme 17:** Reaktionsgleichung der Synthese des  $\text{Ce}_2(\text{COT})_3$  [41].

Später stellten Walter *et al.*  $[\text{Ce}_2(\text{COT})_3]$  durch thermische Zersetzung von  $\text{Ce}(\text{COT})_2$  im dynamischen Vakuum bei 300 °C mit 94% Ausbeute dar [59]. Ebenfalls 1976 publizierten DeKock *et al.* die erste Einkristallröntgenstrukturanalyse eines Tripeldeckers [60,61]. Diese weicht sowohl von der Synthese, als auch von der Molekülstruktur der teils später beschriebenen Komplexe ab. So wurden die Komplexe des Typs  $[(\text{COT})\text{Ln}(\text{THF})_2][\text{Ln}(\text{COT})_2]$  mit Ln = La, Ce, Nd und Er durch Metalldampftechnik aus Lanthanidmetall und Cyclooctatetraen dargestellt. Anschließend wurden die Komplexe mit THF extrahiert. Als Vertreter dieser Gruppe wurde der erwähnte Neodymkomplex mittels IR-, Raman-,  $^1\text{H-NMR}$ - Spektroskopie, sowie durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. **Abb. 10** zeigt die Molekülstruktur der Neodymverbindung im Kristall. Man kann sehen, dass sich dieser Komplex deutlich von den bisher beschriebenen Sandwich-Komplexen unterscheidet. Der Komplex  $[\text{Nd}(\text{COT})(\text{THF})_2][\text{Nd}(\text{COT})_2]$  besteht aus  $[(\text{COT})\text{Nd}(\text{THF})_2]^+$  und  $[\text{Nd}(\text{COT})_2]^-$ . Somit werden beide ionischen Teile der Struktur durch Nd-COT-Einheiten gebildet. Das Kation enthält ein Neodymatom, an das ein  $\eta^8$ -gebundener Ring und zwei Tetrahydrofuran-Moleküle koordiniert sind. Der achtgliedrige Kohlenstoffring ist über eine  $\eta^2$ -Koordination an dem anionischen Teil der Struktur gebunden. Dieser anionische Teil ist mit  $(\eta^8\text{-COT})\text{-Nd-}(\eta^8\text{-COT})$  wie ein typischer Sandwich-Komplex aufgebaut. Dennoch unterscheidet er sich deutlich von den anderen Sandwich-Komplexen, denn seine genaue Struktur weicht deutlich von denen anderer Lanthanocene ab. So beträgt der Neigungswinkel der beiden COT-

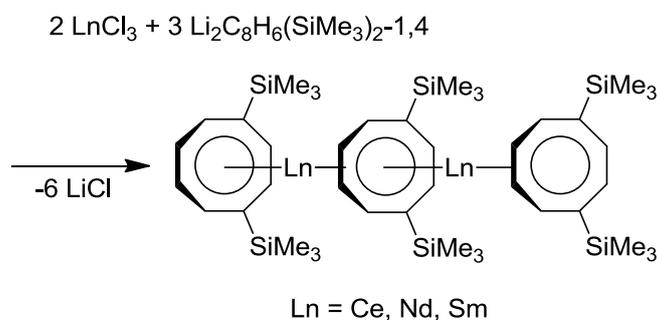
Ringe zueinander  $8.25^\circ$  und der durchschnittliche Nd-C-Abstand eines Rings ist um  $0.1 \text{ \AA}$  größer als bei anderen Lanthanocenen [60,61].



**Abb. 10:** ORTEP-Plot der Molekülstruktur des ersten mit Einkristallröntgenstrukturanalyse untersuchten Lanthanidtripeldeckers [60,61].

Erst 20 Jahre später gelang es, weitere Tripeldecker zu synthetisieren und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse zu untersuchen. Der Arbeitskreis Edelmann begann seine erfolgreichen synthetischen und strukturellen Untersuchungen 1998 mit der Beschreibung der ersten Ln-COT"-Tripeldeckerkomplexe mit Cer, Neodym und Samarium. Die schlechte Löslichkeit der Komplexe war, wie auch bei den Sandwich-Komplexen, der Grund für die Verwendung des größeren, mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten versehenen Liganden COT". Ausgehend von der Zielzusammensetzung der Tripeldecker erfolgten die Synthesen der Komplexe in exakten stöchiometrischen Verhältnissen von 2:3 (Ln:COT"). [62]. **Scheme 18** zeigt die Synthese der entsprechenden Komplexe. Diese Komplexe sind intensiv farbig und löslich in Tetrahydrofuran, Diethylether, Acetonitril und Toluol. Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung der Verbindung mittels Elementaranalyse und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigten, dass sich durch diese Synthesen die unsolvatisierten Tripeldeckerkomplexe synthetisieren lassen. Trotz der teils paramagnetischen Zentralatome konnten relativ scharfe Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -

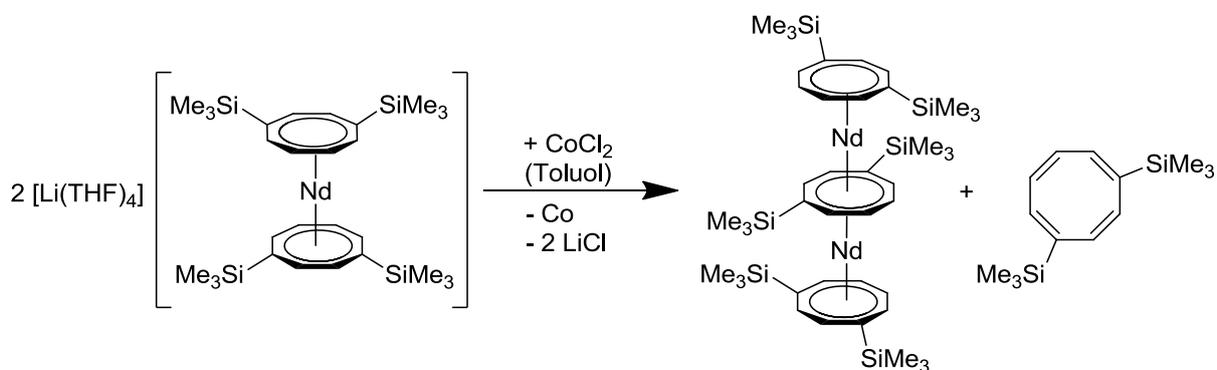
Spektrum erhalten werden. Wesentlich interessanter für die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung sind die Signale des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrums. Dort konnten zwei Signale beobachtet werden, eines für die äußeren COT<sup>-</sup>-Einheiten und ein weiteres für die innere COT<sup>-</sup>-Einheit. Beide weisen auf eine Tripeldecker-Struktur hin. Ebenfalls sehr hilfreich bei der Untersuchung der Zusammensetzung der Verbindung waren die Massenspektren der einzelnen Komplexe. So konnten jeweils die Molekülionenpeaks mit den richtigen Isotopenmustern beobachtet werden. Trotz der erfolgreichen spektroskopischen und elementaranalytischen Charakterisierung der Verbindungen konnten keine Kristalle gewonnen werden, die eine erfolgreiche Einkristallröntgenstrukturanalyse ermöglichten [62].



**Scheme 18:** Synthese der Tripeldecker mit Darstellung des Aufbaus der  $[\text{Ln}_2(\text{COT}^-)_3]$  [62].

Weitere zwölf Jahre später erfolgte die erste erfolgreiche kristallographische Charakterisierung eines homoleptischen, linearen Tripeldecker-Komplexes des Typs  $[\text{Ln}_2(\text{COT}^-)_3]$ . Die Entdeckung eines alternativen Syntheseweges ermöglichte zudem die Gewinnung von Einkristallröntgenstrukturanalyse-fähigen Einkristallen. In diesem Fall wurden die Tripeldecker-Komplexe nicht durch Umsetzen stöchiometrischer Mengen von  $\text{Li}_2\text{COT}^-$  und  $\text{LnCl}_3$ , sondern durch Redoxreaktionen dargestellt. Dazu wurde der Sandwich-Komplex  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Nd}(\text{COT}^-)_2]$  mit wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid umgesetzt. Die Folge ist die Oxidation einer 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl-Einheit zum 1,4-Bis(trimethylsilyl)cycloocta-1,3,5,7-tetraen und Reduktion des zweiwertigen Cobaltions zum elementaren Cobalt(0). Neben der Fällung von Lithiumchlorid erhält man in 72%-iger Ausbeute den Tripeldecker  $[(\eta^8\text{-COT}^-)\text{Nd}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-COT}^-)\text{Nd}(\eta^8\text{-COT}^-)]$  [63]. Der Erfolg dieser Synthesemethode zur Darstellung der Tripeldecker hängt von zwei Faktoren ab: Zum

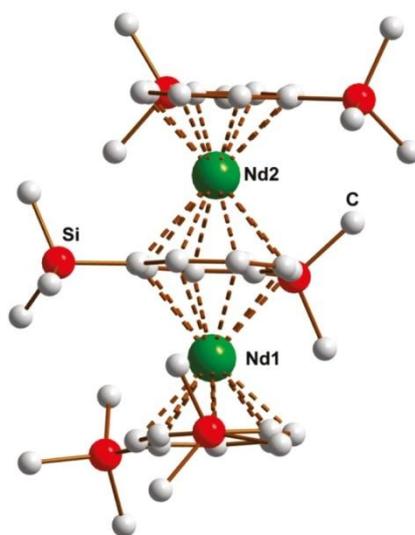
einen von der besseren Löslichkeit des Sandwich-Komplexes, hervorgerufen durch die Trimethylsilyl-Substituenten der COT"-Ringe, und zum anderen von der heterogenen Reaktion, die in dem unpolaren Lösungsmittel Toluol stattfindet und somit das Entstehen von solvatisierten Ln-COT"-Derivaten unterbindet. Diese Reaktion ist in Bezug auf das Reaktionsprodukt dennoch überraschend, denn die ursprüngliche Intention war die Darstellung eines Tetradeckers mit Cobalt(II). Massenspektrometrische Untersuchungen bestätigten die Zusammensetzung des bereits 1998 beschriebenen Komplexes [63] durch das Vorhandensein des Molekülionenpeaks mit einer Intensität von 100% bei  $m/z = 1032$ .



**Scheme 19:** Synthese des  $[\text{Nd}_2(\text{COT}'')_3]$  durch Redoxreaktion des Neodym-Sandwich-Komplexes mit Cobalt(II)-chlorid [63].

Das Hauptaugenmerk dieser Veröffentlichung war jedoch die röntgenkristallographische Untersuchung des Neodymkomplexes. **Abb. 11** zeigt die Molekülstruktur des homoleptischen und linearen Tripeldeckers. Die Struktur besteht aus zwei Neodymatomen, die durch einen  $\mu\text{-}\eta^8:\eta^8$ -verbrückenden COT"-Ring miteinander verbunden sind und jeweils von einem weiteren COT"-Ring, der  $\eta^8$ -gebunden ist, koordiniert werden. Die Neigungswinkel der Ringe zueinander sind dabei  $3.9^\circ$  und  $4.4^\circ$  groß (Centr.-Nd-Centr.), und damit ist das Molekül nahezu ideal linear aufgebaut. Die Abstoßungskräfte der Substituenten verhindern wahrscheinlich die perfekte Linearität. Die Nd-C Abstände zu den äußeren Ringen liegen im Bereich von  $2.622(4) \text{ \AA}$  bis  $2.668(4) \text{ \AA}$  und  $2.629(4) \text{ \AA}$  bis  $2.673(4) \text{ \AA}$ . Dagegen sind die Atomabstände der Metallatome zum mittleren COT"-Ring mit  $2.811(4) \text{ \AA} - 2.917(4) \text{ \AA}$  und  $2.805(4) \text{ \AA} - 2.885(4) \text{ \AA}$  wesentlich größer. Während die Bindungslängen der Neodymionen des  $[\text{Ln}_2(\text{COT}'')_3]$  zu den äußeren Ringen äquivalent zu denen in

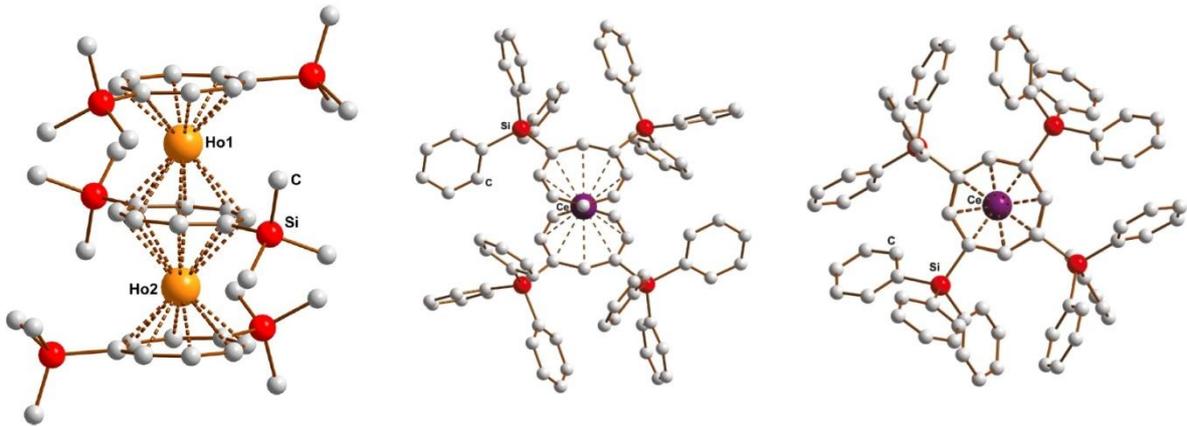
$[\text{Nd}(\text{COT})(\text{THF})_2][\text{Nd}(\text{COT})_2]$  mit 2.66 (2) Å, 2.67(2) Å und 2.788(2) Å sind, so sind die Atomabstände der Neodymionen des  $[\text{Ln}_2(\text{COT}''')_3]$  zum mittleren Ring deutlich größer als die zu den äußeren Ringen. Diese stimmen teilweise aber mit den Bindungslängen des  $[\text{Nd}(\text{COT})(\text{THF})_2][\text{Nd}(\text{COT})_2]$  für die Kohlenstoffatome der  $\eta^2$ -Koordination am Neodymion des  $[\text{Nd}(\text{COT})(\text{THF})_2][\text{Nd}(\text{COT})_2]$  mit 2.70(2) Å und 2.90(2) Å überein [60,63].



**Abb. 11:** Molekülstruktur des Neodym-Tripeldeckers [63].

Die Synthesemethode mit  $\text{CoCl}_2$  zeigte sich als reproduzierbar für weitere Lanthanid-Cyclooctatetraenyl-Tripeldecker. 2012 veröffentlichten Edelman *et al.* die Synthese eines Holmium-Tripeldeckers dieser Art auf Grundlage der Redoxreaktion mit Cobalt(II)-chlorid. Die Kristallisation erfolgte aus Cyclopentan mit einer Ausbeute von 60%. Die Verbindung wurde mit verschiedenen spektroskopischen Untersuchungsmethoden charakterisiert, jedoch konnte kein auswertbares  $^1\text{H}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhalten werden, aufgrund des paramagnetischen Charakters der Holmiumionen. Des Weiteren konnten im Massenspektrum keine strukturelevanten Fragmentpeaks oder das Molekülionenpeak detektiert werden. Dementsprechend war die Einkristallröntgenstrukturanalyse von noch größerer Bedeutung (**Abb. 12**). Sie ergab auf den ersten Blick die typische Molekülstruktur  $[\text{Ln}_2(\text{COT}''')_3]$ . Bei der Holmiumverbindung gibt es allerdings einen entscheidenden Unterschied zu den bisher veröffentlichten Tripeldecker-Komplexen mit  $\text{COT}''$ -

Liganden. Der mittlere COT"-Ring unterlag einer Silylgruppenwanderung von der 1,4- zu 1,5-Substitution des Rings. Ursprünglich wurde angenommen, dass der Grund dafür wahrscheinlich die Größe des Holmiumions im Verhältnis zum größeren Neodymion sei. Dieser Holmiumkomplex mit der Struktur  $[(\eta^8\text{-COT}''')\text{Ho}\{\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_{2-1,5}\}\text{Ho}(\eta^8\text{-COT}'')] ]$  war der erste beschriebene Ln-COT"-Komplex, der solch einer Silylwanderung unterlag [55]. Mit Hilfe der Ergebnisse dieser Arbeit und darauf aufbauenden Forschungen untersuchten Lorenz *et al.* die Ursache dieser Silylgruppenwanderung. Die Begründung für eine Silylgruppenwanderung ist nicht einfach und hängt von verschiedenen Faktoren ab. Der Grund für die "Wanderlust" der Substituenten am Ring ist ein geringer Energieunterschied in den Kristallpackungen, der durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen von sehr schwach polaren Molekülen erzeugt wird. Diese Wechselwirkungen sind C-H  $\pi$ -Wechselwirkungen und sie haben zur Folge, dass ein Tripeldecker mit der Struktur  $\text{Ln}_2\text{COT}''_3$  aber unterschiedlichen Isomeren auch unterschiedliche Lösungsverhalten und Schmelztemperaturen haben kann [64]. Die Neigungswinkel der Ringe des Holmiumkomplexes [55] sind ähnlich groß wie die Neigungswinkeln der Ringe des Neodym-Tripeldeckers [63]. Einen großen Einfluss auf die Struktur haben die Substituenten der Ringe. Das belegen auch die Komplexe  $[\text{Ce}(\text{COT}^{\text{BIG}(1,3)})_2]$  und  $[\text{U}(\text{COT}^{\text{BIG}})_2]$ . Der Uranocenkomplex erfuhr keine Substituentenwanderung. Dennoch ist er gewinkelt aufgebaut. Trotz der Größe des Zentralatoms ist der Komplex nicht linear aufgebaut und damit der erste gewinkelte Uranocenkomplex. Der Unterschied zwischen dem Cer- und dem Holmiumkomplex ist die Art der Wanderung des Trimethylsilyl-Substituenten. Beim Cerkomplex erfolgte eine Wanderung der Silylgruppe von der 1,4-Position zu 1,3-Position, was zur Folge hatte, dass die substituierten Ringe sich so angeordnet haben, dass die Substituenten vollständig voneinander entfernt liegen [31]. Bisherige Ln-COT"-Sandwich-Komplexe zeigten eine gestaffelte Anordnung der Substituenten der COT"-Liganden [55–58].



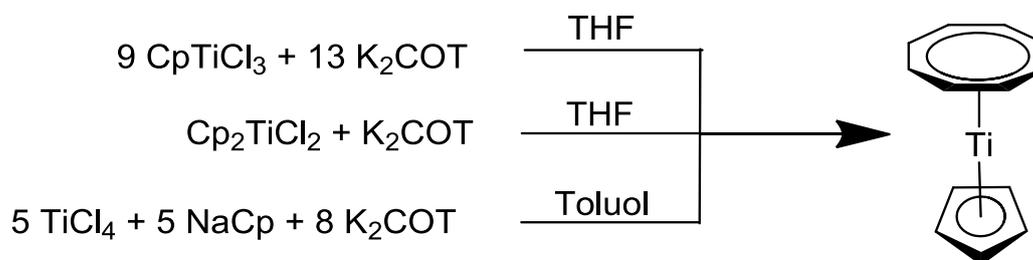
**Abb. 12:** Links:  $[(\eta^8\text{-COT}''')\text{Ho}\{\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\text{-1,5}\}\text{Ho}(\eta^8\text{-COT}'')]$  [55]. Rechts: Zwei verschiedene Sichtwinkel auf  $[\text{Ce}(\text{COT}^{\text{BIG}(1,3)})_2]$  [31].

Nach der Bestätigung der Synthesemethode mit Cobalt(II)-chlorid und der Beschreibung zweier Lanthanid-Tripeldecker-Komplexe mit COT''-Liganden mit einem großen und einem mittelgroßen Lanthanidion, folgten weitere Tripeldecker-Komplexe mit einer Zusammensetzung  $[\text{Ln}_2(\text{COT}'')_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ ). Aufgrund von vorangegangenen Untersuchungen einiger Lanthanid-Sandwich-Komplexe [2,3,5,7], wurden auch die Tripeldecker auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass sie Eigenschaften eines Einzelmolekülmagneten bzw. Einzelionenmagneten aufweisen [4,6]. "Einzelne Metallzentren verhalten sich potentiell wie Magneten, wenn deren Spins mit einer großen spezifischen magnetischen Anisotropie gekoppelt sind. Wenn dieses magnetartige Verhalten im wesentlichen für das Molekül gilt, dann werden solche Moleküle als single-molecule magnets (SMMs) oder single-ion magnets (SIMs) bezeichnet" [4]. Das bedeutet, dass ihre magnetische Relaxationszeit bei sehr niedrigen Temperaturen sehr lang ist. Dies kann so weit gehen, dass bei 2 K die Relaxationszeit Jahre beträgt. Solche Eigenschaften sollen später in der Wissenschaft der Spintronic zum Einsatz kommen. Das Ziel liegt in der Möglichkeit zur starken Erhöhung der Speicherdichte, weil die Größenmaßstäbe zum Kleineren verschoben werden.

## 2.4 Gemischte Sandwich-Komplexe der frühen Übergangsmetalle mit Cyclooctatetraenyl- und Pentalenyl-Liganden

Mit der Entdeckung des Cyclooctatetraenid-Dianions eröffnete sich nicht nur eine neue Sparte der metallorganischen Komplexe für f-Elemente, sondern auch d-Elemente wurden in verschiedensten Variationen mit diesem Liganden verknüpft. Dieses Kapitel soll nur einen kleinen Ausschnitt aus dieser Chemie vorstellen und wird sich auf die Elemente Scandium, Titan, Zirkonium und einige f-Elemente beschränken. Zudem wird das Gebiet der gemischten Sandwich-Komplexe auf die Liganden COT und dessen Derivate, sowie Cp und Pentalenyl beschränkt.

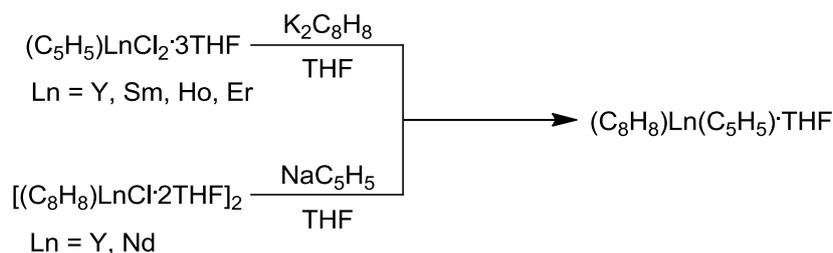
Als einer der ersten gemischten Sandwich-Komplexe mit dem Cyclooctatetraenyl-Liganden wurde der Komplex  $[\text{Ti}(\text{COT})(\text{Cp})]$  synthetisiert und mit Hilfe von spektroskopischen Methoden charakterisiert. Wie bereits erwähnt, bieten sich Halbsandwich-Komplexe hervorragend an, um mit ihnen Substitutionsreaktionen durchführen zu können.



**Scheme 20:** Drei verschiedene Synthesewege für  $[\text{Ti}(\text{COT})(\text{Cp})]$  [65].

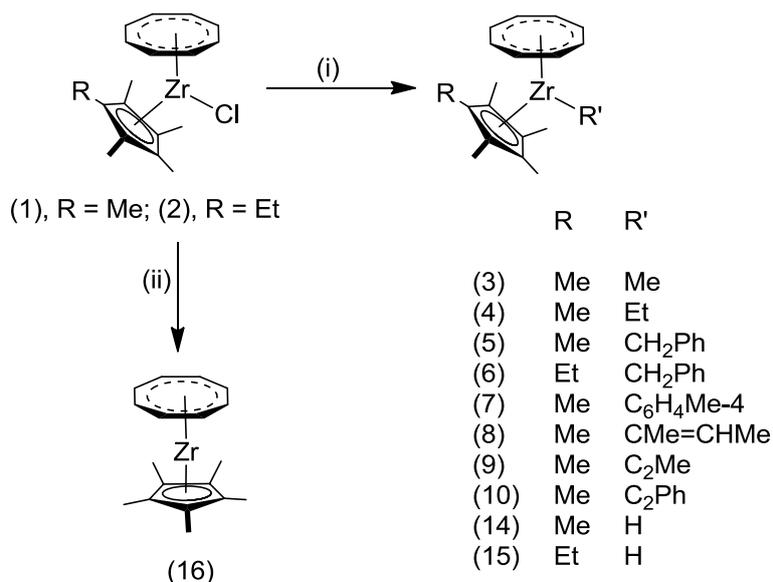
Van Oven *et al.* zeigten gleich drei mögliche Wege der Synthese des gemischten Titan(IV)-Sandwich-Komplexes, welcher ein ungepaartes Elektron besitzt (**Scheme 20**). Zum einen kann man  $\text{CpTiCl}_3$  mit  $\text{K}_2\text{COT}$  in THF umsetzen. Mit 42% Ausbeute konnte der Titankomplex nach Aufarbeitung isoliert werden. Eine weitere Variante ist es, Titanocendichlorid mit  $\text{K}_2\text{COT}$  in THF reagieren zu lassen. Die Ausbeute betrug 22%. Eine Ausbeutensteigerung erreichten van Oven *et al.* durch die Reaktion von  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{NaCp}$  und  $\text{K}_2\text{COT}$  in Toluol zum  $[\text{Ti}(\text{COT})(\text{Cp})]$ . Im Massenspektrum

konnten einige aussagekräftigen Peaks beobachtet werden, so z.B. der Molekülionenpeak bei  $m/z = 217$   $u$  und die Fragmentenpeaks für  $TiCp^+$  und  $COT^+$  [65]. Wenig später folgten weitere gemischte Sandwich-Komplexe des Typs  $[Ln(COT)(Cp)]$  mit  $Ln = Y, Nd, Sm, Ho$  und  $Er$ . Auch hier basierte die Synthese auf der Substitution von Halogeniden. **Scheme 21** zeigt die zwei möglichen Reaktionswege. In beiden Fällen erfolgt die Substitution der Chlorido-Liganden an einem Halbsandwich-Komplex [66].



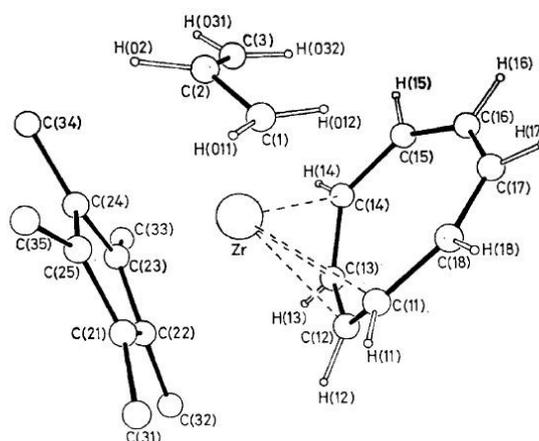
**Scheme 21:** Synthese der gemischten Sandwich-Komplexe  $[Ln(COT)(Cp)]$  mit  $Ln = Y, Nd, Sm, Ho, Er$  [66].

Zwei Jahre nach Jamerson *et al.* [66] synthetisierten Westerhoff *et al.* den entsprechenden Scandiumkomplex  $[Sc(COT)(Cp)]$ . Die Synthese erfolgte ebenfalls durch Zugabe von  $NaCp$  zu  $[(COT)ScCl(THF)]$  in THF. Die Zusammensetzung des Moleküls wurde unter anderem durch ein  $^1H$ -NMR-Spektrum bestätigt [67]. Durch die Tatsache, dass die gemischten Sandwich-Komplexe der Lanthanide Lewis-Säuren sind [68], koordinieren Elektronendonoren leicht an das Zentralatom, wodurch auch Verbindungen des Typs  $[Ln(COT)(Cp^*)(THF)]$  mit  $Ln = Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Lu$  dargestellt und strukturell charakterisiert werden konnten [69]. Während die Scandium- und Lanthanidkomplexe dreiwertige Kationen beinhalten, so sind die äquivalenten Zirkoniumkomplexe vierwertig und bieten dadurch neue Möglichkeiten für weitere Reaktionsschritte. So untersuchten Highcock *et al.* fortführende Substitutionsreaktionen an Derivaten des von Kablitz *et al.* synthetisierten  $[Zr(COT)(Cp)Cl]$  [70]. **Scheme 22** zeigt die Substitutionsreaktionen, die untersucht wurden. Sowohl bei den Substitutionsprodukten, als auch bei der Reduktion zum  $Zr(III)$  sind der  $Cp$ -, als auch der  $COT$ -Ring,  $\eta^5$ - bzw.  $\eta^8$ - am Zirkoniumatom gebunden [71].



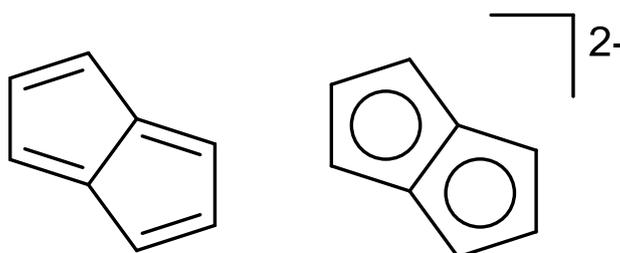
**Scheme 22:** Substitutionsreaktionen an einem gemischten Sandwich-Komplex des Zirkoniums (IV). (i) Mg(Cl)R' oder LiR' [(3)-(10)], Mg(Cl)Pr' [(14) und (15)]; Et<sub>2</sub>O bei 20 °C; (ii) Na/Hg, Toluol bei 20 °C [71].

Bei weiteren Substitutionsreaktionen konnten Highcock *et al.* nachweisen, dass Allyl-Substituenten den Chlorido-Liganden ersetzen können. Dies hatte zur Folge, dass sich die Koordination am Zirkoniumion änderte. So wurde der COT-Ring so weit verdrängt, dass er nur noch  $\eta^4$ -gebunden war. Dadurch konnte sich der achtgliedrige Kohlenstoffring aus seiner starren Konformation lösen und in eine Wannenkongformation wechseln (**Abb. 13**) [72,73].



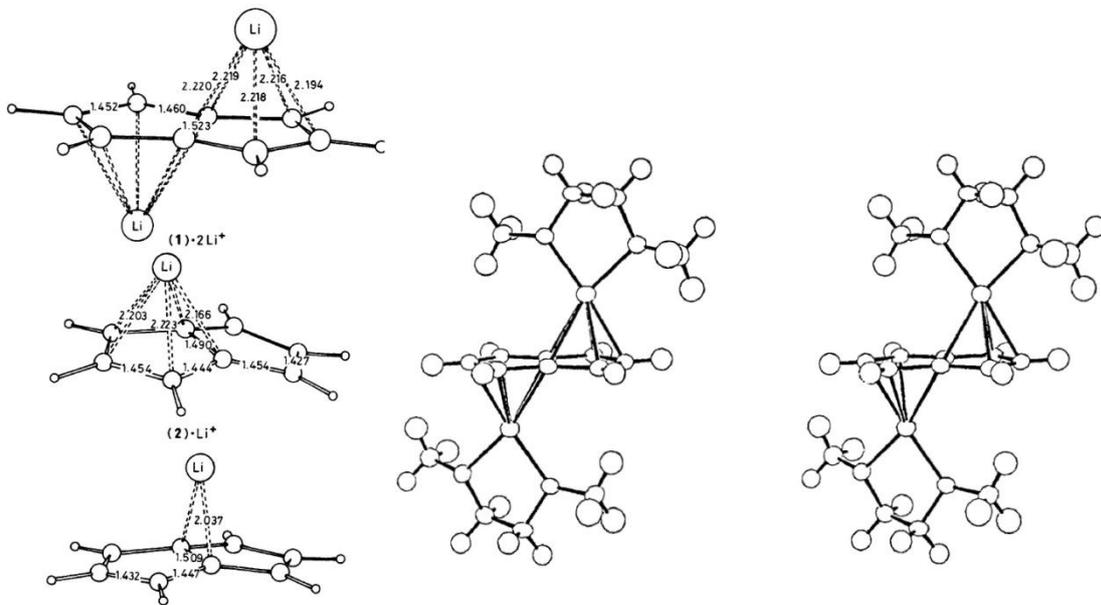
**Abb. 13:** Molekülstruktur von [Zr(η<sup>4</sup>-COT)(Cp)(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)] im Kristall [72,73]

Neben den Liganden COT und Cp und deren jeweiligen Derivaten ist auch der Pentalenylligand ein besonders interessanter Ligand, um organometallische gemischte Sandwich-Komplexe zu synthetisieren. Mit der Charakterisierung des dilithiierten Pentalens beschrieben Katz *et al.* eine neue Verbindung, deren Zusammensetzung aus Lithiumatomen und einem neuartigen achtegliedrigen Doppelring aus Kohlenstoffatomen bestand. Diese kann als Derivat des Dicyclopentadiens hergestellt und als Abkömmling des COT betrachtet werden [74]. Die Synthese des Pentalens über COT wurde erstmals 1968 durch Jones *et al.* beschrieben [75]. Als Folge dieser Forschungen folgten viele theoretische und praktische Studien zur Charakterisierung des Pentalens und des Pentalen-Dianions (**Scheme 23**).



**Scheme 23:** Links: Pentalen, rechts: Pentalen-Dianion.

Eine dieser Untersuchungen wurde von Wilhelm *et al.* durchgeführt. Sie synthetisierten das Pentalen-Dianion durch photochemische Oxidation des COT in Kombination mit TMEDA und  $^n\text{BuLi}$ . Diesen Komplex, der unlöslich in Hexan und löslich in THF ist, untersuchten sie mit der "Modified Neglect of Diatomic Overlap" (MNDO) Methode [76]. MNDO ist eine halb empirische Methode der Chemieinformatik, die dazu verwendet wird, Moleküleigenschaften mit Hilfe von Computern theoretisch zu untersuchen und zu errechnen. Dazu werden Quantenrechnungen der elektronische Struktur genutzt. **Abb. 14** zeigt die Molekülstrukturen von lithiierten Pentalenylkomplexen. Sowohl Wilhelm *et al.*, als auch Stezowski *et al.* konnten nachweisen, dass für die lithiierten Komplexe eine Anordnung der Metallatome auf beiden Seiten des Pentalen-Dianions energetisch am stabilsten ist [76,77].



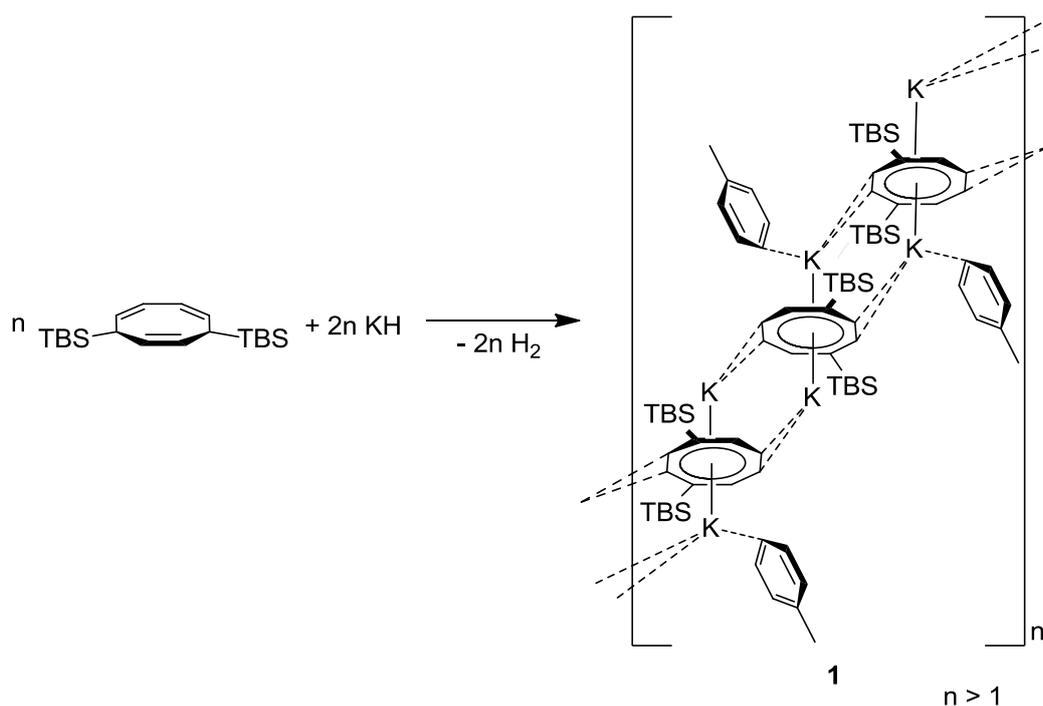
**Abb. 14:** Derivate von  $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_6$ -Molekülstrukturen [76,77].

Entsprechend der Lithiumstruktur leiten sich viele weitere Komplexe z.B. mit d- und f-Elementen ab. So wurden homoleptische Sandwich-Komplexe wie  $[\text{Ce}(\text{Pn})_2]$  [78],  $[\text{Ta}(\text{Pn}'')\text{Cl}_3]$  [79] oder  $[\text{An}(\text{Pn}^{\text{Pr}})_2]$  ( $\text{An} = \text{U}, \text{Th}$ ) [80] synthetisiert und strukturell charakterisiert, aber auch gemischte heteroleptische Sandwich-Komplexe wie  $[\text{Ln}(\text{Cp}^*)_2(\text{Pn}^{\text{Pr}})(\text{THF})_2]$  mit  $\text{Ln} = \text{Eu}$  und  $\text{Yb}$  ( $\text{Pn}'' = \text{C}_8\text{H}_4(1,4\text{-SiMe}_3)_2$ ,  $\text{Pn}^{\text{Pr}} = \text{C}_8\text{H}_4(1,5\text{-Si}^i\text{Pr}_3)_2$ ) [81].

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 $[K_2\{COT(TBS)_2\}(Tol)]_n$ (1) - Ein neuer Ausgangsstoff

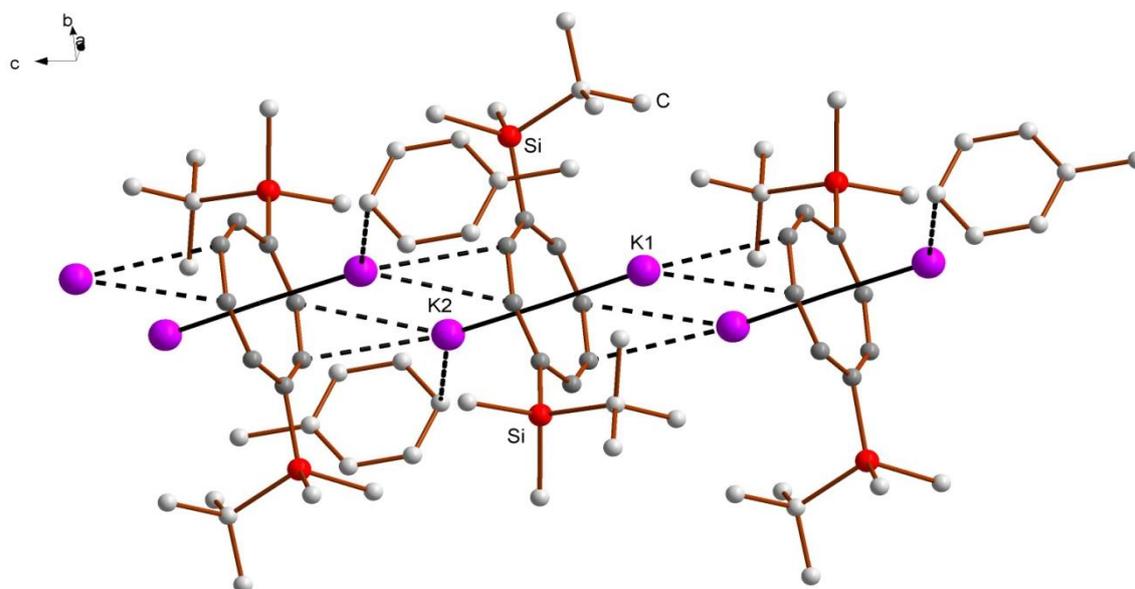
Um COT-Sandwich-Komplexe der Seltenen Erden darzustellen, werden auf die Liganden, also die Cyclooctatetraene mit entsprechenden Substituenten, zwei Elektronen übertragen. Das geschieht durch die Umsetzung des Cyclooctatetraen mit metallischem Lithium unter Abspaltung von zwei Protonen. Da diese Reaktion bereits erforscht ist [50] und die kommerzielle und synthetische Verfügbarkeit eine große Rolle spielen, wurden alternative Synthesemöglichkeiten gesucht, das COT in ein aromatisches System umzuwandeln. Dabei bietet sich die Reaktion mit Kaliumhydrid an (**Scheme 24**).



**Scheme 24:** Synthese des  $[K_2\{COT(TBS)_2\}(Tol)]_n$  (1) (TBS = <sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>Si)

Die Vorstufe 2,7-Bis(dimethyl-*tert*-butylsilyl)cycloocta-1,3,5-trien ( $H_2COT(TBS)_2$ ) wurde äquivalent dem  $H_2COT$ " [50] mit Dimethyl-*tert*-butylchlorosilan synthetisiert. Das  $H_2COT(TBS)_2$  wurde in DME aufgenommen und mit Kaliumhydrid versetzt. Nach

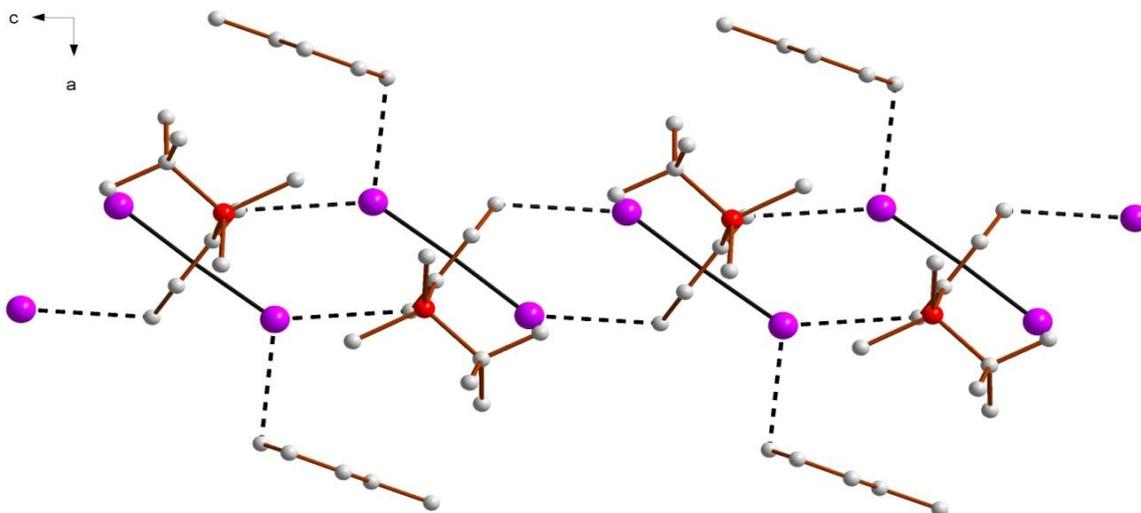
mehreren Tagen unter Rühren wurde die Suspension filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum vollständig abdestilliert und der Feststoff in Toluol aufgenommen. Aus Toluol konnten farblose Stäbchen von **1** mit einer Ausbeute von 70% kristallisiert werden. Die Kristalle wuchsen in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$ .



**Abb. 15:** Molekülstruktur von **1** ohne Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -Winkel (°) sind: Centr.-K 2.304(1) und 2.350(1), K-C( $\eta^1$ -Tol) 3.174(4), K-C( $\eta^8$ -COT(TBS)<sub>2</sub>) 2.870(1) - 3.034(2), K-C( $\eta^2$ -COT(TBS)<sub>2</sub>) 3.149(2) - 3.249(1), K-Centr.-K 177.64.

In dieser und den folgenden Abbildungen mit Molekülstrukturen sind Ringkohlenstoffatome dunkelgrau gefärbt, andere Kohlenstoffatome hellgrau, Siliciumatome rot, Sauerstoffatome blau und Metallatome mit anderen Farben gefärbt. **Abb. 15** zeigt einen Ausschnitt der Molekülstruktur **1**. Die monomeren Einheiten bestehen aus einem spiegelsymmetrischen COT(TBS)<sub>2</sub>-Liganden mit 1,4-Substitution, zwei  $\eta^8$ -gebundenen Kaliumatomen und einem am Kaliumatom (K2)  $\eta^1$ -gebundenen Toluolmolekül. Zur vollständigen Sättigung der Koordinationssphäre der Kaliumatome erfolgte neben der  $\eta^8$ -Bindung des einen COT(TBS)<sub>2</sub>-Rings eine weitere  $\eta^2$ -Koordination durch einen weiteren COT(TBS)<sub>2</sub>-Ring. Die COT(TBS)<sub>2</sub>-Ringe haben somit  $\eta^8:\eta^8:\eta^2:\eta^2$  als Gesamtkoordination. Durch diese Koordinationssphären der Kaliumatome wirken diese verbrückend. So bilden die Monomere ein eindimensionales Koordinationspolymer. Die Ausrichtung der Substituenten entlang einer Achse ist alternierend. Die koordinierten Toluol-

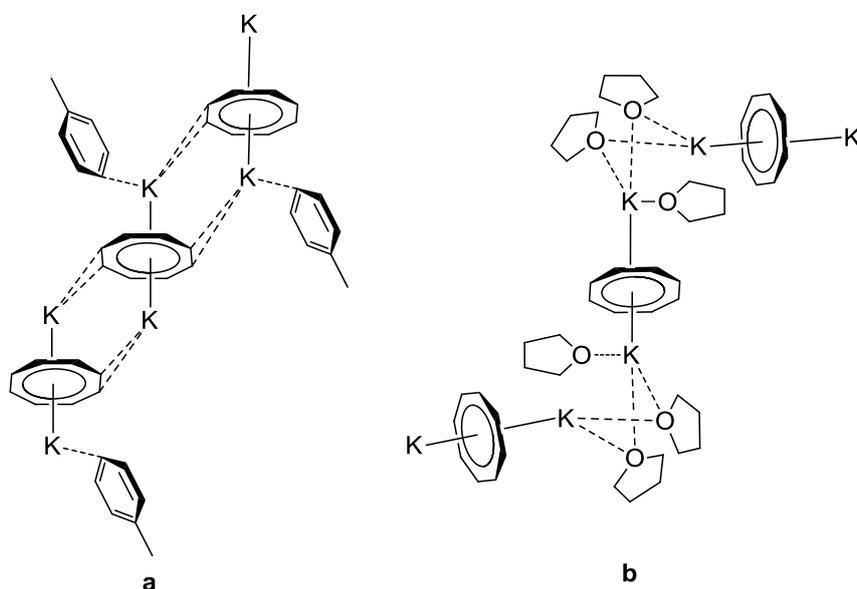
Molekülen zeigen von der eigenen Monomereinheit weg. Sie sind nicht parallel zu den  $\text{COT}(\text{TBS})_2$ -Einheiten ausgerichtet und befinden sich über der nächsten  $\text{K}_2\text{COT}(\text{TBS})_2$ -Einheit (**Abb. 16**). Die Bindung zwischen den Toluolmolekülen und den Kaliumatomen ist schwach. Die Bindungslänge des *para*-Kohlenstoffatoms und Kaliumatoms (K2) beträgt 3.174(4) Å. Die Koordination von Toluol an das Kaliumatom (K1) wird wahrscheinlich durch die raumfüllenden Substituten des  $\text{COT}(\text{TBS})_2$  verhindert. Dadurch kommt es zu einer Verlängerung der Bindungslängen K2-C(COT) auf 2.350(1) Å. Die Bindungslänge K1-C(COT) beträgt 2.304 (1) Å. Damit ist diese Bindungslänge in guter Übereinstimmung mit den K-C(COT)-Bindungslängen der Komplexe  $[\text{K}_2\{\text{C}_8\text{H}_6\text{-}1,3\text{-(SiMe}_3)_2\}]$  2.320(1) Å und  $[\text{K}_2\{\text{C}_8\text{H}_7\text{-SiMe}_3\}]$  2.310(1) Å. [82]. Die  $\eta^2$ -Koordinationsbindungen sind mit K-C(COT) 3.149(2) Å (K1) und 3.249(2) (K2) schwächer als die  $\eta^8$ -Bindungen von Kalium zu den COT-Ringen. Die Bindungslängen der Kohlenstoffatome im Ring mit durchschnittlich 1.415(2) Å, sowie die C-Si-Bindungen mit 1.861(2) Å sind mit denen der anderen Komplexe von Lorenz *et al.* gut vergleichbar [82].



**Abb. 16:** Ausschnitt des Koordinationspolymers **1** ohne Wasserstoffatome.

1988 beschrieben Hu *et al.* ebenfalls ein  $[\text{K}_2\text{COT}(\text{THF})_3]_n$  Koordinationspolymer [83]. Beide Strukturen bilden Ketten. Bei **1** sind die  $\text{COT}(\text{TBS})_2$ -Liganden durch die Kaliumatome miteinander verbrückt. Bei dem Komplex  $[\text{K}_2\text{COT}(\text{THF})_3]_n$  erfolgt die Verbrückung durch die Koordination von zwei THF-Molekülen an je zwei

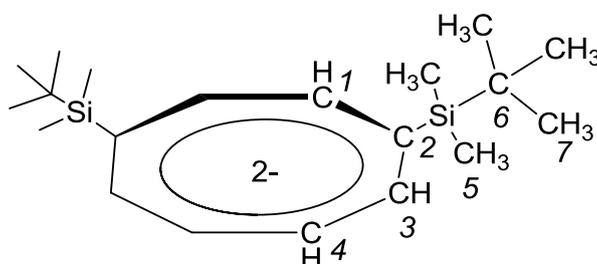
Kaliumatomen. Somit sind in beiden Strukturen Lösungsmittelmoleküle eingebaut, die aber unterschiedliche Einflüsse auf die Verbindungen haben. Bei **1** wird durch die Bindung zum Kaliumatom die Koordinationssphäre gesättigt und bei  $[K_2COT(THF)_3]_n$  wirken die Lösungsmittelmoleküle zudem verbrückend. Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Strukturen ist die räumliche Anordnung der monomeren Einheiten zueinander. Beim Komplex vom Hu *et al.* sind diese in einem Winkel von nahezu  $90^\circ$  zueinander gedreht [83]. Bei **1** sind die Molekülgruppen parallel zueinander angeordnet. Zur Verdeutlichung dieses Unterschiedes sind die beiden Komplexe in **Scheme 25** nebeneinander dargestellt.



**Scheme 25:** Schematischer Vergleich der Komplexe **1** (a) und  $[K_2COT(THF)_3]_n$  (b) [83]. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde **1** ohne Substituenten dargestellt.

Die NMR-Spektren der Verbindung **1** wurden in deuteriertem THF gemessen. Man erhält im  $^1H$ -NMR-Spektrum acht Signale, die zu erwarten waren. Im Bereich von 7.20 - 7.16 und 7.13 - 7.06 ppm befinden sich zwei Multipletts, die den Ringprotonen des Toluols zugeordnet sind. Dabei liegen unter dem zweiten Multipllett zwei Aromatensignale (*o*-CH und *p*-CH). Das dazugehörige Signal für die Methylgruppe befindet sich bei 2.30 ppm. Die Ringprotonen des COT(TBS)<sub>2</sub> erzeugen drei Signale, ein Singulett bei 6.23 ppm (1) und zwei Multipletts bei 6.13 und 5.98 ppm (3, 4). Die Protonen der Methylgruppen an den Siliciumatomen haben eine chemische

Verschiebung von 0.33 ppm (5), während die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppen bei 0.93 ppm (7) beobachtet werden konnten. Vergleicht man das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** mit dem von Parry *et al.* synthetisierten  $[\text{Li}_2\{\text{COT}(\text{TBS})_2\}(\text{THF})]$ , dann haben die einzelnen Protonen ähnliche chemische Verschiebungen trotz unterschiedlicher Lösungsmittel. Die Ringprotonen des Cyclooctatetraenids befinden sich bei beiden Spektren zwischen 6.4 - 5.9 ppm, und auch die Protonen der Methylgruppen befinden sich bei beiden zwischen 1,0 - 0,0 ppm. Einziger Unterschied ist, dass bei Parry *et al.* die chemischen Verschiebungen der beiden Methylgruppensignale mit 0.87 und 0.88 ppm fast gleich groß sind, jedoch im  $^1\text{H}$ -Spektrum von **1** der Unterschied der chemischen Verschiebung ca. 0.6 ppm beträgt [32].



**Scheme 26:** Atomnummerierung des  $\text{COT}(\text{TBS})_2$ -Liganden.

Die dazugehörigen chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind zuzuordnen: Die Signale für das Toluol liegen bei 138.4 (C11), 129.7 (C10), 128.9 (C9), 126.1 (C8) und 20.5 ppm (C12, siehe Experimenteller Teil). Für die  $\text{COT}(\text{TBS})_2$ -Kohlenstoffatome findet man Signale bei 99.3 (C3), 99.1 (C1), 93.4 (C4) und 86.4 ppm (C2) (**Scheme 26**). Die *tert*-Butylgruppe erzeugt zwei Kohlenstoffsignale bei 29.1 ppm (C7) für die Methylgruppen, und das quartäre Kohlenstoffatom erzeugt ein Signal bei 27.4 ppm (C6). Das Signal der anderen Methylgruppen der Substituenten findet sich bei -2.2 ppm (C5). Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 2.0 ppm.

Im Infrarotspektrum werden typische Schwingungen beobachtet. Typische Absorptionsbanden für CH-Valenzschwingungen der Methylgruppen findet man bei 2998 und 2852  $\text{cm}^{-1}$ , sowie CH-Deformationsschwingungen bei 1460 und 1355  $\text{cm}^{-1}$ . Die Absorptionsbanden für CH-Deformationsschwingungen der Kohlenstoffatome des aromatischen Rings liegen bei 811 und 728  $\text{cm}^{-1}$ . Bei 1244 und 728  $\text{cm}^{-1}$  findet

man Absorptionsbanden, die durch Si-C-Valenzschwingungen bzw. SiMe<sub>3</sub>-Rockingschwingungen [84] erzeugt werden.

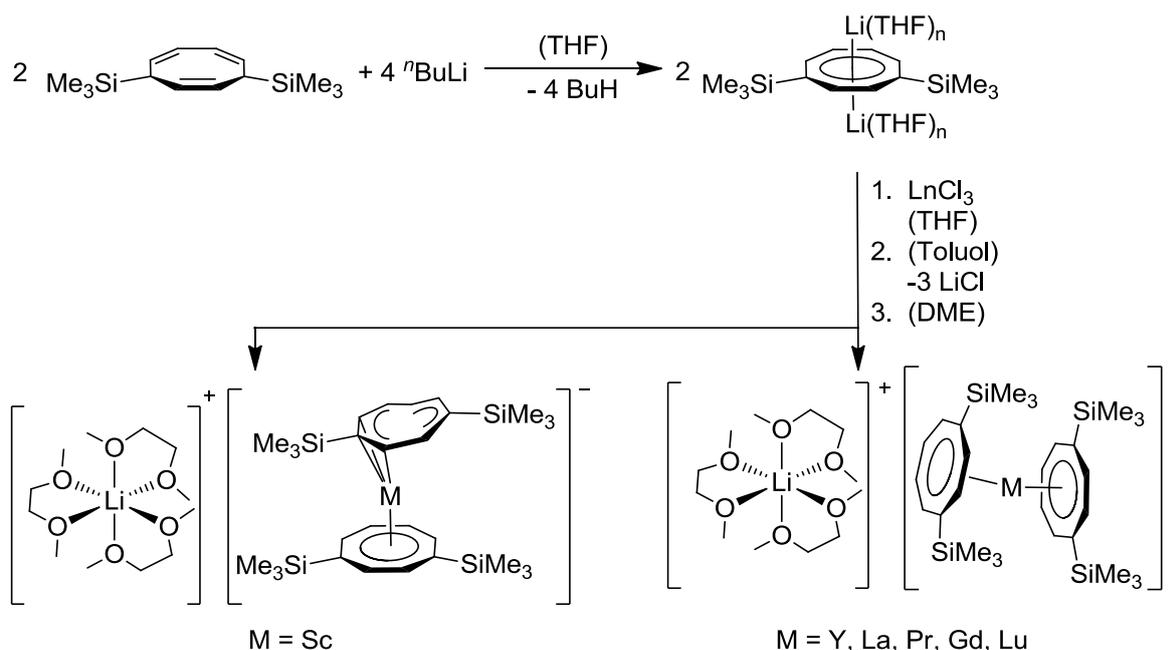
Aufgrund der Molekülstruktur konnte im Massenspektrum kein Molekülionenpeak für **1** gefunden werden. Einzig der Ligand konnte mit mehreren Fragmenten nachgewiesen werden. Dazu gehören das [COT(TBS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> bei  $m/z = 332$  *u* mit 62 rel.%, und weitere Fragmente mit 90 rel.% bei 275 *u* für [COT(TBS)<sub>2</sub>-TBS]<sup>+</sup> und 76 rel.% bei 115 *u* für [TBS]<sup>+</sup>.

### 3.2 Sandwich-Komplexe der Seltenen Erden des Typs [Li(DME<sub>3</sub>)[Ln(COT'')<sub>2</sub>]

#### 3.2.1 Die Komplexe [Li(DME<sub>3</sub>)[Ln(COT'')<sub>2</sub>] mit Ln = Lu, Y, Gd, Pr und La

In diesem Kapitel erfolgt die Beschreibung der Zusammensetzung von sechs strukturell charakterisierten Sandwichkomplexen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren, IR- und Massenspektren und der Elementaranalyse. Die Komplexe sind nach zunehmender Größe der Ionenradien sortiert. Zur Synthese der Komplexe wurde H<sub>2</sub>COT'' in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 mit *n*-Butyllithium deprotoniert. Anschließend erfolgte die Zugabe von wasserfreiem Ln(III)-chlorid (**Scheme 27**). Für eine möglichst vollständige Umsetzung der Chloride betrug die Reaktionszeit in Abhängigkeit des verwendeten Metallatoms bis zu zwei Wochen. Farbänderungen während der Reaktionen waren auch von den Ionen der Seltenen Erden abhängig. So färbten sich die Suspensionen mit den Chloriden des Yttriums(III), Praseodyms(III), Lutetiums(III) und Lanthans(III) grün. Die Reaktion mit Gadolinium(III)-chlorid ergab eine orangefarbene Suspension, und mit Scandium(III)-chlorid erhielt man eine tiefrote Farbe des Reaktionsansatzes. Nachdem das Reaktionsgemisch für mehrere Stunden bzw. Tage gerührt wurde, erfolgte das vollständige Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. Der verbleibende Feststoff wurde in Toluol aufgenommen und anschließend die Suspension filtriert. In Toluol erfolgten dann erste Kristallisationsversuche. Weil diese aber fehlschlagen, wurde auch das Toluol vollständig im Vakuum abdestilliert und der Feststoff in Dimethoxyethan (DME) aufgenommen. Dabei konnten teilweise weitere

Farbumschläge beobachtet werden. Die Gewinnung von Einkristallen erfolgte schließlich in konzentrierter Lösung von DME oder Toluol, nachdem der Feststoff einmal in DME aufgenommen wurde (**Scheme 27**). Durch die unterschiedlichen Zentralatome der Komplexe ist die Löslichkeit der unterschiedlichen Sandwich-Komplexe verschieden, sodass einige Kristalle erst durch das Übersichten mit *n*-Pentan gewonnen werden konnten. Die Ausbeuten betrugen 61 – 75%. Die Kristalle sind, wie bereits erwähnt, farbig und äußerst luftempfindlich. Zudem zersetzen sich die zerkleinerten Kristalle unter Vakuum bei einer Temperatur im Bereich von 90 - 140 °C. Dagegen sind sie stabil bei langer Lagerung in einer Trockenbox und selbst unter Vakuum verlieren sie bei Raumtemperatur kein DME. Neben den bereits erwähnten Analysenmethoden, erfolgte darüber hinaus die Bestimmung der Zersetzungspunkte.



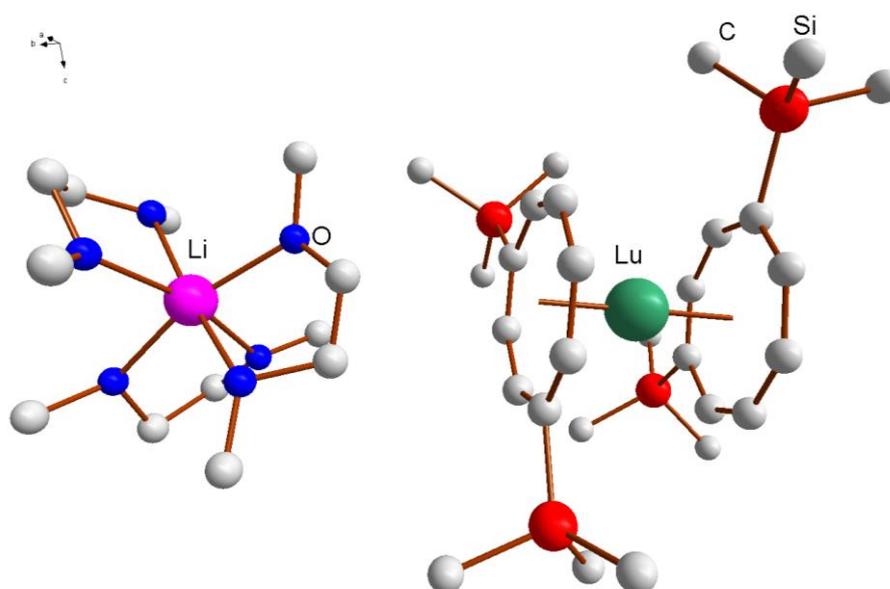
**Scheme 27:** Synthese der Sandwich-Komplexe der Lanthanide für Ln = Sc, Y, La, Pr, Gd, Lu.

Alle Verbindungen **2 – 6** kristallisieren in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und sind isostrukturell. Das Kation besteht aus dem Lithiumion und daran drei koordinierenden, verzerrt oktaedrisch angeordneten DME-Molekülen. Das Anion besteht aus dem Metallion und zwei zweifach negativgeladenen COT<sup>SiMe<sub>3</sub></sup>-Liganden. Diese sind über  $\eta^8$ -Bindungen an das Metallatom gebunden. Die beiden COT<sup>SiMe<sub>3</sub></sup>-Liganden und das Zentralatom

bilden zusammen eine Sandwichstruktur, bei der die Liganden in nahezu paralleler Ausrichtung zueinander das Metallatom flankieren (**Abb. 17**).

**Tabelle 6:** Kristalldaten und Farben der Sandwichkomplexe des Typs  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{COT}'')_2]$  mit  $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Pr}, \text{La}$ .

Ln	Lu (2)	Y (3)	Gd (4)	Pr (5)	La (6)
Kristallsystem	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Raumgruppe	triklin	triklin	triklin	triklin	triklin
Farbe der Kristalle	grün	grün	orangefarben	gelb-grün	grün



**Abb. 17:** Molekülstruktur von  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Lu}(\text{COT}'')_2]$  (2) ohne Wasserstoffatome.

Trotz der sehr ähnlichen Molekülstruktur, gibt es auch Unterschiede. In Abhängigkeit des Metallatoms variieren die Bindungslängen Ln-C von durchschnittlich 2.609 Å (2) bis 2.785 Å (6). Weniger stark ist der Einfluss der Zentralatome auf die Parallelität der Liganden. Deren Mittelpunkte (Centr.) und die Zentralatome schließen einen Winkel ein, der zwischen 175.59° (6) und 176.86° (2) groß ist. Aufgrund der Lanthanidenkontraktion wachsen somit erwartungsgemäß die Bindungslängen Ln-C für die Zentralatome mit sinkender Ordnungszahl, während die Winkel der Ringmittelpunkte und dem eingeschlossen Zentralatom Centr.-Ln-Centr. geringfügig kleiner werden (**Tabelle 7**).

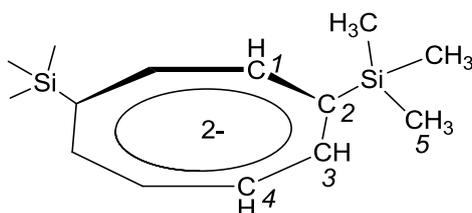
**Tabelle 7:** Übersicht über Bindungslängen [Å] und -Winkel [°] von **2 - 6**.

Ln	Lu ( <b>2</b> )	Y ( <b>3</b> )	Gd ( <b>4</b> )	Pr ( <b>5</b> )	La ( <b>6</b> )
Ln-C	2.576(6)- 2.610(5)	2.620(3)- 2.655(2)	2.655(3)- 2.688(2)	2.719(2)- 2.747(2)	2.765(3)- 2.795(3)
C-C	1.412	1.413	1.416	1.414	1.414
Si-C	1.864	1.865	1.867	1.866	1.867
Li-O	2.123	2.135	2.134	2.134	2.133
Ln-Centr.	1.845	1.900	1.940	2.020	2.084
Centr.-Ln- Centr.	176.86	176.19	175.74	175.80	175.59

Diese Entwicklung der Bindungslängen und -Winkeln innerhalb der Komplexe des Typs  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{COT}'')_2]$  mit  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce} - \text{Lu}$  passt gut zu den Beobachtungen, die die Komplexe  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ce}(\text{COT}'')_2]$ ,  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Sm}(\text{COT}'')_2]$  und  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Nd}(\text{COT}'')_2]$  zeigten. Mit zunehmendem Ionenradius betragen die durchschnittlichen Abstände Ln-Centr. in den entsprechenden Anionen 1.970 Å [54], 1.993 Å und 1.996 Å, sowie 2.055 Å [55] für  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}$  und  $\text{Ce}$ . Damit reihen sie sich entsprechend ihrer Ordnungszahl im Periodensystem für  $\text{Sm}$  und  $\text{Nd}$  zwischen die Komplexe mit  $\text{Pr}$  und  $\text{Gd}$  ein. Der Cerkomplex reiht sich zwischen die Komplexe mit  $\text{Pr}$  und  $\text{La}$  ein. Bei den Winkeln Centr.-Ln-Centr. ist der Einfluss der Zentralatome, entsprechend den Beobachtungen in dieser Arbeit, sehr gering. Mit  $177.2^\circ$  für  $\text{Sm}$  [54],  $177.5^\circ$  und  $176.0^\circ$  für  $\text{Nd}$  und  $\text{Ce}$  [55] liegen diese Werte nur gering über denen der Komplexe **2 - 6**.

**Tabelle 8:** Übersicht über wichtige  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale (ppm) der COT<sup>-</sup>-Ringe der Komplexe, gemessen in THF- $d_8$  für **2**, **3**, **5** und in Toluol- $d_8$  für **6**.

Ln	$^1\text{H}$ : $\delta$ H-COT, H-CH <sub>3</sub>	$^{13}\text{C}$ : $\delta$ C-COT C-CH <sub>3</sub>	$^{29}\text{Si}$ : $\delta$ Si-SiMe <sub>3</sub>
Lu ( <b>2</b> )	6.06-6.03, m, 8H (1, 3) 5.83, m, 4H (4) 0.43, s, 18H (5)	98.2 (1) 98.1 (3) 96.1 (4) 95.1 (2) 1.4 (5)	0.8
Y ( <b>3</b> )	6.08-6.04, m, 8H (1, 3) 5.90-5.86, m, 4H (4) 0.43, s, 18H (5)	99.4 (1) 99.3 (3) 97.3 (4) 96.6 (2) 1.6 (5)	0.7
Pr ( <b>5</b> )	-13.52, -9.54, -0.05, br s (1, 3, 4) -6.17, s (5)	229.5, 216.6, 204.9, 192.7 (br s 1 - 4) 0.6 (5)	-45.8
La ( <b>6</b> )	6.51, s, 4H (1) 6.49-6.44, m, 4H (3) 6.40-6.35, m, 4H (4) 0.67, s, 36H (5)	104.6 (1) 103.6 (3) 102.3 (2) 101.4 (4) 1.1 (5)	0.5



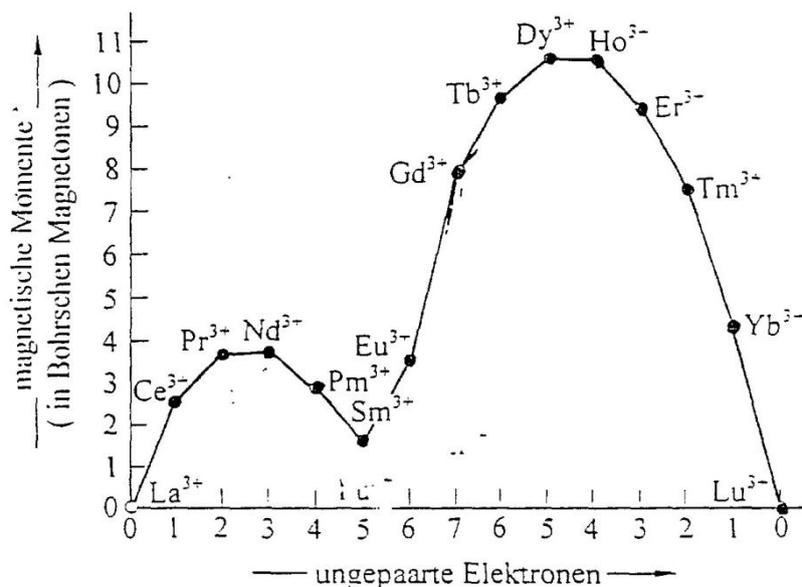
**Scheme 28:** Atomnummerierung des COT<sup>-</sup>-Liganden.

In **Tabelle 8** sind einige wichtige NMR-Signale aufgelistet, mit deren Hilfe die Zusammensetzung des Anions der Verbindung in Lösung beschrieben werden kann. Aufgrund der Löslichkeit der Komplexe wurden **2**, **3**, **5** in deuteriertem THF- $d_8$  gemessen und die Verbindung **6** in Toluol- $d_8$ . Durch den starken Paramagnetismus des Gadoliniumions konnten von **4** keine auswertbaren NMR-Spektren erhalten werden. Durch Symmetrieeffekte des COT<sup>-</sup>-Rings werden für das Anion vier Protonensignale, fünf Kohlenstoffsignale und ein Siliciumsignal erwartet (**Scheme 28**).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man für die Protonen mit der Nummerierung 1, 3, 4 zwei Multipletts im Bereich zwischen 6.5 - 5.8 ppm. Das tieffeldverschobenere Multiplett beinhaltet das Singulett für das Proton 1. Bei **6** konnte das Singulett für separat

detektiert werden. Ein weiteres Signal im Bereich von 0.7 - 0.4 ppm kann den Methylgruppen zugeordnet werden. Die Verhältnisse der Integrale zueinander entsprechen der Anzahl der einzelnen Protonen zueinander (siehe **Tabelle 8**). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnten im Bereich von 105 - 95 ppm vier Signale den Ringkohlenstoffatomen zugeordnet werden. Das Signal für das quartäre Kohlenstoffatom konnte mit Hilfe eines DEPT-135-NMR-Experimentes von den anderen Kohlenstoffsignalen unterschieden werden. Für **2** und **3** war es von den vier Kohlenstoffsignalen das, welches am geringsten tieffeldverschoben zu TMS war. Ein weiteres Signal im Bereich von 1.6 - 1.1 ppm kann eindeutig den Methylgruppen zugeordnet werden. Ein Siliciumsignal im Bereich  $\delta = 1 - 0$  ppm zeigt, dass es sich nur um eine Art von substituiertem COT-Ring handelt. Mit den Signalen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren kann gezeigt werden, dass eine 1,4-Substitution mit Trimethylsilylgruppen am Ring vorliegt. Diese Ergebnisse stimmen z.B. mit den NMR-Experimenten der Verbindung  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Y}(\text{COT}'')_2]$  [54] gut überein. Auch das Siliciumsignal bei 1 ppm stimmt gut mit den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signalen für **2** und **3** überein. Ähnlich sieht es aus, vergleicht man die Ergebnisse der NMR-Experimente mit denen des Komplexes  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ce}(\text{COT}'')_2]$  [55]. So konnten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Signale bei 6.5 - 5.7 ppm den Ringprotonen und das Signal bei 2.7 ppm den Methylprotonen zugeordnet werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurden die Signale bei 102 - 99 ppm den Ringkohlenstoffatomen und das Signal bei ca. 5 ppm den Methylkohlenstoffatomen zugeordnet. Hier weichen die Werte für die Methylgruppen leicht von denen der Komplexe **2**, **3** und **6** ab. Das Siliciumsignal bei -16 ppm im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ist noch deutlich unterschiedlicher.

Eine Ursache dafür ist die Stärke des magnetischen Momentes der Seltenen Erden. Die Ionen der Seltenen Erdelemente sind unterschiedlich stark paramagnetisch. Trägt man die Anzahl der ungepaarten Elektronen in Abhängigkeit der Stärke des beobachteten magnetischen Momentes auf, so bilden sich zwei lokale Maxima. Eines dieser Maxima befindet sich beim Ion des Praseodyms, das zweite beim Dysprosium (**Abb. 18**) [85].



**Abb. 18:** Magnetische Momente in Abhängigkeit der ungepaarten Elektronen der dreiwertigen Lanthanidionen [85].

Als Folge dieser paramagnetischen Eigenschaften der Lanthanid-Ionen sind die Signale in den NMR-Spektren teilweise sehr stark tief- oder hochfeldverschoben. Zudem kann es zu einer Verbreiterung der Signale kommen. Ist der Einfluss des dreiwertigen Cerions noch gering, so ist der Einfluss des dreiwertigen Praseodymions wesentlich größer. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **5** können die Ringprotonen drei breiten, stark hochfeldverschobenen Signalen zugeordnet werden (**Tabelle 8**). Die Protonen der CH<sub>3</sub>-Gruppen der Trimethylsilylsubstituenten erscheinen bei -6.17 ppm. Die Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **5** unterliegen ebenfalls, aufgrund des Paramagnetismus, einer starken Verschiebung. So sind die vier Signale für die Ringkohlenstoffatome sehr deutlich tieffeldverschoben (**Tabelle 8**). Das <sup>29</sup>Si-NMR-Signal mit -45.8 ppm ist im Vergleich zu den anderen diskutierten Komplexen hochfeldverschoben. Fasst man die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren von **5** zusammen und vergleicht diese mit den NMR-Spektren der anderen messbaren Sandwichverbindungen (**2, 3, 6**) in dieser Arbeit und vergleichbaren Strukturen in der Literatur [54,55], kann man schlussfolgern, dass die Ionen der Seltenenerdelemente einen starken Einfluss auf die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren haben. Das beeinflusst sowohl die generelle Messbarkeit, als auch die Auswertbarkeit, mit der die jeweiligen NMR-Spektren diskutiert werden können. Aufgrund der NMR-Experimente kann vermutet werden, dass die Moleküle in Lösung in ihre ionischen Bestandteile dissoziieren. Das lässt sich wie folgt begründen: Die

$^1\text{H}$ -NMR-Signale des Anions sind sehr stark hochfeldverschoben. Während die chemischen Verschiebungen für die Ringprotonen von **5** im Bereich von ca. -6.2 bis -13.5 ppm liegen, sind diese bei den Komplexen **2**, **3** und **6** bei ca. 6.5 - 5.7 ppm zu finden. Dazu sind die Signale in den anderen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren scharf und die Integrale der Signale entsprechen im Verhältnis der Anzahl der jeweilig zugehörigen Protonen. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der COT"-Ringe der anderen Komplexe des Typs  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{COT}'')_2]$  haben eine chemische Verschiebung von ca. 104 - 94 ppm. Im Vergleich dazu sind, aufgrund des Paramagnetismus des Praseodymatoms, die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale des Praseodymkomplexes bei ca. 230 - 193 ppm stark tieffeldverschoben. Zudem sind die chemischen Verschiebungsdifferenzen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen in **5** auch deutlich größer, als die in den Komplexen **2**, **3** und **6**. Weiterhin ist das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal mit einer Hochfeldverschiebung von ca. -46 ppm zu TMS eindeutig stärker beeinflusst als die Siliciumsignale der anderen bereits diskutierten Sandwichkomplexe. Vergleicht man nun die Kationen der Verbindungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren miteinander, dann kann man den Einfluss der paramagnetischen Eigenschaft des  $\text{Pr}^{3+}$  auf die Kationen nicht mehr eindeutig erkennen. Liegen die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der DME-Protonen bei 3.63 und 3.31 ppm, kann man diese  $^1\text{H}$ -NMR-Signale bei den anderen Komplexen des Typs  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{COT}'')_2]$  häufig auch im Bereich von ca. 3.2 - 3.4 ppm messen. Diese Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Signale treten durch die Dissoziation in seine Ionen auf, weil dadurch der direkte Einfluss des paramagnetischen Effekts des Ln-Ions stark gemindert wird.

Zur weiteren Untersuchung der Zusammensetzung der Verbindungen wurden diese mit Hilfe der Infrarotspektroskopie untersucht. Einige wichtige Absorptionsbanden sind in **Tabelle 9** zusammengefasst. Durch aromatische C-H-Valenzschwingungen erzeugte Absorptionsbanden findet man im Bereich über  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Die dazugehörigen Deformationsschwingungen erzeugen Absorptionsbanden im Bereich von  $1650 - 1500\text{ cm}^{-1}$  und  $750\text{ cm}^{-1}$ . Für C-H-Valenzbindungen gesättigter Kohlenwasserstoffe kann man Absorptionsbanden  $< 3000\text{ cm}^{-1}$  bis ca.  $2900\text{ cm}^{-1}$  beobachten. Eine charakteristische Absorptionsbande für Deformationsschwingungen (Rockingschwingungen) von  $\text{CH}_3$ -Gruppen findet man bei  $837\text{ cm}^{-1}$ , die durch die Methylgruppen der Trimethylsilylgruppen erzeugt wird [84]. Auch die starke Absorptionsbande bei  $1248\text{ cm}^{-1}$  für Si-C-Valenzschwingungen ist typisch für die Sandwichkomplexe des Typs  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{COT}'')_2]$ . Damit

stimmen diese Analysenergebnisse mit denen vergleichbarer Sandwich- und Tripeldecker-Komplexe überein [55–57,63].

**Tabelle 9:** Übersicht über einige wichtige Absorptionsbanden von Valenz- und Deformationsschwingungen in  $\text{cm}^{-1}$ . Die Stärke der Absorptionsbanden ist durch nachstehende Buchstaben gekennzeichnet (w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark).

Ln	Lu (2)	Y (3)	Gd (4)	Pr (5)	La (6)
$\nu$ arom. C-H (COT)	3222 w	3222 m 3092 m 3037 m	3220 w	3222 m 3091 m	3223 w 3090 w
$\nu$ C-H ( $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$ )	2994 m; 2956 s 2897 m	2962 s 2933 s	2997 m 2953 s 2897 m	2960 s 2933 m	2995 m 2954 s 2897 m
$\nu$ C-Si ( $\text{SiMe}_3$ )	1248 s	1248 vs	1248 s	1245 vs	1248 s
$\delta$ arom. C-H (COT)	1635 w 1599 m 750 m	1638 vs 1497 m 750 m	1599 w 1543 w 750 m	1637 s 745 m	1638 w 1599 w
$\delta$ C-H ( $\text{SiMe}_3$ )	837 vs	837 vs	837 vs	837 s	837 vs

Eine weitere Untersuchungsmethode zur Charakterisierung der Komplexe ist die Massenspektrometrie. Aufgrund des ionischen Aufbaus der Komplexe konnte kein Molekülionenpeak detektiert werden. Die Massenspektren wurden nur auf Ionen- und Fragmentpeaks des Anions untersucht (**Tabelle 10**). Das  $[\text{Li}(\text{DME})_3]^+$  ist deutlich leichter als die jeweiligen Anionen. Aufgrund der großen Anzahl von möglichen Fragmentpeaks des Anions, ist das Kation nur schlecht bzw. gar nicht von den anderen Peaks zu unterscheiden. Dafür konnten für alle Komplexe **2 - 6** die Fragmentionen  $[\text{Ln}(\text{COT}'')]^+$  und  $[\text{COT}'']^+$  detektiert werden. Für **2 - 4** konnten auch die Ionenpeaks  $[\text{Ln}(\text{COT}'')_2]^+$  detektiert werden. Einige weitere häufiger auftretende Fragmentierungsmuster sind Fragmentpeaks, die durch die Abspaltung von Trimethylsilylgruppen entstehen. Diese konnten sowohl für  $[\text{Ln}(\text{COT}'')_2 - \text{SiMe}_3]^+$ , als auch für  $[\text{Ln}(\text{COT}'') - \text{SiMe}_3]^+$  beobachtet werden. Besonders gut lies sich das

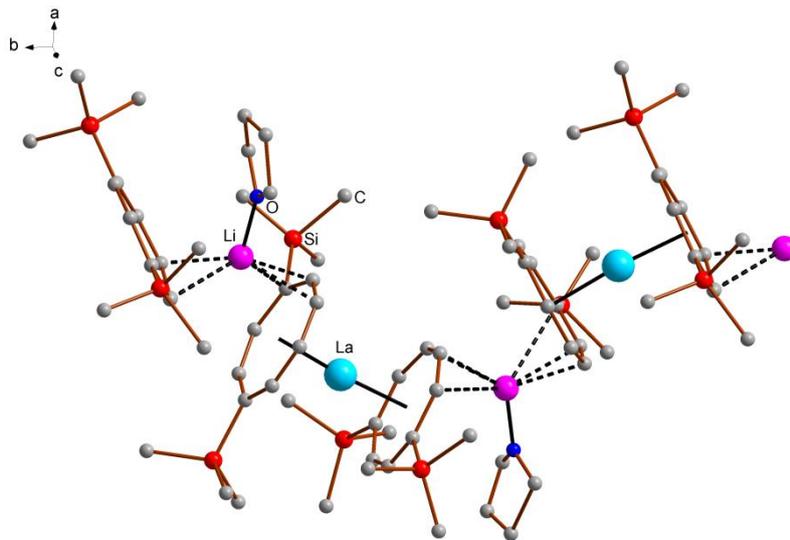
Massenspektrum des Gadoliniumkomplexes **4** auswerten, weil das Gadolinium ein einzigartiges auffälliges Isotopenmuster besitzt.

**Tabelle 10:** Verschiedene Fragmente des Komplexes  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{COT}'')_2]$  in .

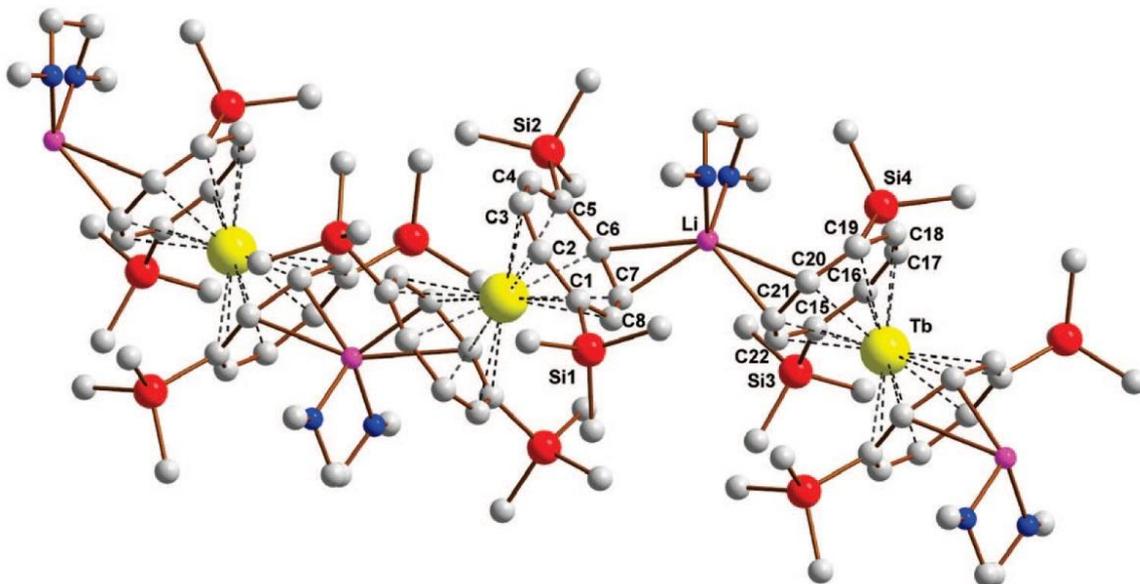
Ln	Lu ( <b>2</b> )	Y ( <b>3</b> )	Gd ( <b>4</b> )	Pr ( <b>5</b> )	La ( <b>6</b> )
$[\text{Ln}(\text{COT}'')_2]^+$	672	586	655	-	-
$[\text{Ln}(\text{COT}'')]^+$	423	337	335	389	387
$[\text{COT}'' ]^+$	248	248	248	248	248

### 3.2.2 Die Komplexe $[\{\text{Li}(\text{THF})\}\{\text{La}(\text{COT}'')_2\}]_n$ , $[\text{Li}(\text{DME})_3][(\eta^3\text{-COT}'')\text{Sc}(\eta^8\text{-COT}'')] ]$ und $[(\text{Diglyme})\text{Li}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-COT}'')\text{Sc}(\eta^8\text{-COT}'')] ]$

Neben den Komplexen **2** - **6** konnte ein weiterer Komplex in Form des Koordinationspolymers  $[\{\text{Li}(\text{THF})\}\{\text{La}(\text{COT}'')_2\}]_n$  (**7**), sowie die Komplexe  $[\text{Li}(\text{DME})_3][(\eta^3\text{-COT}'')\text{Sc}(\eta^8\text{-COT}'')] ]$  (**8**) und  $[(\text{Diglyme})\text{Li}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-COT}'')\text{Sc}(\eta^8\text{-COT}'')] ]$  (**9**) synthetisiert und charakterisiert werden. Komplex **7** unterscheidet sich von **2** - **6** im Aufbau sowohl durch das koordinierende Lösungsmittel, als auch durch seine polymere Struktur (**Abb. 19**). Dieser Komplex wurde genauso synthetisiert wie die Komplexe **2** - **6**. Er konnte entstehen, weil der aufgearbeitete Feststoff nach der LiCl-Abtrennung direkt aus Toluol kristallisieren konnte, ohne dass dieser in DME aufgenommen wurde. Auf diese Weise konnten lange gelbe Nadeln gewonnen werden. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte die Zusammen-setzung der Verbindung. Diese ist nicht ionisch aufgebaut, sondern bildet ein Koordinationspolymer. Wie auch bei **6** ist das Lanthan(III) von zwei  $\eta^8$ -gebundenen COT''-Liganden koordiniert. Die Substituenten am Ring sind in 1,4-Stellung und damit unverändert zur Startverbindung  $\text{H}_2\text{COT}''$  angeordnet. Weil kein DME als zweizähniger Ligand für Lithium zur Verfügung stand, koordinierte das kleinere THF-Molekül an das Lithiumatom. Dieses wirkt aufgrund von  $\eta^3$ -Bindungen zu je einem COT''-Ring verbrückend zwischen diesen beiden Ringen. Solch ein Koordinationspolymer wurde bereits von Lorenz *et al.* synthetisiert und charakterisiert (**Abb. 20**) [57].



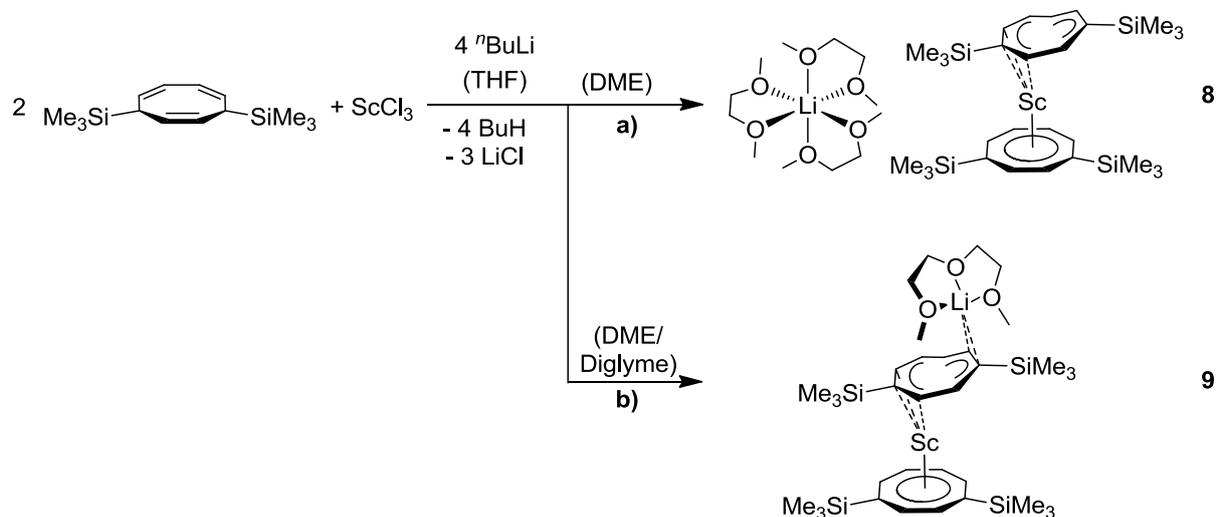
**Abb. 19:** Molekülstruktur des  $[\{Li(THF)\}\{La(COT'')_2\}]_n$  (**7**) ohne Wasserstoffatome.



**Abb. 20:** Molekülstruktur von  $[Li(DME)Tb(COT'')_2]_n$  ohne Wasserstoffatome [57].

Beide Strukturen haben gemein, dass sie aus  $[Ln(COT'')_2]$ -Monomeren bestehen, die durch  $[Li(L)]^+$ -Einheiten ( $L = \text{Lösungsmittel}$ ) verbrückt werden. Die Koordination erfolgt bei beiden Komplexen über die Kohlenstoffatome der  $COT''$ -Ringe. Die Sandwich-Einheiten  $[Ln(COT'')_2]$  sind dabei im zick-zack-Muster angeordnet. Das bedeutet, dass die Monomere nicht parallel versetzt in einer Raumrichtung angeordnet sind und das Koordinationspolymer so in eine Richtung wächst wie **1**

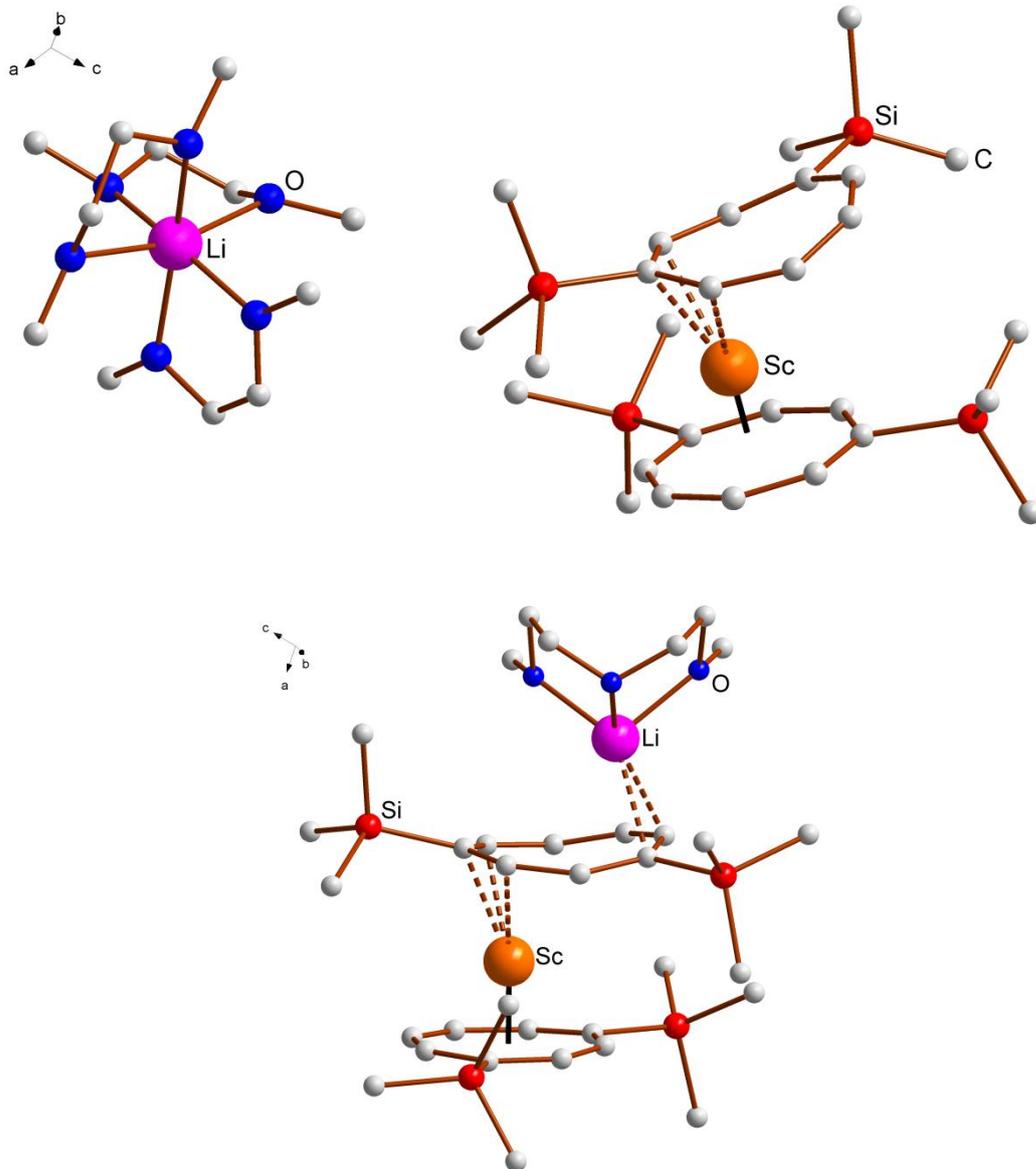
**(Scheme 25).** Hier unterscheiden sich die beiden Komplexe folgendermaßen: Bei  $[\text{Li}(\text{DME})\text{Tb}(\text{COT}^{\text{''}})_2]_n$  befindet sich das Lithiumatom über den beiden koordinierenden Ringen mit der Tendenz zur Ringmitte. Verlängert man zwei gedachte Linien, die durch die Terbiumatome und die Ringmittelpunkte gehen, würden diese sich in der Nähe des Lithiumatoms schneiden. Bei **7** ist das nicht möglich. Zudem ist hier ein THF-Molekül am Lithiumatom koordiniert. Beim Terbiumkomplex ist das koordinierende Lösungsmittel DME. Ein deutlicherer Unterschied ist die Substitution am  $\text{COT}^{\text{''}}$ -Ring. Dort sind die Substituenten für **7** in 1,4-Position und beim Terbiumkomplex in 1,5-Stellung angeordnet. Die Bindungslängen und -winkel in **7** werden hier nicht diskutiert, weil sich die Struktur nicht vollständig verfeinern ließ. Mit dem Koordinationspolymer **7** wurde gezeigt, welchen Einfluss die verwendeten Lösungsmittel auf die Struktur der Komplexe haben können. Verbindungen wie  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Nd}(\text{COT}^{\text{''}})_2]$  [55] zeigen aber, dass dies nicht zwangsläufig zu gänzlich anderen Strukturen führen muss. Neben dem Lösungsmittel hat auch der Ionenradius einen großen Einfluss auf die Struktur der Komplexe. Das kann anhand der Scandium-Sandwichkomplexe **8** und **9** gezeigt werden (**Scheme 29**).



**Scheme 29:** Synthese der Scandium-Sandwich-Komplexe **8** und **9**. Syntheseroute **a**) zeigt das Reaktionsprodukt, das aus reinem DME kristallisiert (**8**). Syntheseroute **b**) zeigt das Reaktionsprodukt, das aus DME kristallisiert wurde, das mit Diglyme verunreinigt war (**9**).

Bei der Synthese des  $[\text{Li}(\text{DME})_3][(\eta^3\text{-COT}^{\text{''}})\text{Sc}(\eta^8\text{-COT}^{\text{''}})]$  (**8**) in Analogie zu der Synthese der Ln-Komplexe **2** - **6** wurde neben dem Zielkomplex auch das Diglyme-Solvat  $[(\text{Diglyme})\text{Li}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^3\text{-COT}^{\text{''}})\text{Sc}(\eta^8\text{-COT}^{\text{''}})]$  (**9**) erhalten. Das Diglyme stammt

vermutlich aus einer verunreinigten DME-Charge. Sowohl **8** als auch **9** kristallisieren in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Beide Komplexe (**Abb. 21**) bestehen aus dem Zentralatom Scandium(III), zwei COT<sup>''</sup>-Liganden und einem Lithiumion, welches vom Lösungsmittel koordiniert wird. Das dreiwertige Scandiumatom hat gemäß der Position im Periodensystem der Elemente den kleinsten Ionenradius der Seltenen Erden. Aus diesem Grund sind die beiden COT<sup>''</sup>-Liganden nicht gleich an das Scandiumatom gebunden. Ein Ring ist mit einer  $\eta^8$ -Bindung und der andere Ring mit einer  $\eta^3$ -Bindung an das Zentralatom koordiniert. Dementsprechend ist ein Ring symmetrisch und ein Ring unsymmetrisch an das Scandium gebunden. Letzterer weicht dadurch stark von seiner Planarität ab. Damit einher geht der Verlust der Aromatizität des Rings. Der Mittelpunkt dieser  $\eta^3$ -Bindung ist jeweils ein Si-substituiertes Kohlenstoffatom. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich der elektronenschiebende Charakter der Trimethylsilylgruppe. Trotz dieses starken Einflusses des Zentralatoms auf die Liganden konnte keine Silylgruppenwanderung beobachtet werden. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Komplexen **8** und **9** sind die strukturelle Umgebung und Bindungsverhältnisse des Lithiumatoms. Komplex **8** ist gemäß der Formel  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{COT}'')_2]$  aufgebaut. Das heißt, dass das Lithium mit drei koordinierten DME-Molekülen das Kation bildet und das Anion mit der Sandwichstruktur aus dem Scandiumatom und den beiden COT<sup>''</sup>-Liganden besteht. Eine direkte Bindung zwischen den beiden Ionen existiert nicht. Bei **9** wird das Lithiumatom nicht von drei DME-Molekülen, sondern von einem Diglyme-Molekül dreifach koordiniert. Zudem besteht eine  $\eta^2$ -Bindung zwischen dem gewinkelten COT<sup>''</sup>-Liganden und dem Lithiumatom. Eine Verbindung mit einer ähnlichen Zusammensetzung  $[\text{K}(\text{DME})][\text{Sc}(\text{COT}^{\text{BIG}})_2]$  wurde bereits von Lorenz *et al.* synthetisiert [31]. Dieser Komplex enthält im Unterschied zu **8** und **9** keinen COT<sup>''</sup>-Liganden, sondern COT<sup>BIG</sup>. Zudem ist das zweite Metallatom Kalium mit einer  $\eta^8$ -Bindung mit einem COT<sup>BIG</sup>-Liganden verbunden und an das Lithiumion ist noch ein DME-Molekül koordiniert.

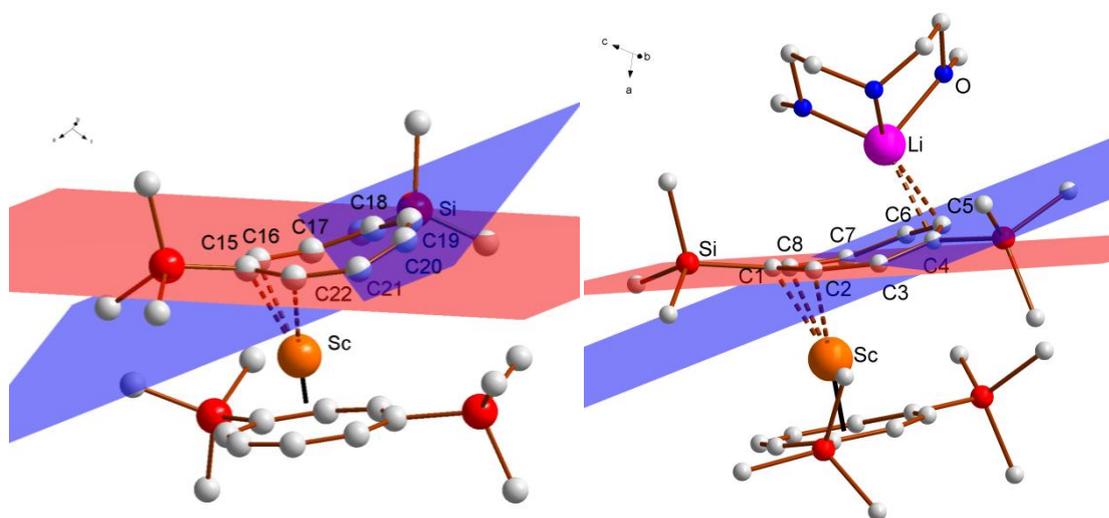


**Abb. 21:** Oben: Molekülstruktur von  $[\text{Li}(\text{DME})_3][(\eta^3\text{-COT}^-)\text{-Sc}(\eta^8\text{-COT}^-)]$  (**8**) ohne Wasserstoffatome. Unten: Molekülstruktur von  $[(\text{Diglyme})\text{Li}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-COT}^-)\text{-Sc}(\eta^8\text{-COT}^-)]$  (**9**) ohne Wasserstoffatome.

In **Tabelle 11** sind einige Bindungslängen aufgelistet. Man kann sehen, dass die Bindungslängen erwartungsgemäß gleich groß sind. Einzig die Bindungslängen Li-O variieren um bis zu 0.15 Å. Der Abstand der Mittelpunkte der  $\eta^8$ -gebundenen COT<sup>-</sup>-Liganden zum Scandiumatom beträgt für **8** und für **9** 1.57 Å.

**Tabelle 11:** Bindungslängen der Komplexe **8** und **9** in Å.

Ln	[Li(DME) <sub>3</sub> ][( $\eta^3$ -COT <sup>''</sup> )Sc( $\eta^8$ -COT <sup>''</sup> )]	[(Diglyme)Li( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^3$ -COT <sup>''</sup> )Sc( $\eta^8$ -COT <sup>''</sup> )]
Sc-C ( $\eta^8$ -COT <sup>''</sup> )	2.368(3) - 2.559(3)	2.388(2) - 2.459(3)
Sc-C ( $\eta^3$ -COT <sup>''</sup> )	2.382(3) - 2.545(3)	2.332(3) - 2.425(3)
C-C ( $\eta^8$ -COT <sup>''</sup> )	1.351(5) - 1.418(5)	1.393(4) - 1.428(4)
C-C ( $\eta^3$ -COT <sup>''</sup> )	1.342(4) - 1.436(5)	1.403(4) - 1.420(4)
Li-O	2.075(5) - 2.202(5)	1.985(6) - 2.046(6)
Li-C	-	2.306(5) - 2.328(5)



**Abb. 22:** Molekülstrukturen von **8** (links) und **9** (rechts). Zur Verdeutlichung der Deformation des  $\eta^3$ -COT<sup>''</sup>-Liganden wurden je zwei Ebenen durch die Ringe gelegt.

In **Abb. 22** sind die Anionen der Scandium-Sandwich-Komplexe dargestellt. Zur verbesserten Darstellung der Deformation des  $\eta^3$ -COT<sup>''</sup>-Liganden wurden für **8** eine rote Ebene durch die Atome C15, C16, C17, C22 und eine blaue Ebene durch die Atome C18, C19, C20, C21 gelegt. Der große Winkel zwischen den Ebenen beträgt 25.4(3)°. Für **9** wurden die aufgespannten Ebenen denen von **8** angepasst, sodass die Atome C1, C2, C7 und C8 die rote Ebene und die Kohlenstoffatome C3-C6 die blaue Ebene aufspannen. Die Deformation beträgt hier 17.9(2)° und ist damit um ca. 7° kleiner. Vergleicht man diese Deformation mit der des [K(DME)][Sc(COT<sup>BiG</sup>)<sub>2</sub>] mit 29.7° [31], dann kann man mehrere Ursache formulieren. Zum einen hat das

Scandiumatom einen Einfluss auf die Deformation des Rings. Des Weiteren sind Trimethylsilylgruppen raumfüllende Substituenten, welche durch ihre gegenseitige Abstoßung eine Deformation begünstigen. Beim  $[\text{K}(\text{DME})][\text{Sc}(\text{COT}^{\text{BIG}})_2]$  stoßen sich Triphenylsilylsubstituenten voneinander ab, da sie noch raumfüllender sind als Trimethylsilylgruppen. Dadurch wird eine stärkere Deformation des Rings verursacht. Neben diesen drei Scandiumkomplexen gibt es weitere Beispiele für Komplexe mit  $\eta^x$ -gebundenen COT-Ringen mit  $x < 8$ . Legt man durch einen beispielhaft gewählten  $\eta^4$ -gebundenen COT-Ring auch zwei Ebenen und ermittelt den eingeschlossenen Winkel, dann kann man erkennen, dass das COT noch stärker gewinkelt sein kann. Einige Beispielkomplexe sind  $[\text{Zr}(\text{COT})_2]$  mit  $27.9^\circ$  [86],  $[\text{Zr}(\text{COT})_2(\text{NH}_2)]$  mit  $28.8^\circ$ ,  $[\text{Zr}(\text{COT}'' )_2(\text{CN}^{\text{tBu}})]$  mit  $30.4^\circ$  [87],  $[\text{V}(\text{COT})_2]$  mit  $36.9^\circ$  [88] oder  $[(\text{Cp}^*)\text{Zr}(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^2\text{-C}_8\text{H}_6)\text{ZrCp}^*(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$  mit  $43.5^\circ$  [89].

Aufgrund dieser unsymmetrischen Strukturen war zu erwarten, dass sich die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse der COT''-Liganden auch in den NMR-Spektren von **8** und **9** widerspiegeln. Tatsächlich war dies aber nicht der Fall. **Tabelle 12** zeigt eine Übersicht über die wichtigsten NMR-Signale. Trotz des abweichenden Aufbaus der Komplexe sind die chemischen Verschiebungen der Signale der COT''-Liganden nahezu gleich. Den Protonen können im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum drei Signale im Bereich von 6.02 - 5.67 ppm zugewiesen werden, ein Singulett und zwei Multipletts. Genauso sind auch die vier Kohlenstoffsignale des Rings im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei gleichen chemischen Verschiebungen zu finden. Diese liegen im Bereich von 100.8 - 98.3 ppm. Eine Ursache dafür ist eine mögliche Fluktuation, bei der die beiden Ringe abwechselnd  $\eta^3$ -koordiniert sind. Dieser Prozess muss schneller sein als die NMR-Relaxation, sodass der Eindruck entsteht, dass in Lösung beide Ringe die selbe Koordination zum Zentralatom besitzen. Diese chemischen Verschiebungen der NMR-Signale sind ähnlich groß wie die chemischen Verschiebungen der Signale der Komplexe **2** und **3**. Selbst die Kohlenstoffsignale des  $[\text{K}(\text{DME})][\text{Sc}(\text{COT}^{\text{BIG}})_2]$  haben mit 104.1 - 82.1 ppm teilweise ähnlich große chemische Verschiebungen trotz anderen Substituenten an den Liganden [31]. Auch die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale von **2**, **3**, **8** und **9** haben ähnlich große chemische Verschiebungen. Um einen Unterschied zwischen den beiden Scandiumkomplexen in den NMR-Spektren zu finden, können die Signale der koordinierten Solvensmoleküle genutzt werden. Für **8** findet man z.B. zwei Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, die DME zugeordnet werden können. Im Spektrum von **9** können dagegen

drei Signale dem Diglyme zugeordnet werden. Es wurden Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Experimente von **8** bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  und  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt um zu untersuchen, ob man im NMR-Spektrum Unterschiede zwischen  $\eta^3$ - und  $\eta^8$ -gebundenen COT"-Liganden erkennen kann. Diese ergaben jedoch keine nennenswerten neuen Erkenntnisse zur Zusammensetzung der Verbindung oder zum Verhalten der COT"-Liganden in Lösung. Es wurde lediglich beobachtet, dass mit sinkenden Temperaturen das Singulett bei ursprünglich 6.01 ppm bei 5.93 ppm im Multipllett gemessen wurde. In dieser Konstellation wurde das Multipllett bei den Komplexen **2** und **3** beobachtet. Ebenfalls erfolgte eine Aufspaltung der Multipletts in Dubletts von Dubletts. Der Unterschied in den Scandium-Signalen der  $^{45}\text{Sc}$ -NMR-Spektren und die Tatsache, dass bei **9** ein scharfes Signal bei  $-17.4$  und ein großes breites Signal bei  $66.1$  ppm beobachtet wurde, kann damit zusammen hängen, dass in der Lösung ein langsames Gleichgewicht von zwei Strukturen vorliegt, eine als Kontaktionenpaar und die andere Struktur als solvensseparierte Ionen.

**Tabelle 12:** Übersicht über wichtige  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -NMR- und  $^{45}\text{Sc}$ -NMR-Signale der Komplexe **8** und **9**, gemessen in  $\text{THF-}d_6$ .

$\delta$ in ppm		<b>8</b>			<b>9</b>		
		$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR		$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	
COT"	1	6.01, s;	100.0		6.02, s	99.9	
	2		99.0			99.0	
	3	5.95-5.92, m	100.8		5.96-5.93, m	100.0	
	4	5.68-5.65, m	98.3		5.70-5.67, m	98.4	
	5	0.33, s	1.4		0.34, s	1.4	
DME	$\text{CH}_2$	3.41, s	72.7				
	$\text{CH}_3$	3.25, s	58.9				
diglyme	$\text{C}_2\text{H}_4$				3.45-3.42, m	72.7	
	$\text{C}_2\text{H}_4$				3.38-3.35, m	71.1	
	$\text{CH}_3$				3.24, s	58.9	
$^7\text{Li}$				-3.6			-3.3
$^{29}\text{Si}$				0.2			-1.4
$^{45}\text{Sc}$				47.5			-17.4, 66.1

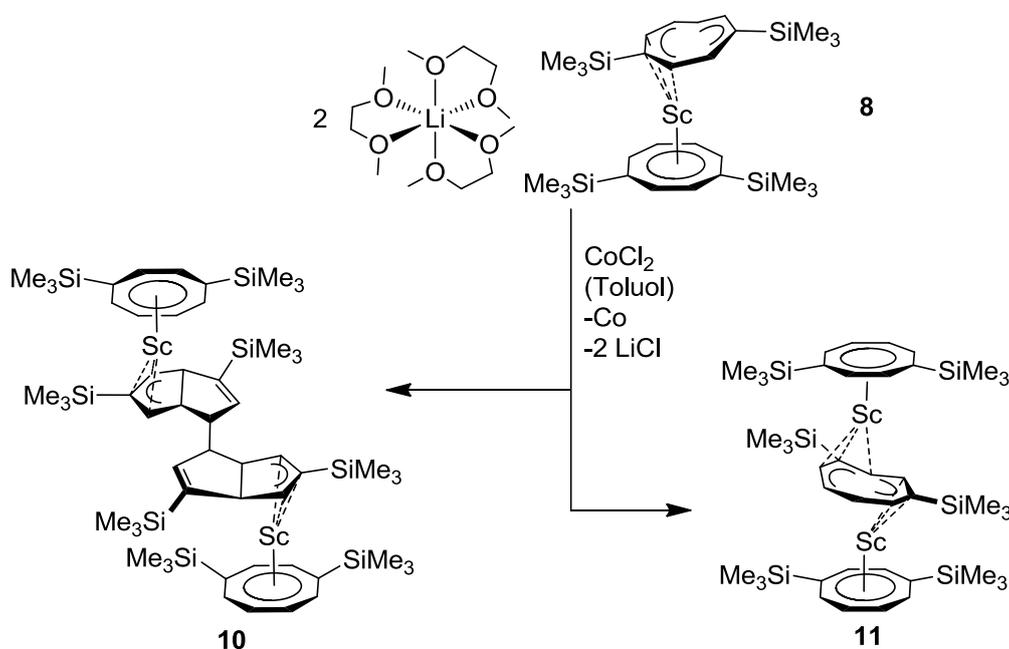
Die Infrarotspektren von **8** und **9** zeigen typische Absorptionsbanden für Valenz- und Deformationsschwingungen (siehe experimenteller Teil).

Die Massenspektren der beiden Komplexe werden getrennt voneinander betrachtet, weil diese sich deutlich voneinander unterscheiden. Im Massenspektrum von **8** wurden die typischen Fragmente  $[\text{Sc}(\text{COT}^{\prime\prime})_2 + 2\text{H}]^+$ ,  $[\text{Sc}(\text{COT}^{\prime\prime})]^+$  und  $[\text{COT}^{\prime\prime} + \text{H}]^+$  bei  $m/z = 542$ ,  $293$  und  $249$   $u$  mit den relativen Intensitäten 89%, 100% und 40% detektiert. Viel interessanter ist allerdings, dass das Kation des möglichen Tripeldeckerkomplexes des Scandiums  $[\text{Sc}_2(\text{COT}^{\prime\prime})_3]^+$  (**11**) bei  $m/z = 834$   $u$  mit 20% gemessen werden konnte. Dieser Komplex entstand wahrscheinlich erst durch die verwendete Elektronenstoßionisierung im Massenspektrometer. Sowohl die NMR-Spektren, als auch die Elementaranalyse des Sandwich-Komplexes **8** mit 58.44% Kohlenstoff- und 9.60% Wasserstoffanteil zeigen keine signifikante Verunreinigung durch den entsprechenden Tripeldecker. Wie bereits erwähnt, unterscheidet sich das Massenspektrum von **9** deutlich von dem des Sandwich-Komplexes **8**. Der Basispeak tritt bei  $m/z = 73$   $u$  (100 rel.%) für  $[\text{SiMe}_3]^+$  auf. Auch weitere Fragmente des  $\text{COT}^{\prime\prime}$  sind sehr stark vertreten, so die Fragmentpeaks bei  $176$   $u$   $[\text{COT}^{\prime\prime} - \text{TMS} + \text{H}]^+$  mit 94 rel.% und für  $248$   $u$  für  $[\text{COT}^{\prime\prime}]^+$  mit 90 rel.%. Wesentlich schwächer detektiert wurden Fragmente mit Scandium. Bei  $277$   $u$  konnte das  $[\text{ScCOT}^{\prime\prime} - \text{Me} - \text{H}]^+$  mit 6 rel.% detektiert werden. Mit 5 rel.% wurde das  $[\text{ScCOT}^{\prime\prime} + \text{Me}]^+$  bei  $308$   $u$  detektiert. Auch der Molekülionenpeak mit  $682$   $u$  wurde detektiert, allerdings mit einer relativen Häufigkeit von unter 1 rel.%. Auch das Fragment  $[\text{M} - \text{CH}_4]^+$  wurde mit unter 1 rel.% detektiert.

### 3.3 Vom Sandwich-Komplex zum Tripeldecker - Homoleptische und heteroleptische Tripeldecker-Komplexe der Seltenen Erden

Die bereits strukturell charakterisierten Sandwich-Komplexe und Tripeldecker der Lanthanide zeigen teilweise die Eigenschaften eines Molekularmagneten. Dazu zählen vor allem Komplexe mit den Elementen Dysprosium [2,4], Erbium [5], Cer [7], sowie Neodym [3]. Auf Grundlage der Synthesemethode von Edlmann *et al.*, bei der ein COT"-Ligand der Sandwich-Komplexe mit wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid oxidiert wird [55], erfolgte die Synthese von drei neuen Tripeldecker-Komplexen mit den leichten Seltenen Erden Scandium, Yttrium und Lanthan. Weil für die entstandenen Tripeldecker nicht nur physikalische, sondern auch strukturelle Unterschiede beobachtet wurden, sollte bei der Synthese der einzelnen Komplexe auch darauf geachtet werden, ob die Reaktionsbedingungen einen Einfluss auf die beim [(COT")Ho( $\mu$ -COT")Ho(COT")] beobachtete Silylgruppenwanderung haben [55]. Weiterhin soll in diesem Kapitel geklärt werden, wie der Tripeldecker des Scandiumkomplexes **11** strukturell aufgebaut ist und sich damit von den anderen Tripeldeckern des Typs [Ln<sub>2</sub>(COT")<sub>3</sub>] mit Ln = La (**12**) und Y (**13**) unterscheidet. Metallorganische Komplexe des Scandiums unterscheiden sich strukturell stark von metallorganischen Komplexen der anderen Seltenen Erden. Das konnte bereits in dieser Arbeit gezeigt und auch an anderen Scandiumkomplexen diskutiert werden. Dementsprechend war die Synthese und strukturelle Untersuchung der Tripeldeckerkomplexe des Scandiums von besonderem Interesse. Aufgrund der unterschiedlichen Koordinationen der beiden COT"-Liganden am Scandiumatom wurde erwartet, dass sich dieses Strukturmerkmal auch im Tripeldecker findet. Dazu wurde analog dem Holmium-Tripeldecker von Edlmann *et al.* [55] die Reaktion des Sandwich-Komplexes zum Tripeldecker mit CoCl<sub>2</sub> durchgeführt. Dementsprechend wurden zwei Äquivalente **8** mit wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 umgesetzt. Nach Abtrennung des ausgefallenen Cobalts in Form eines schwarzen Feststoffs konnten gelbe Kristalle gewonnen werden. Einkristalle des Multideckers **10** wurden aus *n*-Pentan gewonnen. Ungewöhnlich daran ist, dass die Tripeldecker aus stark aufkonzentrierten Lösungen von wenigen Millilitern Lösungsmittel auskristallisierten, während die Kristallisation von **10** in

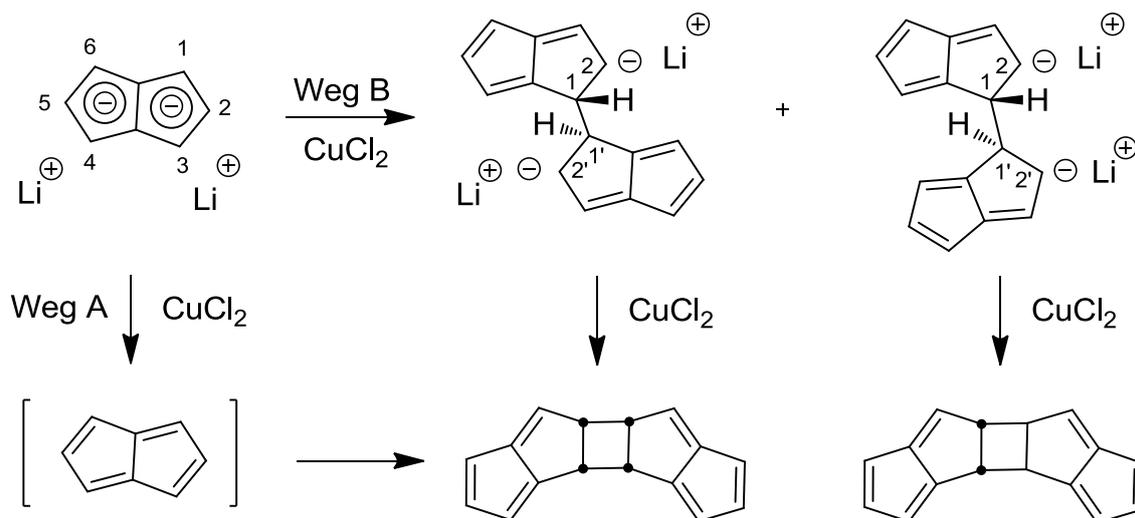
verhältnismäßig geringer Konzentration beobachtet werden konnte. Nach kurzer Zeit konnten gelbe Kristalle in einer Ausbeute von 26% gewonnen werden. Untersuchungen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren, Infrarotspektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse zeigten, dass es sich um den Komplex  $[\text{Sc}_2\{\mu\text{-BTHP}\}(\text{COT}^{\text{II}})_2]$  (**10**) mit  $\text{BTHP}^{2-} = \text{Bis}(3,5\text{-bis}(\text{trimethylsilyl})\text{-}1,3\text{a},6,6\text{a-tetrahydropentalene-}1\text{-yl})\text{diid}$  bzw.  $\text{Bis}(2,7\text{-bis}(\text{trimethylsilyl})\text{bicyclo}[3,3,0]\text{octa-}2,7\text{-dien-}4\text{yl})\text{diid}$  (nachfolgend als  $\text{Bis}(\text{tetrahydropentalen})$  bezeichnet) handelt. Der erwartete Tripeldecker-Komplex **11** konnte erst aus einer zweiten Kristallisation der gleichen Mutterlauge gewonnen werden (**Scheme 30**).



**Scheme 30:** Synthese der Komplexe  $[\text{Sc}_2\{\mu\text{-BTHP}\}(\text{COT}^{\text{II}})_2]$  (**10**) und  $[\text{Sc}_2(\text{COT}^{\text{II}})_3]$  (**11**) aus  $[\text{Li}(\text{DME})_3][(\eta^3\text{-COT}^{\text{II}})\text{Sc}(\eta^8\text{-COT}^{\text{II}})]$  (**8**).

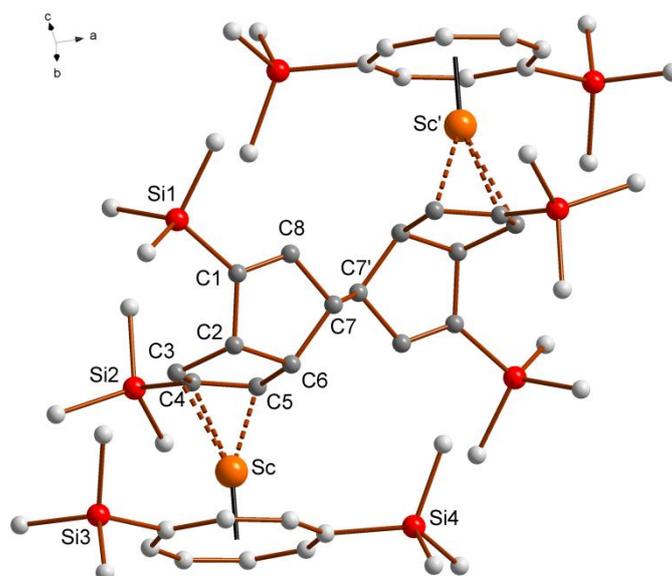
Die gelben Kristalle wuchsen im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Besonderheit an **10** ist der verbrückende tetracyclische Ligand ( $\text{BTHP}^{2-}$ ), der sich formal durch Einelektronenoxidation und anschließende Dimerisierung von zwei Radikalanionen bildet. Während dieser Prozesse werden aus zwei Cyclooctatetraeniden formal Tetrahydropentalenradikale, die über eine C-C-Bindung miteinander dimerisieren. Solche Einelektronenoxidationen bzw. oxidative Kupplungsreaktionen an Bis(pentalenen) wurden unter anderem von You *et al.*

untersucht und mögliche Reaktionswege von Pentalen zu Bis(pentalen) über  $\text{CuCl}_2$  diskutiert. Dazu wurde dieses Molekül doppelt lithiiert und anschließend bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\text{CuCl}_2$  umgesetzt. Es entstand unter anderem ein Dimer aus zwei Pentalen-Einheiten, die über eine radikalische Zwischenstufe miteinander an je zwei benachbarten Kohlenstoffatomen verknüpft wurden (**Scheme 31**) [90].



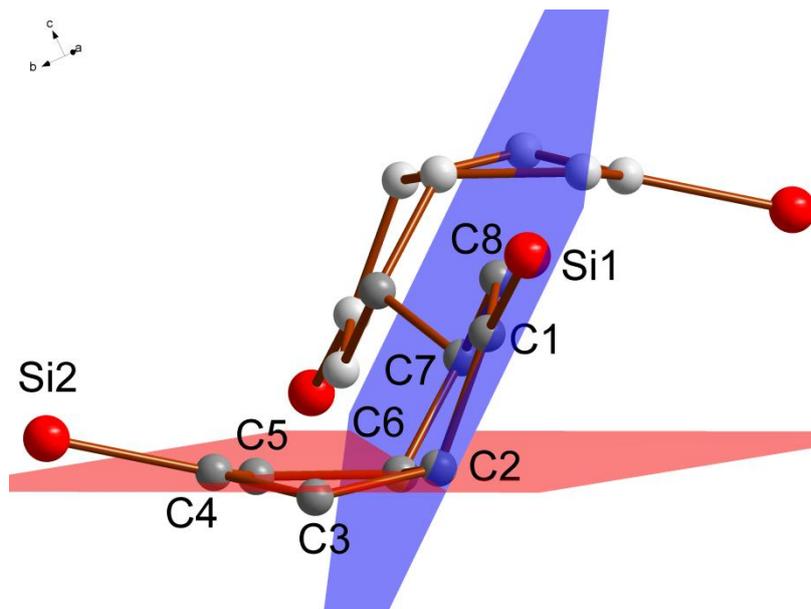
**Scheme 31:** Mögliche Reaktionswege zur Bildung von dimeren Pentalenen durch  $\text{CuCl}_2$  [90].

Neben diesen intra- und intermolekularen Bindungsknüpfungen finden keine Silylgruppenwanderungen statt, wie es bei der Synthese des Holmium-Tripeldeckers der Fall war [55]. Begünstigt wird die Umwandlung in diesen Liganden durch den Verlust der Aromatizität der  $\eta^3$ -gebundenen  $\text{COT}^-$ -Liganden von **8**. Dieser in der Literatur bisher nicht beschriebene Ligand verbindet nun zwei  $\text{Sc}(\text{COT}^-)$ -Einheiten miteinander. Um die verschiedenen Bestandteile des Komplexes deutlicher darzustellen, sind in **Abb. 23** die Scandiumatome orangefarben, die Siliciumatome rot, die  $\text{COT}^-$ -Kohlenstoffe hellgrau und die BTHP-Kohlenstoffe dunkelgrau gezeichnet.



**Abb. 23:** Molekülstruktur von  $[\text{Sc}_2\{\mu\text{-BTHP}\}(\text{COT}'')_2]$  (**10**) ohne Wasserstoffatome mit durchschnittlichen Bindungslängen (Å): Sc-C(COT'') 2.353(2) - 2.449(2), Sc-Centr.(COT'') 1.5097(8), Sc-C(BTHP) 2.335(2) - 2.414(2) Å. Die Kohlenstoffatome des BTHP-Liganden sind dunkelgrau dargestellt.

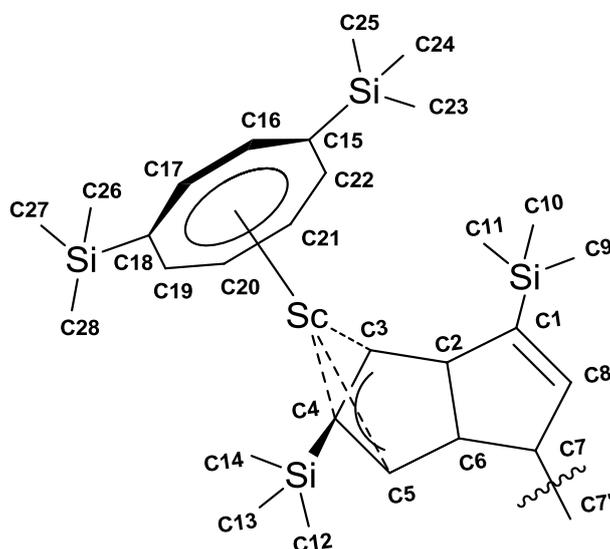
**Abb. 23** zeigt die Molekülstruktur von **10**. Diese besteht aus zwei Scandiumatomen, die jeweils eine  $\eta^8$ -Bindung zu einem COT''-Liganden besitzen. Verbrückt werden die beiden Scandiumatome durch den tetracyclischen, neu entstandenen Liganden BTHP. Dieser ist jeweils über eine allylische  $\eta^3$ -Bindung an die Scandiumatome koordiniert. Der Mittelpunkt dieser Koordination ist ein quartäres Kohlenstoffatom des BTHP-Liganden. Der Deformationswinkel der doppelten Fünfringe des BTHP-Liganden beträgt ca.  $65^\circ$  (siehe **Abb. 24**). Insgesamt ist das Molekül inversionssymmetrisch aufgebaut. Trotz der Umwandlung von zwei COT''-Ringen zu zwei formalen Tetrahydropentalenmolekülen, die durch Dimerisierung miteinander verknüpft werden, fand keine Silylgruppenwanderung statt. Auch die Koordinationssphäre des Scandiums hat sich nicht geändert. Jedes Scandiumatom ist durch eine  $\eta^8$ - und eine  $\eta^3$ -Bindung an zwei Liganden gebunden. Diese bevorzugte Art der Koordinationssphäre von Scandium scheint zu erklären, warum die Bildung des BTHP-Liganden bei vergleichbaren Seltenenerdkomplexen nicht beobachtet werden konnte. Ein Beispiel dafür ist der Ta-Komplex von Abbasali *et al.*, beim dem ebenfalls eine Umwandlung von einem COT''-Liganden in einen zweifach substituierten Pentalen-Liganden erfolgte [79].



**Abb. 24:** Zur übersichtlicheren Darstellung der Deformation des BTHP-Liganden wurde dieser ohne Methylgruppen dargestellt. Durch den Fünfring C1, C2, C6 - C8 wurde eine blaue Ebene und durch den Fünfring C2 - C6 wurde eine rote Ebene gelegt. Der Winkel der Ebenen zueinander beträgt ca. 65°.

Für eine erleichterte Diskussion ist ein Teil der Molekülstruktur von **10** in **Scheme 32** dargestellt. Die Bindungslängen für Sc-C(COT'') betragen 2.353(2) - 2.449(2) Å. Der Abstand Sc-Centr.(COT'') ist 1.510(1) Å groß. Damit sind sowohl die Bindungslängen, als auch der Abstand des Ringmittelpunkts zum Scandiumatom genauso groß wie bei **8** und **9**. Die Bindungslängen Sc-C (Sc-C3, Sc-C4, Sc-C5) zum BTHP-Liganden betragen 2.335(2), 2.402(2) und 2.414(2) Å. Innerhalb des BTHP-Liganden betragen die Bindungslängen C3-C4 1.404(3) Å und C4-C5 1.394(3) Å. Hinzu kommt die Doppelbindung zwischen C1-C8 mit 1.325(3) Å. Damit liegen diese drei Bindungslängen im Bereich für typische Doppelbindungen [42,91]. Zudem kann angenommen werden, dass aufgrund der C-C-Bindungslängen im Verhältnis zu den anderen C-C-Bindungen im BTHP-Liganden die negativen Ladungen über diese drei Kohlenstoffatome verteilt ist. Alle weiteren C-C-Bindungen im BTHP-Liganden liegen im typischen Bereich für Einfachbindungen von 1.509(3) - 1.582(3) Å [91]. Diese haben zudem einen tetraedrischen Aufbau. Somit wird den Kohlenstoffatomen C2, C6 und C7 ein sp<sup>3</sup>-hybridisierter Charakter und den Kohlenstoffatomen C1, C3, C4, C5 und C8 mit der planaren Umgebung ein sp<sup>2</sup>-hybridisierter Charakter zugeschrieben. Der Unterschied der verschiedenen hybridisierten Kohlenstoffatome kann im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum beobachtet werden. Die Kohlenstoffatome C2, C6 und

C7 haben eine chemische Verschiebung von  $\delta = 91.2, 43.3$  und  $58.0$  ppm. Die chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoffatome C1, C3, C4, C5 und C8 liegen bei  $\delta = 152.6, 89.9, 146.9, 140.3$  und  $63.3$  ppm. Die Siliciumsignale der beiden verschiedenen Liganden im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum lassen sich gut voneinander unterscheiden. Die  $^{29}\text{Si}$ -Signale der  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten der COT"-Liganden haben eine typische chemische Verschiebung von ca. 0 ppm, wie sie auch bei den anderen Sandwichkomplexen dieser Arbeit beobachtet werden konnten. Die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen des BTHP-Liganden haben dagegen eine chemische Verschiebung von ca. -15 ppm. Die chemische Verschiebung des  $^{45}\text{Sc}$ -Signals liegt bei 159 ppm.

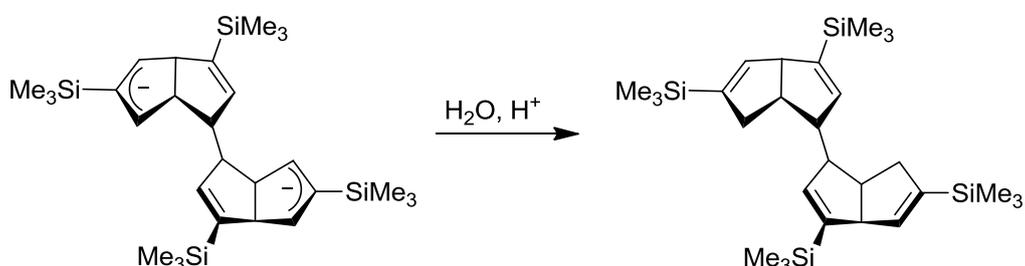


**Scheme 32:** Atomnummerierung von **10**. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls ist nur eine Hälfte gezeigt. Die gewellte Linie stellt die Schnittkante dar.

Das Infrarotspektrum von **10** ähnelt mit seinen Absorptionsbanden den Infrarotspektren der anderen Sandwich-Komplexe. Der Grund dafür ist, dass keine neuen Bindungstypen hinzugekommen sind. Im Massenspektrum dieses Komplexes konnten einige charakteristische Fragmente detektiert werden. Viele Fragmente sind durch Abspaltung von TMS-Gruppen entstanden. Trotz der geringen relativen Intensität von unter 1 rel.% sind die Peaks bei  $m/z = 1009$  und  $938$   $u$  erwähnenswert, weil diese den Fragmenten  $[\text{M} - \text{TMS}]^+$  und  $[\text{M} - 2 \text{TMS} + 2\text{H}]^+$  zugeordnet werden können. Außerdem wurde das Fragment  $[\text{M} - \text{ScCOT}'']^+$  bei  $790$   $u$  mit 3 rel.% gemessen. Mit ähnlicher relativer Häufigkeit wurde das Fragment bei  $586$   $u$

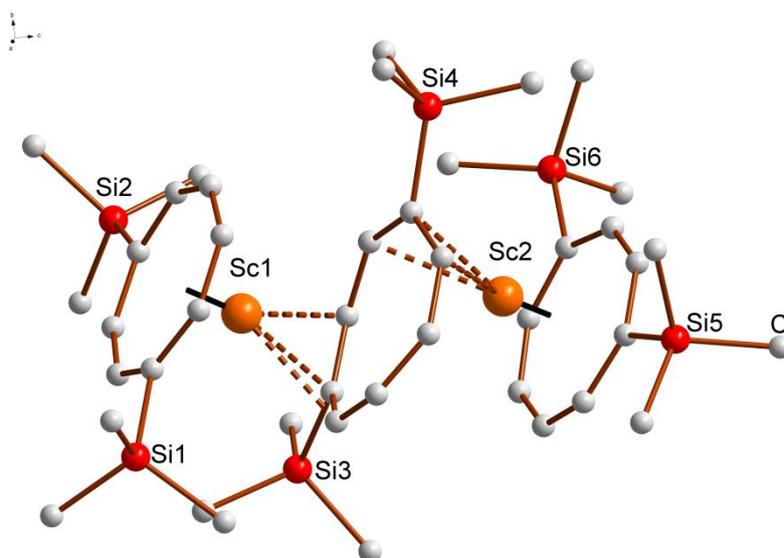
detektiert. Es kann dem Fragmentation  $[M - 2 \text{COT}]^+$  zugeordnet werden. Weitere Fragmente mit wesentlich höheren Häufigkeiten sind die Fragmentationen des BTHP-Liganden. So kann man diesem die Fragmente  $[\text{BTHP} + 2 \text{H}]^+$  bei 498  $u$  mit 58 rel.%,  $[\text{BTHP} - \text{TMS} + 2 \text{H}]^+$  bei 425  $u$  mit 31 rel.% und das  $[\text{BTHP} - 2 \text{TMS} + \text{H}]^+$  mit 15 rel.% bei 351  $u$  zuordnen. Noch häufiger wurde das Fragment des  $[\text{COT}]^+$  bei 249  $u$  mit 93 rel.% relativer Intensität detektiert. Den Basispeak bildet ein Fragment bei 147  $u$ .

Der neue Ligand, der bisher in der Literatur nicht beschrieben und charakterisiert wurde, konnte in einer anschließenden Hydrolysereaktion von **10** mit HCl zum Bis(3,5-bis(trimethylsilyl)-1,3a,6,6a-tetrahydropentalen-1-yl) ( $\text{H}_2\text{BTHP}$ ) umgewandelt (**Scheme 33**) und ebenfalls strukturell charakterisiert werden. Die Extraktion erfolgte mithilfe von Chloroform. Die farblosen Kristalle, die in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen werden konnten, wurden aus *n*-Pentan auskristallisiert. Die Protonierung des allylischen C3-Kohlenstoffatoms führt zur Ausbildung einer Doppelbindung zwischen C7 und C8 mit 1.359(3) Å und einer Einfachbindung zwischen C6 und C7 mit 1.487(3) Å [92].



**Scheme 33:** Protonierung des  $\text{BTHP}^{2-}$  zum  $\text{H}_2\text{BTHP}$  [92].

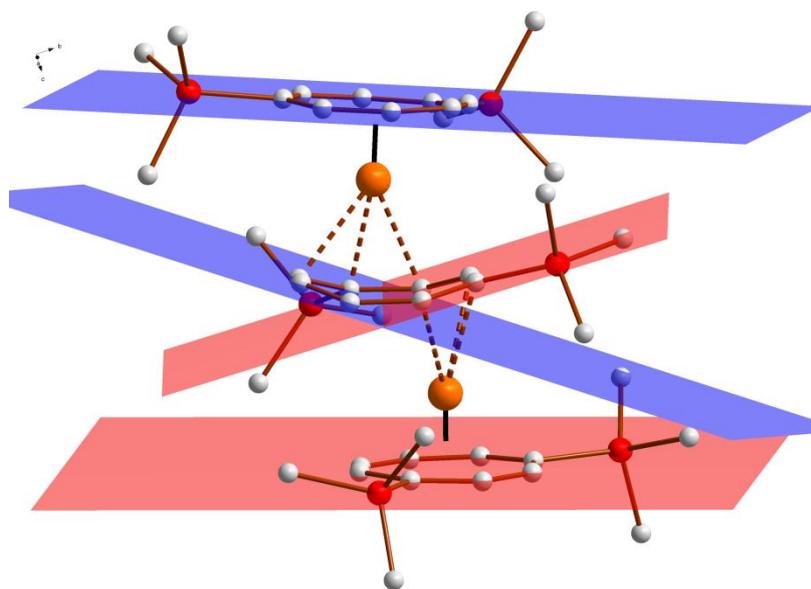
Wie in **Scheme 30** bereits gezeigt, führt eine Oxidation eines  $\text{COT}^{\text{II}}$ -Liganden von **8** mit Hilfe von  $\text{CoCl}_2$  nicht nur zu Komplex **10**, sondern auch der ursprünglich angestrebte Tripeldeckerkomplex des Scandiums  $[\text{Sc}_2(\text{COT}^{\text{II}})_3]$  konnte durch anschließende Kristallisation aus der Mutterlauge von **10** in 36% Ausbeute gewonnen werden. Die relativ geringe Ausbeute ist bedingt durch die sehr gute Löslichkeit z.B. in *n*-Pentan. Die schwach gelben Kristalle von **11** wuchsen in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$ . In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle.



**Abb. 25:** Molekülstruktur von  $[\text{Sc}_2(\text{COT}'')_3]$  (**11**) im Kristall (eins von zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der Elementarzelle) ohne Wasserstoffatome mit charakteristischen Bindungslängen (Å): Sc-Centr(außen) 1.517(5) und 1.533(5), Sc-Centr.(innen) 2.023(20) und 2.050(23), Sc-C(außen) 2.353(11) - 2.444(11), Sc-C(innen) 2.378(10) - 2.486(11).

**Abb. 25** zeigt die Molekülstruktur von **11**. Sie setzt sich zusammen aus zwei Scandiumatomen und drei  $\text{COT}''$ -Liganden. Damit entspricht die Zusammensetzung dieses Tripeldeckerkomplexes den bisher veröffentlichten  $[\text{Ln}_2(\text{COT}'')_3]$  mit  $\text{Ln} = \text{Dy}$  [4],  $\text{Er}$  [6],  $\text{Ho}$  [55],  $\text{Ce}$  [62],  $\text{Sm}$  [62],  $\text{Nd}$  [62,63]. Es konnte bei diesem Tripeldecker keine Silylgruppenwanderung am mittleren  $\text{COT}''$ -Liganden festgestellt werden, jedoch gibt es deutliche Unterschiede zu den bisherigen Tripeldecker-Komplexen. Das ist zum einen der mittlere  $\text{COT}''$ -Ligand, der nicht planar, sondern leicht gewölbt ist, und zum anderen die Koordination dieses Rings zu den beiden Metallatomen. Werden zwei Sandwich-Komplexe zum Tripeldecker umgewandelt, dann behält das Metallatom seine Koordinationssphäre bei. Für die bisher diskutierten Sandwich-Komplexe der Seltenen Erden **2** - **6** war das eine  $\eta^8$ -Koordination zu jedem  $\text{COT}''$ -Liganden. Bei den Scandiumsandwich-Komplexen **8** und **9** gibt es sowohl eine  $\eta^8$ -, als auch eine  $\eta^3$ -Koordination. Diese Koordinationssphäre findet sich auch bei **11** wieder. Dadurch, dass beide Scandiumatome an den mittleren Ring  $\eta^3$ -gebunden sind, wird dieser  $\text{COT}''$ -Ligand leicht deformiert. Die Bindungslängen der Scandiumatome zu den inneren Ringkohlenstoffatomen sind mit  $\text{Sc1-C} = 2.378(10)$ ,  $2.464(10)$  und  $2.468(11)$  Å und  $\text{Sc2-C} = 2.394(12)$ ,  $2.464(11)$  und  $2.486(11)$  Å

ungefähr gleich groß. Die jeweils kürzesten Atomabstände der Scandiumatome zu den inneren Ringkohlenstoffatomen sind die zu den quartären Kohlenstoffatomen. Ebenso verhält es sich mit den Bindungslängen der Scandiumatome zu den äußeren Ringkohlenstoffatomen. Für Sc2-C sind die Bindungslängen 2.373(11) - 2.424(10) Å groß und für Sc1-C sind sie 2.353(11) - 2.444(11) Å groß. Die dazugehörigen Abstände Sc-Centr. sind mit 1.516(20) Å und 1.513(20) Å leicht kürzer als dieselben Abstände in den Komplexen **8** und **9**.

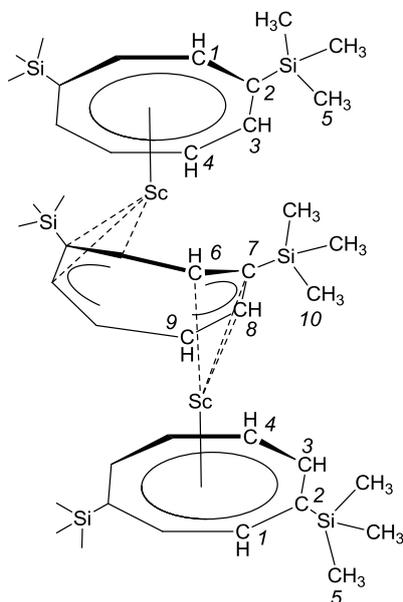


**Abb. 26:** Darstellung eines der beiden  $[\text{Sc}_2(\text{COT}'')_3]$  (**11**) im Kristall mit mehreren Ebenen, die durch die Kohlenstoffatome der einzelnen Ringe gelegt wurden.

Um darzustellen, wie die einzelnen Ringe zueinander stehen, wurden in der Molekülstruktur in **Abb. 26** durch die einzelnen Ringe Ebenen gelegt und die Winkel zwischen diesen Ebenen bestimmt. Insgesamt vier Ebenen wurden im gesamten Molekül erzeugt, zwei, die jeweils durch alle Kohlenstoffatome der äußeren COT''-Liganden gelegt wurden und zwei durch den verbrückenden COT''-Liganden. Die zwei roten Ebenen wurden durch die Kohlenstoffatome (C1 - C8) und (C15, C20 - C22) und zwei blaue Ebenen wurden durch die Kohlenstoffatome (C16 - C19) und (C29 - C36) gelegt. Äquivalent wurde dies auch für das zweite Molekül im Kristall durchgeführt. Es wurden die Winkel zwischen den roten und blauen Ebenen, sowie zwischen den beiden Ebenen des mittleren Rings untersucht. Die zu vergleichenden

Ebenen wurden so gewählt, dass die enthaltenen Kohlenstoffatome eine Koordination zu demselben Scandiumatom besitzen. Die Winkel betragen zwischen den blauen Ebenen  $12.1^\circ$  und zwischen den roten Ebenen  $15.4^\circ$ . Auch kann so die Deformation des mittleren Rings um  $31.4^\circ$  ermittelt werden. Mit  $5.5^\circ$  sind die äußeren Ringe nahezu parallel zueinander angeordnet. Diese Winkel sind für beide Moleküle in der asymmetrischen Zelle gleich.

Obwohl die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Tripeldeckers **11** in Benzol- $d_6$  (**Tabelle 13**) und das des Sandwich-Komplexes **8** in THF- $d_8$  angefertigt wurden, kann man anhand der chemischen Verschiebungen und Anzahl der Signale die Umwandlung vom Sandwich-Komplex zum Tripeldecker zeigen. Im Bezug auf die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in **11** können die selben Effekte beobachtet werden wie bei **8**. Das bedeutet, dass der mittlere Ring ein ähnliches Signalmuster erzeugt wie die Äußeren. Da dieser aber verbrückend wirkt, haben diese Signale andere chemische Verschiebungen. Somit verdoppelt sich erwartungsgemäß die Anzahl der Signale in allen drei verschiedenen NMR-Spektren von **11** im Gegensatz zu den Spektren in **8**. Zur erleichterten Diskussion der NMR-Spektren kann **Scheme 34** verwendet werden.



**Scheme 34:** Schematische Darstellung von  $[\text{Sc}_2(\text{COT}'')_3]$  **11** zur Zuordnung der NMR-Signale.

**Tabelle 13:** Übersicht über wichtige  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -NMR- und  $^{45}\text{Sc}$ -NMR-Signale des Komplexes **11**, gemessen in Benzol- $d_6$ .

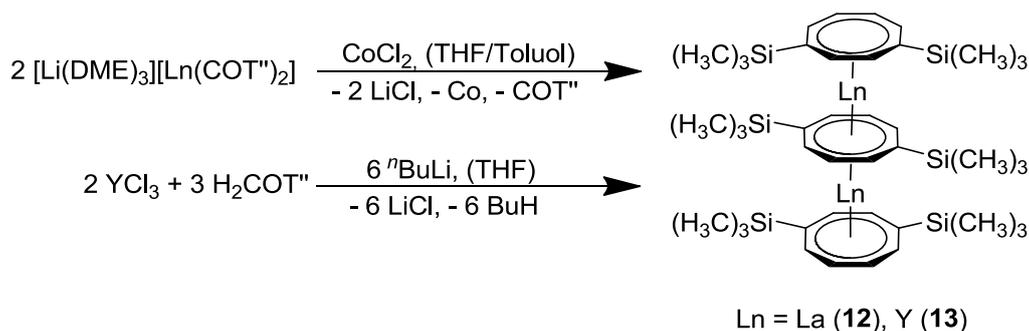
$\delta$ in ppm		<b>11</b>		
		$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	
$\eta^8\text{-COT}''$	1	6.50, s	101.5	
	2		104.4	
	3	6.52, m	100.6	
	4	5.97, m	98.5	
	5	0.47, s	0.8	
$\mu\text{-COT}''$	6	5.74, s	97.2	
	7		103.3	
	8	5.46, m	96.0	
	9	6.10, m	103.6	
	10	0.48, s	1.0	
$^{29}\text{Si}$	5			6.5
	10			0.0
$^{45}\text{Sc}$				14, br

Das Singulett ( $H1$ ) des  $\text{COT}''$ -Liganden von **11** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde zwischen den dazugehörigen Multipletts ( $H3$ ,  $H4$ ) detektiert, während beim Sandwich-Komplex **8** das Singulett von allen Signalen der Ringprotonen am stärksten tieffeldverschoben war. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist dieser Unterschied durch die Verschiebungen der Signale nicht so deutlich zu erkennen. Beim  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum befindet sich das Signal der Siliciumatome des verbrückenden Liganden bei 0.0 ppm und das der äußeren  $\text{COT}''$ -Liganden bei 6.5 ppm. Zum Vergleich dazu hatten die Siliciumsignale der äußeren  $\text{COT}''$ -Liganden des Komplexes  $[\text{Sc}_2\{\mu\text{-BTBP}\}(\text{COT}'')_2]$  (**10**) eine chemische Verschiebung von 0 ppm. Deutlich größer ist die Verschiebungsdifferenz von 145 ppm zwischen den Scandiumsignalen von **10** und **11** mit 159 ppm zu 14 ppm im  $^{45}\text{Sc}$ -NMR-Spektrum. Im Massenspektrum von **11** findet man den Molekülionenpeak mit 90 rel.% bei  $m/z = 834$  u, und auch andere eindeutige Fragmente kann man bestimmten Peaks zuordnen. So erhält man Peaks für die Fragmente  $[\text{Sc}_2(\text{COT}'')_2]^+$  mit 21 rel.%,  $[\text{Sc}(\text{COT}'')_2]^+$  mit 24 rel.% und  $[\text{Sc}(\text{COT}'')]^+$  mit 90 rel.%. Das  $[\text{COT}''+\text{H}]^+$  ist Basispeak. Ebenfalls konnte das

$[\text{Sc}_2(\text{COT}'')]^+$  mit 30 rel.% detektiert werden. Im IR-Spektrum der Verbindung wurden die typischen Absorptionsbanden für Valenz- und Deformationsschwingungen gefunden. Neben den Absorptionsbanden bei 2954, 2896 oder 1314  $\text{cm}^{-1}$ , die durch die CH-Valenz- und Deformationsschwingungen der Methylgruppen erzeugt werden, sind auch Banden für Valenz- und Deformationsschwingungen der Trimethylsilylgruppe bei 1244 und 825  $\text{cm}^{-1}$  vorhanden. Die  $\nu$ -CH-Valenzschwingungen von aromatischen Kohlenstoffatomen erzeugen Absorptionsbanden bei 3029 und 1580  $\text{cm}^{-1}$  und durch CH-Deformationsschwingungen bei 737  $\text{cm}^{-1}$ .

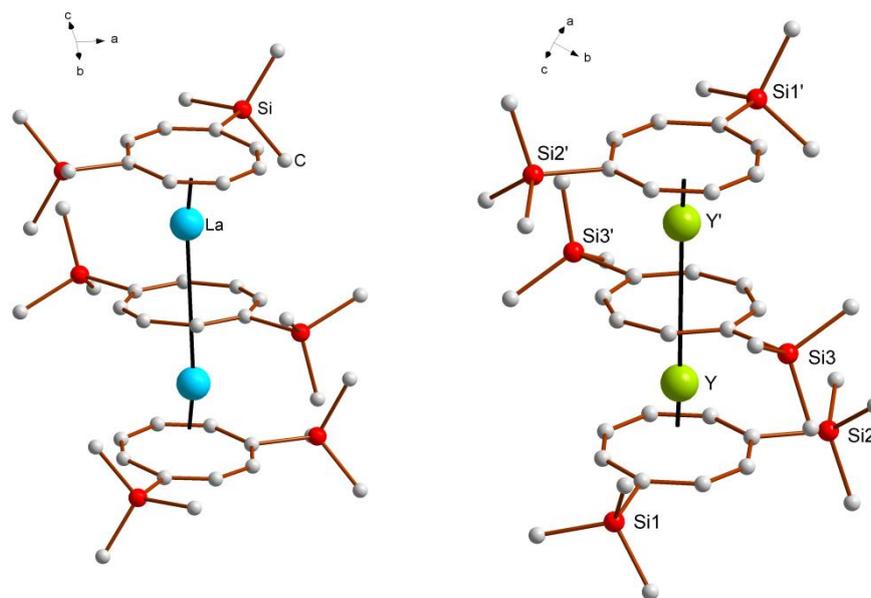
Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten war es möglich den Tripeldecker **11** vom Bispentalenkomplex **10** zu trennen. Jedoch war die sehr hohe Löslichkeit von **11** eine Herausforderung, um XRD-fähige Kristalle zu erhalten. Die relativ geringe Ausbeute erklärt sich durch die mehrfache Kristallisation. Darüber hinaus wurde der Tripeldecker **11** unter mehreren verschiedenen Bedingungen synthetisiert, d.h. die Oxidation der COT''-Liganden erfolgte teilweise in siedenden Toluol, oder die stöchiometrischen Mengen des eingesetzten Scandium(III)-Chlorids und des Cyclooctatetraenids wurden geändert. Zudem wurde eine Reaktion mit Silber(I)-Chlorid, anstelle von Cobalt(II)-chlorid durchgeführt, die zu sehr geringen Ausbeuten führte. Bei allen Variationen der Reaktionsbedingungen konnte der Tripeldecker mittels NMR-Untersuchungen bestätigt werden.

Neben dem Scandiumtripeldecker **11** konnten zwei weitere Tripeldeckerkomplexe,  $[\text{La}_2(\text{COT}'')]_3$  (**12**) und  $[\text{Y}_2(\text{COT}'')]_3$  (**13**), gewonnen werden. **Scheme 35** zeigt die zwei möglichen Syntheserouten. Beide Komplexe konnte durch Oxidation eines COT''-Liganden durch wasserfreies Cobalt(II)-chlorid synthetisiert werden. Zusätzlich gelang es, **13** auch durch stöchiometrischen Einsatz von  $\text{YCl}_3$  und  $\text{H}_2\text{COT}''$  darzustellen. Kristalle von **13** konnten in einer Ausbeute von 24% gewonnen werden, während die Ausbeute von **12** so gering war, dass lediglich einige Kristalle isoliert werden konnten. Diese wurden verwendet, um mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die Zusammensetzung und Konnektivität der Atome zu untersuchen.



**Scheme 35:** Synthese der Tripeldeckerkomplexe **12** und **13**.

Alle COT''-Liganden in **12** und **13** sind über  $\eta^8$ -Koordinationen an die Metallatome gebunden. Das entspricht auch den Bindungsverhältnissen in anderen Tripeldeckerkomplexen des Typs  $[\text{Ln}_2(\text{COT}'')_3]$  [55,63]. Damit unterscheiden sie sich hinsichtlich der Bindungsverhältnisse von Komplex **11**. Dort ist der mittlere Ring über eine  $\eta^3$ -Bindung an die Scandiumatome gebunden. Dieser Ring ist außerdem leicht deformiert, während die mittleren COT''-Liganden von **12** und **13** planar sind. Ein weiterer Unterschied zwischen **11** und **12**, sowie **13** ist die Silylgruppenwanderung am mittleren COT''-Ring. Dort stehen die  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten in 1,5-Stellung, während die äußeren COT''-Liganden eine 1,4-substituiert sind. Dieser Effekt konnte auch bei den Tripeldeckern  $[\text{Ln}_2(\text{COT}'')_3]$  mit Ln = Ho [55], Tb und Tm [64] beobachtet werden. Die Molekülstruktur von **13** im Kristall konnte vollständig verfeinert werden, was für **12** leider nicht möglich war. Deshalb werden im Folgenden nur die Bindungslängen und Winkel im inversionssymmetrischen Komplex **13** diskutiert. Die Bindungslängen der äußeren Ringkohlenstoffatome zu den Yttriumatomen betragen 2.528(6) - 2.549(7) Å. Damit sind diese Bindungslängen kürzer als die Bindungslängen der inneren Ringkohlenstoffatome zu den Yttriumatomen mit 2.739(6) - 2.791(5) Å. Im Vergleich mit dem Holmiumtripeldecker von Edelman *et al.* stimmen die Bindungslängen zu den Metallatomen sowohl für die äußeren Kohlenstoffatome des COT''-Liganden mit 2.510(8) - 2.570(7) Å als auch für die Kohlenstoffatome des inneren COT''-Liganden mit 2.703(9) - 2.881(8) Å überein [55]. Die dazugehörigen Abstände Y-Centr. betragen 1.745(2) Å (außen) und 1.756(3) Å (innen). Trotz der Silylgruppenwanderung am mittleren COT''-Liganden beeinflussen sich die Substituenten gegenseitig. Dadurch sind die COT''-Liganden nicht parallel zueinander angeordnet, sondern weichen um  $4.8(4)^\circ$  von der Parallelität zueinander ab.



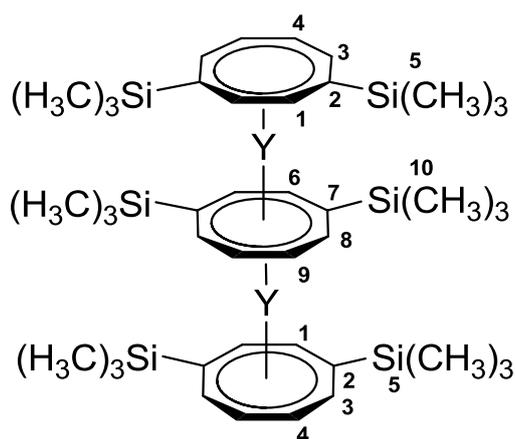
**Abb. 27:** Molekülstrukturen der Tripeldeckerkomplexe  $[\text{La}_2(\text{COT}'')_3]$  (**12**) links und  $[\text{Y}_2(\text{COT}'')_3]$  (**13**) rechts, jeweils ohne Wasserstoffatome.

Für ein besseres Verständnis der Zusammensetzung der Verbindung wurden ein  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von den gewonnenen Kristallen angefertigt (**Tabelle 14**). Dabei zeigte sich, dass sich die Tripeldeckerstruktur bestätigt, jedoch die Substitution am mittleren  $\text{COT}''$ -Liganden ausschließlich 1,4 ist. Über das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist diese Substitution am mittleren Ring nachweisbar. So kann man den Protonen der äußeren Ringe die Signale bei  $\delta = 6.25, 6.18 - 6.15$  und  $6.01 - 5.96$  ppm zuordnen. Teilweise überlagern sich diese Signale mit den Protonensignalen des inneren Rings bei  $\delta = 6.18 - 6.15$  und  $6.01 - 5.96$  ppm. Ein weiteres Signal bei  $6.09 - 6.05$  ppm ist den Ringprotonen des Tripeldeckers zuzuordnen. Daraus geht zwar nicht die Stellung der einzelnen Protonen zueinander hervor, jedoch würde man für eine 1,5-Substitution nur zwei Signale erwarten. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist sehr hilfreich, um die Position der Substituenten zueinander aufzuklären. Befinden sich die Substituenten in 1,4-Position, dann sind für diesen Ring vier Signale zu erwarten, für eine 1,5-Substitution dagegen nur drei Kohlenstoffsignale. Entsprechend **Tabelle 14** muss eine 1,4-Substitution am mittleren Ring vorliegen. Ein weiterer Beweis für den Tripeldecker ist das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum, bei dem zwei Siliciumsignale bei  $6.17$  (innerer Ring) und  $4.11$  ppm (äußerer Ring) zu finden sind. Nachträglich konnte auch der Tripeldecker  $[\text{Y}_2(\text{COT}'')_3]$  mit 1,4-Substitution am mittleren Ring auskristallisiert

und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Damit ist  $[Y_2(COT'')_3]$  der erste Tripeldecker, von dem beide Isomere gewonnen und charakterisiert werden konnte [64].

**Tabelle 14:** Übersicht über wichtige  $^1H$ -,  $^{13}C$ -, und  $^{29}Si$ -NMR-Signale des Komplexes **13**, gemessen in Toluol- $d_6$ .

$\delta$ in ppm		<b>13</b>		
		$^1H$ -NMR	$^{13}C$ -NMR	
$\eta^8$ -COT''	1	6.25, s	102.3	
	2		103.8	
	3	6.18-6.15, m	101.5	
	4	6.01-5.96, m	99.9	
	5	0.46, s	0.9	
$\mu$ -COT''	6	6.14, s	93.7	
	7		95.2	
	8	6.09-6.05, m	94.2	
	9	6.01-5.96, m	92.8	
	10	0.65, s	0.7	
$^{29}Si$	5			4.1
	10			6.2



**Scheme 36:** Atomnummerierung von **13** zur Zuordnung der NMR-Signale.

Einen weiteren Beweis für die Zusammensetzung der Verbindung liefert das Massenspektrum des Tripeldeckers. Dort konnten fünf Peaks dem Komplex **13**

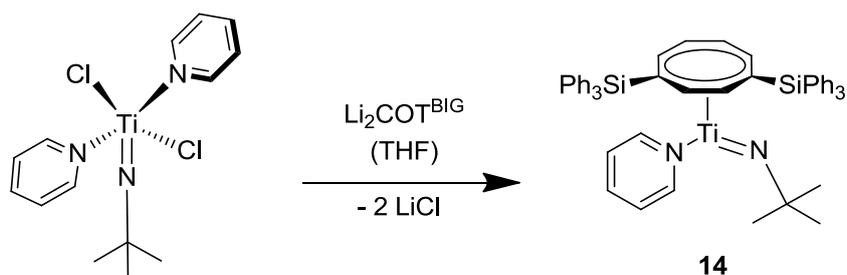
zugeordnet werden. Bei 849  $u$  findet man mit 8 rel.% das Fragment  $[M\text{-HSiMe}_4]^+$ . Bei  $m/z = 673$   $u$  findet man das Fragmention  $[Y_2(\text{COT}^{\prime\prime})_2 - 2H]^+$  mit 3 rel.%. Bei 601, 585 und 337  $u$  findet man mit 15, 5, und 89 rel.% die charakteristischen Fragmentionen  $[Y_2(\text{COT}^{\prime\prime})\text{-HSiMe}_3]^+$ ,  $[Y(\text{COT}^{\prime\prime})+H]^+$  und  $[Y(\text{COT}^{\prime\prime})]^+$ .

### 3.4 Substitutionsreaktionen an Halb- Sandwich-Komplexen des Titans und Zirkoniums

#### 3.4.1 Der Komplex $[\text{Ti}\{\text{COT}^{\text{BIG}}\}(\text{py})(=\text{N}^t\text{Bu})]$

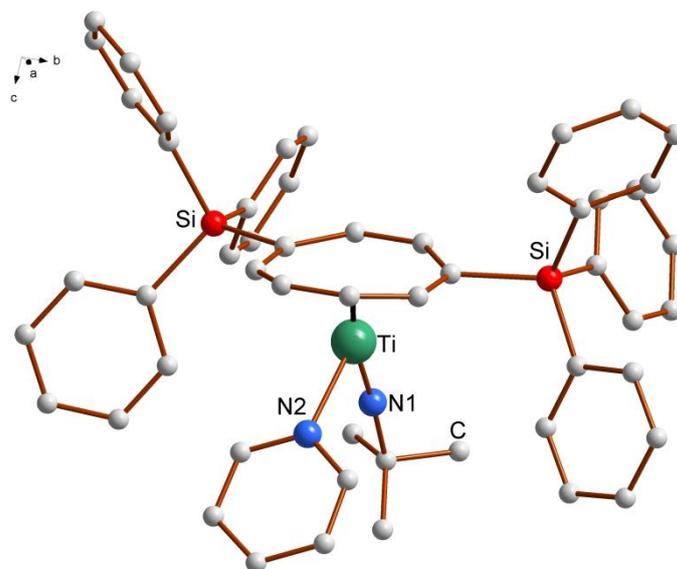
Neben der Synthese und Charakterisierung von Sandwich-Komplexen und Tripeldeckern war ein weiteres Anliegen der Arbeit die Durchführung von Substitutionsreaktionen an Halb-Sandwich-Komplexen des Titans und Zirkoniums. Dazu wurden die Komplexe  $[\text{Ti}\{\text{COT}^{\text{BIG}}\}(\text{py})(=\text{N}^t\text{Bu})]$  (**14**),  $[\text{Zr}(\text{COT})(\text{Cp}^{\text{Bu}})\text{Cl}]$  (**15**) und  $[\text{Zr}(\text{COT})(\text{Cp}^{\prime\prime})\text{Cl}]$  (**16**) dargestellt und anschließend verschiedene Ligandenaustauschreaktionen durchgeführt. Der Fokus lag hier auf der Verwendung des COT-Liganden ( $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ ) und dessen Derivat  $\text{COT}^{\text{BIG}}$  ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{-1,4-(SiPh}_3)_2^{2-}$ ). Dementsprechend werden in diesem Kapitel vier Verbindungen diskutiert, die erfolgreich vollständig strukturell charakterisiert werden konnten.

Für die Synthese des  $[\text{Ti}\{\text{COT}^{\text{BIG}}\}(\text{py})(=\text{N}^t\text{Bu})]$  (**14**) wurde als Edukt das Dichloroimidodipyridintitan(II)  $[\text{Ti}(=\text{N}^t\text{Bu})(\text{py})_2\text{Cl}_2]$  [93] verwendet. Es sollten die beiden Chlorido-Liganden durch einen  $\text{COT}^{\text{BIG}}$ -Liganden ausgetauscht werden, wie es bei Dunn *et al.* für die Komplexe  $[\text{Ti}(\text{NR})(\eta^8\text{-COT})]$  und  $[\text{Ti}(\text{NR})(\eta^8\text{-COT}^{\prime\prime})]$  ( $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ , 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 2,6- ${}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$  und 2- ${}^t\text{BuC}_6\text{H}_4$ ) beschrieben wurde [94]. Dazu wurde das  $\text{H}_2\text{COT}^{\text{BIG}}$  in THF gelöst und mit *n*-Butyllithium deprotoniert. Anschließend erfolgte die Zugabe von Dichloroimidodipyridintitan(II) (**Scheme 37**). Man erhielt eine braune Suspension, die grün-schimmernden Feststoff enthielt. Das THF wurde im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Feststoff in Toluol aufgenommen. Nach anschließender Filtration konnten in Toluol bei 5 °C nach mehreren Tagen gelbe, quaderförmige Kristalle in 84% Ausbeute gewonnen werden. Die gelben Kristalle wuchsen in der orthorombischen Raumgruppe *Pnma*.

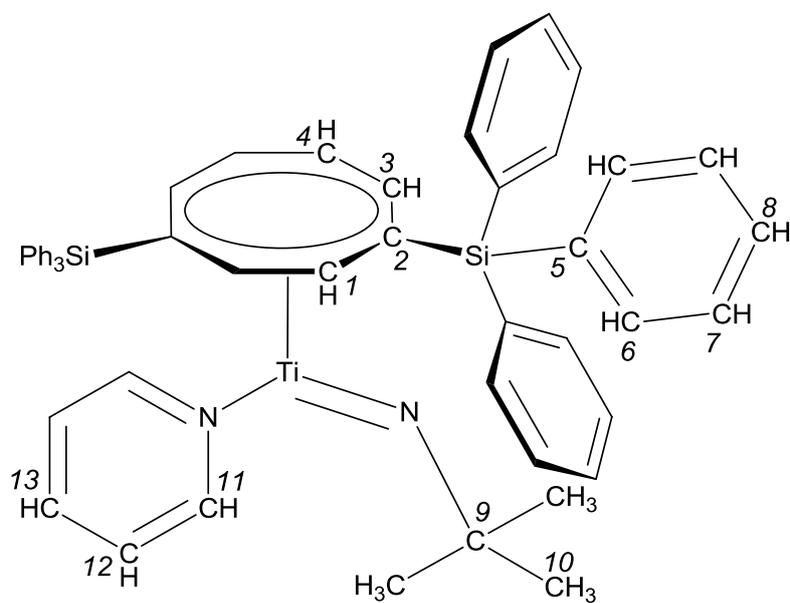


**Scheme 37:** Reaktionsgleichung für Komplex **14**.

**Abb. 28** zeigt die Molekülstruktur **14**. Der Komplex besteht aus einem Titanatom, einer *tert.*-Butylimidogruppe, dem COT<sup>BiG</sup>-Liganden und einem Pyridinmolekül, das die Koordinationssphäre des Titans vervollständigt. Der COT<sup>BiG</sup>-Ligand ist über eine  $\eta^8$ -Koordination an das Titanatom gebunden. Die Bindungslängen der Kohlenstoffatome des COT<sup>BiG</sup>-Liganden und des Titans variieren von 2.333(1) - 2.525(1) Å. Der Abstand Centr.-Ti beträgt 1.527(10) Å. Vergleicht man diese Werte mit der Verbindung [Ti(=N<sup>t</sup>Bu)(COT)] [94], dann erkennt man, dass die Bindungslängen des [Ti(=N<sup>t</sup>Bu)(COT)] Ti-C mit 2.270 - 2.290 Å kürzer sind als die von **14**. Nahezu gleich sind die Bindungslängen Ti=N, die bei **14** 1.707(2) Å und bei [Ti(=N<sup>t</sup>Bu)(COT)] 1.700 Å betragen. Genauso verhält es sich mit der Bindungslänge N-C der *tert.*-Butylgruppe, die bei **14** 1.446(3) Å und beim [Ti(=N<sup>t</sup>Bu)(COT)] 1.450 Å lang ist [94]. Im Gegensatz zum letztgenannten Komplex ist bei **14** ein Pyridinmolekül über eine 2.267(2) Å lange Ti-N-Bindung an das Titanatom koordiniert. Die unterschiedlichen Ti-N-Bindungslängen zeigen, dass die Imidogruppe weiterhin doppelt und das Pyridin einfach an das Titanatom gebunden sind. Der Winkel N-Ti-N beträgt 84.5(1)°. Der Winkel N(py)-Ti-Centr. beträgt 120.3° und N(<sup>t</sup>Bu)-Ti-Centr. ist 155.2°. Somit wird der Winkel Centr.-Ti-N(<sup>t</sup>Bu) kleiner, womit sich der Aufbau des Moleküls zum [Ti(=N<sup>t</sup>Bu)(COT)] unterscheidet. Mit 172.8(2)° sind die Atome Ti=N-C(Me<sub>3</sub>) fast linear angeordnet.



**Abb. 28:** Molekülstruktur von  $[\text{Ti}\{\text{COT}^{\text{BIG}}\}(\text{py})(=\text{N}^t\text{Bu})]$  (**14**) ohne Wasserstoffatome mit charakteristischen Bindungslängen (Å) und -winkeln ( $^\circ$ ): Ti-Centr. 1.527(1), Ti-C (durchschn.) 2.393(1), Ti-N(py) 2.267(2), Ti-N(=N<sup>t</sup>Bu) 1.707(2), N-Ti-N 84.5(1).



**Scheme 38:** Atomnummerierung von **14**.

**Tabelle 15:** Übersicht über wichtige  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale des Komplexes **14**, gemessen in Toluol- $d_6$ .

$\delta$ in ppm		<b>14</b>		
		$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	
$\eta^8\text{-COT}^{\text{BIG}}$	1	6.92-6.89, dd	99.7	
	2		98.4	
	3	7.23-7.22, m	104.0	
	4	7.23-7.22, m	105.5	
Ph	5		135.8	
	6	7.85-7.82, m	137.8	
	7	7.38-7.33, m	128.6	
	8	7.42-7.41, m	130.5	
$^t\text{Bu}$	9		71.4	
	10	0.51, s	33.0	
py	11	7.32-7.30, m	128.9	
	12	7.53-7.51, m	137.0	
	13	7.58-7.56 m	137.1	
$^{15}\text{N}$				
=N( $^t\text{Bu}$ )				441.7
N(py)				56.7
$^{29}\text{Si}$				-3.7

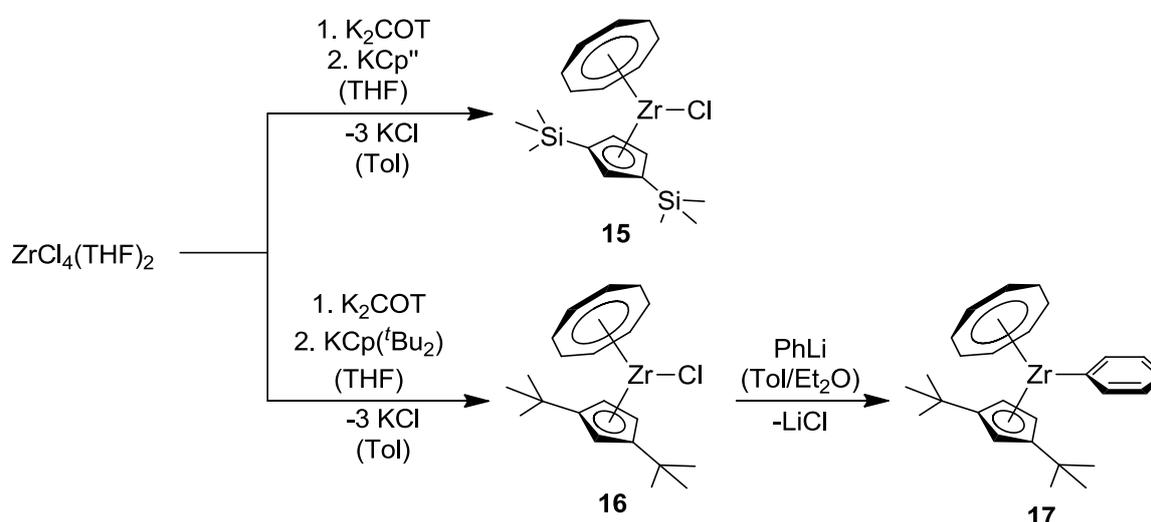
Von der Verbindung **14** wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{15}\text{N}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren gemessen (**Tabelle 15**). Vergleicht man die Signale der Kohlenstoffatome der COT-Liganden von **14** mit denen von  $[\text{Li}(\text{DME})_2][\text{Ce}(\text{COT}^{\text{BIG}})_2]$ , dann erkennt man, dass die Signale von **14** stärker hochfeldverschoben sind. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal des Cerkomplexes ist mit 19.0 ppm tieffeldverschoben [31], während das Siliciumsignal des Titankomplexes **14** mit -3.7 ppm hochfeldverschoben ist. Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signale liegen bei 56.7 ppm für den Pyridinstickstoff und 441.7 ppm für den Imidostickstoff. Im IR-Spektrum können verschiedene charakteristische Absorptionsbanden gefunden werden, die die Zusammensetzung der Verbindung bestätigen. Im Bereich von 3100 - 2800  $\text{cm}^{-1}$  sind sowohl Banden für aromatische als auch aliphatische CH-Valenzschwingungen mit 3058, 3011, 2964, 2924 und 2858  $\text{cm}^{-1}$ . Die CH-

Valenzschwingungen der Phenylringe erzeugen den typischen Fingerprint von Absorptionsbanden bei 1969, 1895, 1830 und 1774  $\text{cm}^{-1}$ . Für die Bindung C-Si findet man die Absorptionsbande bei 1428  $\text{cm}^{-1}$ , und die C-N-Bindungen erzeugen Absorptionsbanden bei 1237 und 1105  $\text{cm}^{-1}$ . Orientiert an Haiges *et al.* werden die Absorptionsbanden bei 501, 434 und 378  $\text{cm}^{-1}$  den Ti-N-Schwingungen zugeordnet [95]. Die Auswertung des Massenspektrums stellte sich als schwierig heraus. Es wurden keine Peaks detektiert, die eindeutig dem Molekül oder titanhaltigen Fragmenten zugeordnet werden konnten. Der Ligand COT<sup>BIG</sup> konnte als vollständig erhaltenes Ion bei  $m/z = 620$   $u$  mit 14 rel.% detektiert werden. Zwei weitere charakteristische Fragmente wurden bei 362  $u$  (32 rel.%) für [COT<sup>BIG</sup> - SiPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und bei 259  $u$  als Basispeak für [SiPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> detektiert. Dafür konnte die Reinheit der Kristalle mit Hilfe der Elementaranalyse bestätigt werden. Diese unterscheiden sich für Kohlenstoff um 0.22% und für Wasserstoff um 0.16% von den theoretischen Werten. Weil die Rohdaten der Einkristallröntgenstrukturanalyse erst kurz vor Ablauf der praktischen Arbeiten erfolgreich ausgewertet werden konnten, wurden keine weiteren Reaktion mit dieser Verbindung durchgeführt.

### 3.4.2 Substitutionsreaktionen an Halb-Sandwich-Komplexen des Zirkoniums

Ein weiteres Ziel war die Synthese und Charakterisierung von gemischten Sandwich-Komplexen des Zirkoniums mit einem Chloridoliganden. Anschließend sollten Substitutionsreaktionen durchgeführt werden. Die Darstellung der Verbindungen orientiert sich an der Synthesevorschrift von Highcock *et al.* [71] und Button *et al.* [96]. **Scheme 39** zeigt die Synthese der Komplexe [Zr(COT)(Cp<sup>''</sup>)Cl] (**15**), [Zr(COT)(Cp<sup>tBu2</sup>)Cl] (**16**) und [Zr(COT)(Cp<sup>tBu2</sup>)Ph] (**17**). Zuerst wurde ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub> in THF suspendiert und bei 0 °C mit K<sub>2</sub>COT im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 umgesetzt. Nach einem Tag unter Rühren wurde für **15** langsam K(Cp<sup>''</sup>) und für **16** K(Cp<sup>tBu2</sup>) hinzugefügt. Nach drei Tagen Rühren erfolgte die Filtration der Reaktionsmischung. Anschließend wurde der Feststoff in Toluol aufgenommen und erneut filtriert. Bei -32 °C konnten aus einer aufkonzentrierten Lösung Kristalle gewonnen werden, die mit wenigen Millilitern Diethylether gewaschen wurden. Der

Grund für den letzten Aufreinigungsschritt war die Abtrennung der Zirkonocendichloride  $[\text{Zr}(\text{Cp}^x)_2\text{Cl}_2]$  mit  $x = \text{}^t\text{Bu}_2$  oder  $(\text{SiMe}_3)_2$ . Diese sind Konkurrenzprodukte zu den gewünschten Komplexen. Der Anteil an Zirkonocendichlorid kann stark dadurch reduziert werden, dass die Zugabe von  $\text{K}(\text{Cp}^x)$  mit  $x = \text{}^t\text{Bu}_2$  oder  $(\text{SiMe}_3)_2$  langsam und nicht mit einmal erfolgt. Auch die Reihenfolge der Zugabe der Liganden spielt bei diesen Versuchen eine Rolle. Wenn z.B. das  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{}^t\text{Bu}_2})$  zuerst zugegeben wurde, konnte **16** nur in geringen Ausbeuten gewonnen werden. Somit zeigten die Experimente, dass die Reihenfolge der Zugabe der Liganden die Bildung von Zirkonocenen stark bevorzugen oder benachteiligen kann.

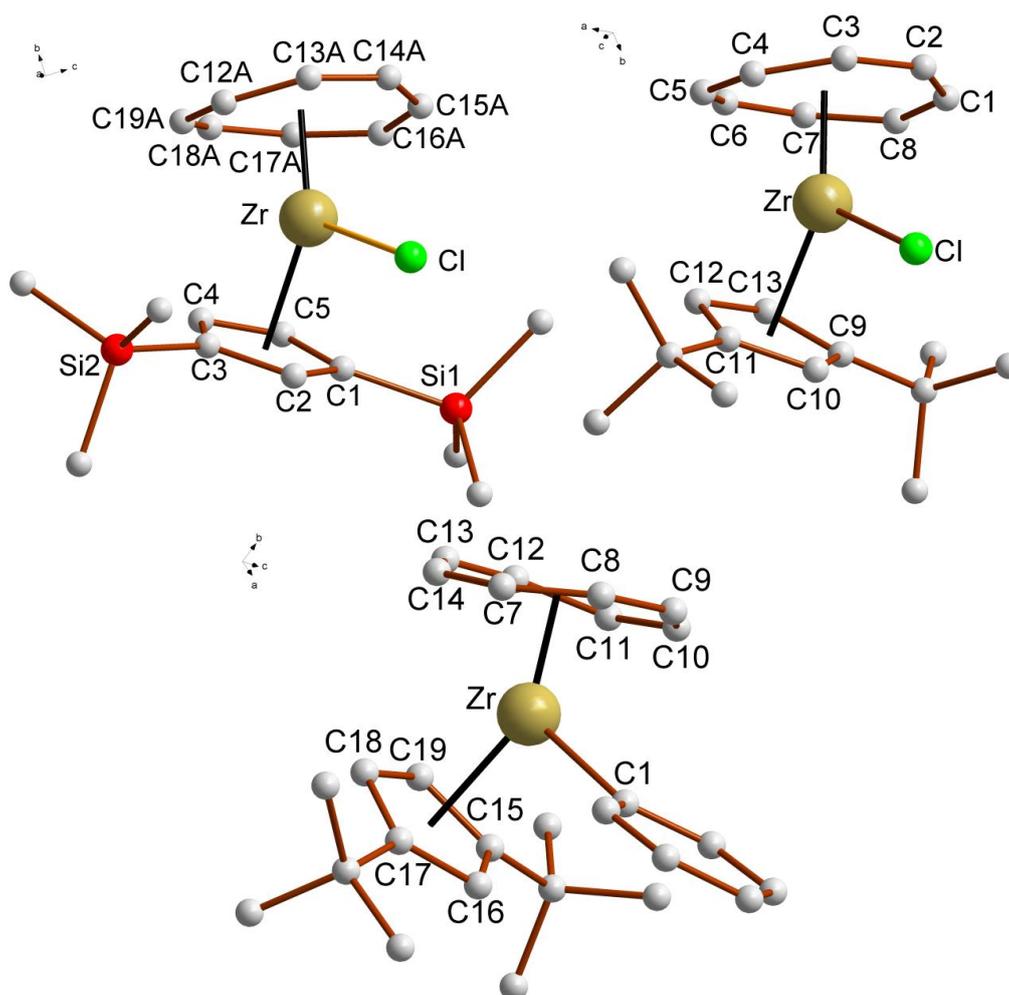


**Scheme 39:** Synthese der Komplexe  $[\text{Zr}(\text{COT})(\text{Cp}'')\text{Cl}]$  (**15**),  $[\text{Zr}(\text{COT})(\text{Cp}^{\text{}^t\text{Bu}_2})\text{Cl}]$  (**16**) und  $[\text{Zr}(\text{COT})(\text{Cp}^{\text{}^t\text{Bu}_2})\text{Ph}]$  (**17**).

Die Komplexe **15** und **17** kristallisierten in einer monoklinen Elementarzelle mit den Raumgruppen  $P2_1$  für **15** und  $P2_1/c$  für **17**. **16** kristallisierte in einer triklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Komplexe **15** und **16** besitzen zudem eine asymmetrische Elementarzelle. Die Molekülstrukturen der Komplexe **15** - **17** (

**Abb. 29**) bestehen aus dem Zentralatom Zirkonium, einem  $\eta^8$ -koordinierten COT-Liganden, einem  $\eta^5$ -koordinierten  $\text{Cp}^x$ -Liganden mit  $\text{Cp}^x = \text{Cp}''$  für **15**,  $\text{Cp}^{\text{}^t\text{Bu}_2}$  für **16** und **17** und einem Chlorido-Liganden (**15**, **16**) bzw. einem Phenyl-Liganden für **17**. Andere Beispiele für  $\eta^8$ -gebundene COT-Liganden am Zirkonium sind

$[(\text{COT})\text{ZrCl}_2(\text{THF})]$  [97],  $[(\text{COT})\text{Zr}(\eta^3, \eta^3\text{-deca-2,7-dien-4,8-diyl})]$  [98],  
 $[(\text{COT})\text{Zr}(\eta^3\text{-allyl})\text{OtBu}]$  [99]. Wie in **Tabelle 16** aufgeführt wird, beträgt der Winkel  
 Centr. (COT)-Zr-Centr.(Cp<sup>x</sup>) 142.75(4) - 146.19(4)° in **15**, 146.04(4) - 147.01(4)° in  
**16** und 144.40(1)° in **17**. Sowohl die Winkel der beiden Ringe zueinander, als auch  
 die Abstände Zr-Centr. der unterschiedlichen Komplexe sind relativ gleich groß. Für  
 Zr-Centr. (Cp<sup>x</sup>) betragen diese 2.194(1) - 2.2310(3) Å. Der Ligand Cp<sup>''</sup> hat mit 2.19 Å  
 die geringsten Abstände, aufgrund der elektronenschiebenden Silylsubstituenten des  
 Cp<sup>''</sup>. Dennoch sind diese Abstände wesentlich größer als die Abstände des  
 Ringmittelpunkts des COT zum Zirkonium mit 1.709(1) - 1.7449(2) Å. Die Ursache  
 dafür ist die höhere negative Ladung des COT-Liganden im Vergleich zu den  
 Derivaten der Cp-Liganden. Der  $\eta^8$ -gebundene COT-Ring weist eine signifikante  
 Abweichung von der Planarität auf. Für sterisch überfüllte Zirkoniumkomplexe mit  
 weniger raumfüllenden Liganden ist das typisch (z.B.  $\eta^6$ -COT,  $\eta^4$ -COT) [71–73,89].



**Abb. 29:** Molekülstrukturen der Komplexe  $[\text{Zr}(\text{COT})(\text{Cp}'' )\text{Cl}]$  (**15**),  $[\text{Zr}(\text{COT})(\text{Cp}^{\text{Bu}2})\text{Cl}]$  (**16**)  
 und  $[\text{Zr}(\text{COT})(\text{Cp}^{\text{Bu}2})\text{Ph}]$  (**17**).

**Tabelle 16:** Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) der Komplexe **15** - **17**. Aufgrund der asymmetrischen Elementarzellen von **15** und **16** mit zwei Molekülen sind beide Werte angegeben.

Komplex	[Zr(COT)(Cp <sup>''</sup> )Cl] ( <b>15</b> )	[Zr(COT)(Cp <sup>tBu2</sup> )Cl] ( <b>16</b> )	[Zr(COT)(Cp <sup>tBu2</sup> )Ph] ( <b>17</b> )
Zr-Centr. (COT)	1.709(1) - 1.717(1) 1.714(1) - 1.724(1)	1.731(1) 1.71(1)	1.7449(2)
Zr-Centr. (Cp <sup>x</sup> )	2.194(1) 2.193(1)	2.217(1) 2.224(1)	2.2310(3)
Centr.(COT)-Zr-Centr. (Cp <sup>x</sup> )	144.83(4) - 146.07(4) 142.75(4) - 146.19(4)	146.04(4) 147.01(4)	144.40(1)

**Tabelle 17:** Chemische Verschiebungen (in ppm) der <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Signale in den NMR-Spektren von **15** - **17**.

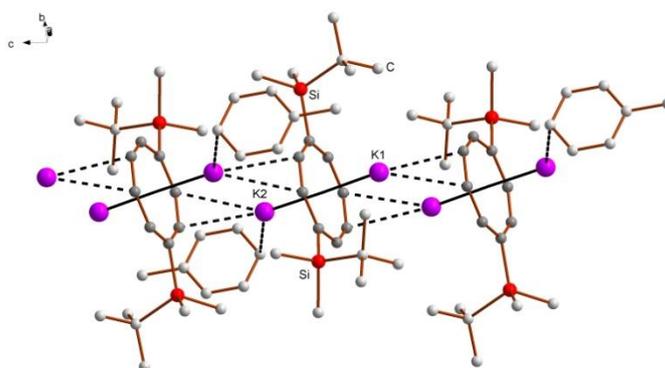
Komplex	<sup>1</sup> H-NMR			<sup>13</sup> C-NMR			<sup>29</sup> Si-NMR
	H-COT	H-Cp <sup>x</sup>	H-Subst.	C-COT	C-Cp <sup>x</sup>	C-Subst.	Si
[Zr(COT)(Cp <sup>''</sup> )Cl] ( <b>15</b> )	6.39, s	6.50, t; 6.04, d	0.27, s	97.2	129.3; 118.9; 117.3	0.5	-10.4
[Zr(COT)(Cp <sup>tBu2</sup> )Cl] ( <b>16</b> )	6.33, s	5.82, t; 5.53, d	1.22, s	97.2	132.5; 117.1; 104.4	32.7; 32.2	-
[Zr(COT)(Cp <sup>tBu2</sup> )Ph] ( <b>17</b> )	6.13, s	5.33, m	1.20, s	95.8	134.5 128.9 106.3	33.1; 32.3	-

In **Tabelle 17** sind die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Signale der Komplexe **15** - **17** aufgelistet. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erhält man zwei Singulets für die Protonen von COT und Me und ein Triplett und ein Duplett für die Protonen des Cp<sup>x</sup>. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum kann man vier Signale für **15** bzw. fünf Signale für **16** und **17** beobachten. Mit diesen Werten liegen die chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale größtenteils in guter Übereinstimmung zu bekannten vergleichbaren Molekülen. Highcock *et al.* veröffentlichten eine Reihe von Zirkoniumkomplexen mit einem

substituierten Cp-, einem COT- und einem weiteren Liganden wie Aryl- oder Alkyl-Liganden [71,72,89]. Die Infrarotspektren der Komplexe **15** - **17** sind sehr ähnlich. So konnten typische Absorptionsbanden für C-H- und aromatische C-C-Valenz- und Deformationsschwingungen beobachtet werden. Die Ergebnisse der Massenspektrometrie für **15** und **16** waren weniger aussagekräftig als die von **17**, weil die Molekülionen nicht detektiert wurden. Dementsprechend konnten für **15** nur die Fragmente  $[\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{Cl}]^+$  mit 335 *u* und das  $[\text{Zr}(\text{COT})]$  mit 195 *u* detektiert und zugeordnet werden. Für **16** konnten drei Fragmente der Verbindung zugeordnet werden. Ein Peak wurde bei 339 *u* für  $[\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{tBu}_2}) + 2\text{H}]^+$ , ein weitere Peak bei 178 *u* für  $[\text{Cp}^{\text{tBu}_2}]^+$  und bei 163 *u* wurde ein Peak für  $[\text{Cp}^{\text{tBu}} + \text{H}]^+$  detektiert. Im Gegensatz dazu konnten im Massenspektrum von **17** deutlich mehr Peaks von charakteristischen Fragmenten und auch dem Molekülionenpeak gemessen werden. Einige Peaks davon sind das Molekülionenpeak mit 448 *u*,  $[\text{Zr}(\text{COT})(\text{Cp}^{\text{tBu}_2})]^+$  mit 271 *u* oder das  $[\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{tBu}_2})]^+$  mit 178 *u*.

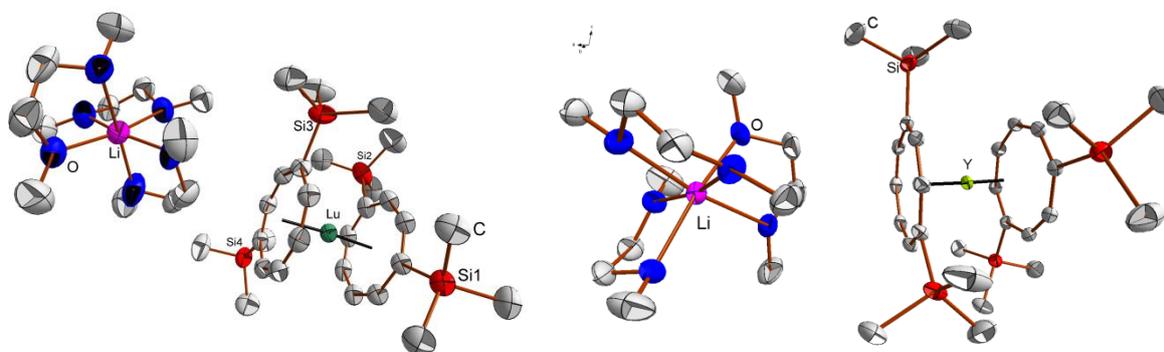
## 4. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Dissertation war die Synthese und vollständige Charakterisierung neuer Cyclooctatetraenyl-Komplexe der Lanthanide und frühen Übergangsmetalle. Insgesamt siebzehn Komplexverbindungen dieses Typs konnten erfolgreich synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Durch Umsetzung von 2,7-Bis(dimethyl-*tert*-butylsilyl)cycloocta-1,3,5-trien mit Kaliumhydrid konnte Verbindung **1** synthetisiert werden. Die Besonderheit dieses Komplexes ist die Molekülstruktur in Form eines Koordinationspolymers (**Abb. 30**).

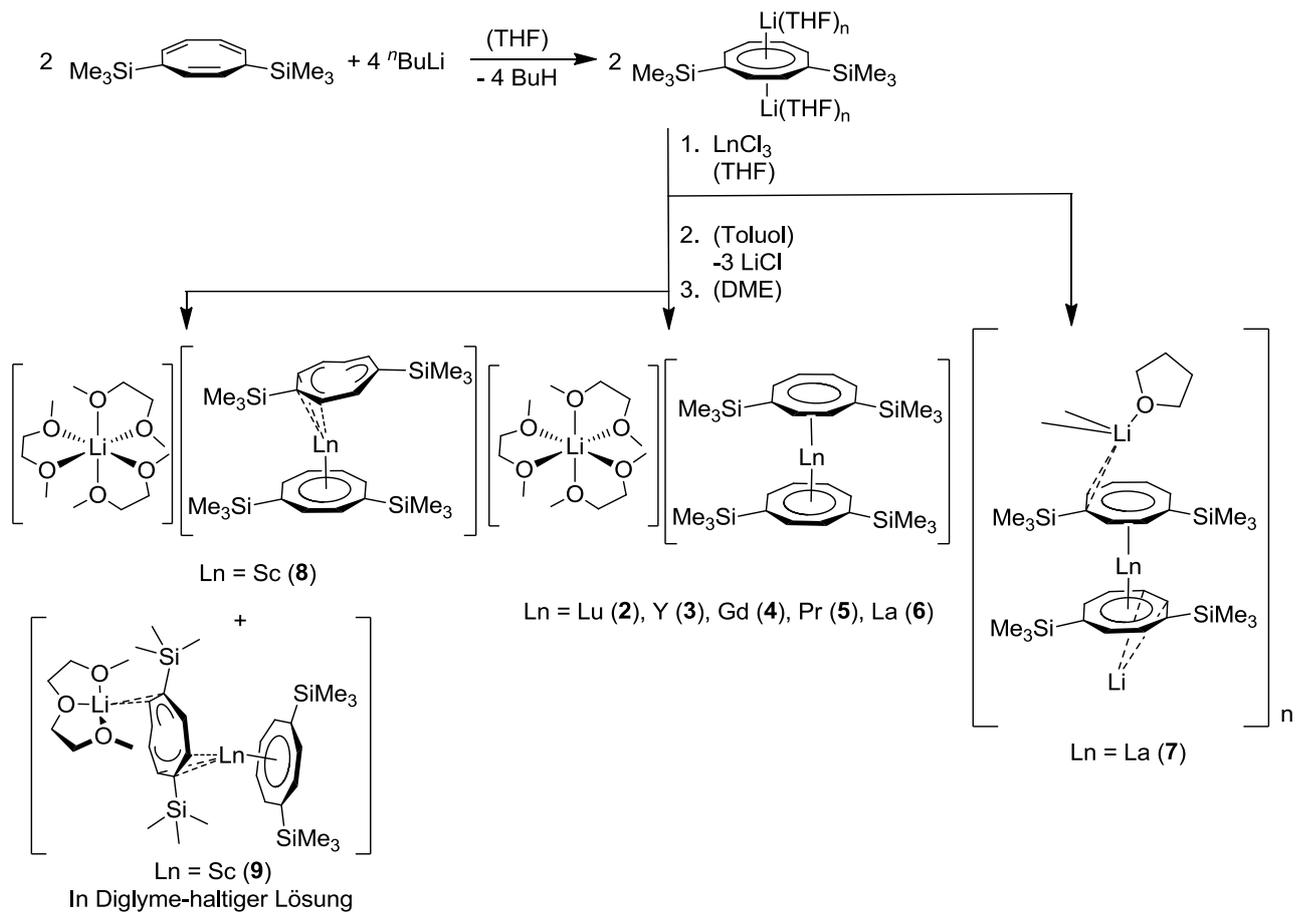


**Abb. 30:** Molekülstruktur von **1**.

Die Komplexe  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{COT}^{\text{II}})_2]$  mit  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$  und  $\text{Lu}$  **2 - 6** konnten durch die Deprotonierung von 2,7-Bis(trimethylsilyl)-cyclooctatrien mit *n*-Butyllithium und anschließende Reaktion mit wasserfreien Lanthanidchloriden hergestellt werden (**Scheme 40**). Nach Kristallisation aus DME konnten die Komplexe **2 - 6** gewonnen werden (**Abb. 31-33**).

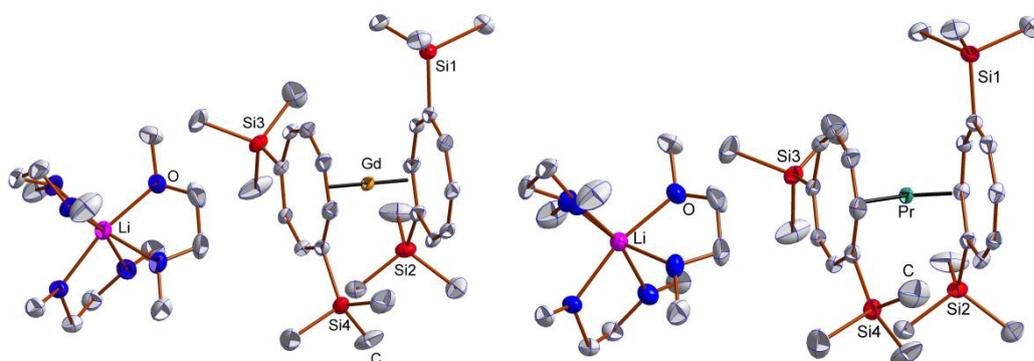


**Abb. 31:** Molekülstrukturen von **2** und **3**.

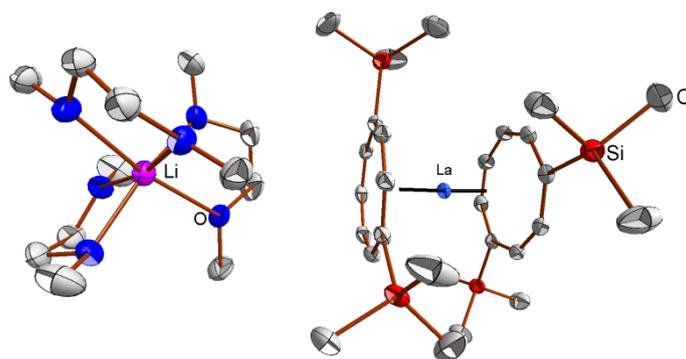


**Scheme 40:** Übersicht zur Synthese der Sandwich-Komplexe der Seltenen Erden.

Bei den Verbindungen 2 - 6 handelt es sich um anionische Sandwich-Komplexe mit parallel angeordneten COT<sup>-</sup>-Liganden. Das Lithium-Ion ist mit drei DME-Chelatliganden solvatisiert.

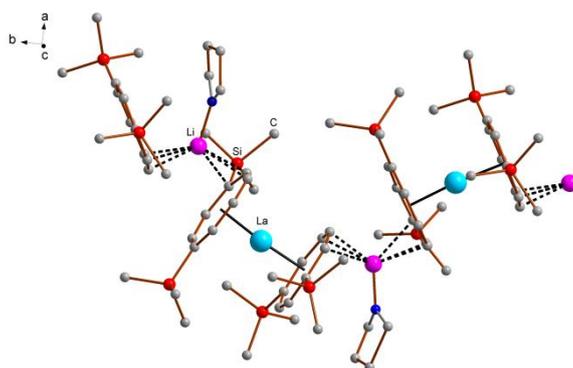


**Abb. 32:** Molekülstrukturen von 4 und 5.



**Abb. 33:** Molekülstruktur von **6**.

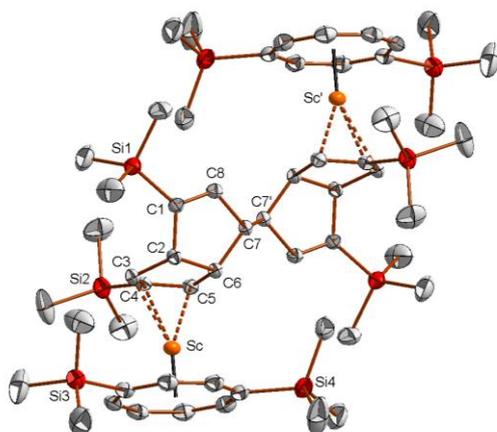
Erfolgte die Synthese des Sandwich-Komplexes mit Lanthanchlorid ohne Aufarbeitung des Feststoffs in DME und Kristallisation in THF, dann erhält man den Komplex **7**. Dieser ist ebenfalls in Form eines Koordinationspolymers aufgebaut (**Abb. 34**).



**Abb. 34:** Molekülstruktur von **7**.

Neben den Sandwich-Komplexen mit zwei  $\eta^8$ -gebundenen COT''-Liganden konnten mit Scandium zwei Komplexe gewonnen und charakterisiert werden, die sich in Ihrer Struktur von den Komplexen **2** - **7** unterscheiden. Der Komplex **8** hat die Zusammensetzung  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{COT}'')_2]$  mit  $\text{Ln} = \text{Sc}$ , jedoch ist nur ein COT''-Ligand  $\eta^8$  an das Metallatom gebunden. Der zweite Ligand besitzt nur eine  $\eta^3$ -Koordination zum Scandiumatom. Bei Komplex **9** ist die Koordinationssphäre des Scandiumatoms genauso aufgebaut wie bei **8**. Im Gegensatz dazu besteht dieser nicht aus zwei Ionen, sondern das Lithiumatom ist über eine  $\eta^2$ -Bindung an den  $\eta^3$ -koordinierten COT''-Liganden gebunden. Zudem wird dieses von einem Diglyme-Moleküle koordiniert (**Abb. 35**).

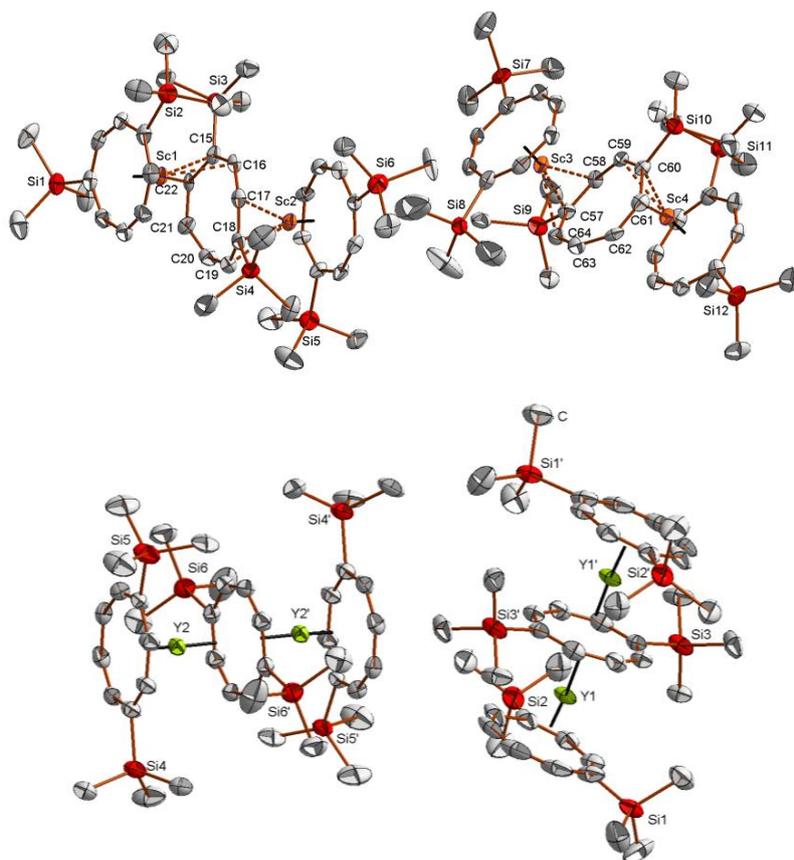




**Abb. 36:** Molekülstruktur von **10**.

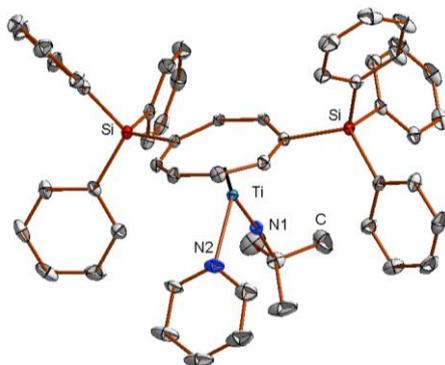
Die Tripeldeckerkomplexe  $[\text{Ln}_2(\text{COT}''')_3]$  mit  $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$  (**11** - **13**) wurden ebenfalls durch die Umsetzung von einem Sandwich-Komplex mit der Zusammensetzung  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{COT}'')_2]$  mit  $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{La}$  und  $\text{Y}$  synthetisiert (

**Abb. 37**). Verbindung **11** kristallisierte als zweite Fraktion aus der selben Reaktionslösung wie **10**. Aus den Lösungen der Verbindungen **12** und **13** konnte keine Komplexe mit anderer Zusammensetzung erhalten werden.

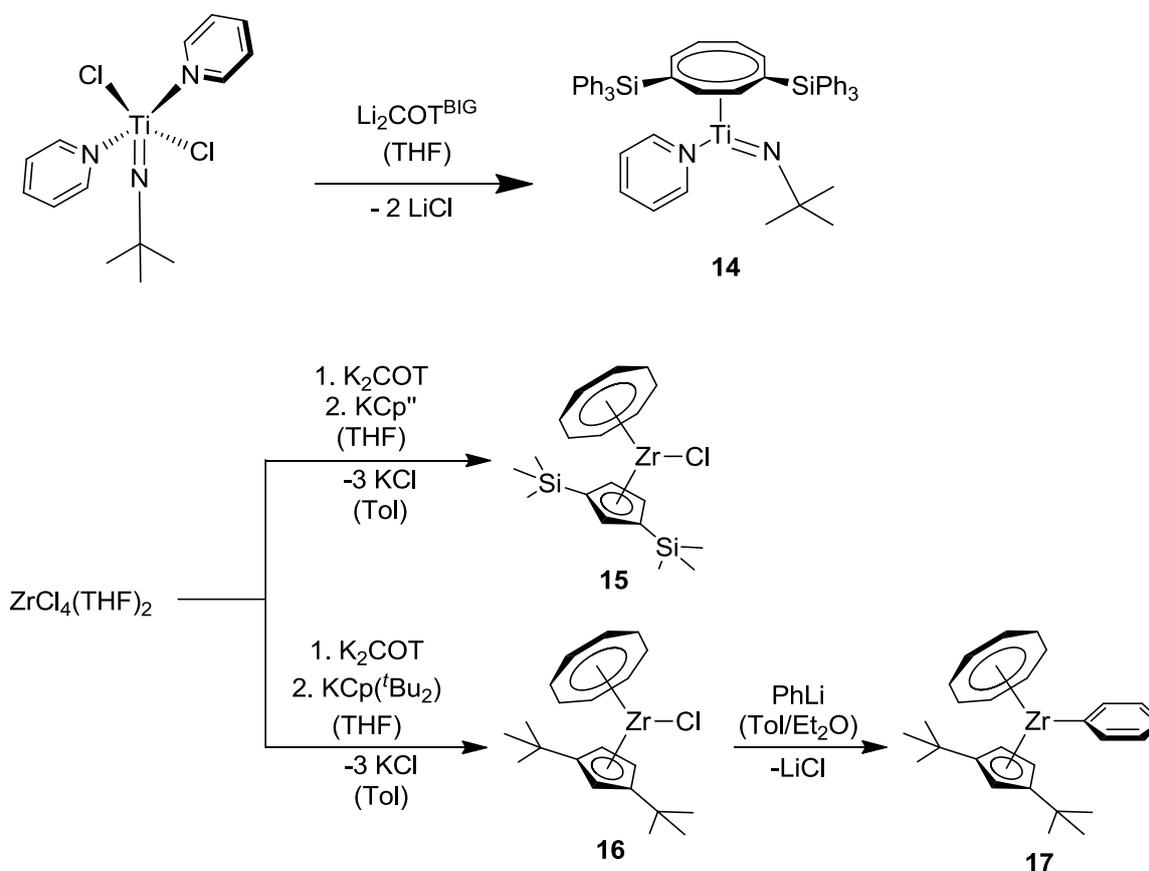


**Abb. 37:** Molekülstrukturen von **11** und **13**.

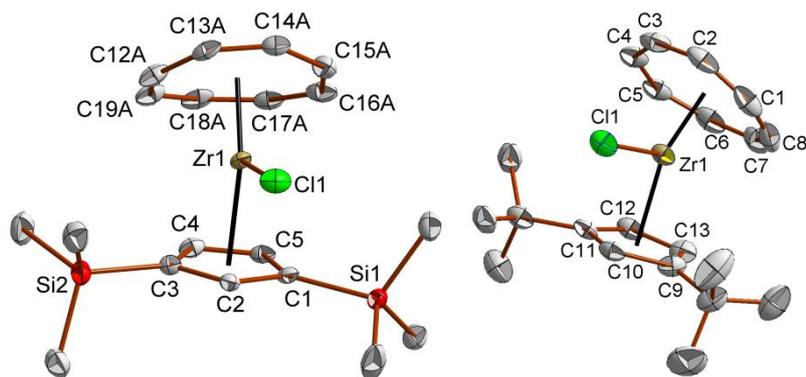
Schließlich gelang auch die Synthese und vollständige Charakterisierung einer Reihe neuer COT-Komplexe des Titans und Zirkoniums (**Scheme 42**). Durch Umsetzung von  $[\text{Ti}(=\text{N}^t\text{Bu})(\text{py})_2\text{Cl}_2]$  mit lithiiertem  $\text{COT}^{\text{BIG}}$  konnte  $[\text{Ti}\{\text{COT}^{\text{BIG}}\}(\text{py})(=\text{N}^t\text{Bu})]$  (**14**) synthetisiert werden. Im Gegensatz zu den vorherigen Komplexen wurden hier ein COT-Ligand mit großen Substituenten für die Reaktion verwendet (**Abb. 38**).



**Abb. 38:** Molekülstruktur von **14**.

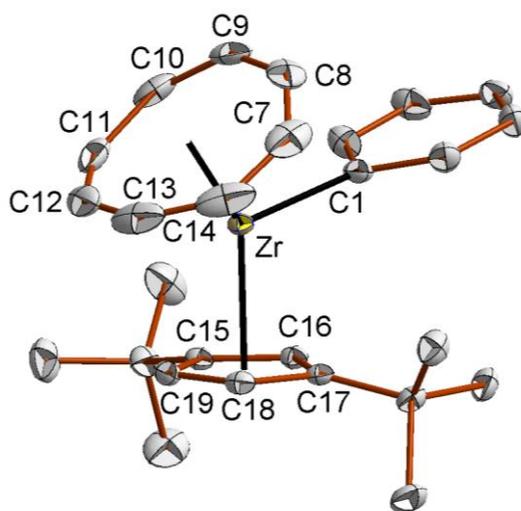


**Scheme 42:** Synthese der Komplexe **14** - **17**.



**Abb. 39:** Molekülstrukturen von **15** und **16**.

Im Gegensatz zu **14** wurde für die Synthese der Komplexe **15** und **16** (**Abb. 39**) das unsubstituierte Cyclooctatetraenyl als Ligand verwendet. So wurden im ersten Schritt die Verbindungen  $[\text{Zr}(\text{COT})(\text{Cp}^{\text{''}})\text{Cl}]$  (**15**) und  $[\text{Zr}(\text{COT})(\text{Cp}^{\text{tBu}_2})\text{Cl}]$  (**16**) synthetisiert, an denen dann Ligandenaustauschreaktionen durchgeführt wurden. Ein Ergebnis dieser Reaktionen ist Komplex **17**, der durch Austausch des Chlorido-Liganden mit einem Phenylring entstand (**Abb. 40**).



**Abb. 40:** Molekülstruktur von **17**.

## 5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Schutzgasatmosphären von Argon oder Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Schlenk-Glasgeräte wurden vor dem Benutzen unter Vakuum ausgeheizt. Für die Anfertigung von Analysenproben wurde in Gloveboxen (MBraun MBLab; < 1 ppm O<sub>2</sub>, < 1 ppm H<sub>2</sub>O) gearbeitet. THF, DME, Toluol, *n*-Pentan, Cyclopentan und Diethylether wurden über Natrium/Benzophenon unter Stickstoffatmosphäre getrocknet und destilliert. Die wasserfreien LnCl<sub>3</sub> (Ln = Sc, Y, La, Pr, Gd, Lu) wurden aus kommerziell erhältlichen wasserhaltigen LnCl<sub>3</sub> nach [100] mit Thionylchlorid synthetisiert. H<sub>2</sub>COT" wurde nach [32,50] synthetisiert. H<sub>2</sub>COT(TBS)<sub>2</sub> wurde analog [50] mit Dimethyl-*tert*-butylchlorsilan synthetisiert. Dichloroimidodipyridintitan(II) [Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N)Cl<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>] wurde nach Blake *et al.* synthetisiert [101]. Für <sup>1</sup>H-, <sup>7</sup>Li-, <sup>13</sup>C-, <sup>15</sup>N-, <sup>29</sup>Si- und <sup>45</sup>Sc-NMR-Spektren wurden Toluol-*d*<sub>8</sub> und THF-*d*<sub>8</sub> verwendet, die vor der Verwendung über Natrium getrocknet und anschließend abdestilliert wurden. Die Messungen wurden mit den NMR-Spektrometern Bruker AVANCE 600 (<sup>1</sup>H: 600.1 MHz; <sup>13</sup>C: 150.9 MHz), oder Bruker AVANCE 400 (5 mm BB, <sup>1</sup>H: 400.1 MHz; <sup>13</sup>C: 100.6 MHz; <sup>7</sup>Li: 155.5 MHz; <sup>15</sup>N: 40.6 MHz; <sup>29</sup>Si: 79.5 MHz; <sup>45</sup>Sc: 97.2 MHz) durchgeführt. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Shifts sind referenziert zu internen Lösungsmittel-Resonanzen und sind in ppm relativ zu TMS angegeben. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer FT-IR 2000 Spektrometer aufgenommen. Die Messungen erfolgten mit KBr-Tabletten. Die Massenspektren (EI, 70 eV) wurden mit einem MAT 95 aufgenommen. Elementaranalysen wurden mit einem Leco CHNS 932 bzw. einem Elementar vario EL cube durchgeführt.

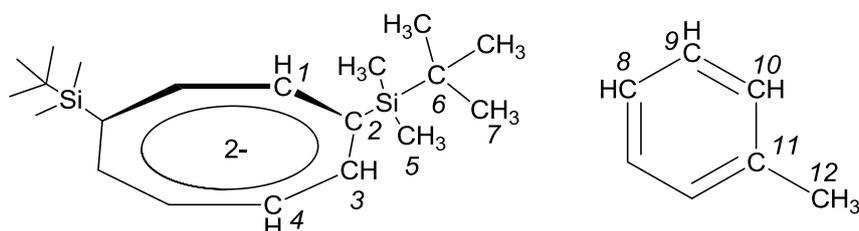
**[K<sub>2</sub>{μ<sub>4</sub>-η<sub>8</sub>:η<sub>8</sub>:η<sub>2</sub>:η<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>(SiMe<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}(Tol)] (1)**: 11.4 g (34.0 mmol) H<sub>2</sub>COT(TBS)<sub>2</sub> wurden in 70 mL DME gelöst. Unter Kühlung und Rühren wurden 3.0 g (75.0 mmol) KH hinzugefügt. Die Farbe der Suspension änderte sich von braun zu grün. Die Suspension wurde 4 d gerührt, anschließend filtriert und das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde in Toluol aufgenommen und das Volumen der Lösung auf ca. 50 mL reduziert. Dabei kristallisierten bei RT farblose Nadeln von **1**. Die Kristalle wurden durch Abdekantieren von der Lösung getrennt. Ausbeute 11.9 g (70%). Smp. 98.1 °C (Zers.). C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (M = 502.99 g/mol): ber. C 64.47, H 8.75; gef. C 63.03, H 9.13%.

IR (KBr):  $\nu = 2998s, 2852s, 2698vw, 2636vw, 2237vw, 2179vw, 1996vw, 1745vw, 1601w, 1545m, 1460w, 1394vw, 1355w, 1304vw, 1244s, 1194w, 1129vw, 1054m, 973m, 923s, 811vs, 728vs, 660vs, 574s, 513m, 460m \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20 °C):  $\delta = 7.20 - 7.164 \text{ (m, 2H, C}^9\text{H)}$ , 7.06 (m, 3H, C<sup>8</sup>H, C<sup>10</sup>H), 6.23 (s, 2H, C<sup>1</sup>H), 6.15 - 6.12 (m, 2H, C<sup>3</sup>H), 6.00 - 5.97 (m, 2H, C<sup>4</sup>H), 2.30 (s, 3H, C<sup>12</sup>H<sub>3</sub>), 0.93 (s, 18H, C(C<sup>7</sup>H)<sub>3</sub>), 3.28 (s, 12H, Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20 °C):  $\delta = 138.4 \text{ (C}^{11}\text{)}$ , 129.7 (C<sup>10</sup>H), 128.9 (C<sup>9</sup>H), 126.1 (C<sup>8</sup>H), 20.5 (C<sup>12</sup>H<sub>3</sub>), 99.6 (C<sup>3</sup>H), 99.1 (C<sup>1</sup>H), 93.4 (C<sup>4</sup>H), 86.4 (*q*-C<sup>2</sup>), 29.1 (C(C<sup>7</sup>H)<sub>3</sub>), 27.4 (C<sup>6</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -2.2 (Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20 °C):  $\delta = 2.2 \text{ (SiMe}_2\text{}^t\text{Bu)}$  ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z \text{ (rel. int. \%)} = 433 \text{ (77) [COT(TBS)}_2\text{ + HSiMe}^t\text{Bu]}^+$ , 332 (62) [COT(TBS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 275 (90) [COT(TBS)<sub>2</sub> - SiMe<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 115 (76) [C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>Si]<sup>+</sup>, 101 (25) [C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>Si]<sup>+</sup>.



**Scheme 43:** Nummerierung der Protonen und Kohlenstoffatome in **1**.

## Generelle Synthese der Sandwichkomplexe $[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Ln}(\text{COT}'')_2]$

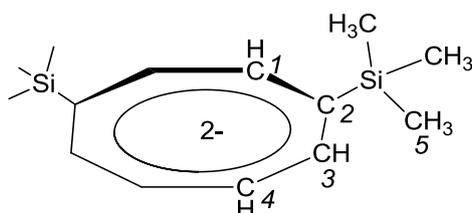
3.0 g (12.0 mmol)  $\text{H}_2\text{COT}''$  wurden in 150 mL THF gelöst und durch Zugabe von 15 mL (24.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan deprotoniert. Nach 12 h Rühren erfolgte die Zugabe von 6.0 mmol wasserfreiem  $\text{LnCl}_3$  (mit  $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ) bei RT. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 24 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde mit 150 mL Toluol extrahiert. Nach der Filtration wurde das Toluol vollständig im Vakuum entfernt und der Feststoff in 30 mL DME gelöst. Die entsprechenden Kristalle wuchsen aus einer DME-Lösung. Die Kristalle wurden nach mehreren Tagen durch abdekantieren der Flüssigkeit gewonnen und im Vakuum getrocknet.

**$[\text{Li}(\text{DME})_3][\text{Lu}(\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2)_2]$  (2):** Grüne Kristalle, Ausbeute: 4.2 g (74%). Smp. 90 °C (Zers.).  $\text{C}_{40}\text{H}_{78}\text{LiLuO}_6\text{Si}_4$  (M = 949.31 g/mol): ber. C 50.61, H 8.28; gef. C 49.47, H 8.20%.

IR (KBr):  $\nu = 3437\text{w}, 3222\text{w}, 2994\text{m}, 2956\text{s}, 2897\text{m}, 2536\text{vw}, 2354\text{vw}, 2096\text{vw}, 1959\text{vw}, 1868\text{vw}, 1635\text{w}, 1599\text{m}, 1452\text{w}, 1406\text{w}, 1385\text{w}, 1317\text{w}, 1248\text{s}, 1206\text{w}, 1181\text{w}, 1113\text{w}, 1097\text{w}, 1065\text{w}, 1044\text{w}, 1028\text{w}, 983\text{w}, 940\text{w}, 837\text{vs}, 810\text{m}, 750\text{m}, 738\text{w}, 720\text{m}, 692\text{w}, 674\text{w}, 651\text{w}, 624\text{w}, 556\text{vw}, 503\text{vw}, 478\text{vw}, 549\text{w}, 437\text{vw}, 422\text{vw}$   $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{THF-}d_8$ , 25 °C):  $\delta = 6.06\text{-}6.03$  (m, 8H,  $\text{C}^{1,3}\text{H}$ ), 5.85-5.82 (m, 4H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 3.39 (s, 12H, DME  $\text{CH}_2$ ), 3.25 (s, 18H, DME  $\text{CH}_3$ ), 0.43 (s, 36H,  $\text{Si}(\text{C}^5\text{H}_3)_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{THF-}d_8$ , 25 °C):  $\delta = 98.2$  ( $\text{C}^1\text{H}$ ), 98.1 ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 96.1 ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 95.1 ( $q\text{-C}^2\text{H}$ ), 72.4 (DME  $\text{CH}_2$ ), 58.7 (DME  $\text{CH}_3$ ), 1.4 ( $\text{Si}(\text{C}^5\text{H}_3)_3$ ) ppm.  $^{29}\text{Si-NMR}$  (79.5 MHz,  $\text{THF-}d_8$ , 25 °C):  $\delta = 0.8$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (rel int. %) = 672 (71)  $[\text{Lu}(\text{COT}'')_2 + \text{H}]^+$ , 423 (64)  $[\text{Lu}(\text{COT}'') - \text{H}]^+$ , 248 (64)  $[\text{COT}'']^+$ .



**Scheme 44:** Atomnummerierung des  $\text{COT}''$ -Liganden.

**[Li(DME)<sub>3</sub>][Y{C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] (3):** Gelb-grüne Kristalle, Ausbeute: 3.6 g (69%). Smp. 90 °C (Zers.). C<sub>40</sub>H<sub>78</sub>LiO<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>Y (M = 863.23 g/mol): ber. C 55.66, H 9.11; gef C 54.98, H 8.88%.

IR (KBr):  $\nu = 3222\text{m}, 3092\text{m}, 3037\text{m}, 2962\text{s}, 2933\text{s}, 2531\text{m}, 2360\text{m}, 2224\text{m}, 2029\text{m}, 1959\text{m}, 1638\text{vs}, 1497\text{m}, 1445\text{s}, 1408\text{s}, 1384\text{s}, 1371\text{s}, 1309\text{s}, 1248\text{vs}, 1181\text{s}, 1155\text{s}, 1044\text{m}, 1027\text{m}, 985\text{m}, 934\text{w}, 837\text{vs}, 810\text{m}, 750\text{m}, 719\text{m}, 692\text{w}, 651\text{w}, 636\text{w}, 626\text{w}, 589\text{vw}, 555\text{w}, 505\text{w}, 480\text{vw}, 457\text{vw cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 24 °C):  $\delta = 6.08\text{-}6.04$  (m, 8H, C<sup>1,3</sup>H), 5.90-5.86 (m, 4H, C<sup>4</sup>H), 3.40 (s, 12H, DME CH<sub>2</sub>), 3.26 (s, 18H, DME CH<sub>3</sub>), 0.43 (s, 36H, Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 24 °C):  $\delta = 99.4$  (C<sup>1</sup>H), 99.3 (C<sup>3</sup>H), 97.3 (C<sup>4</sup>H), 96.6 (*q*-C<sup>2</sup>), 72.7 (DME CH<sub>2</sub>), 58.9 (DME CH<sub>3</sub>), 1.6 (Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 24 °C):  $\delta = 0.7$  (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (rel. int. %) = 586 (26) [Y(COT'')<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 514 (6) [Y(COT'')<sub>2</sub> - SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 337 (35) [Y(COT'')]<sup>+</sup>, 263 (14) [Y(COT'') - SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 248 (42) [COT'']<sup>+</sup>.

**[Li(DME)<sub>3</sub>][Gd{C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] (4):** Gelb-orange Kristalle, Ausbeute: 4.1 g (73%). Smp. 128 °C (Zers.). C<sub>40</sub>H<sub>78</sub>GdLiO<sub>6</sub>Si<sub>4</sub> (M = 931.59 g/mol): ber. C 51.57, H 8.44, gef. C 50.83, H 8.59%.

IR (KBr):  $\nu = 3788\text{vw}, 3546\text{w}, 3220\text{w}, 2997\text{m}, 2953\text{s}, 2897\text{m}, 2829\text{m}, 2540\text{vw}, 2101\text{vw}, 1959\text{vw}, 1871\text{vw}, 1800\text{vw}, 1753\text{vw}, 1637\text{w}, 1599\text{w}, 1543\text{w}, 1474\text{w}, 1451\text{m}, 1404\text{w}, 1369\text{w}, 1310\text{w}, 1248\text{s}, 1210\text{w}, 1192\text{w}, 1124\text{m}, 1086\text{m}, 1066\text{m}, 1053\text{m}, 1028\text{w}, 982\text{w}, 933\text{m}, 909\text{w}, 837\text{vs}, 782\text{w}, 769\text{w}, 750\text{m}, 717\text{m}, 680\text{w}, 651\text{w}, 636\text{w}, 548\text{w}, 521\text{vw}, 510\text{w}, 478\text{vw}, 459\text{vw}, 421\text{vw cm}^{-1}$ .

Aufgrund des paramagnetischen Charakters des Gd<sup>3+</sup>-Ions konnten keine auswertbaren NMR-Daten erhalten werden.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (rel. int. %) = 655 (6) [Gd(COT'')<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 406 (14) [Gd(COT'')]<sup>+</sup>, 335 (9) [Gd(COT'') - SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 248 (54) [COT'']<sup>+</sup>.

**[Li(DME)<sub>3</sub>][Pr{C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] (5):** Nach einigen Tagen bei RT kristallisierten in DME gelbe Kristalle von **5**. Ausbeute 4.1 g (75%). Smp. 98 °C (Zers.). C<sub>40</sub>H<sub>78</sub>LiO<sub>6</sub>PrSi<sub>4</sub> (M = 915.25 g/mol): ber. C 52.49, H 8.59; gef. C 51.49, H 8.31%.

IR (KBr):  $\nu = 3437\text{m}, 3222\text{m}, 3091\text{m}, 3036\text{m}, 2960\text{s}, 2933\text{m}, 2535\text{w}, 2224\text{vw}, 2029\text{vw}, 1972\text{vw}, 1959\text{w}, 1743\text{vw}, 1637\text{s}, 1447\text{m}, 1419\text{m}, 1383\text{m}, 1371\text{m}, 1343\text{m}$ ,

1308s, 1245vs, 1181s, 1157vs, 1081m, 1050m, 985m, 933w, 909vw, 837s, 745m, 733w, 698w, 637w, 588vw, 555w, 504m, 467vw, 458vw, 451vw  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  = 3.63 (s, 12H, DME  $\text{CH}_2$ ), 3.31 (s, 18H, DME  $\text{CH}_3$ ), -13.52, -9.54, -0.05 (br, s,  $\text{C}^{1,3,4}\text{H}$ ), -6.17 (s, 27H,  $\text{Si}(\text{C}^5\text{H}_3)_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  = 229.5 (COT), 216.6 (COT), 204.9 (COT), 192.7 (COT), 72.8 (DME  $\text{CH}_2$ ), 59.0 (DME  $\text{CH}_3$ ), 0.6 ( $\text{Si}(\text{C}^5\text{H}_3)_3$ ) ppm.  $^{29}\text{Si-NMR}$  (79.5 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  = -46 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

MS (EI, 70, eV):  $m/z$  (rel. int. %) = 637 (4) [ $\text{Pr}(\text{COT}'' )_2$ ] $^+$ , 389 (100) [ $\text{Pr}(\text{COT}'' )$ ] $^+$ , 315 (10) [ $\text{Pr}(\text{COT}'' ) - \text{SiMe}_3$ ] $^+$ , 248 (22) [ $\text{COT}''$ ] $^+$ .

**[Li(DME) $_3$ ][La{C $_8$ H $_6$ (SiMe $_3$ ) $_2$ ] $_2$ ] (6):** Grüne Kristalle, Ausbeute: 3.3 g (61%). Smp. 104 °C (Zers).  $\text{C}_{40}\text{H}_{78}\text{LaLiO}_6\text{Si}_4$  (M = 913.25 g/mol): ber. C 52.61, H 8.61, gef. C 52.70, H 8.10%.

IR (KBr):  $\nu$  = 3436w, 3223w, 3090w, 2995m, 2954s, 2897m, 2830w, 2537vs, 2363vw, 2100vw, 1959vw, 1868vw, 1757vw, 1638w, 1599w, 1452w, 1405w, 1370w, 1312w, 1248s, 1210w, 1193w, 1181w, 1156w, 1124w, 1086m, 1065w, 1052m, 1028w, 981w, 932w, 910w, 837vs, 783vs, 750m, 716m, 690w, 681w, 651w, 636w, 550vw, 514vw, 504vw, 478vw, 459vw, 423vw  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz, Toluol- $d_8$ , 24 °C):  $\delta$  = 6.51 (s, 4H,  $\text{C}^1\text{H}$ ), 6.49-6.44 (m, 4H,  $\text{C}^3\text{H}$ ), 6.40-6.35 (m, 4H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 2.31 (s, 18H, DME  $\text{CH}_3$ ), 1.94 (s, 12H, DME  $\text{CH}_2$ ), 0.67 (s, 36H,  $\text{Si}(\text{C}^5\text{H}_3)_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz, Toluol- $d_8$ , 24 °C):  $\delta$  = 104.6 ( $\text{C}^1\text{H}$ ), 103.6 ( $\text{C}^3\text{H}$ ), 102.3 ( $q\text{-C}^2$ ), 101.4 ( $\text{C}^4\text{H}$ ), 69.3 (DME  $\text{CH}_2$ ), 57.5 (DME  $\text{CH}_3$ ), 1.1 ( $\text{Si}(\text{C}^5\text{H}_3)_3$ ) ppm.  $^{29}\text{Si-NMR}$  (79.5 MHz, Toluol- $d_8$ , 24 °C):  $\delta$  = 0.5  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (rel. int. %) = 636 (1) [ $\text{La}(\text{COT}'' )_2$ ] $^+$ , 387 (38) [ $\text{La}(\text{COT}'' )$ ] $^+$ , 248 (28) [ $\text{COT}''$ ] $^+$ .

**[Li(THF)] $_n$ [La{C $_8$ H $_6$ (SiMe $_3$ ) $_2$ ] $_n$ ] (7):** In 150 ml THF wurden 3.0 g (12.0 mmol)  $\text{H}_2\text{COT}''$  gelöst und durch Zugabe von 15 mL (24.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan deprotoniert. 1.5 g (6.0 mmol) wasserfreies  $\text{LaCl}_3$  wurde nach 12 h Rühren bei RT hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 24 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der Feststoff wurde dann in 150 mL Toluol suspendiert. Nach der Filtration wurde das Volumen des Lösungsmittels auf ca. 10 mL im Vakuum reduziert. Nach einigen Tagen bei RT

kristallisierten gelbe nadelförmige Kristalle von **7**. Ausbeute: 1.5 g (35%).  $C_{32}H_{56}LaLiOSi_4$  (M = 714.96 g/mol).

**[Li(DME)<sub>3</sub>][Sc{C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] (8)**: 3.0 g (12.0 mmol) H<sub>2</sub>COT'' wurden in 150 mL THF gelöst und durch Zugabe von 15 mL (24.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan deprotoniert. Nach 12 h Rühren erfolgte die Zugabe von 1.8 g (6.0 mmol) ScCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> bei RT. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 24 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der Feststoff wurde dann mit 150 mL Toluol extrahiert. Nach der Filtration wurde das Toluol vollständig im Vakuum entfernt und der Feststoff in 30 mL DME gelöst. Da Kristallisation aus DME nicht erfolgreich war, wurde der Feststoff in Toluol gelöst, die Lösung auf ca. 10 mL reduziert und mit 10 mL *n*-Pentan überschichtet. Nach einigen Tagen bei RT kristallisierten rote Kristalle von **8**. Ausbeute: 4.2 g (86%). Smp. 138 °C. (Zers.).  $C_{40}H_{78}LiO_6ScSi_4$  (M = 818.65 g/mol): ber. C 58.68, H 9.60, gef. C 58.44, H, 9.55%.

IR (KBr):  $\nu = 3469w, 3223w, 3092w, 3002m, 2952s, 2896m, 2832w, 2548vw, 2091vw, 1959vw, 1874vw, 1836vw, 1775vw, 1637w, 1580w, 1524w, 1489w, 1472w, 1450m, 1403m, 1367w, 1313w, 1246s, 1219m, 1204m, 1194w, 1158w, 1117m, 1081m, 1048s, 1023w, 958m, 939m, 912m, 873m, 834vs, 790m, 743s, 715m, 684m, 636m, 571vw, 553vw, 520vw, 504vw, 470vw, 418m\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = 6.01$  (s, 4H, C<sup>1</sup>H), 5.95-5.92 (m, 4H, C<sup>3</sup>H), 5.68-5.65 (m, 4H, C<sup>4</sup>H), 3.41 (s, 12H, DME CH<sub>2</sub>), 3.25 (s, 18H, DME CH<sub>3</sub>), 0.33 (s, 36H, Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = 100.8$  (C<sup>3</sup>H), 100.0 (C<sup>1</sup>H), 99.0 (*q*-C<sup>2</sup>), 98.3 (C<sup>4</sup>H), 72.7 (DME CH<sub>2</sub>), 58.9 (DME CH<sub>3</sub>), 1.4 (Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>7</sup>Li-NMR (155.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = -3.6$  (Li((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = 0.2$  (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>45</sup>Sc-NMR (97.2 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = 47.5$  ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (rel. int. %) = 834 (20) [Sc<sub>2</sub>(COT'')<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 542 (89) [Sc(COT'')<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 293 (100) [Sc(COT'')]<sup>+</sup>, 249 (40) [(COT'')+H]<sup>+</sup>.

**[Li(diglyme)Sc{C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (9):** 3.0 g (12.0 mmol) H<sub>2</sub>COT'' wurden in 150 mL THF gelöst und durch Zugabe von 15 mL (24.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan deprotoniert. Nach 12 h Rühren erfolgte die Zugabe von 1.8 g (6.0 mmol) ScCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> bei RT. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 24 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der Feststoff wurde dann mit 150 mL Toluol extrahiert. Nach der Filtration wurde das Toluol vollständig im Vakuum entfernt und der Feststoff in 30 mL DME (mit Diglyme verunreinigt) gelöst. Nach einigen Tagen bei RT kristallisierten rote Kristalle von **9**. Ausbeute: 1.5 g (37%). (Smp. 138 °C (Zers.). C<sub>34</sub>H<sub>62</sub>LiO<sub>3</sub>ScSi<sub>4</sub> (M = 682.63 g/mol): ber. C 59.82, H 9.08; gef. C 59.47, H 9.36%.

IR (KBr):  $\nu = 2996w, 2949m, 2895m, 2538vw, 2031vw, 1986vw, 1942vw, 1616w, 1527vw, 1459m, 1040w, 1349w, 1316w, 1242s, 1200m, 1097m, 1051m, 1015w, 981w, 942w, 908vw, 827vs, 741s, 695m, 630m, 559w, 512w, 469vw \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = 6.02$  (s, 4H, C<sup>1</sup>H), 5.96-5.93 (m, 4H, C<sup>3</sup>H), 5.70-5.67 (m, 4H, C<sup>4</sup>H), 3.45-3.42 (m, 4H, diglyme C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 3.38-3.35 (m, 4H, diglyme C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 3.24 (s, 6H, diglyme CH<sub>3</sub>), 0.34 (s, 36H, Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = 100.0$  (C<sup>3</sup>H), 100.0 (C<sup>1</sup>H), 99.0 (*q*-C<sup>2</sup>), 98.4 (C<sup>4</sup>H), 72.7 (diglyme C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 71.1 (diglyme C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 58.9 (diglyme CH<sub>3</sub>), 1.4 (Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>7</sup>Li-NMR (155.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = -3.3$  (Li(CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O) ppm. <sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = -1.4$  (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>45</sup>Sc-NMR (97.2 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 23 °C)  $\delta = -17.4, 66.1$  ppm.

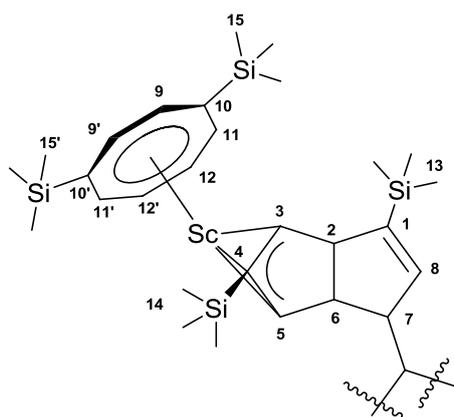
MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (rel. int. %) = 308 (5) [Sc(COT'') + CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 277 (6) [Sc<sub>2</sub>(COT'') - CH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 248 (90) [(COT'')]<sup>+</sup>, 176 (94) [(COT'') - CH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 73 (100) [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**[Sc<sub>2</sub>{C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>{C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}] (10):** In 100 mL THF wurden 2.0 g (8.0 mmol) H<sub>2</sub>COT'' gelöst und anschließend mit 10 mL (16.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan deprotoniert. Die Zugabe von 1.2 g (4.0 mmol) ScCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> erfolgte nach 12 h Rühren bei RT. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum vollständig entfernt und anschließend der Feststoff in 100 mL Toluol extrahiert. Nach der Filtration wurden 0.26 g (2.0 mmol) CoCl<sub>2</sub> zum Filtrat hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf RT abgekühlt war, wurde es mit Hilfe einer P4-Fritte filtriert. Daraufhin wurde das Toluol vollständig im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in 70 mL *n*-Pentan gelöst. Das Volumen der Lösung wurde auf ca. 10 mL reduziert, und nach einigen Tagen bei 5 °C kristallisierten gelbe Kristalle von **10**. Die überstehende Lösung wurde mit einer Einwegspritze mit Kanüle von den Kristallen getrennt. Ausbeute 0.6 g (26 %). Smp. 212 °C. C<sub>56</sub>H<sub>96</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>8</sub> (M = 1083.96 g/mol): ber. C 61.99, H 8.86, gef. C 61.89, H 8.79%.

IR (KBr):  $\nu = 3045\text{vw}, 3024\text{vw}, 2953\text{w}, 2895\text{w}, 2863\text{w}, 1591\text{vw}, 1513\text{vw}, 1484\text{vw}, 1441\text{vw}, 1401\text{w}, 1353\text{vw}, 1330\text{vw}, 1243\text{s}, 1112\text{w}, 1046\text{m}, 979\text{w}, 939\text{w}, 911\text{w}, 872\text{w}, 827\text{vs}, 786\text{m}, 737\text{s}, 687\text{m}, 658\text{w}, 631\text{m}, 555\text{w}, 523\text{w}, 489\text{w}, 472\text{w}, 446\text{m cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = 7.07$  (s, 4H; C<sup>9,9'</sup>H), 6.88 (s, 2H; C<sup>11</sup>H), 6.85 (s, 2H; C<sup>11'</sup>H), 6.73 (m, 2H; C<sup>12</sup>H), 6.66 (m, 2H; C<sup>12'</sup>H), 5.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 2H; C<sup>5</sup>H), 3.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 2H; C<sup>3</sup>H), 3.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 2H; C<sup>2</sup>H), 2.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2H; C<sup>6</sup>H), 2.58 (m, 2H; C<sup>8</sup>H), 1.70 (m, 2H; C<sup>7</sup>H), 0.45 (s, 18H; Si(C<sup>15</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.39 (s, 18H; Si(C<sup>15</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.07 (s, 18H; Si(C<sup>14</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.01 (s, 18H; Si(C<sup>13</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = 152.6$  (s; q-C<sup>1</sup>), 146.9 (s; q-C<sup>4</sup>), 140.3 (s; C<sup>5</sup>H), 104.7 (s; q-C<sup>10</sup>), 103.9 (s; q-C<sup>10'</sup>), 101.7 (s; C<sup>9,9'</sup>H), 100.6 (s; C<sup>11</sup>H), 100.3 (s; C<sup>11'</sup>H), 99.3 (s; C<sup>12</sup>H), 98.3 (s; C<sup>12'</sup>H), 91.2 (s; C<sup>2</sup>H), 89.9 (s; C<sup>3</sup>H), 63.3 (s; C<sup>8</sup>H), 58.0 (s; C<sup>6</sup>H), 43.3 (s; C<sup>7</sup>H), 1.3 (s; Si(C<sup>15</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.2 (s; Si(C<sup>15</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.2 (s; Si(C<sup>13</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.4 (s; C<sup>4</sup>-Si(C<sup>14</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 23 °C):  $\delta = 0.8$  (s, COT''-Si), 0.6 (s, COT''-Si), -15.2 (s, BTHP-Si), -15.6 (s, BTHP-Si) ppm. <sup>45</sup>Sc-NMR (97.2 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = 159$  (s br) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (rel. int. %) = 1009 (1) [Sc<sub>2</sub>(COT'')<sub>2</sub>(BTHP) - SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 938 (1) [Sc<sub>2</sub>(COT'')<sub>2</sub>(BTHP) - 2 SiMe<sub>3</sub> + 2 H]<sup>+</sup>, 790 (3) [Sc<sub>2</sub>(COT'')<sub>2</sub>(BTHP) - Sc(COT'')]<sup>+</sup>, 586 (4) [Sc<sub>2</sub>(COT'')<sub>2</sub>(BTHP) - 2 COT'']<sup>+</sup>, 498 (58) [BTHP + 2 H]<sup>+</sup>, 425 (31) [BTHP - SiMe<sub>3</sub> + 2 H]<sup>+</sup>, 351 (15) [BTHP - 2 SiMe<sub>3</sub> + H]<sup>+</sup>, 249 (93) [COT + H]<sup>+</sup>.



**Scheme 45:** Atomnummerierung von **10**.

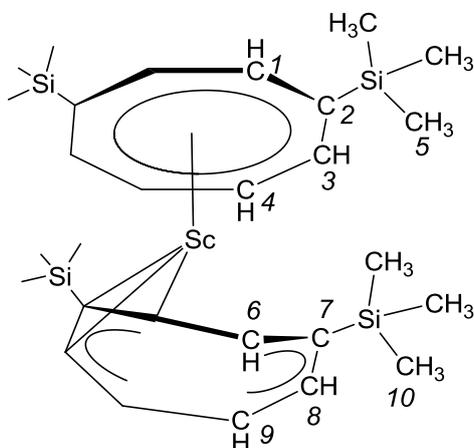
**[Sc<sub>2</sub>{C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (11):** Aus der überstehenden Lösung von **10** konnten durch weitere Kristallisationen farblose/ leicht gelbe Kristalle von **11** gewonnen werden. Ausbeute 0.6 g (36%).

Alternativ kann man anstatt CoCl<sub>2</sub> auch AgCl verwenden. Nach 72 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch mit Hilfe einer P4-Fritte filtriert. Daraufhin wurde das Toluol vollständig im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff wurde in 50 mL *n*-Pentan gelöst. Das Volumen der Lösung wurde auf ca. 5 mL reduziert. Nach mehreren Tagen bei -30 °C kristallisierten blass gelbe Nadeln von **11**. Die Lösung wurde mit einer Einwegspritze mit Kanüle von den Kristallen getrennt. Smp. 109.0 °C (Zers). C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> (M = 835.42 g/mol): ber. C 60.38, H, 8.69; gef. C 60.80, H 8.81%.

IR (KBr):  $\nu = 3029w, 2954m, 2896w, 1580w, 1520w, 1490w, 1445w, 1403w, 1314w, 1244s, 1160w, 1101w, 1046m, 985m, 942m, 911m, 925s, 763m, 737s, 722m, 686m, 635m, 603w, 570w, 549m, 523w, 490w, 475w, 453m \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 6.52$  (m, 4H, C<sup>3</sup>H), 6.50 (s, 4H, C<sup>1</sup>H), 6.10 (m, 2H, C<sup>9</sup>H), 5.97 (m, 4H, C<sup>4</sup>H), 5.74 (s, 2H, C<sup>6</sup>H), 5.46 (m, 2H, C<sup>8</sup>H), 0.48 (s, 18H, Si(C<sup>10</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.47 (s, 36H, Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 104.4$  (s, *q*-C<sup>2</sup>), 103.6 (s, C<sup>9</sup>H), 103.3 (s, *q*-C<sup>7</sup>), 101.5 (s, C<sup>1</sup>H), 100.6 (s, C<sup>3</sup>H), 98.5 (s, C<sup>4</sup>H), 97.2 (s, C<sup>6</sup>H), 96.0 (s, C<sup>8</sup>H), 1.0 (s, Si(C<sup>10</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.8 (s, Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 6.5$  (Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.0 (Si(C<sup>10</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>45</sup>Sc-NMR (97.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 14$  (br) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (rel. int. %) = 834 (90)  $[\text{Sc}_2(\text{COT}'')_3]^+$ , 761 (10)  $[\text{Sc}_2(\text{COT}'')_3 - \text{SiMe}_3]^+$ , 586 (21)  $[\text{Sc}_2(\text{COT}'') - \text{COT}'']^+$ , 542 (24)  $[\text{Sc}(\text{COT}'')_2]^+$ , 337 (30)  $[\text{Sc}_2(\text{COT}'')_3 - 2 \text{COT}'']^+$ , 293 (90)  $[\text{Sc}(\text{COT}'')]^+$ , 249 (100)  $[\text{COT}'' + \text{H}]^+$ .



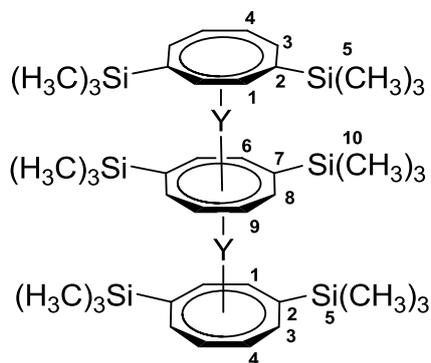
**Scheme 46:** Atomnummerierung eines Teils von **11**.

**$[\text{La}_2(\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2)_3]$  (**12**):** 2.0 g (8.0 mmol)  $\text{H}_2\text{COT}''$  wurden in 100 mL THF gelöst und durch Zugabe von 10 mL (16.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan deprotoniert. Nach 12 h Rühren erfolgte die Zugabe von 1.0 g (4.0 mmol) wasserfreiem  $\text{LaCl}_3(\text{THF})_2$  bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 24 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der Feststoff wurde dann in 100 mL Toluol extrahiert. Nach der Filtration wurden 0.3 g (2.0 mmol)  $\text{CoCl}_2$  hinzugefügt. Nach 72 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch mit Hilfe einer P4-Fritte filtriert. Daraufhin wurde das Toluol vollständig im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in 70 mL Cyclopentan gelöst. Nach Einengen auf ca. 3 mL kristallisierten nach einigen Tagen bei 5 °C farblose Kristalle von **12** in einer sehr geringen Ausbeute.  $\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{La}_2\text{Si}_6$  (M = 1023.32 g/mol): ber. C 49.29, H 7.09; gef. C 49.44, H 7.07%.

**[Y<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (13)**: 2.0 g (8.0 mmol) H<sub>2</sub>COT'' wurden mittels 10 mL (16.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-deprotoniert. Nach 12 h Rühren erfolgte die Zugabe von 0.8 g (4.0 mmol) YCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> bei RT. Nachdem das Reaktionsgemisch 24 h gerührt wurde, erfolgte die vollständige Entfernung des Lösungsmittel im Vakuum. Daraufhin wurde der Feststoff mit 100 mL Toluol extrahiert und danach erfolgte die Zugabe von 0.3 g (2.0 mmol) CoCl<sub>2</sub> zum Filtrat. Nach 72 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch mit Hilfe einer P4-Fritte filtriert. Anschließend wurde das Toluol vollständig im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in 70 mL Cyclopentan gelöst. Das Volumen der Lösung wurde auf ca. 2 mL reduziert. Nach mehreren Wochen bei RT kristallisierten gelbe Kristalle von **13**. Die Lösung wurde mittels Einwegspritze mit Kanüle von den Kristallen abgetrennt. Ausbeute: 0.44 g (24%). C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>Si<sub>6</sub>Y<sub>2</sub> (*M* = 923.32 g/mol).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 22 °C): δ = 6.25 (s, 4H, C<sup>1</sup>H), 6.18 - 6.15 (m, 4H, C<sup>3</sup>H-), 6.14 (s, 2H, C<sup>6</sup>H), 6.09 - 6.05 (m, 2H, C<sup>8</sup>H), 6.01 - 5.96 (m, 6H, C<sup>4,9</sup>H), 0.65 (s, 18H, Si(C<sup>10</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.46 (s, 36H, Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 23 °C): δ = 103.8 (*q*-C<sup>2</sup>), 102.3 (*q*-C<sup>1</sup>), 101.5 (C<sup>3</sup>H), 99.9 (C<sup>4</sup>H), 95.2 (*q*-C<sup>7</sup>), 94.2 (C<sup>8</sup>H), 93.7 (C<sup>6</sup>H), 92.8 (C<sup>9</sup>H), 0.9 (Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.7 (Si(C<sup>10</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 22 °C) δ = 6.2 (Si(C<sup>10</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.1 (Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (rel. int. %) = 849 (8), [Y<sub>2</sub>(COT'')<sub>3</sub> - HSiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 673 (3) [Y<sub>2</sub>(COT'')<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>COT'']<sup>+</sup>, 601 (15, [Y<sub>2</sub>(COT'')<sub>2</sub> - HSiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 585 (5) [Y(COT'')<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>, 337 (89, [Y(COT'')]<sup>+</sup>.



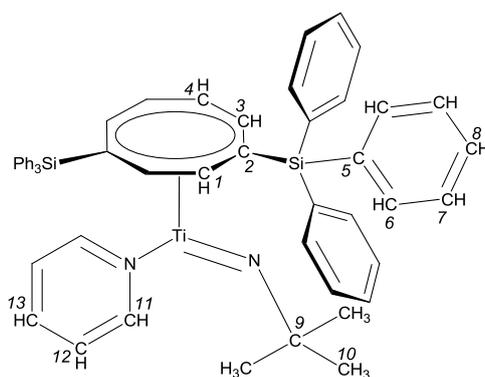
**Scheme 47:** Atomnummerierung von **13**.

**[Ti{C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>(SiPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)] (14):** In 80.0 mL THF wurden 2.0 g (3.2 mmol) H<sub>2</sub>COT<sup>Big</sup> gelöst und mit 4.0 mL (6.4 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung deprotoniert. Nach 12 h Rühren erfolgte die Zugabe von 1.1 g (3.2 mmol) [Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N)Cl<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>] (Synthese nach Blake *et al.* [101]) unter Kühlung auf 0 °C. Nach 36 h Rühren war die Suspension braun mit grünem Feststoffanteil. Daraufhin wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt und der Feststoff in 80 mL Toluol suspendiert. Anschließend erfolgte eine Filtration mittels Filterkanüle. Das Volumen der Lösung wurde auf ca. 15 mL reduziert. Nach mehreren Tagen bei 5 °C kristallisierten gelbe, quaderförmige Kristalle von **14**. Um die Kristalle zu gewinnen, wurde die Flüssigkeit abdekantiert und die Kristalle im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.2 g (84%). Smp. 117 °C (Zers.). C<sub>53</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Ti (M = 818.99 g/mol): ber. C 78.30, H 5.46; gef. C 78.52, H 5.62%.

IR (KBr):  $\nu = 3058w, 3011w, 2964w, 2924w, 2858vw, 1969vw, 1895vw, 1830vw, 1774vw, 1661vw, 1596w, 1484w, 1456vw, 1428m, 1387vw, 1344w, 1321vw, 1304vw, 1237m, 1190w, 1105s, 1035w, 988w, 963w, 933w, 872vw, 790w, 777w, 741m, 693vs, 629w, 567m, 501vw, 434m, 378w, 293w \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 25 °C):  $\delta = 7.85\text{-}7.82$  (m, 12H, C<sup>6</sup>H), 7.58-7.56 (m, 1H, C<sup>13</sup>H), 7.53-7.51 (m, 2H, C<sup>12</sup>H), 7.42-7.41 (m, 6H, C<sup>8</sup>H), 7.38-7.33 (m, 12H, C<sup>7</sup>H), 7.32-7.30 (m, 2H, C<sup>11</sup>H), 7.23-7.22 (m, 4H, C<sup>3,4</sup>H), 6.92-6.89 (dd, 2H, C<sup>1</sup>H), 0.51 (s, 9H, C<sup>10</sup>H<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 25 °C):  $\delta = 137.8$  (C<sup>6</sup>H), 137.1 (C<sup>13</sup>H), 137.0 (C<sup>12</sup>H), 135.8 (*q*-C<sup>5</sup>), 130.5 (C<sup>8</sup>H), 128.9 (C<sup>11</sup>H), 128.6 (C<sup>7</sup>H), 105.5 (C<sup>4</sup>H), 104.0 (C<sup>3</sup>H), 99.7 (C<sup>1</sup>H), 98.4 (*q*-C<sup>2</sup>), 71.4 (C<sup>9</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.0 (C<sup>10</sup>H<sub>3</sub>) ppm. <sup>15</sup>N-NMR (40.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 24 °C):  $\delta = 441.7$  (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 56.7 (NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) ppm. <sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 25 °C):  $\delta = -3.7$  (Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (rel. int. %) = 620 (14), [COT<sup>Big</sup>]<sup>+</sup>, 362 (32) [COT<sup>Big</sup> - SiPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 259 (100) [SiPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.



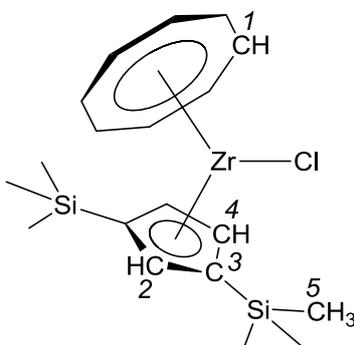
**Scheme 48:** Atomnummerierung von **14**.

**[Zr(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>){C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}Cl] (15):** 3.0 g (8.0 mmol) ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub> wurden in 100 mL THF suspendiert und 10 mL (8 mmol; 0.8 mol/L) K<sub>2</sub>COT in THF unter Rühren hinzugefügt. Innerhalb von 2 h änderte sich die Farbe der Reaktionslösung von rot zu braun. Anschließend wurden langsam 1.7 g K(Cp'') hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d gerührt. Die Suspension färbte sich rot. Anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und der Feststoff in Toluol suspendiert. Daraufhin wurde die Suspension mittels P4-Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum vollständig entfernt und der Feststoff mit Diethylether gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff in THF gelöst. Aus ca. 15 mL bei RT kristallisierte die Verbindung **15**. Ausbeute: 3.0 g (86 %). Smp. 147 °C (Zers.). C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>ClSi<sub>2</sub>Zr (M = 440.27 g/mol): ber. C 51.83, H 6.64; gef. C 51.92, H 6.65%.

IR (KBr):  $\nu = 3222w, 3069w, 3016w, 2954s, 2895m, 2535vw, 1959vw, 1818vw, 1776vw, 1638m, 1579w, 1448m, 1405w, 1386w, 1325w, 1294w, 1251vs, 1208m, 1181w, 1155w, 1091s, 1060m, 986vw, 921m, 892m, 841vs, 756m, 740s, 698m, 636m, 568vw, 503vw, 474w \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = 6.50 - 6.49$  (t, 1H, C<sup>2</sup>H), 6.39 (s, 8H, C<sup>1</sup>H), 6.04 - 6.03 (d, 2H, C<sup>4</sup>H), 0.27 (s, 18H, Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = 129.3$  (C<sup>2</sup>H), 118.9 (*q*-C<sup>3</sup>), 117.3 (C<sup>4</sup>H), 97.2 (C<sup>1</sup>H), 0.5 (Si(C<sup>5</sup>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = -10.4$  (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (rel. int. %) = 335 (96) [Zr(COT)Cp''Cl - COT + H]<sup>+</sup>, 195 (67) [Zr(COT)]<sup>+</sup>.



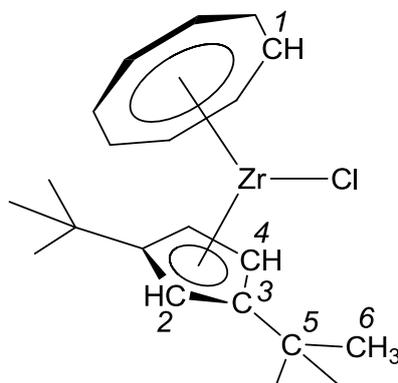
**Scheme 49:** Atomnummerierung von **15**.

**[Zr(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>){C<sub>5</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>}Cl] (16):** 1.6 g (4.30 mmol) ZrCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub> wurden in 50 mL THF suspendiert und ca. 5 mL (4.3 mmol; 0.8 mol/L) K<sub>2</sub>COT in THF unter Rühren bei 0 °C hinzugefügt. Innerhalb von 2 h änderte sich die Farbe der Reaktionslösung von rot zu braun. Anschließend wurden 0.9 g (4.2 mmol) KCp(<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> portionsweise hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h gerührt. Die Suspension war rot mit orangem Feststoff. Anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in Toluol suspendiert. Daraufhin wurde die Suspension mittels P4-Fritte filtriert. Die orangefarbene Lösung wurde auf ein Volumen von ca. 10 mL reduziert. Bei -30 °C kristallisierten gelbe nadelförmige Kristalle von **16**. Die Kristalle wurden mit Diethylether gewaschen um das Nebenprodukt Zirkonocendichlorid abzutrennen. Ausbeute: 2.97 g (91 %). Smp. 154 °C (Zers.). C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>ClZr (M = 408.12 g/mol): ber. C 61.80, H 7.16; gef. C 60.99, H 7.06%.

IR (KBr):  $\nu = 3224w, 3070w, 3051vw, 3018vw, 2953s, 2897m, 1639m, 1449m, 1410m, 1391m, 1358s, 1305vw, 1295vw, 1249s, 1201m, 1055w, 924m, 907m, 891vw, 845s, 803vw, 796m, 735m, 634m, 470m \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = 6.33 \text{ (t, 1H, C}^1\text{H)}, 5.83 - 5.82 \text{ (t, 8H, C}^2\text{H)}, 5.53 - 5.52 \text{ (d, 2H, C}^4\text{H)}, 1.22 \text{ (s, 18H, (C}^6\text{H}_3)_3)$  ppm. <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = 132.5 \text{ (}q\text{-C}^3\text{)}, 117.1 \text{ (C}^2\text{H)}, 104.4 \text{ (C}^4\text{H)}, 97.2 \text{ (C}^1\text{H)}, 32.7 \text{ (C}^5\text{(CH}_3\text{)}_3), 32.1 \text{ (C}^6\text{H}_3)$  ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z \text{ (rel. int. \%)} = 339 \text{ (40) [Cp}^{\text{tBu}_2}\text{Zr} + 2\text{H}]^+, 178 \text{ (37) [Cp}^{\text{tBu}_2}]^+, 163 \text{ (60) [Cp}^{\text{tBu}_2} - \text{Me} + \text{H}]^+$ .



**Scheme 50:** Atomnummerierung von **16**.

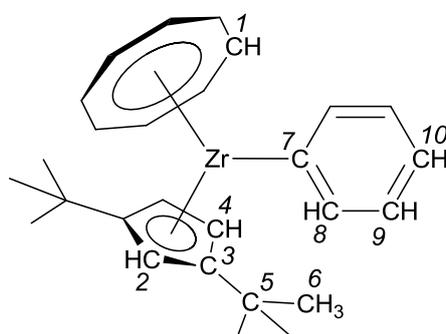
**[Zr(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>{C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>})(Ph)] (17):** 1.1 g (2.7 mmol) [Zr(COT)(Cp<sup>tBu2</sup>)Cl] wurden in einer Mischung aus 80 mL einer 1:1-Mischung aus Diethylether/Toluol gelöst. Bei 0 °C wurden mittels Spritze 1.4 mL PhLi (1.9 M in Diethylether) zugetropft. Es erfolgte ein Farbumschlag in ein blasses gelbgrün. Nach 5 h Rühren wurde die Suspension mittels P4-Fritte filtriert. Das Volumen der orangefarbenen Lösung wurde auf ca. 10 mL reduziert. Nach mehreren Tagen bei 0 °C kristallisierten orangefarbene Kristalle von **17**. Ausbeute: 1.0 g (83 %). Smp. 180 °C (Zers.). C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>Zr (M = 449.77 g/mol): ber. C 72.10, H 7.62; gef. C 71.86, H 7.86%.

IR (KBr):  $\nu = 3223w, 3107w, 3039m, 2983m, 2960s, 2951s, 2898m, 2861m, 2379w, 1937w, 1890w, 1872w, 1780w, 1745w, 1639m, 1561w, 1537w, 1511w, 1490m, 1458m, 1446m, 1411m, 1391m, 1359m, 1306m, 1295m, 1248s, 1232m, 1200m, 1167m, 1147m, 1052m, 1021w, 1010w, 993w, 964w, 939w, 929w, 916m, 907m, 849s, 815w, 805m, 795m, 733vs, 723s, 706s, 672m, 658m, 502vw, 487vw, 469w, 434w \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = 7.39 - 7.35$  (2H, m, C<sup>9</sup>H), 6.69 – 6.77 (3H, m, C<sup>8,10</sup>H), 6.13 (8H, s, C<sup>1</sup>H), 5.34 – 5.31 (3H, m, C<sup>2,4</sup>H), 1.20 (18H, s, C<sup>6</sup>H<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 23 °C):  $\delta = 186.1$  (q-C<sup>7</sup>H), 137.5 (C<sup>9</sup>H), 134.5 (q-C<sup>3</sup>), 128.9 (C<sup>2</sup>H), 125.4 (C<sup>10</sup>H), 123.0 (C<sup>8</sup>H), 106.3 (C<sup>4</sup>H), 95.8 (C<sup>1</sup>H), 33.1 (q-C<sup>5</sup>), 32.3 (C<sup>6</sup>H<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (rel. int. %) = 448 (3), [Zr(COT)(Cp<sup>tBu2</sup>)Ph]<sup>+</sup>, 391 (7) [Zr(COT)(Cp<sup>tBu2</sup>)Ph - <sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 371 (100) [Zr(COT)(Cp<sup>tBu2</sup>)Ph - Ph]<sup>+</sup>, 271 (10) [Zr(COT)(Cp<sup>tBu2</sup>)Ph - Cp<sup>tBu1</sup>]<sup>+</sup>, 178 (77) [ZrCp<sup>tBu2</sup> + H]<sup>+</sup>.



**Scheme 51:** Atomnummerierung von **17**.

## 6. Abkürzungsverzeichnis

Ac	Actinid
BTHP	Bis(tetrahydropentalen)
Bu	Butyl
Centr.	Centroid
COT	Cyclooctatetraen-id/-yl
COT''	1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl
COT <sup>BIG</sup>	1,4-Bis(triphenylsilyl)cyclooctatetraenyl
COT(TBS) <sub>2</sub>	1,4-Bis(dimethyl- <i>tert</i> -butylsilyl)cyclooctatetraenyl
Cp	Cyclopentadi-enid/-enyl
Cp''	1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl
Cp <sup>tBu2</sup>	1,3-Bis(di- <i>tert</i> .-butyl)cyclopentadienyl
Diglyme	Bis(2-methoxyethyl)ether
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere
H <sub>2</sub> BTHP	Bis(3,5-bis(trimethylsilyl)-1,3a,6,6a-tetrahydropentalen-1-yl)
H <sub>2</sub> COT''	2,7-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatrien
IR	Infrarotspektroskopie
KZ	Koordinationszahl
Ln	Lanthanid
m	medium
M	Molekülionenpeak
Me	Methyl
MS	Massenspektrum
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernspinresonanz
Ph	Phenyl

RKSA/XRD	Einkristallröntgenstrukturanalyse
RT	Raumtemperatur
s	strong
Smp.	Schmelzpunkt
Subst.	Substituent
<i>tert.</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
Tol	Toluol
vs	very strong
vw	very weak
w	weak

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nature Mater.*, **2008**, 7, 179–186.
- [2] M. Jeletic, P.-H. Lin, J. J. Le Roy, I. Korobkov, S. I. Gorelsky, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 19286–19289.
- [3] J. J. Le Roy, S. I. Gorelsky, I. Korobkov, M. Murugesu, *Organometallics*, **2015**, 34, 1415–1418.
- [4] J. J. Le Roy, M. Jeletic, S. I. Gorelsky, I. Korobkov, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 3502–3510.
- [5] J. J. Le Roy, I. Korobkov, M. Murugesu, *Chem Commun*, **2014**, 50, 1602–1604.
- [6] J. J. Le Roy, L. Ungur, I. Korobkov, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 8003–8010.
- [7] J. J. Le Roy, I. Korobkov, J. E. Kim, E. J. Schelter, M. Murugesu, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 2737–2740.
- [8] W. Kaminsky (Hrsg.) *Polyolefins. 50 years after Ziegler and Natta II*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [9] E. P. Klochkov, V. D. Risovanyi, Y. E. Vaneev, A. N. Dorofeev, *At. Energy*, **2002**, 93, 656–660.
- [10] Matthias Buchert, Andreas Manhart, Jürgen Sutter, "Untersuchungen zu Seltenen Erden: Permanentmagnete im industriellen Einsatz in Baden-Württemberg", zu finden unter <https://www.oeko.de/oekodoc/2053/2014-630-de.pdf>, **2014**.
- [11] L. L. da Luz, B. F. Lucena Viana, G. C. O. da Silva, C. C. Gatto, A. M. Fontes, M. Malta, I. T. Weber, M. O. Rodrigues, S. A. Júnior, *CrystEngComm*, **2014**, 16, 6914.
- [12] a) Walrod II J. H., Atwood D. A., *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2012**; b) M. Shibasaki, N. Yoshikawa, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 2187–2210.
- [13] R. Willstätter, E. Waser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1911**, 44, 3423–3445.
- [14] a) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1948**, 560, 1–92; b) A. C. Cope, F. A. Hochstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 2515–2520; c) G. Wittig, D. Wittenberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1957**, 606, 1–23.
- [15] T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 3784–3785.

- [16] A. Streitwieser, U. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 7364.
- [17] A. Streitwieser, U. Muller-Westerhoff, G. Sonnichsen, F. Mares, D. G. Morrell, K. O. Hodgson, C. A. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 8644–8649.
- [18] A. Zalkin, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 5667–5668.
- [19] A. Streitwieser, N. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 7528.
- [20] D. G. Karraker, J. A. Stone, E. R. Jones, N. Edelstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 4841–4845.
- [21] D. F. Starks, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 3423–3424.
- [22] D. F. Starks, T. C. Parsons, A. Streitwieser, N. Edelstein, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 1307–1308.
- [23] A. Streitwieser, C. A. Harmon, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 1102–1104.
- [24] a) J. T. Miller, C. W. DeKock, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 1305–1306; b) M. J. Miller, M. H. Lyttle, A. Streitwieser, *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 1977–1984; c) A. Streitwieser, M. H. Lyttle, H.-K. Wang, T. Boussie, A. Weinländer, J. P. Solar, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *501*, 245–249; d) A. W. Spiegl, R. D. Fischer, *Chem. Ber.*, **1979**, *112*, 116–127; e) D. G. Karraker, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 1105–1108.
- [25] C. A. Harmon, D. P. Bauer, S. R. Berryhill, K. Hagiwara, A. Streitwieser, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 2143–2147.
- [26] M. H. Lyttle, A. Streitwieser, M. J. Miller, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 2331–2335.
- [27] A. Streitwieser, D. Dempf, G. N. La Mar, D. G. Karraker, N. Edelstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 7343–7344.
- [28] A. Streitwieser, R. Walker, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *97*, C41-C42.
- [29] C. Apostolidis, F. T. Edelmann, B. Kanellakopulos, U. Reißmann, *Z. Naturforsch. B*, **1999**, *54*, 960–962.
- [30] D. Seyferth, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3562–3583.
- [31] V. Lorenz, B. M. Schmiege, C. G. Hrib, J. W. Ziller, A. Edelmann, S. Blaurock, W. J. Evans, F. T. Edelmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 1257–1259.
- [32] J. S. Parry, Cloke, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6867–6871.

- [33] A. Streitwieser, M. T. Barros, H. K. Wang, T. R. Boussie, *Organometallics*, **1993**, *12*, 5023–5024.
- [34] R. G. Hayes, J. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 6876.
- [35] F. Mares, K. Hodgson, A. Streitwieser, *J. Organomet. Chem.*, **1970**, *24*, C68-C70.
- [36] K. O. Hodgson, F. Mares, D. F. Starks, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 8650–8658.
- [37] K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 3030–3035.
- [38] a) R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Sci.*, **1969**, *25*, 925–946; b) R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Sci.*, **1970**, *26*, 1046–1048.
- [39] T. R. Boussie, D. C. Eisenberg, J. Rigsbee, A. Streitwieser, A. Zalkin, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1922–1928.
- [40] U. Kilimann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *469*, C15-C18.
- [41] A. Greco, S. Cesca, W. Bertolini, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *113*, 321–330.
- [42] E. Riedel, *Allgemeine und anorganische Chemie. Lehrbuch für Studenten mit Nebenfach Chemie*, 8. Aufl., de Gruyter, Berlin u.a., **2004**.
- [43] G. W. Rabe, M. Zhang-Preße, G. P.A. Yap, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *348*, 245–248.
- [44] K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 171–175.
- [45] F. Mares, K. O. Hodgson, A. Streitwieser, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, *28*, C24-C26.
- [46] a) I. L. Fedushkin, M. N. Bochkarev, S. Dechert, H. Schumann, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 3558; b) K. Mashima, Y. Nakayama, A. Nakamura, N. Kanehisa, Y. Kai, H. Takaya, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *473*, 85–91; c) M. Visseaux, F. Nief, L. Ricard, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *647*, 139–144; d) Y. Yao, G. Qi, Q. Shen, J. Hu, Y. Lin, *Chin. Sci. Bull.*, **2003**, *48*, 2165–2168.
- [47] U. Kilimann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *469*, C10-C14.
- [48] K. Mashima, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 3697–3700.
- [49] J. M. Bellama, J. B. Davison, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *86*, 69–74.
- [50] N. C. Burton, F.G. N. Cloke, S. C.P. Joseph, H. Karamallakis, A. A. Sameh, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *462*, 39–43.

- [51] P. Poremba, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Organometallics*, **1998**, *17*, 986–988.
- [52] N. C. Burton, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, H. C. de Lemos, A. A. Sameh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, *19*, 1462–1464.
- [53] U. Kilimann, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 1684–1687.
- [54] P. Poremba, U. Reißmann, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, W. Brüser, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *544*, 1–6.
- [55] A. Edelmann, V. Lorenz, C. G. Hrib, L. Hilfert, S. Blaurock, F. T. Edelmann, *Organometallics*, **2013**, *32*, 1435–1444.
- [56] J. Rausch, C. Apostolidis, O. Walter, V. Lorenz, C. G. Hrib, L. Hilfert, M. Kühling, S. Busse, F. T. Edelmann, *New J. Chem.*, **2015**, *39*, 7656–7666.
- [57] V. Lorenz, A. Edelmann, S. Blaurock, F. Freise, F. T. Edelmann, *Organometallics*, **2007**, *26*, 6681–6683.
- [58] V. Lorenz, A. Edelmann, S. Blaurock, F. Freise, F. T. Edelmann, *Organometallics*, **2007**, *26*, 4708–4710.
- [59] M. D. Walter, C. H. Booth, W. W. Lukens, R. A. Andersen, *Organometallics*, **2009**, *28*, 698–707.
- [60] S. R. Ely, T. E. Hopkins, C. W. DeKock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 1624–1625.
- [61] C. W. DeKock, S. R. Ely, T. E. Hopkins, M. A. Brault, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 625–631.
- [62] P. Poremba, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *553*, 393–395.
- [63] V. Lorenz, S. Blaurock, C. G. Hrib, F. T. Edelmann, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4787–4789.
- [64] V. Lorenz, P. Liebing, A. Bathelier, F. Engelhardt, L. Maron, L. Hilfert, S. Busse, F. T. Edelmann, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 10280–10283.
- [65] H. O. van Oven, H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, **1969**, *19*, 373–376.
- [66] J. D. Jamerson, A. P. Masino, J. Takats, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *65*, C33-C36.
- [67] A. Westerhof, H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *116*, 319–322.

- [68] P. Bruin, M. Booij, J. H. Teuben, A. Oskam, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 350, 17–23.
- [69] H. Schumann, R. D. Koehn, F. W. Reier, A. Dietrich, J. Pickardt, *Organometallics*, **1989**, 8, 1388–1392.
- [70] H.-J. Kablitz, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 51, 241–271.
- [71] W. J. Highcock, R. M. Mills, J. L. Spencer, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 4, 821–827.
- [72] W. J. Highcock, R. M. Mills, J. L. Spencer, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 4, 829–833.
- [73] W. J. Highcock, R. M. Mills, J. L. Spencer, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 2, 128–129.
- [74] T. J. Katz, M. Rosenberger, R. K. O'Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 249–252.
- [75] M. Jones, L. O. Schwab, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 6549–6550.
- [76] D. Wilhelm, J. L. Courtneidge, T. Clark, A. G. Davies, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 13, 810.
- [77] J. J. Stezowski, H. Hoier, D. Wilhelm, T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 18, 1263–1264.
- [78] M. Dolg, O. Mooßen, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 794, 17–22.
- [79] Q. A. Abbasali, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, S. C. P. Joseph, *Chem Commun*, **1997**, 16, 1541–1542.
- [80] F. G. N. Cloke, J. C. Green, C. N. Jardine, *Organometallics*, **1999**, 18, 1080–1086.
- [81] O. T. Summerscales, S. C. Jones, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, *Organometallics*, **2009**, 28, 5896–5908.
- [82] V. Lorenz, P. Liebing, J. Rausch, S. Blaurock, C.G. Hrib, L. Hilfert, F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 857, 38–44.
- [83] N. Hu, L. Gong, Z. Jin, W. Chen, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 352, 61–66.
- [84] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh (Hrsg.) *Thieme electronic book library*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [85] H. W. Carsten Gellermann, EP1146072 A1, **2001**.
- [86] D. M. Rogers, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Organometallics*, **1991**, 10, 2419–2424.

- [87] P. Berno, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 51, 3085–3091.
- [88] D. Gourier, E. Samuel, B. Bachmann, F. Hahn, J. Heck, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 86–95.
- [89] P. J. Sinnema, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics*, **1993**, 12, 184–189.
- [90] S. You, S. Chai, N. Schwarz, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta*, **1997**, 80, 1627–1638.
- [91] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1.
- [92] J. Rausch, P. Liebing, V. Lorenz, L. Hilfert, S. Busse, C. Maichle-Mössmer, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.*, **2017**, 129, 7344–7347.
- [93] A. J. Nielson, M. W. Glenny, C. E. F. Rickard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 3, 232–239.
- [94] S. C. Dunn, N. Hazari, N. M. Jones, A. G. Moody, A. J. Blake, A. R. Cowley, J. C. Green, P. Mountford, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 2111–2124.
- [95] R. Haiges, J. A. Boatz, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 3210–3214.
- [96] Z. E. Button, F.G.N. Cloke, N. A. Morley-Smith, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 2809–2813.
- [97] D. J. Brauer, C. Krüger, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 3053–3056.
- [98] D. J. Brauer, C. Krüger, *Organometallics*, **1982**, 1, 207–210.
- [99] D. J. Brauer, C. Krüger, *Organometallics*, **1982**, 1, 204–207.
- [100] J. H. Freeman, M. L. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1958**, 7, 224–227.
- [101] A. J. Blake, P. E. Collier, S. C. Dunn, Li, P. Mountford, O. V. Shishkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 9, 1549–1558.

## 8. Anhang

**Tabelle 18:** Crystallographic Data and Details on Structure Refinement

formula sum	C <sub>27</sub> H <sub>44</sub> K <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (0.25 equivalents of PhMe omitted)
formula weight	503.00
crystal color / shape / size (mm)	colorless rods / 0.37 × 0.17 × 0.11
crystal system	monoclinic
space group	<i>C2/m</i>
unit cell parameters	
<i>a</i> (Å)	14.4758(6)
<i>b</i> (Å)	18.4651(6)
<i>c</i> (Å)	11.8728(5)
<i>α</i> (deg)	90
<i>β</i> (deg)	91.099(3)
<i>γ</i> (deg)	90
unit cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3173.0(2)
molecules per cell <i>z</i>	4
crystallographic density $\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.053
absorption coefficient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.385
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation ( $\lambda$ [Å])	graphite-monochromated Mo-K $\alpha$ (0.71073)
temperature (°C)	-120
scan type	$\omega$ scan (increment 1.5°, exposure 8 min)
completeness of dataset	99.8%
$\theta$ range of data collection (deg)	2.206 ... 25.994
reflections collected	11245 ( $-17 \leq h \leq 17$ , $-22 \leq k \leq 22$ , $-14 \leq l \leq 14$ )
independent reflections	3221 ( $R_{\text{int}} = 0.0285$ )
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	2723
structure solution method	heavy atom methods (SHELXT-2015)
refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELXL 2016/4)
absorption correction method	none
range of transmission factors	–
data / parameters / restraints	3221 / 154 / 0
goodness of fit (GooF) [all data]	1.029

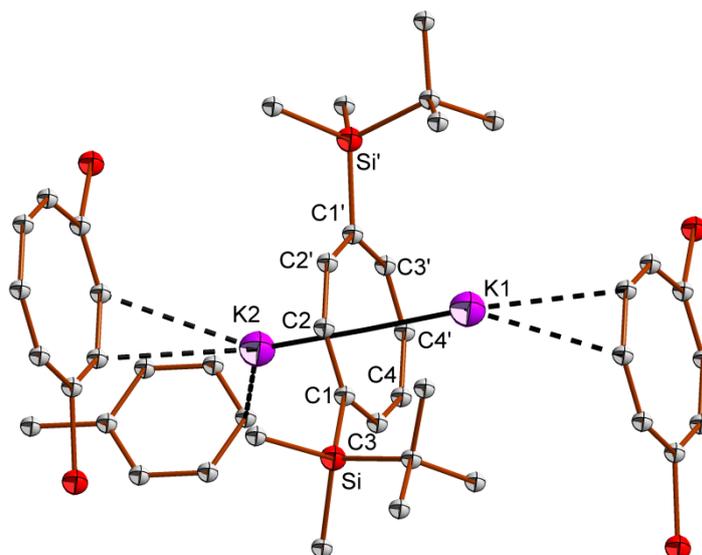
final  $R$  values

$R_1$  [all data,  $I \geq 2\sigma(I)$ ] 0.0439, 0.0339

$wR_2$  [all data,  $I \geq 2\sigma(I)$ ] 0.0786, 0.0750

largest difference peak and hole 0.249 and  $-0.244 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Refinement special details: The diffuse toluene electron density (not C11–C15, but a second molecule situated on the special site  $2/m$  (coordinates 0.5, 0, 0)) was considered with the SQUEEZE routine of the software PLATON.



**Abb. 41:** Molekülstruktur von **1** im kristallinen Zustand. Thermische Ellipsoide mit einem 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet, an C-Atome gebundene H-Atome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen. Das Kaliumatom befindet sich auf einer Spiegelebene parallel zu (0 1 0). Symmetrieeoperator zur Erstellung von äquivalenten Atomen:  $x, -y, z$ .

**Tabelle 19:** Bindungslängen von **1** in  $\text{\AA}$ .

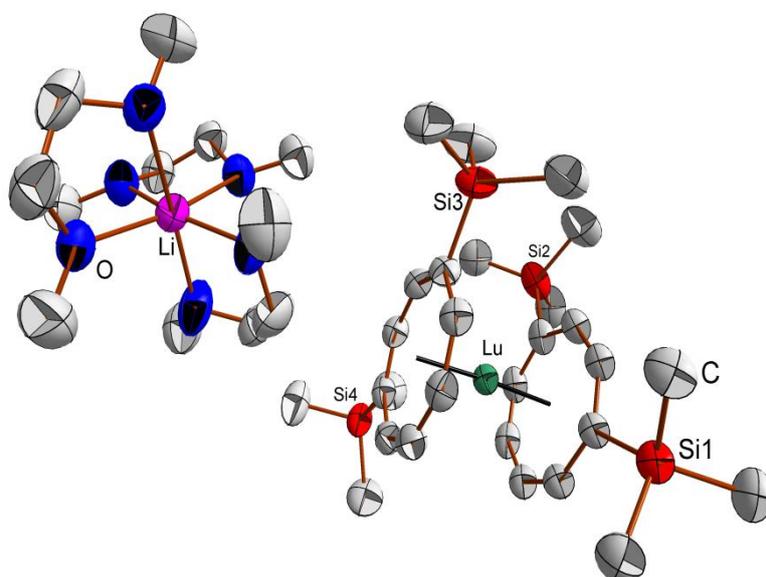
K1-C1	2.946(2)	K2-C2	2.987(2)
K1-C2	2.8704(14)	K2-C3	2.989(2)
K1-C3	2.981(2)	K2-C4	2.953(2)
K1-C4	3.021(2)	K2-C14	3.174(4)
K2-C1	3.033(2)	C1-Si	1.86(2)

**Tabelle 20:** Crystallographic Data and Details on Structure Refinement

formula sum	C <sub>40</sub> H <sub>78</sub> LiLuO <sub>6</sub> Si <sub>4</sub>
formula weight	949.29
crystal color / shape / size (mm)	colorless prism / 0.62 × 0.44 × 0.38
crystal system	Triclinic
space group	$P\bar{1}$
unit cell parameters	
<i>a</i> (Å)	11.471(2)
<i>b</i> (Å)	12.051(2)
<i>c</i> (Å)	18.459(4)
<i>α</i> (deg)	99.79(3)
<i>β</i> (deg)	101.72(3)
<i>γ</i> (deg)	100.05(3)
unit cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2403.6(8)
molecules per cell <i>z</i>	2
crystallographic density $\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.312
absorption coefficient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.192
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation ( $\lambda$ [Å])	graphite-monochromated Mo-K <sub>α</sub> (0.71073)
temperature (°C)	-143(2)
scan type	$\omega$ scan (increment 1.5°, exposure 8 min)
completeness of dataset	96.4%
$\theta$ range of data collection (deg)	1.86 ... 29.33
reflections collected	26344 ( $-15 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 14, -25 \leq l \leq 25$ )
independent reflections	12697 ( $R_{\text{int}} = 0.0421$ )
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	11708
structure solution method	direct methods (SHELX-97)
refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$
absorption correction method	sphere
range of transmission factors	0.1454 - 0.1702
data / parameters / restraints	12697 / 240 / 470
goodness of fit (GooF) [all data]	1.093
final <i>R</i> values	
<i>R</i> <sub>1</sub> [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0557, 0.0597

$wR_2$ [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.01447, 0.01473
largest difference peak and hole	2.084 and -1.879 e.Å <sup>-3</sup>

Refinement special details: Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional R-factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-factors based on ALL data will be even larger.



**Abb. 42:** Molekülstruktur von **2** im kristallinen Zustand. Thermische Ellipsoide mit einem 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet, an C-Atome gebundene H-Atome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 21:** Bindungslängen von **2** in Å.

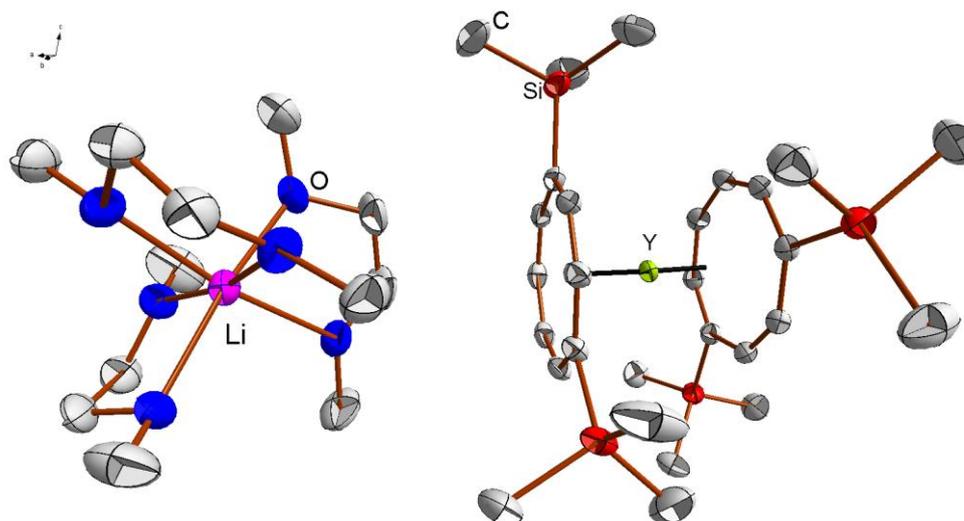
Lu-C1	2.609(6)	Si1-C1	1.873(6)
Lu-C2	2.577(5)	Si2-C4	1.878(6)
Lu-C3	2.597(6)	Si3-C12	1.862(6)
Lu-C4	2.6586(6)	Si4-C9	1.868(5)
Lu-C5	2.6251(7)	Li-O1	2.06(1)
Lu-C6	2.6158(7)	Li-O2	2.12(1)
Lu-C7	2.6021(6)	Li-O3	2.08(1)
Lu-C8	2.5970(6)	Li-O4	2.09(1)
Lu-C9	2.602(2)	Li-O5	2.25(2)
Lu-C10	2.576(1)	Li-O6	2.15(2)
Lu-C11	2.6020(6)		
Lu-C12	2.6494(7)		
Lu-C13	2.6029(7)		
Lu-C14	2.6081(7)		
Lu-C15	2.6104(5)		
Lu-C16	2.6039(9)		

**Tabelle 22:** Crystallographic Data and Details on Structure Refinement

formula sum	C <sub>40</sub> H <sub>78</sub> LiO <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> Y
formula weight	863.23
crystal color / shape / size (mm)	colorless prism / 0.52 × 0.48 × 0.22
crystal system	Triclinic
space group	$P\bar{1}$
unit cell parameters	
<i>a</i> (Å)	11.445(2)
<i>b</i> (Å)	12.219(2)
<i>c</i> (Å)	18.477(4)
<i>α</i> (deg)	99.13(3)
<i>β</i> (deg)	102.20(3)
<i>γ</i> (deg)	99.68(3)
unit cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2438.7(8)
molecules per cell <i>z</i>	2
crystallographic density $\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.176
absorption coefficient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.332
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation ( $\lambda$ [Å])	graphite-monochromated Mo-K <sub>α</sub> (0.71073)
temperature (°C)	-153(2)
scan type	$\omega$ scan (increment 1.5°, exposure 8 min)
completeness of dataset	98.0%
$\theta$ range of data collection (deg)	2.26 ... 29.33
reflections collected	27154 ( $-15 \leq h \leq 15$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-25 \leq l \leq 22$ )
independent reflections	13062 ( $R_{\text{int}} = 0.0497$ )
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	9966
structure solution method	direct methods (SHELX-97)
refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$
absorption correction method	none
range of transmission factors	0.3643 - 0.3784
data / parameters / restraints	13062 / 0 / 469
goodness of fit (GooF) [all data]	0.978
final <i>R</i> values	
<i>R</i> <sub>1</sub> [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0468, 0.0699

$wR_2$ [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0949, 0.01018
largest difference peak and hole	0.914 and -0.907 e.Å <sup>-3</sup>

Refinement special details: Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional R-factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-factors based on ALL data will be even larger.



**Abb. 43:** Molekülstruktur von **2** im kristallinen Zustand. Thermische Ellipsoide mit einem 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet, an C-Atome gebundene H-Atome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 23:** Bindungslängen von **3** in Å.

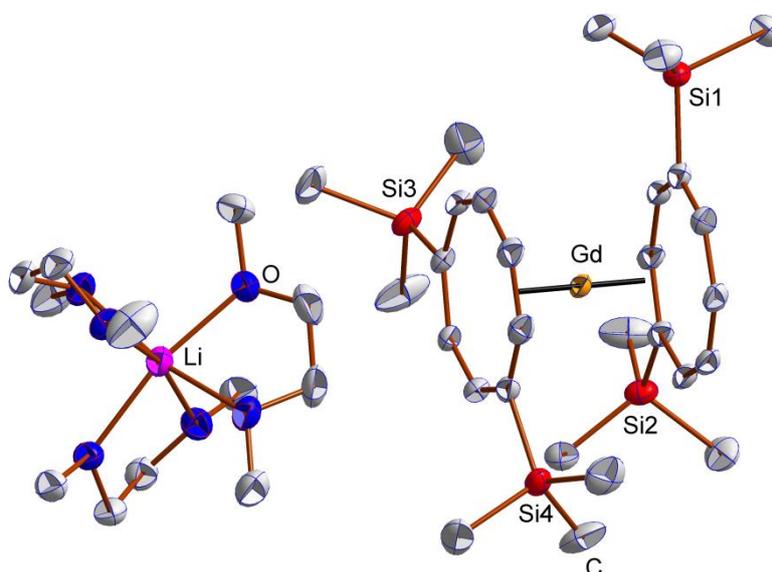
Y-C(2)	2.620(3)	Si1-C1	1.866(2)
Y-C(10)	2.625(2)	Si2-C4	1.870(2)
Y-C(3)	2.632(2)	Si3-C12	1.865(3)
Y-C(8)	2.637(2)	Si4-C9	1.865(2)
Y-C(16)	2.639(3)	O(1)-Li	2.068(5)
Y-C(11)	2.641(2)	O(2)-Li	2.122(5)
Y-C(9)	2.647(3)	O(3)-Li	2.076(5)
Y-C(7)	2.648(2)	O(4)-Li	2.172(5)
Y-C(14)	2.651(2)	O(5)-Li	2.235(5)
Y-C(13)	2.651(2)	O(6)-Li	2.138(5)
Y-C(15)	2.652(2)		
Y-C(1)	2.655(2)		

**Tabelle 24:** Crystallographic Data and Details on Structure Refinement

formula sum	C <sub>40</sub> H <sub>78</sub> GdLiO <sub>6</sub> Si <sub>4</sub>
formula weight	931.57
crystal color / shape / size (mm)	yellow prism / 0.56 × 0.48 × 0.25
crystal system	Triclinic
space group	$P\bar{1}$
unit cell parameters	
<i>a</i> (Å)	11.428(2)
<i>b</i> (Å)	12.216(2)
<i>c</i> (Å)	18.406(4)
<i>α</i> (deg)	98.84(3)
<i>β</i> (deg)	102.36(3)
<i>γ</i> (deg)	99.44(3)
unit cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2428.0(8)
molecules per cell <i>z</i>	2
crystallographic density $\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.274
absorption coefficient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.503
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation ( $\lambda$ [Å])	graphite-monochromated Mo-K <sub>α</sub> (0.71073)
temperature (°C)	-133(2)
scan type	$\omega$ scan (increment 1.5°, exposure 8 min)
completeness of dataset	98.1%
$\theta$ range of data collection (deg)	2.26 ... 29.22
reflections collected	27371 ( $-15 \leq h \leq 15$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-25 \leq l \leq 25$ )
independent reflections	12909 ( $R_{\text{int}} = 0.0495$ )
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	11723
structure solution method	direct methods (SHELX-97)
refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$
absorption correction method	none
range of transmission factors	0.3176 - 0.3338
data / parameters / restraints	12909 / 0 / 469
goodness of fit (GooF) [all data]	1.047
final <i>R</i> values	
<i>R</i> <sub>1</sub> [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0334, 0.0380

$wR_2$ [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0866, 0.0885
largest difference peak and hole	1.872 and -2.346 e.Å <sup>-3</sup>

Refinement specials: Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional R-factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-factors based on ALL data will be even larger.



**Abb. 44:** Molekülstruktur von **4** im kristallinen Zustand. Thermische Elipsoide mit einem 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet, an C-Atome gebundene H-Atome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 25:** Bindungslängen von **3** in Å.

Gd-C1	2.675(3)	Si1-C1	1.873(1)
Gd-C2	2.655(3)	Si2-C4	1.871(2)
Gd-C3	2.664(2)	Si3-C12	1.869(2)
Gd-C4	2.703(3)	Si4-C9	1.869(2)
Gd-C5	2.684(2)	Li-O1	2.070(5)
Gd-C6	2.692(3)	Li-O2	2.110(5)
Gd-C7	2.688(3)	Li-O3	2.076(5)
Gd-C8	2.682(3)	Li-O4	2.176(5)
Gd-C9	2.676(3)	Li-O5	2.239(5)
Gd-C10	2.657(3)	Li-O6	2.135(5)
Gd-C11	2.686(2)		
Gd-C12	2.699(3)		
Gd-C13	2.675(2)		
Gd-C14	2.688(2)		
Gd-C15	2.686(2)		
Gd-C16	2.670(3)		

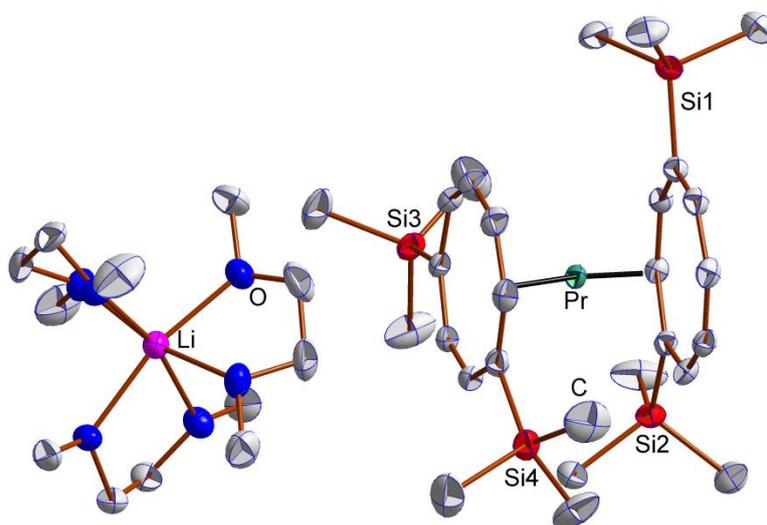
**Tabelle 26:** Crystallographic Data and Details on Structure Refinement

formula sum	C <sub>40</sub> H <sub>78</sub> LiO <sub>6</sub> PrSi <sub>4</sub>
formula weight	915.23
crystal color / shape / size (mm)	yellow prism / 0.60 × 0.27 × 0.18
crystal system	Triclinic
space group	$P\bar{1}$
unit cell parameters	
<i>a</i> (Å)	11.532(2)
<i>b</i> (Å)	12.286(3)
<i>c</i> (Å)	18.388(4)
<i>α</i> (deg)	98.82(3)
<i>β</i> (deg)	102.49(3)
<i>γ</i> (deg)	99.04(3)
unit cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2464.1(9)
molecules per cell <i>z</i>	2
crystallographic density $\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.234
absorption coefficient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.124
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation ( $\lambda$ [Å])	graphite-monochromated Mo-K <sub>α</sub> (0.71073)
temperature (°C)	-153(2)
scan type	$\omega$ scan (increment 1.5°, exposure 8 min)
completeness of dataset	97.8%
$\theta$ range of data collection (deg)	2.24 ... 29.16
reflections collected	26670 ( $-15 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 15, -25 \leq l \leq 25$ )
independent reflections	13005 ( $R_{\text{int}} = 0.0495$ )
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	12075
structure solution method	direct methods (SHELX-97)
refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$
absorption correction method	none
data / parameters / restraints	13005 / 0 / 469
goodness of fit (GooF) [all data]	1.044
final <i>R</i> values	
<i>R</i> <sub>1</sub> [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0267, 0.0304
<i>wR</i> <sub>2</sub> [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0648, 0.0662

largest difference peak and hole

0.509 and  $-1.183 \text{ e.Å}^{-3}$

Refinement specials: Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on  $F^2$ , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.



**Abb. 45:** Molekülstruktur von **5** im kristallinen Zustand. Thermische Elipsoide mit einem 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet, an C-Atome gebundene H-Atome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

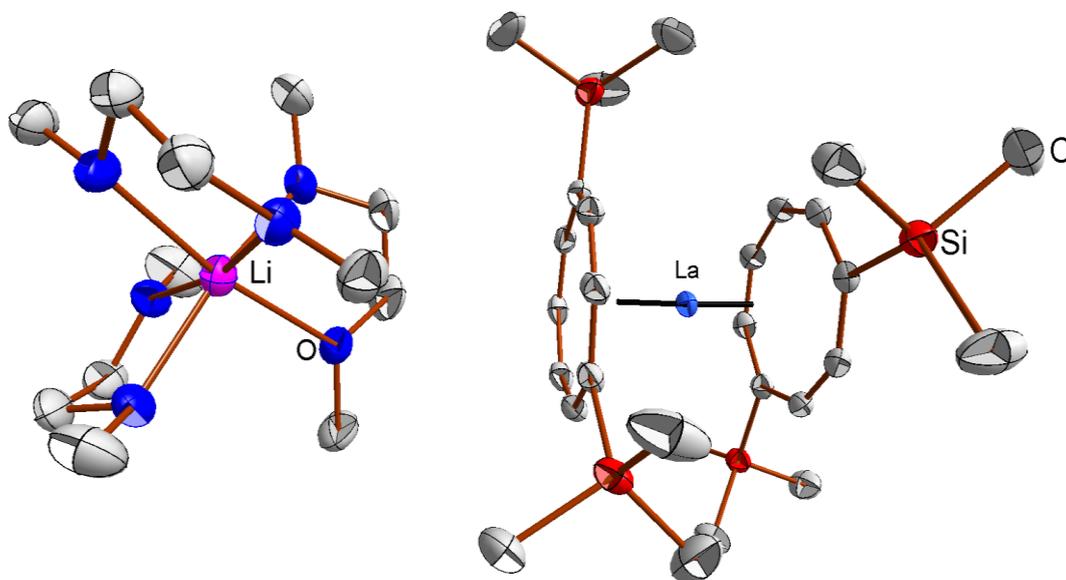
**Tabelle 27:** Bindungslängen von **5** in Å.

Pr-C1	2.738(2)	Si1-C1	1.868(2)
Pr-C2	2.719(2)	Si2-C4	1.865(2)
Pr-C3	2.732(2)	Si3-C12	1.871(2)
Pr-C4	2.764(3)	Si4-C9	1.867(2)
Pr-C5	2.741 (2)	Li-O1	2.075(4)
Pr-C6	2.756(2)	Li-O2	2.119(4)
Pr-C7	2.747(2)	Li-O3	2.064(4)
Pr-C8	2.727(2)	Li-O4	2.196(4)
Pr-C9	2.734(2)	Li-O5	2.224(4)
Pr-C10	2.722(2)	Li-O6	2.125(4)
Pr-C11	2.737(2)		
Pr-C12	2.756(2)		
Pr-C13	2.737(2)		
Pr-C14	2.750(2)		
Pr-C15	2.747 (2)		
Pr-C16	2.730(2)		

**Tabelle 28:** Crystallographic Data and Details on Structure Refinement

formula sum	C <sub>40</sub> H <sub>78</sub> LaLiO <sub>6</sub> Si <sub>4</sub>
formula weight	913.23
crystal color / shape / size (mm)	yellow prism / 0.54 × 0.33 × 0.28
crystal system	Triclinic
space group	$P\bar{1}$
unit cell parameters	
<i>a</i> (Å)	11.557(2)
<i>b</i> (Å)	12.262(3)
<i>c</i> (Å)	18.340(4)
<i>α</i> (deg)	98.83(3)
<i>β</i> (deg)	102.569(3)
<i>γ</i> (deg)	98.57(3)
unit cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2461.6(9)
molecules per cell <i>z</i>	2
crystallographic density $\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.232
absorption coefficient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.003
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation ( $\lambda$ [Å])	graphite-monochromated Mo-K <sub>α</sub> (0.71073)
temperature (°C)	-133(2)
scan type	$\omega$ scan (increment 1.5°, exposure 8 min)
completeness of dataset	98.2%
$\theta$ range of data collection (deg)	2.24 ... 29.23
reflections collected	27308 ( $-15 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 15, -25 \leq l \leq 24$ )
independent reflections	13124 ( $R_{\text{int}} = 0.0447$ )
structure solution method	direct methods (SHELX-97)
refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$
absorption correction method	none
data / parameters / restraints	13124 / 0 / 469
goodness of fit (GooF) [all data]	1.047
final <i>R</i> values	
<i>R</i> <sub>1</sub> [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0381, 0.0917
<i>wR</i> <sub>2</sub> [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0467, 0.0944
largest difference peak and hole	1.871 and -1.903 e.Å <sup>-3</sup>

Refinement specials: Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional R-factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-factors based on ALL data will be even larger.



**Abb. 46:** Molekülstruktur von **6** im kristallinen Zustand. Thermische Elipsoide mit einem 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet, an C-Atome gebundene H-Atome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

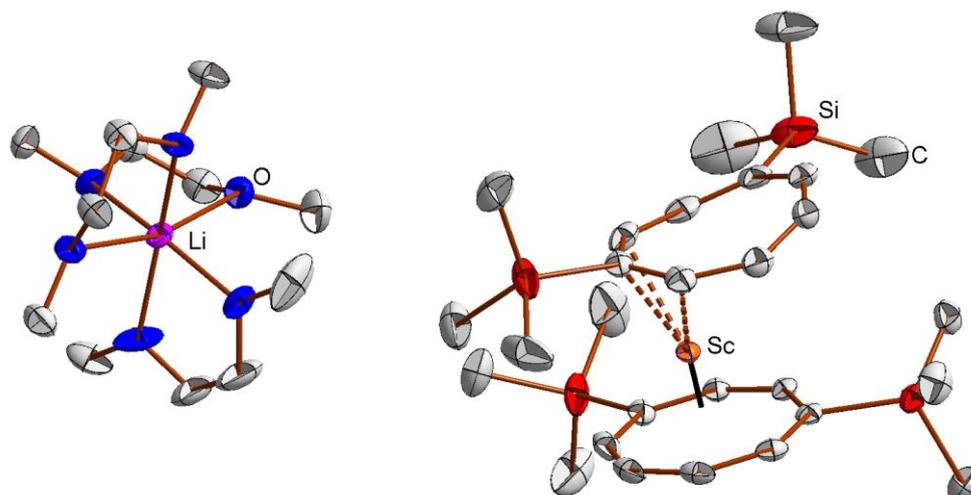
**Tabelle 29:** Bindungslängen von **6** in Å.

La-C(2)	2.765(3)	Si1-C1	1.870(3)
La-C(10)	2.770(3)	Si2-C4	1.871(3)
La-C(3)	2.772(3)	Si3-C12	1.872(3)
La-C(8)	2.773(3)	Si4-C9	1.863(3)
La-C(16)	2.776(3)	O(1)-Li	2.082(6)
La-C(1)	2.778(3)	O(2)-Li	2.118(6)
La-C(11)	2.782(3)	O(3)-Li	2.075(6)
La-C(9)	2.783(3)	O(4)-Li	2.191(6)
La-C(13)	2.784(3)	O(5)-Li	2.217(6)
La-C(5)	2.785(3)	O(6)-Li	2.113(6)
La-C(15)	2.793(3)		
La-C(7)	2.795(3)		

**Tabelle 30:** Crystallographic Data and Details on Structure Refinement

formula sum	C <sub>40</sub> H <sub>78</sub> LiO <sub>6</sub> ScSi <sub>4</sub>
formula weight	819.28
crystal color / shape / size (mm)	orange columns / 0.41 × 0.16 × 0.14
crystal system	Monoclinic
space group	P 2 <sub>1</sub> /c
unit cell parameters	
<i>a</i> (Å)	11.6712(4)
<i>b</i> (Å)	16.0853(5)
<i>c</i> (Å)	27.3557(9)
<i>α</i> (deg)	90
<i>β</i> (deg)	105.623(2)
<i>γ</i> (deg)	90
unit cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	4945.9(3)
molecules per cell <i>z</i>	4
crystallographic density $\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.100
absorption coefficient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.284
diffractometer	Bruker Smart APEX II [S1]
radiation ( $\lambda$ [Å])	graphite-monochromated Mo-K $\alpha$ (0.71073)
temperature (°C)	-100
scan type	$\omega$ and $\phi$ scans
completeness of dataset	100.0%
$\theta$ range of data collection (deg)	1.768 ... 26000
reflections collected	73232 ( $-14 \leq h \leq 14$ , $-19 \leq k \leq 17$ , $-32 \leq l \leq 33$ )
independent reflections	9725 ( $R_{\text{int}} = 0.0322$ )
structure solution method	heavy atom methods (SHELXT-2014/5)
refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELXL 2016/4)
absorption correction method	numerical
data / parameters / restraints	9725 / 562 / 131 <sup>a</sup>
goodness of fit (GooF) [all data]	1.038
final <i>R</i> values	
<i>R</i> <sub>1</sub> [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0831, 0.0631
<i>wR</i> <sub>2</sub> [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.01734, 0.01532
largest difference peak and hole	1.550 and -1.107 e.Å <sup>-3</sup>
Refinement special details:	Three of four SiMe <sub>3</sub> groups show rotational disorder over each

two positions. <sup>a</sup> EADP, SIMU and SADI restraints on the disordered atoms.



**Abb. 47:** Molekülstruktur von **8** im kristallinen Zustand. Thermische Ellipsoide mit einem 40% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet, an C-Atome gebundene H-Atome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 31:** Bindungslängen von **8** in Å.

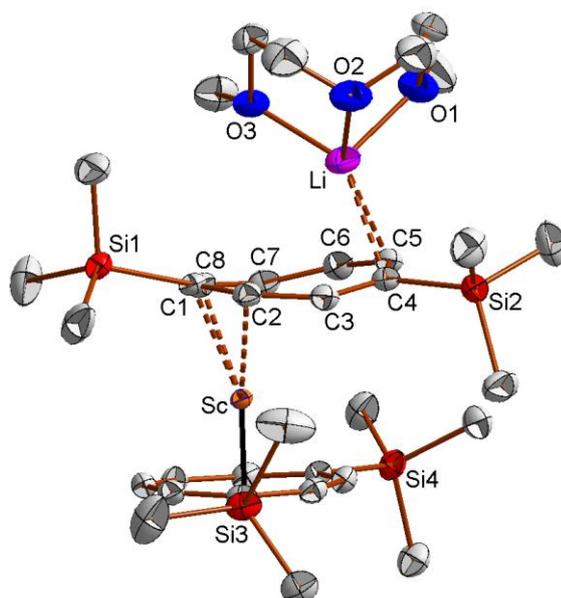
Sc(1)-C(15)	2.317(3)	Si(1)-C(4)	1.885(3)
Sc(1)-C(16)	2.356(3)	Si(2)-C(1)	1.887(3)
Sc(1)-C(3)	2.401(2)	Si(3)-C(15)	1.853(3)
Sc(1)-C(7)	2.403(3)	Si(4)-C(18)	1.847(3)
Sc(1)-C(8)	2.414(3)	Li-O1	2.202(5)
Sc(1)-C(22)	2.420(3)	Li-O2	2.089(5)
Sc(1)-C(2)	2.424(3)	Li-O3	2.108(5)
Sc(1)-C(6)	2.430(3)	Li-O4	2.185(5)
Sc(1)-C(5)	2.448(3)	Li-O5	2.101(5)
Sc(1)-C(4)	2.449(2)	Li-O6	2.075(5)
Sc(1)-C(1)	2.473(3)		
Sc(1)-C(17)	2.739(3)		

Tabelle 32: Crystallographic Data and Details on Structure Refinement

formula sum	$C_{38}H_{70}LiO_4ScSi_4$
formula weight	755.20
crystal color / shape / size (mm)	yellow blocks / 0.40 × 0.35 × 0.26
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/c$
unit cell parameters	
<i>a</i> (Å)	12.1411(3)
<i>b</i> (Å)	28.9825(6)
<i>c</i> (Å)	13.2416(4)
<i>α</i> (deg)	90
<i>β</i> (deg)	106.847(2)
<i>γ</i> (deg)	90
unit cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	4459.5(2)
molecules per cell <i>z</i>	4
crystallographic density $\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.125
absorption coefficient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.306
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation ( $\lambda$ [Å])	graphite-monochromated Mo-K $\alpha$ (0.71073)
temperature (°C)	−120
scan type	$\omega$ scan (increment 1.5°, exposure 3 min)
completeness of dataset	99.8%
$\theta$ range of data collection (deg)	1.888 ... 25.000
reflections collected	23328 ( $-14 \leq h \leq 14$ , $-31 \leq k \leq 34$ , $-15 \leq l \leq 15$ )
independent reflections	7838 ( $R_{\text{int}} = 0.0431$ )
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	6137
structure solution method	heavy atom methods (SIR-97)
refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELXL 2016/4)
absorption correction method	none
range of transmission factors	–
data / parameters / restraints	7838 / 447 / 35 <sup>a</sup>
goodness of fit (GooF) [all data]	1.012
final <i>R</i> values	
<i>R</i> <sub>1</sub> [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0688, 0.0493

$wR_2$ [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.1267, 0.1185
largest difference peak and hole	0.600 and $-0.474 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Extinction coefficient	–
Flack parameter	–

Refinement special details: <sup>a</sup> Restraints on interatomic distances (DFIX) and on anisotropic displacement parameters (SIMU) of the non-coordinated THF molecule (O4, C35–C38).



**Abb. 48:** Molekülstruktur von **9** im kristallinen Zustand. Thermische Elipsoide mit einem 40% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet, an C-Atome gebundene H-Atome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

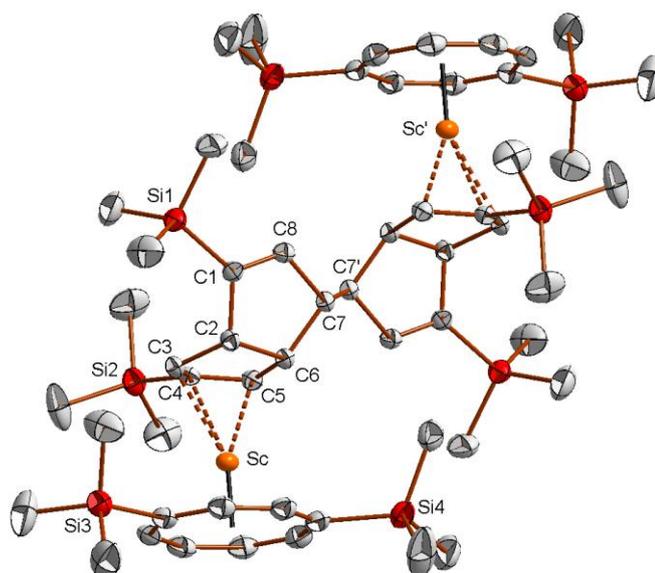
**Tabelle 33:** Bindungslängen von **9** in Å.

Sc-C(15)	2.459(2)	Si(1)-C(1)	1.869(3)
Sc-C(16)	2.410(3)	Si(2)-C(4)	1.865(3)
Sc-C(18)	2.442(2)	Si(3)-C(15)	1.881(3)
Sc-C(19)	2.444(2)	Si(4)-C(18)	1.878(3)
Sc-C(8)	2.390(2)	Li-O1	1.985(6)
Sc-C(22)	2.403(2)	Li-O2	2.030(6)
Sc-C(2)	2.424(2)	Li-O3	2.046(6)
Sc-C(20)	2.426(3)		
Sc-C(21)	2.388(3)		
Sc-C(1)	2.332(2)		
Sc-C(17)	2.389(2)		

**Tabelle 34:** Crystallographic Data and Details on Structure Refinement

formula sum	C <sub>56</sub> H <sub>96</sub> Sc <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>
formula weight	1083.96
crystal color / shape / size (mm)	yellow blocks / 0.32 × 0.23 × 0.22
crystal system	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
unit cell parameters	
<i>a</i> (Å)	14.5129(4)
<i>b</i> (Å)	12.2243(2)
<i>c</i> (Å)	18.3489(5)
<i>α</i> (deg)	90
<i>β</i> (deg)	93.251(2)
<i>γ</i> (deg)	90
unit cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3250.0(1)
molecules per cell <i>z</i>	2
crystallographic density $\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.108
absorption coefficient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.388
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation ( $\lambda$ [Å])	graphite-monochromated Mo-K $\alpha$ (0.71073)
temperature (°C)	-120
scan type	$\omega$ scan (increment 1.5°, exposure 4 min)
completeness of dataset	99.8%
$\theta$ range of data collection (deg)	2.003 ... 26.000
reflections collected	18594 ( $-17 \leq h \leq 15$ , $-15 \leq k \leq 14$ , $-22 \leq l \leq 22$ )
independent reflections	6371 ( $R_{\text{int}} = 0.0399$ )
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	5186
structure solution method	heavy atom methods (SIR-97)
refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELXL 2016)
absorption correction method	none
range of transmission factors	–
data / parameters / restraints	6371/ 310 / 0
goodness of fit (GooF) [all data]	1.025
final <i>R</i> values <sup>a</sup>	
<i>R</i> <sub>1</sub> [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0562, 0.0408

$wR_2$ [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0966, 0.0910
largest difference peak and hole	0.371 and $-0.416 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Extinction coefficient	–
Flack parameter	–
Refinement special details:	–



**Abb. 49:** Molekülstruktur von **10** im kristallinen Zustand. Thermische Ellipsoide mit einem 40% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet, an C-Atome gebundene H-Atome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecode: 1-x, -y, 1-z.

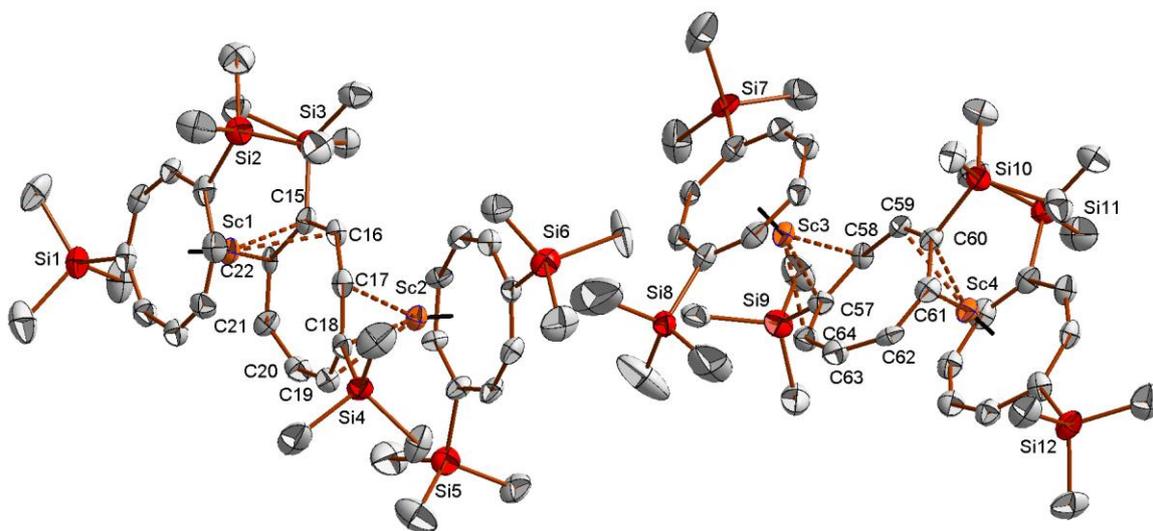
**Tabelle 35:** Bindungslängen von **10** in Å.

Sc-C(2)	2.810(2)	Si(1)-C(1)	1.865(2)
Sc-C(3)	2.402(2)	Si(2)-C(4)	1.874(2)
Sc-C(4)	2.414 (2)	Si(3)-C(15)	1.882(2)
Sc-C(5)	2.335(2)	Si(4)-C(18)	1.892(2)
Sc-C(6)	2.610(2)		
Sc-C(15)	2.402(2)		
Sc-C(16)	2.368(2)		
Sc-C(17)	2.381(2)		
Sc-C(18)	2.449(2)		
Sc-C(19)	2.397(2)		
Sc-C(20)	2.362(2)		
Sc-C(21)	2.353(2)		
Sc-C(22)	2.369(2)		

**Tabelle 36:** Crystallographic Data and Details on Structure Refinement

formula sum	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> Sc <sub>2</sub> Si <sub>6</sub>
formula weight	835.45
crystal color / shape / size (mm)	light yellow plates / 0.30 × 0.20 × 0.02
crystal system	orthorombic
space group	<i>Pna2<sub>1</sub></i>
unit cell parameters	
<i>a</i> (Å)	18.699(1)
<i>b</i> (Å)	9.9964(4)
<i>c</i> (Å)	50.518(2)
<i>α</i> (deg)	90
<i>β</i> (deg)	90
<i>γ</i> (deg)	90
unit cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	9442.9(8)
molecules per cell <i>z</i>	8
crystallographic density $\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.175
absorption coefficient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.467
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation ( $\lambda$ [Å])	graphite-monochromated Mo-K $\alpha$ (0.71073)
temperature (°C)	-120
scan type	$\omega$ scan (increment 1.5°, exposure 4 min)
completeness of dataset	99.6%
$\theta$ range of data collection (deg)	2.077 ... 25.000
reflections collected	35180 ( $-21 \leq h \leq 225$ , $-11 \leq k \leq 11$ , $-60 \leq l \leq 58$ )
independent reflections	15853 ( $R_{\text{int}} = 0.0871$ )
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	10658
structure solution method	heavy atom methods (SHELXT 2015)
refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELXL 2016)
absorption correction method	numerical
range of transmission factors	0.8962 - 0.9865
data / parameters / restraints	15853 / 938 / 289 <sup>b</sup>
goodness of fit (GooF) [all data]	0.987
final <i>R</i> values <sup>a</sup>	
<i>R</i> <sub>1</sub> [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.1048, 0.0666

$wR_2$ [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.1776, 0.1531
largest difference peak and hole	1.576 and $-0.566 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Extinction coefficient	–
Flack parameter	0.26(8) <sup>o</sup>
Refinement special details:	<sup>a</sup> Refined as an inversion twin. <sup>b</sup> Restraints on the displacement parameters of the COT C atoms (SIMU with ESD of 0.01)



**Abb. 50:** Molekülstruktur von **11** im kristallinen Zustand. Thermische Ellipsoide mit einem 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet, an C-Atome gebundene H-Atome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 37:** Bindungslängen von **11** in Å.

Sc(1)-C(1)	2.444(11)	Sc(2)-C(17)	2.464(11)
Sc(1)-C(2)	2.386(10)	Sc(2)-C(18)	2.394(12)
Sc(1)-C(3)	2.353(11)	Sc(2)-C(19)	2.486(11)
Sc(1)-C(4)	2.376(11)	Sc(2)-C(29)	2.424(10)
Sc(1)-C(5)	2.402(12)	Sc(2)-C(30)	2.388(10)
Sc(1)-C(6)	2.399(11)	Sc(2)-C(31)	2.366(12)
Sc(1)-C(7)	2.371(12)	Sc(2)-C(32)	2.388(11)
Sc(1)-C(8)	2.370(13)	Sc(2)-C(33)	2.373(11)
Sc(1)-C(15)	2.378(10)	Sc(2)-C(34)	2.386(11)
Sc(1)-C(16)	2.464(10)	Sc(2)-C(35)	2.382(11)
Sc(1)-C(22)	2.468(11)	Sc(2)-C(36)	2.379(12)
		Si(1)-C(1)	1.894(13)
		Si(2)-C(4)	1.884(12)
		Si(3)-C(15)	1.906(12)
		Si(4)-C(18)	1.847(14)
		Si(5)-C(29)	1.853(12)
		Si(6)-C(32)	1.899(12)

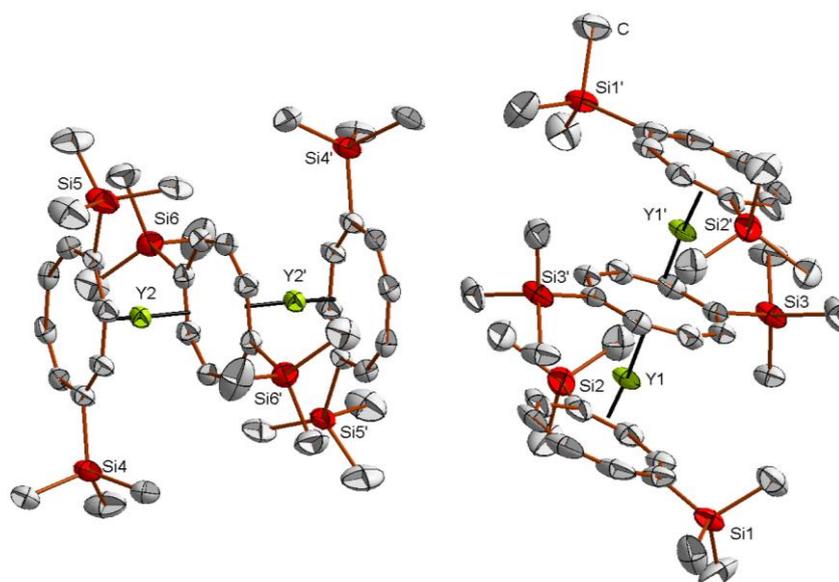
**Tabelle 38:** Crystallographic Data and Details on Structure Refinement

formula sum	$C_{84}H_{144}Si_{12}Y_4$
formula weight	1846.70
crystal size (mm)	0.20 x 0.15 x 0.08 mm
crystal system	Triclinic
space group	$P\bar{1}$
unit cell parameters	
<i>a</i> (Å)	11.761(8)
<i>b</i> (Å)	13.119(6)
<i>c</i> (Å)	15.744(8)
<i>α</i> (deg)	87.01(4)
<i>β</i> (deg)	81.33(5)
<i>γ</i> (deg)	86.58(5)
unit cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2395(2)
molecules per cell <i>z</i>	1
crystallographic density $\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.280
absorption coefficient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.588
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation ( $\lambda$ [Å])	graphite-monochromated Mo-K $\alpha$ (0.71073)
temperature (°C)	-173.15
scan type	$\omega$ scan (increment 1.5°, exposure 1 min)
completeness of dataset	99.5%
$\theta$ range of data collection (deg)	1.754 to 25.446
reflections collected	19151
independent reflections	8737
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	6643
structure solution method	dual-space structure solution (SHELXT)
refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELXL 2016/4)
absorption correction method	Numerical
range of transmission factors	0.8293 and 0.6043
data / parameters / restraints	8737 / 596 / 1698
goodness of fit (GooF) [all data]	1.099
final <i>R</i> values	
<i>R</i> <sub>1</sub> [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0917, 0.0669

$wR_2$  [all data,  $I \geq 2\sigma(I)$ ] 0.1544, 0.1432  
largest difference peak and hole 1.587 and  $-0.830 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Refinement special details:

Large residual density peaks due to inefficient absorption correction.



**Abb. 51:** Molekülstruktur von **13** im kristallinen Zustand. Thermische Ellipsoide mit einem 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet, an C-Atome gebundene H-Atome und Unordnungen von TMS-Gruppen wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 39:** Bindungslängen von **13** in Å.

Y(1)-C(2)	2.544(6)	Y(2)-C(24)	2.569(5)
Y(1)-C(3)	2.547(6)	Y(2)-C(25)	2.513(5)
Y(1)-C(4)	2.530(6)	Y(2)-C(26)	2.512(6)
Y(1)-C(6)	2.536(7)	Y(2)-C(27)	2.545(6)
Y(1)-C(7)	2.549(7)	Y(2)-C(28)	2.525(6)
Y(1)-C(8)	2.531(6)	Y(2)-C(29)	2.555(6)
Y(1)-C(9)	2.528(6)	Y(2)-C(30)	2.544(6)
Y(1)-C(10)	2.575(6)	Y(2)-C(31)	2.544(5)
Y(1)-C(17)	2.783(5)	Y(2)-C(38)	2.717(6)
Y(1)-C(18)	2.755(6)	Y(2)-C(39)	2.742(5);
Y(1)-C(19)	2.739(6)	Y(2)-C(40)	2.718(5)
Y(1)-C(20)	2.742(6)	Y(2)-C(41)	2.689(6);

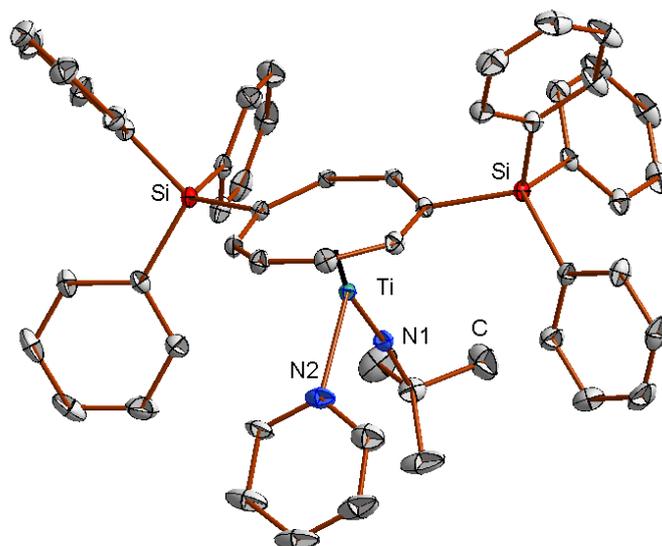
**Tabelle 40:** Crystallographic Data and Details on Structure Refinement

formula sum	C <sub>53</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Ti
formula weight	819.03
crystal system	orthorombic
space group	<i>Pnma</i>
unit cell parameters	
<i>a</i> (Å)	16.2054(2)
<i>b</i> (Å)	27.6813(4)
<i>c</i> (Å)	9.7638(8)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
unit cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	4379.9 (4)
molecules per cell <i>z</i>	4
crystallographic density ρ <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.242
absorption coefficient μ (mm <sup>-1</sup> )	0.289
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K <sub>α</sub> (0.71073)
temperature (°C)	-140.0
scan type	ω scan
completeness of dataset	99.8%
θ range of data collection (deg)	2.212 to 25.998
reflections collected	31363
independent reflections	4380
independent reflections with <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3866
structure solution method	patterson methods (SHELXS 2013)
refinement method	full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup> (SHELXL 2014)
absorption correction method	none
data / parameters / restraints	4380 / 287 / 0
goodness of fit (GooF) [all data]	1.050
final <i>R</i> values	
<i>R</i> <sub>1</sub> [all data, <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	0.0425, 0.0354
<i>wR</i> <sub>2</sub> [all data, <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	0.0838, 0.0809
largest difference peak and hole	0.330 and -0.351 eÅ <sup>-3</sup>

Extinction coefficient 0.0013(3)

Refinement special details:

Atoms Ti, N1, N2, C23 and C29 are located on a mirror plane, occupancy factors were therefore constrained to 0.5. The *tert*-butyl groups shows rotational disorder, C atoms C24-C26 are therefore disordered over each two positions (site occupancy factors constrained to 0.5).



**Abb. 52:** Molekülstruktur von **14** im kristallinen Zustand. Thermische Elipsoide mit einem 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet, an C-Atome gebundene H-Atome und symmetrieinduzierte Unordnungen wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen. Die Atome Ti, N1, N2 und die C<sub>8</sub>(COT) befinden sich senkrecht zur kristallografischen Spiegelebene *b*.

**Tabelle 41:** Bindungslängen von **14** in Å.

Ti-N(1)	1.707(2)	Si-C(1)	1.872(1)
Ti-N(2)	2.267(2)	Si-C(5)	1.883(1)
Ti-C(1)	2.333(1)	Si-C(11)	1.874(1)
Ti-C(2)	2.348(1)	Si-C(17)	1.883(1)
Ti-C(3)	2.367(1)	N(1)-C(23)	1.446(3)
Ti-C(4)	2.525(1)	N(2)-C(26)	1.329(9)

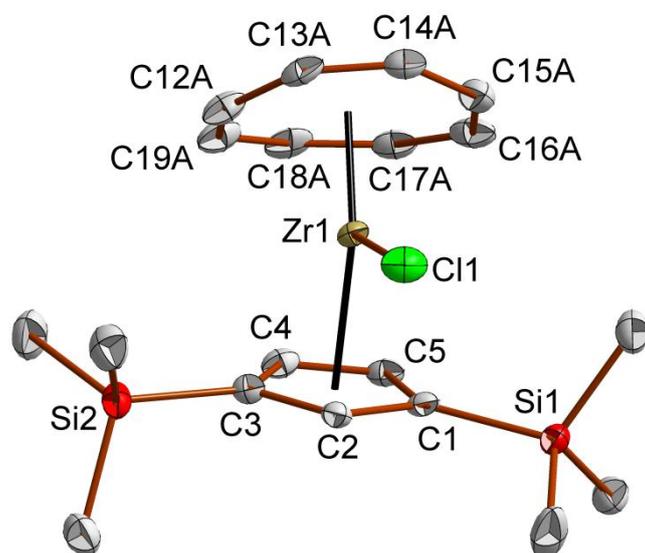
**Tabelle 42:** Crystallographic Data and Details on Structure Refinement

formula sum	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> ClSi <sub>2</sub> Zr
formula weight	440.27
crystal system	Monoclinic
space group	P2 <sub>1</sub>
unit cell parameters	
<i>a</i> (Å)	7.4196(15)
<i>b</i> (Å)	30.332(6)
<i>c</i> (Å)	9.6828(19)
α (deg)	90
β (deg)	107.13(3)
γ (deg)	90
unit cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2082.5(8)
molecules per cell <i>z</i>	4
crystallographic density ρ <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.404
absorption coefficient μ (mm <sup>-1</sup> )	0.769
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K <sub>α</sub> (0.71073)
temperature (°C)	-140.0
scan type	ω scan
completeness of dataset	99.8%
θ range of data collection (deg)	2.201 to 26.997
reflections collected	16628
independent reflections	9048
independent reflections with <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	8491
structure solution method	patterson methods (SHELXS 2016/4)
refinement method	full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup> (SHELXL 2016/4)
absorption correction method	sphere
data / parameters / restraints	9048 / 379 / 551
goodness of fit (GooF) [all data]	0.982
final <i>R</i> values	
<i>R</i> <sub>1</sub> [all data, <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	0.0198, 0.0226
<i>wR</i> <sub>2</sub> [all data, <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	0.0421, 0.0427
largest difference peak and hole	0.261 and -0.202 e.Å <sup>-3</sup>

Extinction coefficient

0.0023(3)

Refinement special details:



**Abb. 53:** Molekülstruktur von **15** im kristallinen Zustand (eins von zwei Molekülen in der asymmetrischen Elementarzelle). Thermische Elipsoide mit einem 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet, an C-Atome gebundene H-Atome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 43:** Bindungslängen von **15** in Å.

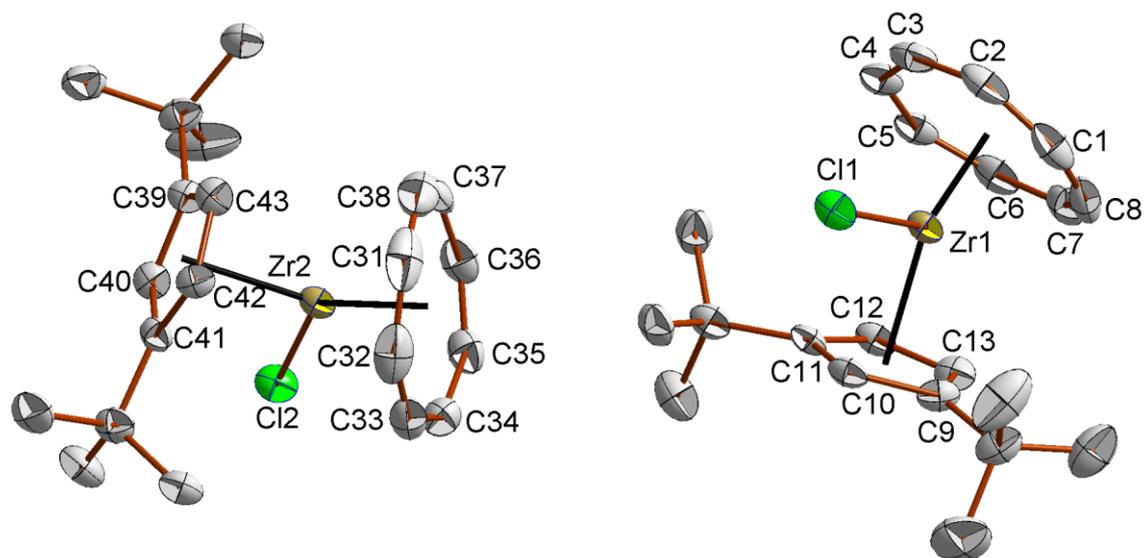
Zr(1)-C(1)	2.497(3)	Zr(2)-C(32A)	2.425(7)
Zr(1)-C(2)	2.488(3)	Zr(2)-C(36A)	2.455(7)
Zr(1)-C(5)	2.503(3)	Zr(2)-C(37A)	2.478(9)
Zr(1)-C(12A)	2.434(2)	Zr(2)-C(39A)	2.457(6)
Zr(1)-C(15A)	2.485(1)	Zr(2)-C(21)	2.497(3)
Zr(1)-C(16A)	2.430(1)	Zr(2)-C(22)	2.491(3)
Zr(1)-C(19A)	2.446(1)	Zr(2)-C(24)	2.506(3)
Si(1)-C(1)	1.874(3)	Zr(2)-C(25)	2.507(3)
Si(2)-C(3)	1.872(3)	Si(3)-C(21)	1.871(3)
		Si(4)-C(23)	1.865(3)

**Tabelle 44:** Crystallographic Data and Details on Structure Refinement

formula sum	C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> ClZr
formula weight	408.11
crystal size (mm)	0.22 x 0.08 x 0.07 mm
crystal system	Triclinic
space group	$P\bar{1}$
unit cell parameters	
<i>a</i> (Å)	7.2132(14)
<i>b</i> (Å)	17.590(4)
<i>c</i> (Å)	17.720(4)
<i>α</i> (deg)	115.95(3)
<i>β</i> (deg)	92.74(3)
<i>γ</i> (deg)	101.12(3)
unit cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1961.1(8)
molecules per cell <i>z</i>	4
crystallographic density $\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.382
absorption coefficient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.695
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation ( $\lambda$ [Å])	graphite-monochromated Mo-K <sub>α</sub> (0.71073)
temperature (°C)	-130.15
scan type	$\omega$ scan
completeness of dataset	99.4%
$\theta$ range of data collection (deg)	2.234 to 25.998
reflections collected	15510
independent reflections	7649
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	4587
structure solution method	direct methods (SHELXS)
refinement method	full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELXL 2016/4)
absorption correction method	spherical
range of transmission factors	0.921 and 0.902
data / parameters / restraints	7649 / 444 / 0
goodness of fit (GooF) [all data]	0.752
final <i>R</i> values	

$R_1$ [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0700, 0.0376
$wR_2$ [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0759, 0.0748
largest difference peak and hole	0.580 and $-0.927 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Refinement special details:



**Abb. 54:** Molekülstruktur von **16** im kristallinen. Thermische Ellipsoide mit einem 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet, an C-Atome gebundene H-Atome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 45:** Bindungslängen von **16** in Å.

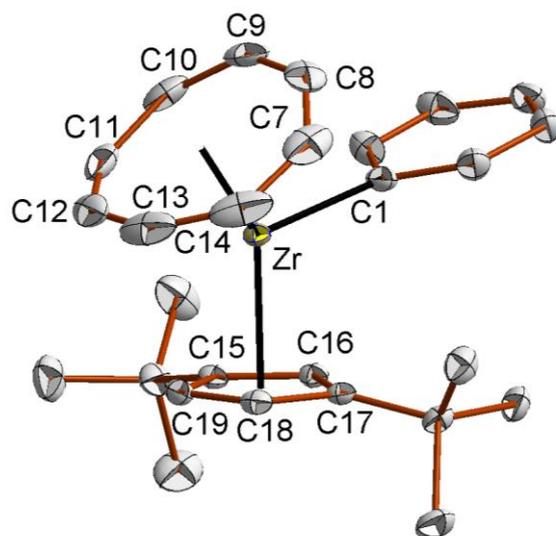
Zr(1)-C(1)	2.510(5)	Zr(2)-C(31)	2.504(4)
Zr(1)-C(4)	2.478(4)	Zr(2)-C(32)	2.433(4)
Zr(1)-C(5)	2.444(4)	Zr(2)-C(33)	2.451(4)
Zr(1)-C(6)	2.520(4)	Zr(2)-C(34)	2.549(4)
Zr(1)-C(7)	2.508(4)	Zr(2)-C(36)	2.530(4)
Zr(1)-C(8)	2.431(4)	Zr(2)-C(37)	2.438(4)
Zr(1)-C(9)	2.549(4)	Zr(2)-C(38)	2.468(5)
Zr(1)-C(10)	2.524(4)	Zr(2)-C(39)	2.535(4)
Zr(1)-C(11)	2.533(4)	Zr(2)-C(40)	2.538(4)
Zr(1)-C(12)	2.494(4)	Zr(2)-C(41)	2.556(4)
Zr(1)-C(13)	2.504(4)	Zr(2)-C(42)	2.510(4)
Zr(1)-Cl(1)	2.579(1)	Zr(2)-C(43)	2.498(4)

**Tabelle 46:** Crystallographic Data and Details on Structure Refinement

formula sum	C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> Zr
formula weight	449.76
crystal size (mm)	0.28 x 0.22 x 0.16 mm
crystal system	Monoclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
unit cell parameters	
<i>a</i> (Å)	10.228(2)
<i>b</i> (Å)	10.116(2)
<i>c</i> (Å)	21.055(4)
α (deg)	90
β (deg)	96.59(3)
γ (deg)	90
unit cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2164.1(8)
molecules per cell <i>z</i>	4
crystallographic density ρ <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.380
absorption coefficient μ (mm <sup>-1</sup> )	0.518
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K <sub>α</sub> (0.71073)
temperature (°C)	-140.15
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 1 min)
completeness of dataset	97.6%
θ range of data collection (deg)	2.055 to 29.227
reflections collected	15262
independent reflections	5650
independent reflections with <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	4808
structure solution method	direct methods (SHELXS)
refinement method	full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup> (SHELXL 2016/4)
absorption correction method	none
data / parameters / restraints	5650 / 291 / 0
goodness of fit (GooF) [all data]	1.017
final <i>R</i> values	
<i>R</i> <sub>1</sub> [all data, <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	0.0375, 0.0266

$wR_2$ [all data, $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0557, 0.0531
largest difference peak and hole	0.545 and $-1.111 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Refinement special details:



**Abb. 55:** Molekülstruktur von **17** im kristallinen. Thermische Ellipsoide mit einem 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeichnet, an C-Atome gebundene H-Atome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 47:** Bindungslängen von **17** in Å.

Zr(1)-C(1)	2.5554(14)	Zr(1)-C(15)	2.4526(17)
Zr(1)-C(2)	2.5372(14)	Zr(1)-C(16)	2.4525(17)
Zr(1)-C(3)	2.5625(15)	Zr(1)-C(18)	2.5765(17)
Zr(1)-C(4)	2.5114(14)	Zr(1)-C(19)	2.4456(18)
Zr(1)-C(5)	2.5136(14)	Zr(1)-C(20)	2.4897(17)
Zr(1)-C(14)	2.5606(16)	Zr(1)-C(22)	2.3643(14)