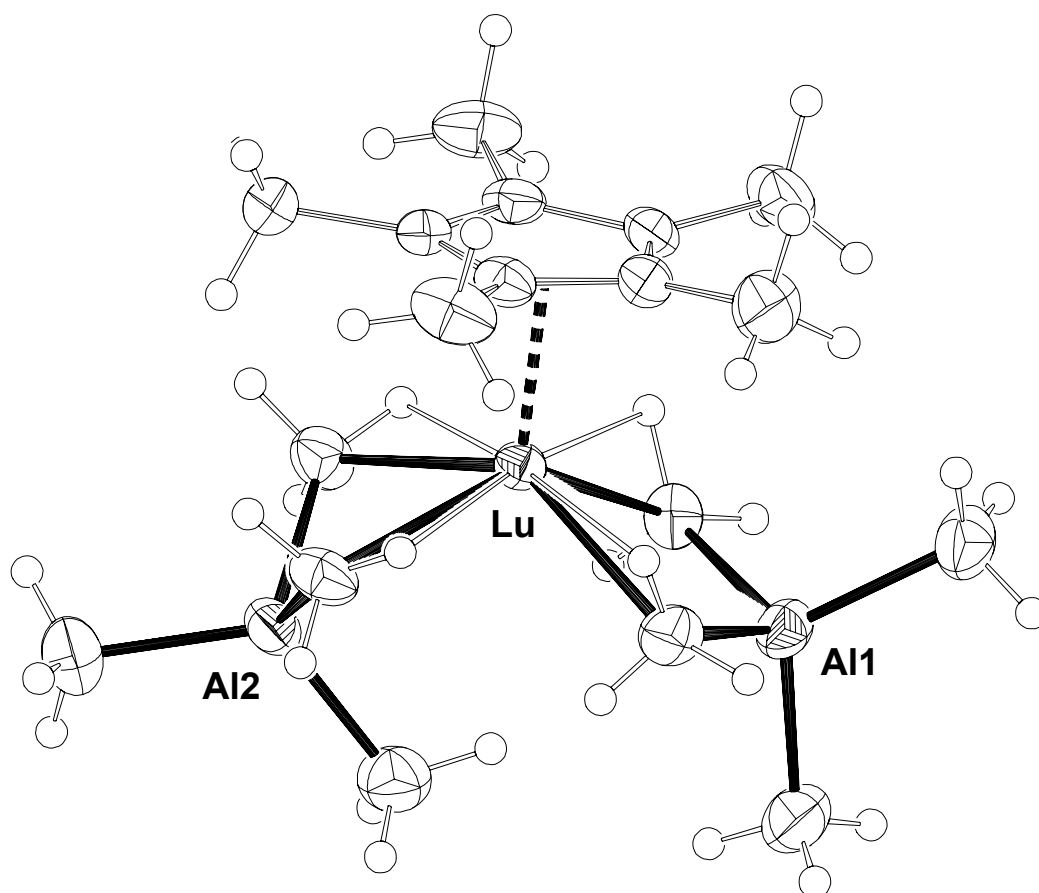


Michael G. Klimpel

Lanthanoid-Alkylalumininate



Lanthanoid-Alkylaluminat

Michael G. Klimpel

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. F. P. Schmidtchen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. A. Herrmann
2. Univ.-Prof. (komm.) Dr. W. Nitsch, emeritiert
3. Univ.-Prof. Dr. Th. Bach

Die Dissertation wurde am 27.06.2001 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 30.07.2001 angenommen.

*„Vorhersagen sind immer schwierig,
insbesondere, wenn sie die Zukunft betreffen.“*

(Niels Bohr, 1923)

Meinen Eltern
In tiefer Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1999 bis Juni 2001 am
Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München

Besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Wolfgang A. Herrmann

für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, sein Interesse an meiner Arbeit und die große
Freiheit, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit gewährt wurde. Darüber hinaus für die
Unterstützung, die er mir wissenschaftlich wie auch persönlich zuteil werden ließ.

Weiterhin danke ich ganz besonders herzlich

Herrn PD Dr. Reiner Anwander

für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung, das in mich gesetzte Vertrauen sowie die stete Förderung, die er mir in vielfacher Hinsicht zuteil werden ließ. Insbesondere seine Begeisterung und Kompetenz für die Seltenerdchemie haben die vorliegende Arbeit in vielfacher Hinsicht erst ermöglicht.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich meinen Laborkollegen: hier an erster Stelle Frau Iris Nagl für die Freundschaft, Kollegialität und den Humor der vergangenen Jahren. Ohne sie wäre die Laborarbeit weitaus weniger angenehm gewesen.

Jörg Eppinger für die vielen wertvollen Vorarbeiten sowie anregende Diskussionen über die Seltenerdchemie im allgemeinen.

Den Herren Frank Estler und Andreas Fischbach für die besondere Atmosphäre, die seit ihrer Tätigkeit in unserem Labor herrscht. Ihnen wünsche ich an dieser Stelle viel Freude und Erfolg bei der weiteren Verfolgung der offenen Enden der Seltenerdchemie.

Gisela Gerstberger danke ich für die gute Zusammenarbeit, genauso wie Dr. Qiancai Liu und Franc Perdih.

Markus Widenmeyer für die Gespräche und Dispute der etwas anderen Art.

Dr. Wolfgang Scherer und Dr. Sean McGrady für die kompetente und schnelle Hilfe nach meiner „Laborhavarie“.

Herrn Dr. D. Mihaios für die Einbindung in interessante Kooperationen sowie die unbürokratische Hilfe bei Problemen und Anliegen aller Art.

Den Herren Dr. Z. Szentivanyi, Dr. P. Schertl, Dr. J. Sanders und Dr. M. Arndt-Rosenau von der BAYER AG für die erfolgreiche Kooperation und den wissenschaftlichen Austausch.

Den Herren Peter Sirsch, Dr. Maxim Tafipolsky und Dr. Wolfgang Scherer für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen sowie die gute wissenschaftliche Zusammenarbeit.

Allen Mitarbeitern des Mikroanalytischen Labors unter Leitung von Herrn Barth für die Bearbeitung der Elementaranalysen.

Frau Romana Kuci für die Aufnahme von NMR-Spektren.

Den Damen aus dem Sekretariat, den Angestellten der Werkstatt, der Materialverwaltung und der Glasbläserei, sowie allen noch nicht genannten Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre uneingeschränkte Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung und Problemstellung	1
<hr/>		
1	Historische Entwicklung der Olefinpolymerisation	2
2	Metall-Alkylaluminatkomplexe	5
2.1	Alkylaluminatkomplexe der Erdalkalimetalle	7
2.2	Alkylaluminatkomplexe der Gruppe 4-Übergangsmetalle	11
2.3	Alkylaluminatkomplexe der Lanthanoidmetalle	18
2.3.1	Die Sonderstellung der Lanthanoiden im Periodensystem der Elemente	20
2.3.2	Metallorganische Lanthanoidverbindungen in der Homogen-Katalyse	21
2.3.3	Reaktivität von Lanthanoid-Alkoxiden gegenüber AlMe_3	25
2.3.4	Reaktivität von Lanthanoid-(Silyl)amiden gegenüber Alkylierungsreagenzien	28
2.3.5	Synthese und Struktur von Lanthanoidocen-Tetraalkylaluminat-Komplexen	33
2.3.6	Struktur eines polymerisationsaktiven ternären <i>Ziegler-Natta</i> -Systems	36
2.3.7	Andere Lanthanoid-Tetraalkylaluminat-Komplexe	36
3	Schlußbetrachtung	38
4	Aufgabenstellung	39
B	Dynamische Bis(indenyl)ytterbocen(II)-Komplexe	41
<hr/>		
1	Katalytisches Potential zweiwertiger Lanthanoidocene	42
2	Synthese zweiwertiger Lanthanoidocene	44

2.1	Etablierte Syntheserouten	44
2.2	Ytterbium(II)-Bis(dimethylsilyl)amid-Komplexe	46
2.2.1	Synthese eines Yb(II)silylamid-At-Komplexes	47
2.2.2	Röntgenstrukturanalyse des Yb(II)silylamid-At-Komplexes	47
2.2.3	Transsilylaminierung als geeignete Syntheseroute	50
2.3	Bis(indenyl)ytterbocen(II)-Komplexe	52
2.3.1	Bereitstellung neuartiger Indenliganden	52
2.3.2	Synthese und Charakterisierung von Ytterbocen(II)-Komplexen	54
2.3.3	Dynamisches Verhalten der Ytterbocen(II)-Komplexe	56
3	Schlußbetrachtung	62
C	Homoleptische Tetraalkylaluminatate der Lanthanoiden	63
1	Relevanz der Tetraalkylaluminat-Komplexe	64
2	Mechanistische Betrachtungen	67
3	Synthese und Charakterisierung von homoleptischen Lanthanoid-Alkylaluminatkomplexen	69
3.1	Literaturbekannte Beispiele	69
3.2	Synthese peralkylierter Tetraalkylaluminat-Komplexe	71
3.2.1	Synthese dreiwertiger Lanthanoid- Tetraalkylaluminat-Komplexe	71
3.2.2	Synthese zweiwertiger Lanthanoid- Tetraalkylaluminat-Komplexe	73
3.3	Strukturanalytische Charakterisierung	74
3.3.1	Röntgenstrukturanalyse von Tris(tetraethylaluminat) Lanthan(III)	74
3.3.2	Röntgenstrukturanalyse von Bis(tetraethylaluminat) Ytterbium(II)	76
4	Schlußbetrachtung	85

D	Die Ln^{III}(SiH)-β-monoagostische Wechselwirkung in Lanthanoidocen-Komplexen	87
<hr/>		
1	Lanthanoidocenkomplexe gemäß der „Erweiterten Silylamidroute“	88
2	Sterisch überladene Lanthanoidocen-Komplexe	91
2.1	Synthese und Charakterisierung	91
2.2	Die Natur der agostischen Wechselwirkung	94
2.3	Die Ln ^{III} (SiH)- β -monoagostische Wechselwirkung	96
3	Schlußbetrachtung	102
E	Lanthanoidocen-Alkylaluminatkomplexe als reaktive Intermediate	103
<hr/>		
1	Lanthanoidocen-Aluminat- und Alkylkomplexe <i>via</i> Silylamideliminierung	104
1.1	Ligandeeinfluß auf die katalytische Reaktivität	104
1.2	Retrosynthetische Überlegungen	105
2	Tetraalkylaluminat-Derivate der Lanthanoidocen-Komplexe	109
2.1	Synthese und Charakterisierung	109
2.1.1	Synthese durch Umsetzung mit Trialkylaluminium-Reagenzien	109
2.1.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung	110
2.2	Strukturanalytische Charakterisierung	115
3	Donorinduzierte Aluminatspaltung zur Generierung von Lanthanoidocen-Alkylkomplexen	123
3.1	Synthese und spektroskopische Charakterisierung	123
3.2	Röntgenstrukturanalyse von Me ₂ Si(2-Me-BenzInd) ₂ YMe(THF)	129
4	Gemischte Tetraalkylaluminat-Derivate der <i>ansa</i> -Lanthanoidocenkomplexe	131

4.1	Synthese und Charakterisierung	131
4.1.1	Synthese mittels reversibler Aluminatspaltung	131
4.1.2	Rigidität der verbrückenden Alkylfunktionen	132
4.2	Röntgenstrukturanalyse von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Et})\text{AlEt}_2$	136
4.3	Donorinduzierte Aluminatspaltung	138
5	Das „Erweiterte Lanthanoidenmodell“	140
5.1	Das Lanthanoidenmodell nach <i>Watson</i>	140
5.2	Die Erweiterung des Lanthanoidenmodells	141
6	Hydriderivate der Lanthanoidocen-Komplexe	144
6.1	Anwendungspotential von Lanthanoidocen-Hydriderivaten	144
6.1.1	Stöchiometrische Reaktionen	144
6.1.2	Katalytische Reaktionen	146
6.2	Syntheserouten von Lanthanoidocen-Hydridkomplexen	147
6.2.1	Umsetzung von Halogenidkomplexen mit MAIH_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) oder NaH	147
6.2.2	β -H-Eliminierungsreaktionen von Lanthanoid-Alkylkomplexen	149
6.2.3	Hydrogenolyse von Lanthanoid-Alkylkomplexen	150
6.3	Strukturelle Eigenschaften von Lanthanoidocen-Hydridkomplexen	151
6.4	Bis(indenyl)lanthanoidocen-Hydridkomplexe	152
6.4.1	DIBAH-initiiertes Silylamid-/Hydrid-Austausch	153
6.4.2	Donorinduzierte Spaltung von Tetraisobutylaluminat-Komplexen	156
6.4.3	NMR-spektroskopische Charakterisierung	157
6.4.4	Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}(\mu\text{-H})(\text{THF})]_2$	158
7	Schlußbetrachtung	161

F Halbsandwich-Lanthanoid-Komplexe 163

1	Syntheserouten und Anwendungspotential	164
2	Mono-Cp*-Bis[bis(dimethylsilyl)amid]-Lanthanoid(III)komplexe	168
2.1	Synthese nach der „Erweiterten Silylamidroute“	168
2.2	Charakterisierung der Mono-Cp*-Lanthanoidkomplexe	169
3	Mono-Cp*-Bis(tetramethylaluminat)-Derivate	172
3.1	Synthese und Charakterisierung von Halbsandwich-Bis(tetramethylaluminat)-Komplexen	172
3.2	Röntgenstrukturanalyse von $(C_5Me_5)Lu[(\mu-Me)_2AlMe_2]_2$	174
4	Schlußbetrachtung	177

G Experimenteller Teil 179

1	Allgemeine Arbeitstechnik	180
1.1	Inertgastechnik	180
1.2	<i>Glove-Box</i> -Technik	180
1.3	Lösungsmittel	181
2	Charakterisierung der Verbindungen	182
2.1	NMR-Spektroskopie	182
2.2	IR-Spektroskopie	183
2.3	Elementaranalyse	183
2.4	Röntgenstrukturanalyse	184
3	Kommerziell erhältliche Reagenzien	185
4	Arbeitsvorschriften	186
4.1	Vorstufen und Liganden	186

4.1.1	Literaturpräparate	186
4.1.2	Cyclopentadien- und Indenverbindungen	188
4.1.3	THF-Addukte der Lanthanoidhalogenide	193
4.1.4	Silylamido-Komplexe der Lanthanoiden	195
4.2	Bis(indenyl)ytterbocen(II)-Komplexe	199
4.3	Peralkylierte Lanthanoid(II)/(III)-Aluminatkomplexe	204
4.4	Sterisch überfrachtete Lanthanoidocen-Silylamidkomplexe	208
4.5	Literaturbekannte <i>ansa</i> -Lanthanoidocen-Silylamidkomplexe	211
4.6	Tetraalkylaluminat-Derivate der Lanthanoidocen-Komplexe	215
4.7	Gemischte Tetraalkylaluminat-Derivate der <i>ansa</i> -Lanthanoidocen-Komplexe	228
4.8	DIBAH-initiierte Lanthanoidocen-Hydridgenerierung	231
4.9	Silylamid- und Aluminatderivate von Mono-Cp*-Lanthanoid-Komplexen	235
5	Tabellenanhang	239
H	Zusammenfassung	249
<hr/>		
I	Literaturverzeichnis	257
<hr/>		

Verwendete Abkürzungen

Ar	Aryl
bdsa	Bis(dimethylsilyl)amid
btsa	Bis(trimethylsilyl)amid
BenzInd	[4,5]Benzoindenyl
Bu	Butyl
cm ⁻¹	Einheit der Wellenzahl (reziproke Wellenlänge)
CN	Koordinationszahl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
Cp ^o	1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienyl
δ	chemische Verschiebung in der Kernresonanzspektroskopie
DIBAH	Diisobutylaluminiumhydrid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
eq.	Äquivalente
Et	Ethyl
ΔG [‡]	freie Aktivierungsenthalpie
ΔH [‡]	Aktivierungsenthalpie
Hz	Hertz
Ind	Indenyl
IR	Infrarotspektroskopie
ⁿ J	Kopplungskonstante über n Bindungen
Lit.	Literatur
Ln	Lanthanoid (Sc, Y, La, Ce-Lu)
M	Molekulargewicht
M _n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M _w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
MHz	Megahertz
MM2	Allinger's Molecular Mechanics Kraftfeld

MMA	Methylmethacrylat
N-MeImz	Methylimidazol
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
PP	Polypropylen
ppm	parts per million
R	organischer Rest
ΔS^\ddagger	Aktivierungsentropie
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Tetramethylsilan

Begriffsdefinition

Seltenerdmetalle bezeichnet nach gültiger IUPAC-Nomenklatur die Elemente Sc, Y und La, sowie die 14 auf das La folgenden *Lanthanoide* Ce-Lu (veraltete Bezeichnung: *Lanthanide*). Unter der historisch begründeten Bezeichnung *Seltene Erden* für diese Elemente versteht man heute im engeren Sinne deren Oxide.

Im Einklang mit der Literatur werden diese drei Begriffe in der vorliegenden Arbeit synonym verwendet.

Metallocene steht nach den IUPAC-Regeln 7.43 bzw. D-2.55/59 als Gruppennahme für Bis(η -Cyclopentadienyl)-Metallkomplexe. In der vorliegenden Arbeit wird die weniger eng gefaßte, in der Literatur etablierte Verwendung dieser Bezeichnung auf alle Metallkomplexe, die zwei von Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Systemen abgeleitete η -Liganden besitzen, angewendet.

A

Einleitung

1. Historische Entwicklung der Olefin-Polymerisation

Seit der Entdeckung der $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ -katalysierten Ethylenpolymerisation durch *Ziegler* vor mehr als 40 Jahren [1], gefolgt von der stereoselektiven Propylenpolymerisation mit ähnlichen Komplexsystemen durch *Natta* [2,3] hat sich die Polymerisation von α -Olefinen zu einem großen Industriezweig entwickelt. Die Weltproduktion an Polyolefinen hat im Jahre 1995 eine Menge von 53.6 Mio. Tonnen erreicht, eine Verdoppelung gegenüber 1983 [4]. Für die kommenden 10 Jahre wird ein weiterer Produktionszuwachs um ca. 50% prognostiziert. Damit gehören die Polyolefine sicherlich mit zu den wichtigsten Produkten der chemischen Industrie. Die Produktpalette umfaßt dabei jedoch nicht nur „einfache“ Homopolymere von Ethylen und Propylen, vielmehr entwickelt sich dieser Industriezweig immer mehr in Richtung anwenderspezifischer Homo-, Co- und Terpolymerer mit maßgeschneiderten chemisch-physikalischen Eigenschaften [5].

Tab. 1: Technisch wichtige Polyolefin-Kunststoffe, deren Zusammensetzung und Herstellungsart.

Name	Monomere	Herstellung
ABS	Acrylnitril / Butadien / Styrol	radikalisch
BR	Butadien	Ziegler/Natta, anionisch
CR	Chloropren	radikalisch
EPDM	Ethen / Propen / Dien	Ziegler/Natta
IIR	Isobuten / Isopren	kationisch
NBR	Acrylnitril / Butadien	radikalisch
PMMA	Methylmethacrylat	radikalisch
PE / PP	Ethen / Propen	Ziegler/Natta
SBR	Styrol / Butadien	anionisch / radikalisch

Entsprechend dieses weiten Produktbereiches etablierten sich auch eine Vielzahl unterschiedlicher Herstellungsverfahren. Angefangen bei der radikalischen Polymerisation [6], über kationische sowie anionische Polymerisationsprozesse [7] bis hin zu den rein katalytischen, metallvermittelten Verfahren [8]. Insbesondere dieser dritte Bereich hat in den vergangenen Jahren einen wahren Innovationsschub erlebt. Die Polyolefinindustrie basiert größtenteils auf heterogenen Katalysesystemen [9], welche heute, nach über 40jähriger Entwicklungszeit, sehr hohe Aktivitäten und insbesondere Selektivitäten aufweisen [10,11].

Die klassischen, *Ziegler* Feststoff-Katalysatoren produzieren Polyolefine mit relativ breiten Molekulargewichtsverteilungen [12], was auf die Anwesenheit einer Vielzahl unterschiedlicher aktiver Zentren zurückzuführen ist. Die Polymerisation läuft an den „Ecken und Kanten“ kristallinen TiCl_3 ab [13,14].

Alternativ dazu wurden sog. *Phillips* Katalysatoren mit Chrom als Zentralmetall entwickelt [15-18], welche bezüglich ihrer Aktivität nicht mit den klassischen *Ziegler* Systemen konkurrieren können, jedoch Polymere mit wesentlich höheren Molekulargewichten und engeren Molmassenverteilungen produzieren. Mit derartigen Systemen werden auch heute noch ca. 10% des Weltbedarfs an HDPE (high density polyethylene) produziert [19]. Die Polymerisation von Propylen ist mit diesen Katalysatoren nicht möglich.

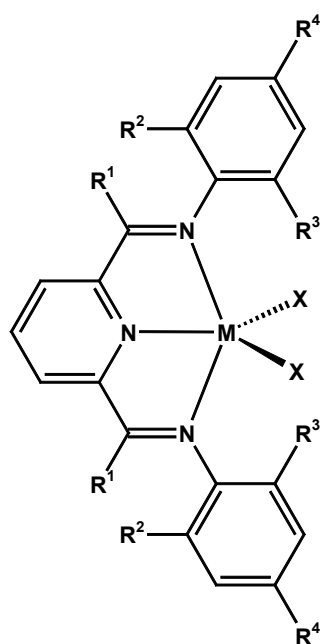
Als weitaus wandelbarer erwiesen sich die Ti-basierten *Ziegler* Systeme, welche neben Etyhlen insbesondere auch Propylen mit einem hohen Grad an Stereoselektivität produzieren. Desweiteren gelingt neben der Homo- auch die Copolymerisation von Etyhlen mit höheren α -Olefinen wie beispielsweise 1-Hexen, was insbesondere wichtig ist für die Herstellung flexibler, nicht-brüchiger Kunststoffe. Obwohl sich mittels dieser einfachen Systeme eine Vielfalt neuer Produkte erschloß, ergaben sich bei genauerer Untersuchung vielerlei Probleme. Die hohe Verschiedenheit aktiver Zentren in diesen Heterogenkatalysatoren führte zu einem stark diversifizierten Einbau der Comonomere in das Polymer, mit hohen Einbauraten in niedermolekulare Ketten und sehr niedrigen Comonomeranteilen in den hochmolekularen Fraktionen.

Ein wahrer Quantensprung vollzog sich auf dem Gebiet der Polymerisationskatalyse in den 1980er Jahren durch die Einführung der Gruppe 4-Metallocenkomplexe durch *Brintzinger* und *Kaminsky* [20,21]. Bereits kurz nach der Entdeckung der Metallocene durch *Wilkinson* im Jahre 1953 [22] wurden diese Komplexe in der Polymerisationskatalyse getestet.

Gemische von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ und AlClEt_2 polymerisierten Ethylen mit mittleren Aktivitäten [23]; Propylen konnte nicht umgesetzt werden [24]. Somit blieb die Anwendbarkeit dieser Metallocensysteme gegenüber den heterogenen Katalysatoren weit zurück, lediglich für mechanistische Untersuchungen erwiesen sich die löslichen Systeme als durchaus wertvoll. Erst durch die Arbeiten von *Sinn et al.* entfaltete sich das wahre Potential dieser Verbindungsklasse: die partielle Hydrolyse der Aluminiumalkyl-Cokatalysatoren durch Spuren von Wasser erhöhte die Aktivität sowohl einfacher *Ziegler* Systeme als auch der untersuchten Titanocen-Komplexe signifikant [25,26]. Diese Aktivitätssteigerung wird der Bildung von Aluminoxanverbindungen zugeschrieben. Das in der Propylenpolymerisation normalerweise inaktive Metallocensystem $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2] / \text{AlMe}_3$ zeigt nach Wasserzugabe extrem hohe Aktivitäten [27]. Neben dieser *in situ*-Aktivierung besteht auch die Möglichkeit, das Trimethylaluminiumreagenz vor der Zugabe des Metallocenkatalysators zum entsprechenden Methylaluminoxan (MAO) zu hydrolysieren. Methylaluminoxan ist eine bis heute strukturell schlecht charakterisierte polymere, glasartige Substanz mit einem Molekulargewicht von 900-1200 g/mol und einer ungefähren Zusammensetzung $[\text{MeAlO}]_n$ [8]. Es besteht aus linearen, ringförmigen und verbrückenden Einheiten, welche hauptsächlich vierfach koordinierte Al-Zentren und einige OAlMe_2 -Endgruppen aufweisen. Die Verbindung ist gut löslich in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol, in welchen sich aufgrund der leichten Ligandaustauschprozesse am Aluminium sehr komplexe Lösungsgleichgewichte einstellen. Methylaluminoxan enthält trotz hydrolytischer Spaltung noch ca. 3-10% Trimethylaluminium [28]. Im Gegensatz zu konventionellen Alkylaluminium-Aktivatoren wie $\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$, $x = 1-3$) erweist sich MAO als wesentlich effektiver. Das Zirkonocendichlorid $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ ist unter MAO-Cokatalyse in der Lage, auch Propylen zu polymerisieren [27]. Zur Erreichung hoher Aktivitäten ist es jedoch notwendig hohe bis sehr hohe Überschüsse des Cokatalysators einzusetzen, üblicherweise ein Verhältnis Al:Zr von 10^3 - 10^4 :1 [29]. Somit übersteigen die Kosten für den Cokatalysator in der großtechnischen Polyolefinproduktion den Wert des Metallocensystems bei weitem. Obwohl sich prinzipiell die mechanistische Untersuchung löslicher Systeme wesentlich einfacher gestaltet als bei Feststoffen, ist es bis dato nicht vollständig gelungen, die theoretischen Überlegungen bezüglich der Aktivierung der Übergangsmetallsysteme und des Polymerisationsmechanismus experimentell zu verifizieren.

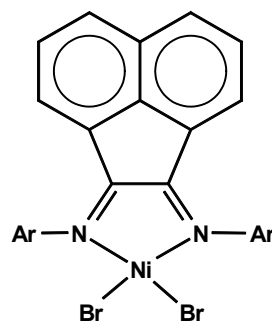
2. Metall – Alkylaluminatkomplexe

Durch die vielfältige Anwendbarkeit löslicher als auch fester *Ziegler-* und Metallocenkatalysatoren in der Olefinpolymerisationskatalyse und der damit einhergehenden hohen Wertschöpfung entwickelte sich die Forschung auf diesem Gebiet zu einem der Hauptpfeiler der anorganischen und metallorganischen Chemie der letzten Jahrzehnte. Neben der Entwicklung völlig neuartiger Katalysesysteme wie den Ni-basierten Diimin-Komplexen [30] von *Brookhart et al.* und den Fe- und Co-basierten Salicylaldimin-Katalysatoren [31] von *Gibson et al.*, konzentrierte sich das Interesse auf verschiedene Bereiche der Gruppe 4-katalysierten Polymerisationsreaktionen. Dies immer mit dem Ziel der Generierung eines Baukastensystems, mittels dem es möglich sein sollte, für jeden gewünschten Kunststoff den entsprechenden hochaktiven „Idealkatalysator“ zu generieren.



M = Fe, Co; R = H, Alkyl; X = Cl, Br

Gibson et al.



Brookhart et al.

Abb. 1: Alternative Olefin-Polymerisationskatalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle nach *Gibson* [24] und *Brookhart* [23].

Intensive Forschungstätigkeit wurde auf folgende ausgewählte Bereiche konzentriert:

- ein ausgefeiltes Liganddesign mit dem Anspruch der Erhöhung von Aktivität und Selektivität, letzteres insbesondere durch Einführung von Ligandsystemen bestimmter Symmetrie. So produzieren C_2 -symmetrische Komplexe isotaktisches PP [32,33], wohingegen C_s -symmetrische Verbindungen hohe Syndiotaktizitäten [34] im Polymer initiieren.

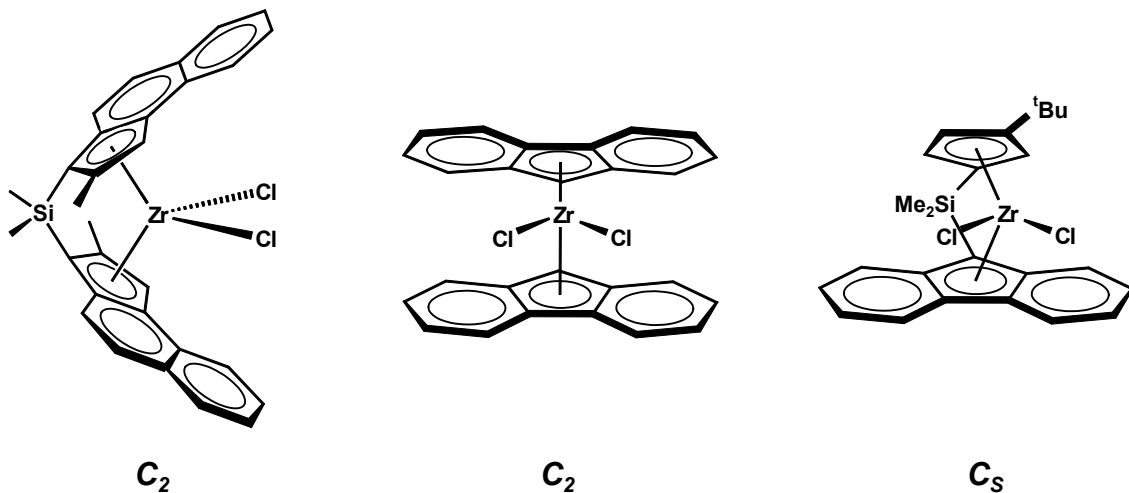


Abb. 2: Metallocenkatalysatoren bestimmter Symmetrie zur Herstellung hochtaktischen Polypropylens.

- hochkomplexe molekulartheoretische, computerunterstützte Studien zum Verständnis der katalytischen Reaktion in Bezug auf den Mechanismus [35] als auch den thermodynamischen und energetischen Ablauf der Polymerisationsreaktion [36-39], und somit der potentiellen Möglichkeit der Vorhersage aktiverer Katalysatorsysteme.
- Synthese MAO- bzw. Borat-analoger Cokatalysatorsysteme mit sehr hohen Lewis-Aciditäten und gleichzeitig sehr geringer Koordinationsfähigkeit an Metallzentren durch Erhöhung des sterischen Anspruchs [40,41].
- Generierung und strukturelle Charakterisierung Alkylaluminium- und MAO-aktivierter Katalysatorkomplexe zum Verständnis von Aktivierungs- und Polymerisations-Mechanismus sowie dem Zusammenspiel von postulierten polymerisationsaktiven und -inaktiven Spezies während der Polymerbildung.

Während die drei erstgenannten Arbeitsgebiete intensivst bearbeitet wurden und immer noch werden, ist das Interesse an Punkt vier, der Generierung und Isolierung aktiver Katalysatorspezies, in den Hintergrund getreten. Dies wohl vor allem aufgrund der hohen Komplexität der Thematik. Wegen der bis heute ungelösten Molekularstruktur des Cokatalysators MAO einerseits und der Schwierigkeit der Isolierung katalytisch aktiver Spezies andererseits ist die Forschung auf diesem Gebiet anspruchsvoll und vor allem von vielen Rückschlägen begleitet. Wohl aus diesen Gründen gestaltet sich die wissenschaftliche Fachliteratur zu diesem Themengebiet, der strukturellen Charakterisierung von Alkylaluminaten der Hauptgruppen- und Übergangsmetalle, als sehr dünn. Im folgenden wird daher versucht, einen Überblick zu dieser Thematik zu geben, woran sich im Hauptteil der vorliegenden Arbeit dann jeweils die Diskussion der eigenen Ergebnisse anschließen wird.

2.1 Alkylaluminatkomplexe der Erdalkalimetalle

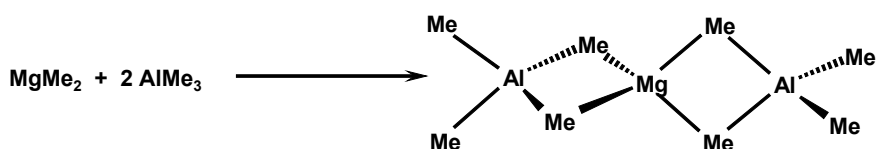
Tab. 2: Strukturell charakterisierte Erdalkalimetall-Alkylaluminatkomplexe. Die Bindungslängen der verbrückenden Alkylfunktion zum Zentralmetall sind in Å angegeben.

Edukt	Alkyl.mittel	Produkt	M – C _{μ,R}
MgMe ₂	AlMe ₃	Mg[(μ-Me) ₂ AlMe ₂] ₂ ^{a)}	2.194(9)-2.222(9)
Mg(NEt ₂) ₂	AlMe ₃	[Me ₂ Al(μ-NEt ₂) ₂ Mg(μ-Me) ₂] ₂ ^{b)}	2.244(5) / 2.296(5)
Mg(NiPr ₂) ₂	AlMe ₃	[Me ₂ Al(μ-NiPr ₂) ₂ MgMe] ₄ ^{c)}	2.151(6)
Cp* ₂ Ca(THF) ₂	AlMe ₃	[Cp* ₂ Ca(μ-Me)AlMe ₂ (THF) ₂] ₂ ^{d)}	2.948(7)-2.999(7)
Ca[N(SiMe ₃) ₂] ₂	Al(CH ₂ SiMe ₃) ₃	[(RH ₂ C) ₂ Al(μ-CH ₂ R) ₂ Ca(μ-NR ₂) ₂] ₂ ^{e)}	2.678(3) / 2.638(3)

a) Lit. [44]; b) Lit. [47]; c) Lit. [47]; d) Lit. [49]; e) Lit. [53]

Neben den klassischen Übergangsmetallbasierten *Ziegler-Natta*-Systemen zeigen auch alkylierte Erdalkalimetall-Komplexe Polymerisationsaktivität gegenüber Olefin-Monomeren [42]. Hier stellt sich nun einerseits die Frage nach der Struktur der aktiven Spezies; andererseits kommt die Frage auf, ob bei festen *Ziegler-Natta*-Katalysatoren nur

das *d*-Übergangsmetall die Polymerisation vermittelt, oder ob nicht vielmehr auch der Träger auf Erdalkalimetall-Basis durch die Anwesenheit alkylierender Reagenzien in katalytisch aktive Spezies transformiert werden kann. Im Gegensatz zu den *d*- und *f*-Übergangsmetallen wurden auf diesem Gebiet schon sehr früh alkylierte Komplexe strukturanalytisch charakterisiert. So gelang bereits 1957 *Ziegler* die Synthese des Alkylaluminats des Magnesiums $\text{Mg}(\text{AlMe}_4)_2$ durch Umsetzung von MgMe_2 mit AlMe_3 [31]. Strukturell aufgeklärt wurde das System 1969 durch *Atwood* und *Stucky* [43,44].



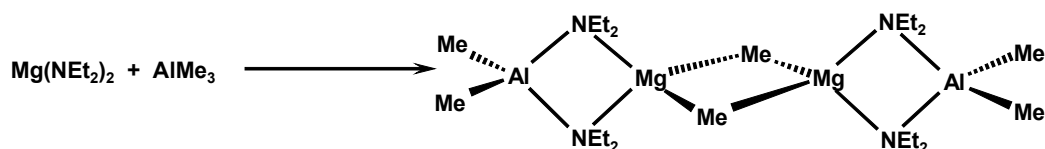
Schema 1: Synthese des Magnesium-Bis(tetramethylaluminat)-Komplexes $\text{Mg}(\text{AlMe}_4)_2$.

Wie nicht anders zu vermuten war, sind die Alkylaluminatliganden über je zwei Brücken-Methylgruppen an das zweiwertige Magnesium-Kation tetraedrisch koordiniert (Schema 1). Der Abstand zwischen den Metallatomen Al und Mg ist mit 2.70 Å sehr gering. Der Al-Mg-Al-Winkel ist mit $178.5(1)^\circ$ nahezu linear. Dieser Komplex ist der bis dato einzig strukturell charakterisierte peralkylierte Aluminatkomplex des Magnesiums.

Teilalkylierte Aluminatkomplexe des zweiwertigen Magnesiums und Calciums wurden in der Folgezeit meist durch Alkylierung einfacher Amid- oder Alkoxid-Vorstufen der Metalle synthetisiert, oder über partielle Oxidation alkylierter Magnesium-Aluminatverbindungen. So bildet sich beispielsweise ausgehend von $\text{Mg}(\text{AlMe}_4)_2$ in Dioxan bei Anwesenheit von Sauerstoffspuren das polymere, über die Sauerstoffatome des Donorlösungsmittels verknüpfte teilalkylierte $\{\text{Mg}[\text{Al}(\text{OMe})_2\text{Me}_2]_2\}_x$ [45]. Ungewöhnlich in diesem Molekül ist die oktaedrische Koordination des Magnesium-Zentrums mit den O-Atomen des Lösungsmittels an den apicalen und den Metall-verbrückenden Methoxidfunktionen an den axialen Oktaeder-Positionen.

Eine sehr vielfältige Chemie entfaltet sich bei der Umsetzung alkylamidischer Magnesium-Verbindungen mit Trialkylaluminiumreagenzien. So führt die Reaktion von $\text{Mg}(\text{NEt}_2)_2$ mit AlMe_3 (Schema 2) zur Bildung eines strukturanalytisch charakterisierten zweikernigen Aluminatkomplexes, wobei die Verknüpfung der Magnesiumatome über Methylgruppen erfolgt, wohingegen die Heterometalle über amidische Brücken verbunden sind [46]. Der

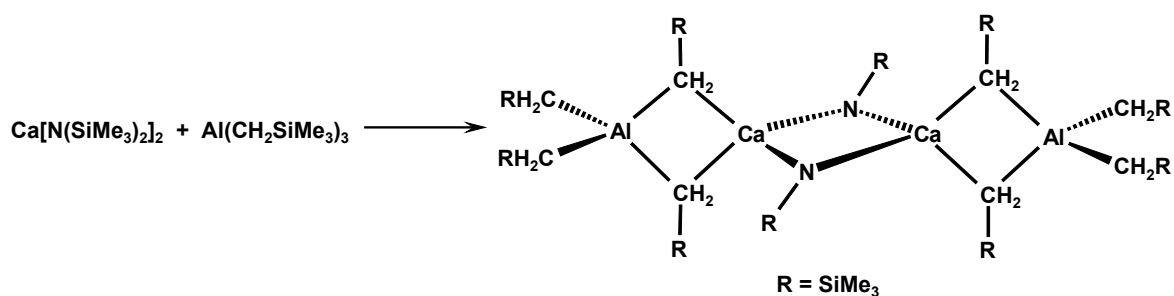
Mg-Al-Kontakt liegt mit 2.862(2) Å eindeutig im Bereich nichtbindender Wechselwirkungen. Bedingt durch die fünffache Koordination der verbrückenden Methylgruppen resultiert mit 2.244(5) und 2.296(5) Å eine deutliche Elongation, verglichen mit terminalen σ -gebundenen Methylgruppen.



Schema 2: Synthese stickstoffhaltiger Erdalkalialuminate durch Alkylierung amidischer Edukte.

Bei geringer Erhöhung der Sterik der amidischen Alkylgruppe des Eduktkomplexes durch Einführung einer Isopropylfunktion in $\text{Mg}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$ ergibt sich nach Umsetzung mit dem Alkylierungsmittel AlMe_3 ein wesentlich komplizierteres Molekül, ein tetrameres System $\{(\text{CH}_3)_2\text{Al}[\mu\text{-N}i\text{Pr}_2]_2\text{Mg}(\text{CH}_3)\}_4$ [47]. Bedingt durch die Verbrückung der vier Fragmente finden sich in dem Molekül zwei stark unterschiedliche Mg-Me-Bindungen. Zum einen typische σ -gebundene Methylgruppen Mg-Me mit einem Bindungsabstand von 2.151(6) Å, andererseits sehr schwache Wechselwirkungen $\text{Mg}\cdots\text{Me}$ mit einem Abstand von 2.493(6) Å, wodurch jedoch die Tetramerisierung des Systems bewirkt wird. Eine Änderung im Aluminiumalkylrest ($\text{R} = \text{Et}$) führt bei Umsetzung mit verschiedenen Alkylamiden des Magnesiums $\text{Mg}(\text{NR}'_2)_2$ ($\text{R}' = \text{SiMe}_3, i\text{Bu}, i\text{Pr}$) hingegen wieder zur Bildung der oben bereits besprochenen zweikernigen Systeme $\{\text{R}_2\text{Al}[\mu\text{-NR}'_2]\text{Mg}(\mu\text{-R}')\}_2$ [46,48]. Trotz der hohen Hydrolyseempfindlichkeit der alkylierten Magnesiumverbindungen ist bei Sauerstoffkontakt keine sofortige Zersetzung zu beobachten; vielmehr gelingt eine partielle Pyrolyse der Systeme unter Transformation zu Alkoxid-verbrückten Magnesiumaluminat-Derivaten. Die gezielte Einwirkung protischer Reagenzien wie ROH , R_2NH oder I_2 führt zur Metathese sowohl der Mg-Alkyl- als auch der Mg-Amidbindungen unter Bildung ein- oder zweikerniger Mg-Al-Strukturen wie $\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-N}i\text{Pr}_2)(\mu\text{-OEt})\text{Mg}(\mu\text{-N}i\text{Pr}_2)(\mu\text{-OEt})\text{AlMe}_2$, $\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-O}t\text{Bu})_2\text{Mg}(\mu\text{-O}t\text{Bu})_2\text{AlMe}_2$, $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-O}t\text{Bu})_2\text{Mg}(\mu\text{-O}t\text{Bu})]_2$ und $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-N}i\text{Pr}_2)_2\text{Mg}(\mu\text{-I})]_2$ [46]. Die angeführten Komplexe sind allesamt röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt. Die Mg-Al-Abstände liegen alle im engen Bereich zwischen 2.800(2) Å und 2.895(6) Å, ebenso verhält es sich für die Mg-O- (1.931(9)-2.043(8) Å) und Mg-N-Abstände (2.114(4)-2.162(8) Å).

Im Gegensatz zur Wechselwirkung des zweiwertigen Magnesium mit Alkylaluminiumreagenzien wurde die Chemie des nächsthöheren Homologen, des Calciums, weitaus weniger intensiv untersucht. Hier finden sich in der Literatur nur zwei strukturell charakterisierte Calcium-Alkylaluminium-Verbindungen. Das AlMe_3 -Addukt des Calcocens $[(\text{Cp}^*)_2\text{Ca}(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2(\text{THF})]_2$ entsteht bei der Umsetzung des donorkoordinierten Metallocens mit Trimethylaluminium [49]. Hierbei wird durch die Dissoziation des zur sterischen Absättigung notwendigen THF-Donors eine Dimerisierung über eine Methylgruppe des Alkylaluminiumreagenz eingeleitet. Aus Platzgründen ist eine plausiblere, intermolekulare Oligomerisierung der donorfreen Calcocene, wie bei zweiwertigen Seltenerdmetallocenen beobachtet [50-52], nicht möglich. Die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten $\text{Ca-C}_{\mu\text{-Me}}$ -Abstände sind mit 2.948(7)-2.999(7) Å recht lang und somit im Einklang mit der Wirkung des AlMe_3 als verbrückender, stark *Lewis*-basischer Donorligand. Ein im klassischen Sinne „echtes“ Alkylaluminat des Calciums mit σ -koordiniertem Alkylrest entsteht bei der Umsetzung von Calciumbis(trimethylsilylamid) $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit $\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ (Schema 3). Es bildet sich ein zweikerniges Alkylaluminat, wobei die Erdalkalimetalle über die Silylamidfunktionen verbrückt sind [53]. Die Reaktivität ist somit den Magnesiumaluminat-Komplexen, bei welchen sich die Alkylfunktion bevorzugt zwischen den Erdalkalimetallen positioniert, entgegengesetzt.



Schema 3: Synthese des einzigen strukturell charakterisierten Calcium-Alkylaluminatkomplexes durch Umsetzung eines silylamidischen Eduktes.

Wie für derartige Komplexe nicht anders erwartet, sind auch hier die Abstände der verbrückenden Alkylfunktion vom Aluminium $\text{Al-C}_{\mu\text{-Alkyl}} = 1.989(3) / 1.997(3)$ Å signifikant verkürzt im Vergleich mit den terminal gebundenen Liganden ($\text{Al-C}_{\text{Alkyl, terminal}} = 2.069(3) / 2.081(3)$ Å). Der Bindungsabstand der $\text{Ca-C}_{\mu\text{-Alkyl}}$ liegt bei 2.678(3) bzw. 2.638(3) Å. Aufgrund der η^2 -Koordination an das Erdalkalimetall findet sich ein recht

kurzer intermetallischer Abstand $\text{Ca}\cdots\text{Al}$ von 3.2538(9) Å, was wegen des im Vergleich mit Magnesium erhöhten Kationenradius gegenüber diesem um ca. 0.4 Å größer ist.

Wie in diesem kurzen Überblick gezeigt werden konnte, gestaltet sich selbst die Chemie einfacher Hauptgruppenmetalle in Wechselwirkung mit Alkylaluminiumreagenzien als interessant und vielfältig. Eine intermediäre Bildung alkylierter Erdalkalimetall-Komplexe in ternären, geträgerten Katalysesystemen ist daher nicht auszuschließen.

2.2 Alkylaluminatkomplexe der Gruppe 4-Übergangsmetalle

Aufgrund der sehr hohen katalytischen Aktivitäten der von *Ziegler* [1] im Jahre 1954 entdeckten alkylaluminiumaktivierten Gruppe 4-Übergangsmetallverbindungen stellte sich natürlich sehr bald die Frage nach der strukturellen Zusammensetzung der aktiven Spezies. Entsprechend intensiv wurde diese Thematik bearbeitet. Sehr schnell mußte jedoch zur Kenntnis genommen werden, daß die Umsetzung sowohl einfacher Präkatalysatoren wie dem TiCl_4 als auch anspruchsvollerer Systeme wie den von *Brintzinger* und *Kaminsky* entdeckten Metallocenkomplexen mit Aluminium-basierten Cokatalysatoren nicht zu einem einzigen, gut charakterisierbaren Produkt führt. Vielmehr ist in Abhängigkeit des gewählten Cokatalysators einerseits und dem molaren Verhältnis Metall:Aluminium andererseits eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktivitäten und struktureller Besonderheiten zu beobachten. Die Komplexität dieser Thematik erlaubt bis heute, fast 50 Jahre nach *Ziegler's* bahnbrechender Entdeckung, keine exakte Formulierung der Zusammensetzung bzw. Struktur der katalytisch aktiven Spezies in den kommerziell weit verbreiteten Olefinpolymerisations-Reaktionen.

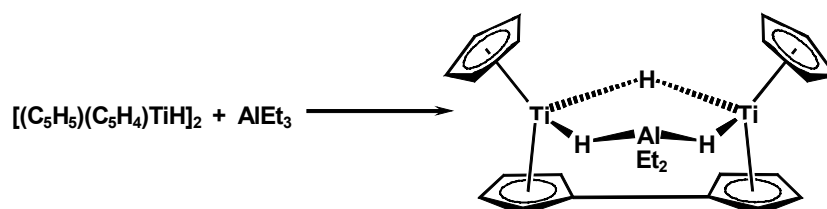
Die Vielzahl der Publikationen auf diesem Gebiet macht es nahezu unmöglich einen vollständigen Überblick zu geben. Aus diesem Grunde sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit die besonders relevanten Ergebnisse kurz zusammengefaßt werden.

Tab. 3: Strukturell charakterisierte Zirkonium-Alkylaluminatkomplexe. Die Bindungslängen der verbrückenden Alkylfunktion zum Zentralmetall sind in Å angegeben.

Edukt	Alkyl.mittel	Produkt	M – C _{μ-R}
Cp ₂ ZrHCl	<i>i</i> Bu ₂ Al <i>n</i> Hex	Cp ₂ Zr(μ- <i>n</i> Hex)(μ-Cl)Al <i>i</i> Bu ₂ ^{a)}	2.158(2)
Cp ₂ ZrCl ₂	AlEt ₃	Cp ₂ Zr(μ-Cl)(μ-CH ₂)CH(AlEt ₃) ₂ ^{b)}	2.252
Cp ₃ ZrEt	AlEt ₃	[Cp ₂ Zr(μ-CH ₂)CH(AlEt ₃) ₂] ⁺ Cp ^{-c)}	2.259(6)

a) Lit. [60-62]; b) Lit. [65,66]; c) [67]

Erste Untersuchungen zur strukturellen Charakterisierung katalyseaktiver Spezies führte insbesondere *Tebbe* zu Beginn der 70er Jahre durch [54-57]. Die Umsetzung einfacher Titanocenverbindungen wie Cp₂TiCl₂ mit AlEt₃ führt zur Bildung hydridverbrückter zweikerniger Strukturen bei gleichzeitiger Kupplung zweier Cyclopentadienylringe (Schema 4). Der Ti-Al-Abstand liegt bei 2.79 Å, der Abstand zum verbrückenden Hydrid bei jeweils 1.8 Å. Der Ti-H-Al-Winkel liegt bei 101°. Vergleichbare hydridverbrückte Strukturen wurden bei der Umsetzung von „Titanocen“ [(C₅H₅)(C₅H₄)TiH]₂ mit AlEt₃ erhalten.

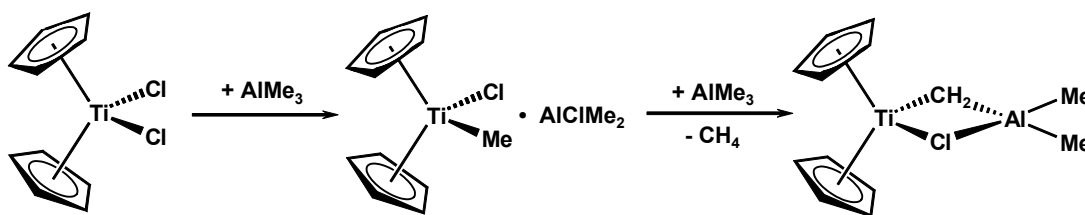


Schema 4: Synthese eines hydridischen Titanocen-Alkylaluminats nach *Tebbe*.

Der Ti-Al-Abstand ist hier mit 3.105 Å deutlich elongiert, was vor allem auf einen anderen Hydrid-Verbrückungsmodus zurückzuführen ist: der Ti-H-Al-Winkel liegt mit 135° deutlich näher an einer linearer Verbrückung. Der Abstand der beiden Übergangsmetalle zueinander liegt bei 3.374 Å. Die Untersuchungen von *Tebbe* haben darüberhinaus die Eignung derartiger Titanocenaluminat-Komplexe für die Keto-Methylierung gezeigt [58].

Die Umsetzung von Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)dichlorid mit AlMe₃ (Schema 5) liefert in guten Ausbeuten das Monochlortrimethylaluminat des Titanocens, Cp₂Ti(μ-Cl)(μ-

$\text{CH}_2\text{)AlMe}_2$, welches in der Lage ist, die verbrückend gebundene $-\text{CH}_2-$ -Gruppe auf Ketone unter Ausbildung einer α -olefinischen Funktionalität zu übertragen.

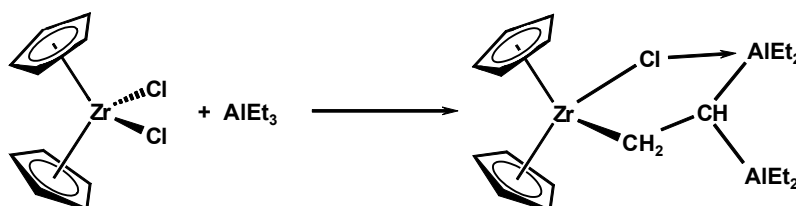


Schema 5: Synthese des *Tebbe*-Reagenzes ausgehend von Titanocen(IV)dichlorid.

Geringfügige Variationen des Cp-Liganden führen zu keinen Veränderungen im Komplexaufbau. Für den Ligandaustausch wird ein zweistufiger Bildungsmechanismus postuliert [59]. Dabei geht der erste Schritt mit einem Methyl-/ Chloridgruppen-Austausch einher, gefolgt von der Ankoordination der Alkylaluminium-Spezies an das Metallzentrum unter Methan-Abspaltung. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die Arbeiten von *Grubbs* [59] und *Schwartz* [60-62] anzuführen. Letzterem gelang die strukturchemische Charakterisierung eines *Tebbe*-analogen Systems, dem $\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})[\mu\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-}t\text{Bu})]\text{Al}i\text{Bu}_2$.

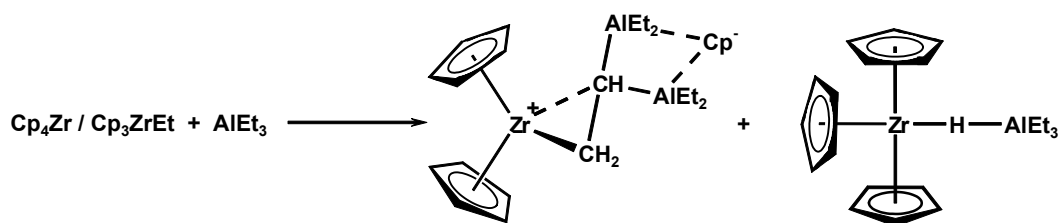
Neben diesen sehr frühen Untersuchungen haben sich insbesondere *Kaminsky* und *Sinn* sehr intensiv mit den bei der Katalysatoraktivierung stattfindenden Prozessen befaßt. NMR-spektroskopische und kinetische Studien zeitigten wiederum die Komplexität der Thematik [63,64]. Bei Aktivierungsprozessen treten eine Vielzahl heterobimetallischer Komplexe auf. Zur Generierung polymerisationsaktiver Systeme sind pro Metallzentrum 6-20 Aluminiumatome notwendig. Neben diesen Untersuchungen ist es der Gruppe gelungen, aktivierte Übergangsmetall-Alkylaluminat zu isolieren und strukturchemisch zu charakterisieren. So führt beispielsweise die Umsetzung von Cp_2ZrCl_2 mit AlEt_3 zur Bildung eines bimetallichen Komplexes mit interessantem Koordinationsmuster (Schema 6) [65,66]. Interessant an dieser Struktur ist insbesondere die Anbindung des metallverbrückenden Alkylrestes. Die beiden auftretenden Zr-C-Abstände unterteilen sich mit $\text{Zr-C}_{\mu\text{-CH}_2} = 2.252 \text{ \AA}$ in einen bindenden und mit $\text{Zr-C}_{\text{CH}_2} = 2.375 \text{ \AA}$ in einen nichtbindenden Abstand. Da diese beiden Werte lediglich 0.12 \AA auseinanderliegen, ist auch für das zweite Alkyl-Kohlenstoffatom eine bindende Wechselwirkung mittels $\beta\text{-CH-}$

agostischer Anbindung nicht von der Hand zu weisen. Diese Annahme wird durch den Zr- $C_{\mu-CH_2-C-CH_2}$ -Winkel (75.3°) gestützt, welcher im Gegensatz zur konventionellen Ankoordination höherer Alkylreste an d -Übergangsmetalle signifikant gestaucht ist. Vergleichbare Werte treten im kationischen System $[Cp_2Zr(\mu-CH_2)CH(AlEt_2)_2]^+[Cp]^-$ [67] ($Zr-C_{\mu-CH_2-C-CH_2} = 75.4^\circ$) sowie im zweikernigen, ethylverbrückten Komplex $[Cp_2Zr(ClAlEt_3)(\mu^2-CH_2-CH_2)(ClAlEt_3)ZrCp_2]$ [68] ($Zr-C_{\mu-CH_2-C_{\mu-CH_2}} = 75.9^\circ$) auf.



Schema 6: Synthese aktivierter Zirkonocenkatalysatoren nach *Sinn* und *Kaminsky*.

Die Generierung halogenidfreier, potentiell reaktiverer Komplexe gelingt, wie in Schema 7 gezeigt, durch die Umsetzung nichthalogener Eduktverbindungen wie Cp_3ZrEt oder Cp_4Zr mit dem Alkylaluminiumreagenz $AlEt_3$. Bei dieser Transformation ist die Bildung zweier Produkte zu beobachten. Zum einen der oben bereits angesprochene kationische Komplex $[Cp_2Zr(\mu-CH_2)CH(AlEt_2)_2]^+[Cp]^-$ sowie als Nebenprodukt ein sehr einfach gebautes Molekül $Cp_3Zr(\mu-H)AlEt_3$ mit hydridgebundenem Alkylaluminium-Ligand [69].

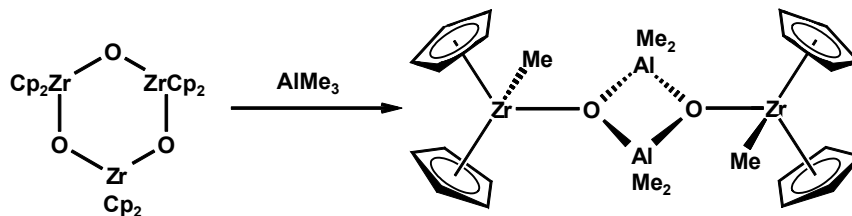


Schema 7: Synthese halogenidfreier kationischer Alkylaluminatkomplexe des Zirkoniums.

Neben der schon beschriebenen Zr- β -CH-agostischen Wechselwirkung im Hauptprodukt zur sterischen Absättigung des Metallzentrums ist insbesondere die Bildung einer Hydridspezies im Nebenprodukt bemerkenswert. Die Metall-Hydrid-Bindungslängen liegen mit 1.88 \AA (Zr-H) und 1.77 \AA (Al-H) im erwarteten Bereich für zweifach koordinierten Wasserstoff. Wegen der drei koordinierten Cp-Liganden sind weitere

Wechselwirkungen mit sterisch auch nur mäßig anspruchsvollen Fragmenten nicht möglich.

Wie im oberen Abschnitt bereits verdeutlicht, enthält der heute meist eingesetzte Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) ca. 3-10% Trimethylaluminium. Die restlichen 90% bestehen aus teilhydrolysierten Alkylaluminium-Verbindungen unbekannter Struktur. Davon ausgehend ist die Untersuchung der Wechselwirkungen von Metallocenen mit einem Gemisch aus Aluminoxanderivaten und Trimethylaluminium nicht zu vernachlässigen [70,71]. Überraschenderweise finden sich auf diesem Gebiet nur sehr wenige Publikationen bezüglich struktureller Untersuchungen. In diesem Zusammenhang anzuführen sind die Arbeiten von *Erker* zur Reaktivität einfacher Zirkonocenoxid-Komplexe gegenüber AlMe_3 [72]. Wie sich zeigt (Schema 8), ist das Alkylierungsmittel in der Lage die trinukleare, oxidische Struktur aufzubrechen unter Ausbildung eines zweikernigen Dimethylaluminoxan-verbrückten Zirkonocens, mit zusätzlich je einer koordinierten Methylgruppe am Metallzentrum. Damit ist die Reaktivität dieser oxidischen Vorstufe in hohem Maße mit den bereits angesprochenen Hauptgruppenmetall-Verbindungen vergleichbar.

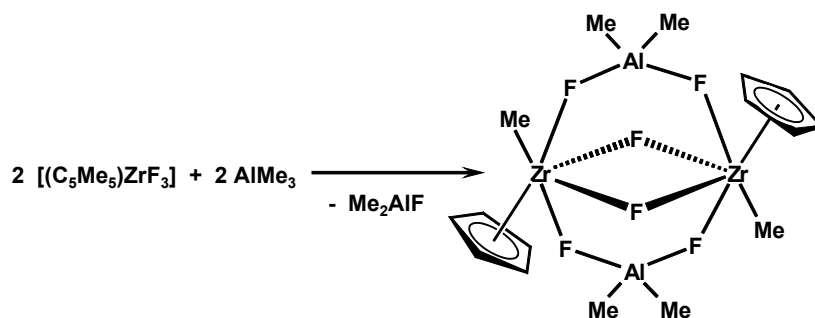


Schema 8: Bruch oxidischer Zr-O-Bindungen bei Umsetzung mit Trimethylaluminium.

Die Röntgenstrukturanalyse beweist den planaren Aufbau des Heterovierrings Al-O-Al-O. Mit 2.270(4) Å liegt die Zr-CH₃-Bindung im typischen Bereich. Aufgrund der Dreifachkoordination des Brückensauerstoffs ist die Zr-O-Bindung signifikant elongiert (2.044(2) Å). Trotzdem ist das verbrückende Aluminoxanfragment fest an das Metallzentrum koordiniert, was die Reaktivität gegenüber Reagenzien wie beispielsweise Kohlenmonoxid beweist: das CO-Molekül insertiert sich in die Zr-CH₃-Bindung unter Bildung einer Carbonylfunktion unter vollständigem Erhalt der Brückengeometrie.

Als sehr interessant gestalteten sich auch Untersuchungen bezüglich Reaktivität und Polymerisationsaktivität fluorhaltiger Metallocenkomplexe. So haben *Roesky et al.* gezeigt, daß ein Zirkonocenfluorid Cp^*ZrF_3 mittels AlMe_3 in einen Polymerisationskatalysator überführt werden kann (Schema 9) [73]. Dieses Ergebnis war aufgrund der sehr stabilen Koordination des Fluoridliganden an das Metallzentrum nicht zu erwarten. Strukturchemische Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Systeme nicht nur katalytische Aktivität vermitteln, sondern vielmehr auch als brauchbare Modellsysteme für die cokatalytische Aktivierung angewendet werden können. Bei äquimolarer Zugabe des Alkylierungsmittels wird ein Fluoridligand gegen eine Methylfunktion ersetzt. Damit einhergehend bildet sich ein dimerer Zirkonocenkomplex. Die Verbrückung erfolgt über die am Metall verbleibenden Fluoride.

Der große Vorteil der Fluoridkomplexe als Modellsysteme für die MAO-Cokatalyse liegt darin, daß bei diesen Systemen im Gegensatz zu den konventionell eingesetzten Chloridkomplexen die Umsetzung mit Aluminiumalkyl-Reagenzien nicht reversibel abläuft, was die Komplexität der Reaktion erheblich senkt. Möglich wird dies durch die bei der Methylierung des Zirkonium-Metallzentrums einhergehenden Bildung des Nebenprodukts Me_2AlF . Die Stabilität der gebildeten Al-F-Bindung ist derart hoch, daß eine Reversibilität und somit eine hohe Produktvariabilität ausgeschlossen werden kann.



Schema 9: Irreversibler Bruch der Zr-F-Bindung bei Reaktion mit AlMe_3 unter Bildung eines dimeren Zirkonocenaluminats.

Bei Umsetzung des Zirkonocenfluorids mit einem hohen Überschuß an Trimethylaluminium ist es sogar möglich, die fest gebundenen Fluoride komplett gegen Methylgruppen auszutauschen. Allerdings bildet sich dabei kein einfach gebautes Molekül, vielmehr zeigt die strukturanalytische Charakterisierung einen hochkomplexen Clusterkomplex $\text{Zr}_3\text{Al}_6\text{C}(\text{CH}_3)_7$. Neben der Aluminiumfluoridspezies ist bei vollständigem

Fluorid/Methyl-Austausch zusätzlich die Bildung von Methan CH_4 zu verzeichnen. Die Verbrückung der Zirconiumzentren erfolgt über Alkylaluminatbrücken. Eine vergleichbare Reaktivität kann bei Verwendung analoger Hafnocenfluorid-Komplexe beobachtet werden [74].

Sehr verdient um die Aufklärung der Aktivierungsprozesse bei der Alkylaluminium-cokatalysierten Olefinpolymerisationskatalyse hat sich insbesondere *Tritto* gemacht. Allerdings nicht durch Isolierung und strukturelle Charakterisierung aktiver Spezies, sondern vielmehr durch *in situ* NMR-spektroskopische Untersuchungen an Katalysesystemen während der Olefinpolymerisation [75-79]. Auch hier zeigt sich wieder das komplexe Gleichgewicht zwischen polymerisationsaktiven und -inaktiven Spezies. Wie gezeigt werden konnte, ist das im MAO vorhandene freie AlMe_3 nicht die aktivierende Spezies. Vielmehr bildet sich mittels Methylaluminoxan eine kationische $14e^-$ -Spezies, welche über Assoziation mit dem anionischen Alkylaluminoxanfragment stabilisiert wird.

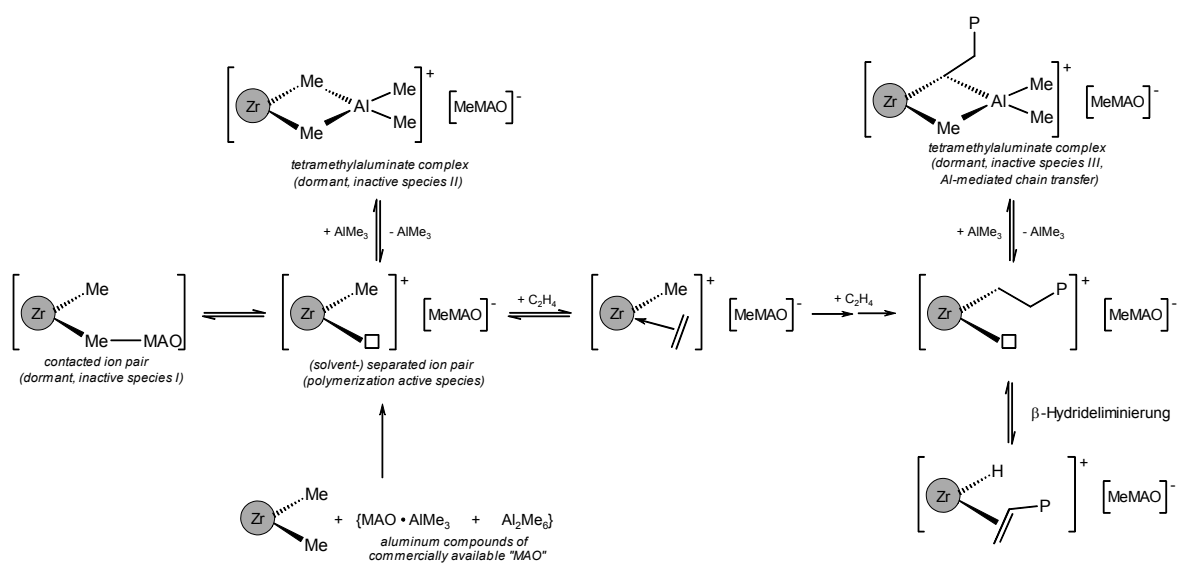


Abb. 3: Komplexe Reaktionsgleichgewichte in der Olefinpolymerisationskatalyse.

Dem Trimethylaluminium kommt dabei die Rolle eines stabilisierenden Agens zu. Neben den polymerisationsaktiven, kationischen Zirconocenkomplexen $[\text{Cp}_2\text{M}-\text{CH}_3]^+$ können sich jedoch auch inaktive Komplexe bilden. Sowohl die NMR-Untersuchungen von *Tritto* als auch strukturelle Studien von *Bochmann* haben gezeigt, daß sich intermediär dimere Metallocene $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{Me})(\mu\text{-Me})(\text{Me})\text{MCp}_2]^+$, Carbenspezies $\text{Cp}_2\text{M}=\text{CH}_2 \cdot \text{MAO}$, oxidische Verbindungen $\text{Cp}_2\text{M}(\text{Me})\text{-OAl}(\text{Me})\text{-MAO}$ als auch Aluminatkomplexe

$[\text{Cp}_2\text{M}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$ bilden können, welche nicht in der Lage sind, olefinische Monomere koordinativ anzulagern und zum Polymermolekül zu verknüpfen [4,80,81]. Derartige kationische Zirkonocenkomplexe sind strukturell bis dato nicht charakterisiert. Die in Abbildung 3 für das Tetraalkylaluminatsystem gezeigte Reaktionssequenz verdeutlicht die Komplexität der MAO-cokatalysierten Olefinpolymerisation.

Abschließend ist zum Thema der Alkylaluminium-Aktivierung von *Ziegler-Natta* und d^f -Metallocenkomplexen folgendes zu bemerken: aufgrund der Komplexität und Reaktionsvielfalt der Gruppe 4-Übergangsmetalle, insbesondere hinsichtlich Oxidationsstufenwechsel und Koordinationschemie, ist es bis heute nicht gelungen, Aktivierungsprozesse und Polymerisationsmechanismus der Polyolefindarstellung in befriedigender Weise aufzuklären. Die Vielzahl nachgewiesener Gleichgewichtsreaktionen und der im Katalysezyklus anwesender Komplexspezies läßt vermuten, daß dies in absehbarer Zeit zumindest auf konventionell synthetischem Wege auch nicht gelingen wird. Erfolgversprechender gestalten sich in dieser Hinsicht molekulartheoretische und NMR-spektroskopische Untersuchungen. Um strukturelle Einsicht in diese Prozesse zu erlangen dürfte es notwendig sein, geeignetere Modellsysteme mit überschaubarer Komplexchemie synthetisch zugänglich zu machen.

2.3 Alkylaluminatkomplexe der Lanthanoidmetalle

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits deutlich gemacht werden konnte, gestaltet sich die Synthese und Charakterisierung aluminiumorganischer Verbindungen der Gruppe 4-Übergangsmetalle als äußerst komplex. Die Koordinationsweisen und -möglichkeiten der Alkylaluminatliganden an die Metallzentren sind sehr vielseitig, und im speziellen Falle des Titans gestaltet sich dessen ausgeprägte Redoxchemie als sehr problematisch. Darüberhinaus ist die Isolierung derartiger Komplexe infolge der hohen Reaktivitäten der Metall-Kohlenstoff-Bindung recht schwierig.

Tab. 4: Strukturell charakterisierte Lanthanoid-Alkylaluminatkomplexe. Die Bindungslängen der verbrückenden Alkylfunktion zum Zentralmetall sind in Å angegeben.

Edukt	Alkyl.mittel	Produkt	Ln – C_{μ-R}
Y ₃ (<i>Ot</i> Bu) ₇ Cl ₂ (THF) ₂	AlMe ₃	Y[(μ- <i>Ot</i> Bu)(μ-Me)AlMe ₂] ₃ ^{a)}	2.688(28)
Y ₃ (<i>Ot</i> Bu) ₇ Cl ₂ (THF) ₂	AlMe ₃	(<i>t</i> BuO)(THF)Y[(μ- <i>Ot</i> Bu)(μ-Me)AlMe ₂] ₂ ^{b)}	2.668(10) / 2.735(6)
[(CpR)(<i>Ot</i> Bu)Y(μ- <i>Ot</i> Bu)] ₂	AlMe ₃	(CpR)Y(μ- <i>Ot</i> Bu)(μ-Me)AlMe ₂ ^{c)}	2.577(7) / 2.562(6)
{Yb[N(SiMe ₃) ₂] ₂ } ₂	AlMe ₃	Yb[μ-N(SiMe ₃) ₂] ₂ [(μ-Me) ₂ AlMe ₂] ₂ ^{d)}	2.788(2) / 2.756(2)
Nd(NMe ₂) ₃ (LiCl) ₃	AlMe ₃	Nd[(μ-Me) ₂ AlMe ₂] ₃ ^{e)}	2.563(14)- 2.609(14)
Y(NMe ₂) ₃ (LiCl) ₃	AlMe ₃	Y[(μ-Me) ₂ AlMe ₂] ₃ ^{f)}	2.505(7)-2.514(8)
(<i>i</i> PrN) ₂ Nd(μ- <i>Ni</i> Pr ₂) ₂ Li(THF)	AlMe ₃	Nd(<i>Ni</i> Pr ₂)[(μ- <i>Ni</i> Pr ₂)(μ-Me)AlMe ₂][(μ-Me) ₂ AlMe ₂] ^{g)}	2.659(3) / 2.178(2)
Nd(NHPh) ₃ (KCl) ₃	AlMe ₃	Nd[(μ-Me) ₂ AlMe ₂][(μ ₃ -NPh)(μ-Me)AlMe ₂] ₂ ^{h)}	2.612(6)-2.707(7)
Cp ₂ YCl	LiAlMe ₄	Cp ₂ Y(μ-Me) ₂ AlMe ₂ ⁱ⁾	2.57(2) / 2.60(2)
Cp* ₂ Y(μ-Me) ₂ Li	AlMe ₃	Cp* ₂ Y[(μ-Me)AlMe ₂ (μ-Me)] ₂ YCp* ₂ ^{j)}	2.65(2)-2.67(2)
Cp* ₂ Yb(THF)	AlEt ₃	Cp* ₂ Yb(μ-Et)AlEt ₂ (THF) ^{k)}	2.854(18)
Cp* ₂ Sm	AlMe ₃	Cp* ₂ Sm[(μ-Me)AlMe ₂ (μ-Me)] ₂ SmCp* ₂ ^{l)}	2.750(16)- 2.743(16)
Cp* ₂ Sm	AlEt ₃	Cp* ₂ Sm(μ-Et) ₂ AlEt ₂ ^{m)}	2.662(4) (av)

a), b) Lit.: [155]; c) Lit.: [157-159]; d) Lit.: [162]; e), f) Lit.: [165]; g) Lit.: [164]; h) Lit.: [169]; i) Lit.: [172]; j) Lit.: [179]; k) Lit.: [176]; l) Lit.: [174]; m) Lit.: [175].

2.3.1 Die Sonderstellung der Lanthanoiden im Periodensystem der Elemente

Als wesentlich geeigneter erscheinen in diesem Zusammenhang die Seltenerdmetalle [82]. Vor allem zeigen die Ln(III)-Kationen nur eine sehr geringe Bereitschaft zu Oxidationsstufenwechseln. Metallorganische Seltenerdverbindungen „ungewöhnlicher“ Oxidationsstufen können in der Regel nur dann isoliert werden, wenn unbesetzte (Ce^{IV} , $4f^0$), halbbesetzte (Eu^{II} , $4f^7$) oder vollbesetzte (Yb^{II} , $4f^{14}$) $4f$ -Schalen vorliegen. Ausnahmen davon sind bis heute eher selten geblieben: hier ist neben den ersten Versuchen zur Synthese organometallischer Verbindungen des zweiwertigen Thuliums [83-85] vor allem das starke Reduktionsmittel Sm(II) ($4f^6$) zu nennen, von welchem mittlerweile eine Vielzahl hochreaktiver Verbindungen bekannt sind [86]. Ladungsabhängige Eigenschaften wie Kationenradius und Lewis-Acidität unterscheiden sich hier deutlich von denen dreiwertiger Komplexe. In der Katalyse spielen derartige „hot oxidation states“ eine immer wichtigere Rolle, sind sie doch in der Lage, in katalytischen Mengen hohe Aktivität zu initiieren, einhergehend mit einem Wechsel der Oxidationsstufe unter Ausbildung einer Ln(III)-Spezies [87,88].

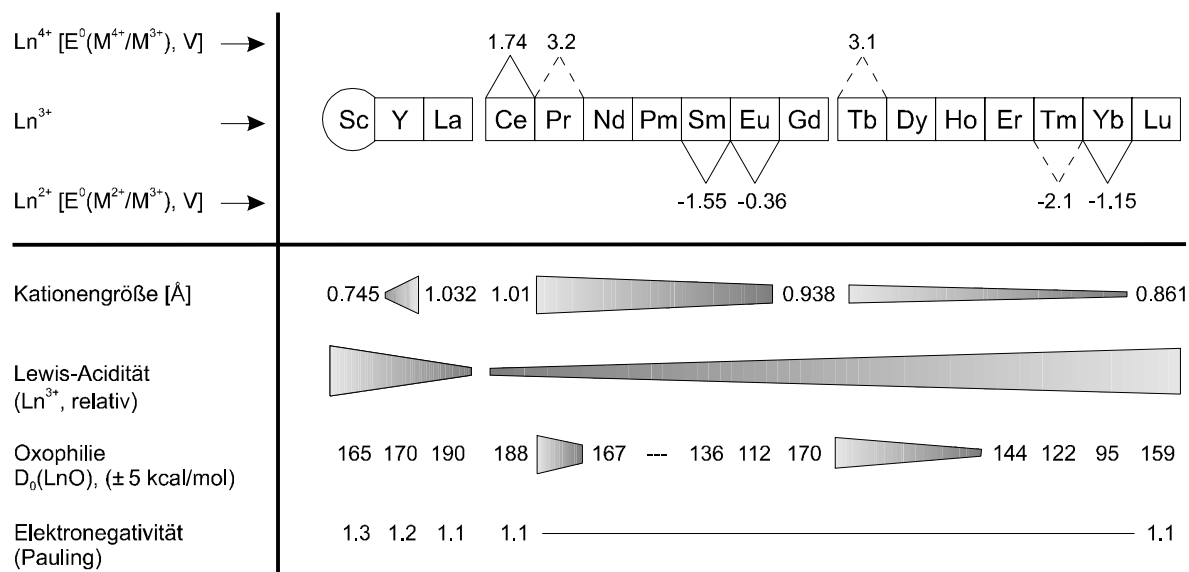


Abb. 4: Trends der spezifischen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Ln(III)-Kationen [82].

Aufgrund der Abschirmung der im Inneren des Kations liegenden $4f$ -Schale durch die $5s^2$ und $6p^6$ -Orbitale können die Ln(III)-Kationen im allgemeinen als dreifach positiv geladene „closed shell“ Inertgas-Elektronenwolke beschrieben werden [89]. Der σ -Donor/ π -Akzeptor-Bindungsmodus ist unbekannt. Seltenerdmetalle bilden keine klassischen

Carben-, Carbin- oder Carbonylkomplexe (keine Gültigkeit der $18e^-$ -Regel). Die kontrahierten $4f$ -Orbitale und die damit einhergehende schlechte Überlappungsmöglichkeit mit Ligandenorbitalen führen zu einem überwiegend ionischen Charakter metallorganischer Lanthanoidkomplexe. Wechselwirkungen zwischen Metallzentrum und Ligand werden hauptsächlich von elektrostatischen Faktoren bestimmt, was zu erhöhter Flexibilität in bezug auf Koordinationszahlen und Geometrien führt. Nach der HSAB-Klassifizierung von *Pearson* können Lanthanoid-Kationen als „harte Säuren“ betrachtet werden, die in der Aciditätsskala zwischen Sr(II) und Ti(IV) einzuordnen sind [90,91]. Dementsprechend nehmen die Bindungsenergien in der Reihenfolge $Ln-F > Ln-O > Ln-N > Ln-C$ ab. Daraus resultiert die hohe Oxophilie der Seltenerdmetallkationen, welche sich in den hohen Dissoziationsenergien der Ln-O-Bindung ausdrückt [92-94]. Wechselwirkungen zwischen diesen oxophilen Metallzentren und Substratmolekülen spielen in Lanthanoid-katalysierten Umsetzungen häufig eine entscheidende Rolle bezüglich Chemo-, Regio- und Stereoselektivität [95].

Eine Sonderrolle im Periodensystem der Elemente nehmen die Seltenerdmetalle letztendlich noch hinsichtlich ihrer regelmäßigen Abstufung der Ionenradien ein. Generell gehören die dreiwertigen Seltenerdmetall-Ionen zu den großen Kationen mit einem Radienbereich von 0.745 (Sc^{3+}) bis 1.023 Å (La^{3+}) für die Koordinationszahl (CN) sechs [96]. Dementsprechend liegen die Koordinationszahlen der metallorganischen Lanthanoid-Verbindungen zwischen sechs und neun. Vereinzelt findet man jedoch auch Komplexe mit CN=12. Diese feine Abstufung der Kationenradien der Seltenerdmetalle, die sog. *Lanthaniden-Kontraktion*, kommt durch die unvollständige Abschirmung der zunehmenden Kernladung durch die $4f$ -Elektronen zustande [97]. Dies führt dazu, daß die Seltenerd-Kationen eine einzigartige, graduelle Abstufung von Eigenschaften wie *Lewis*-Acidität, Elektrophilie, Oxophilie und Redoxstabilität besitzen, welche die treibende Kraft verschiedenartigster katalytischer Prozesse bestimmen.

2.3.2 Metallorganische Lanthanoidverbindungen in der Homogen-Katalyse

Somit gründet sich die Beschäftigung mit dieser Substanzklasse nicht nur auf rein akademisches Interesse aufgrund der „einfacheren“ metallorganischen Chemie der $4f$ -Metalle. Vielmehr haben Verbindungen der Lanthanoiden vielschichtige Anwendungen sowohl in der Synthesechemie [98-102] als auch auf dem Gebiet der

Materialwissenschaften [103-105] gefunden, was eine Vielzahl von Übersichtsartikeln beweist.

Das Hauptaugenmerk konzentriert sich dabei auf ihren Einsatz als Homogenkatalysatoren. Dies jedoch erst in den vergangenen 20 Jahren, nachdem entdeckt wurde, daß Organolanthanoidverbindungen einzigartige strukturelle und physikalische Eigenschaften aufweisen und viele von ihnen hohe Aktivitäten in verschiedensten katalytischen Prozessen aufweisen. Das Interesse an derartigen Katalysatoren wuchs insbesondere nach der Entdeckung der hohen Aktivität in der Olefinpolymerisation [106-108]. Erste Anzeichen einer katalytischen Aktivität organometallischer Seltenerd-Komplexe erwuchs aus der Beobachtung, daß einfache Lanthanoidverbindungen wie Alkoxide und Halogenide durch Alkylierungsreagenzien in aktive Spezies überführt werden können. Mit Hilfe verschiedenster Lanthanoidderivate war es möglich, unterschiedlichste Prozesse vom Cracken von Kohlenwasserstoffen bis hin zu Oligomerisierungen und Polymerisationen von Olefinen zu katalysieren [98-102]. Später, nachdem es gelungen war definierte Lanthanoid-Komplexe zu synthetisieren, offenbarte sich das wahre Potential dieser Verbindungsklasse. Neben die Anwendungsbreite gesellte sich eine enorme Effektivität dieser Katalysatoren, die in vielen Fällen diejenige klassischer *d*-Übergangsmetallkomplexe weit übertrifft. Die meisten Anwendungen seltenerdmetallischer Systeme sind auch heute noch auf dem Gebiet der Olefin- und Dien-Transformationen zu finden. Diese umfassen neben den konventionellen Olefin- und Dien-Polymerisationen und -Oligomerisierungen insbesondere auch die Hydrierung [109-114], Hydroaminierung [115-122], Hydrosilylierung [123-126], Hydroborierung [127] und Hydrophosphinierung [128].

Intensiver betrachtet werden sollen im Rahmen dieser Arbeit nur die lanthanoid-katalysierten Polymerisationsreaktionen. Hohe Aktivitäten werden insbesondere bei der Polymerisation von Ethylen beobachtet [129-132]. Als Katalysatorsysteme finden fast ausnahmslos Seltenerdmetallocene wie $(Cp^*)_2LnR$ [129-132], $(Cp^*)_2LnNMe_2$ [133], $[(Cp^*)_2Ln(\mu-H)]_2$ [134] und $[Me_2Si(Cp^*)_2Ln(\mu-H)]_2$ [135-140] Anwendung. Letzteres System zeigt Umsatzraten bis zu $7.3 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ (Aktivität steigt mit zunehmendem Kationenradius). Die Molekulargewichte M_w erreichen Größenordnungen von $3.8 \cdot 10^5$ bei mittleren Polydispersitäten ($M_w/M_n = 1.4-6.4$). Propylen hingegen kann aufgrund der Bildung sehr stabiler Allyl-Komplexe nicht polymerisiert werden. In den meisten Fällen

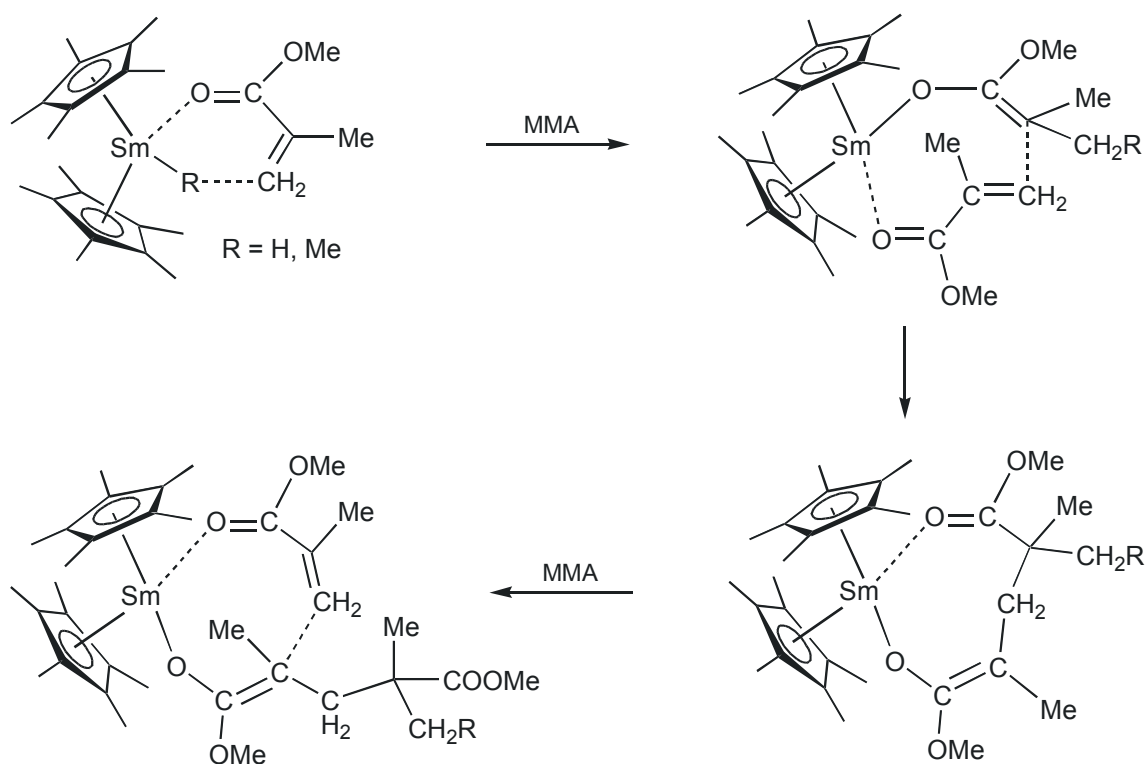
gelingt eine Oligomerisierung, lediglich *Bercaw* hat einen Yttrocenkomplex beschrieben, mit welchem die Verknüpfung von Propylen zu niedermolekularen Ketten mit Längen von $M_w = 4200$ gelungen ist.

Trotz der Probleme bei der Polymerisation höherer Olefine sind es insbesondere zwei Aspekte, die Seltenerdmetallocene zu beachtenswerten Alternativen zu den kommerziell eingesetzten Gruppe 4-Metallocenen werden lassen. Zum einen ist keine Aktivierung mittels Cokatalysator MAO notwendig. Dies würde sich in einer enormen Kostenersparnis niederschlagen, da die Aufwendungen für das in großem Überschuss eingesetzte Cokatalysatorsystem MAO (1:10000) nicht unerheblich sind, und den Preis für den eigentlichen Metallocenkatalysator weit übersteigen [141,142]. Desweiteren haben theoretische Modellierungen von *Ziegler* gezeigt, daß sich Seltenerdmetallocen-Katalysatoren aufgrund einer abgesenkten Insertionsbarriere $\Delta G^\ddagger(\text{Ins})$ und einer erhöhten Abbruchbarriere $\Delta G^\ddagger(\text{Trans})$ weitaus besser zur Olefinpolymerisation eignen als die konventionellen Zirkonocen-Systeme [36-39]. Aus diesen Gründen sind neben einer gesteigerten Katalyseaktivität insbesondere höhere Molekularmassen der entstehenden Polyolefine zu erwarten.

Die Polymerisation höherer Olefine wie dem 1-Hexen gelingt mit Mono-Cp*-Komplexen vom Typ $[\text{Cp}^*\text{Y}(\text{OAr})(\mu\text{-H})]_2$. Im Gegensatz zur Ethylenpolymerisation läuft diese Reaktion zwar weitaus langsamer ab, doch erhält man Poly-(1-Hexen) durchaus brauchbarer Qualität mit Molmassen $M_w = 15700$ und sehr niedrigen Polydispersitäten $M_w/M_n = 1.67$.

Das wahre Potential entfalten die Organolanthanoidkomplexe hingegen erst auf dem weitreichenden Gebiet der „living polymerization“ sowohl polarer als auch apolarer Monomere. Beispielsweise initiieren $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\mu\text{-H})]_2$ und $(\text{Cp}^*)_2\text{LnMe}(\text{THF})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Y}, \text{Lu}$) die quantitative Polymerisation von Methylmethacrylat zu hochmolekularem, syndiotaktischen PMMA ($M_n > 500000$, Syndiotaktizität $> 95\%$) [143-149]. Auf der Basis einer Röntgenstrukturanalyse ist es hier gelungen, für die Polymerisation einen anionischen, koordinativen Mechanismus wie er in Schema 10 gezeigt ist, zu postulieren. Dieser beinhaltet einen 8-Ring-Übergangszustand für die Lanthanoidocen-Hydrid-initiierte MMA-Polymerisation (Katalysator: $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\mu\text{-H})]_2$). Der Startschritt dieses Katalysezyklus besteht im Angriff des samariumgebundenen Hydrids an die $-\text{CH}_2-$ Gruppe des MMA-Moleküls, wobei sich eine Spezies der Formulierung $\text{SmOC}(\text{OCH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ bilden sollte. Das zweite zu koordinierende MMA-Molekül wird sich im zweiten Schritt

mittels 1,4-Addition an das Samariumzentrum unter Ausbildung des röntgenstrukturanalytisch verifizierten 8-Ring-Zustandes anbinden. Die weitere Koordination zu polymerisierender Monomerer läuft in der Weise ab, daß zunächst die gebundene Esterfunktion dissoziiert und sich nach Koordination des dritten Moleküls MMA wiederum ein achtgliedriger Zustand ausbildet. Erst kürzlich gelang es in unserer Arbeitsgruppe durch Einsatz C_2 -symmetrischer Yttrocene-Silylamide der Formel $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-MeInd})_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$ PMMA mit hohen isotaktischen Anteilen bei niedrigen Polydispersitäten zu erzeugen [149].



Schema 10: Mechanismus der Lanthanoid-katalysierten MMA-Polymerisation nach Yasuda [143-145].

Bei der Polymerisation höherer Alkylacrylate sinken die Reaktionsgeschwindigkeiten und Syndiotaktizitäten mit steigendem sterischen Anspruch des Restes in der Reihenfolge Ethyl- > Propyl- > *tert.*-Butyl. Neben dieser Homopolymerisation gelingt auch die Verknüpfung zu ABA Triblock-Copolymeren des Typs MMA / Butylacrylat / MMA für die Verwendung als kautschukähnliche Elastomere. Komplexe des Typs $(\text{Cp}^*)_2\text{LnOR}$ und $(\text{Cp}^*)_2\text{LnR}$ ermöglichen die Homopolymerisation verschiedener Lactone (β -Propiolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton [143-148]) sowie die Copolymerisation mit MMA [143-

148]. Alkylisocyanate können, ebenso wie Lactide und verschiedene Oxirane, mittels organometallischer Seltenerdkomplexe polymerisiert werden. Neben der bereits angesprochenen Polyethylen-Synthese ermöglichen Lanthanoidocene auch die Copolymerisation des Ethylens mit einer Reihe polarer Monomere wie beispielsweise Methylmethacrylat oder Lactonen.

Nicht unerwähnt bleiben darf in diesem Zusammenhang die Polymerisationskatalyse konjugierter Diene wie Butadien oder Isopren zur Herstellung kautschukähnlicher Elastomere unter Einsatz *Ziegler-Natta*-analoger, seltenerdbasierter Komplexe. Hierbei handelt es sich um den bis dato einzigen Seltenerd-homogenkatalysierten, großtechnischen Prozeß unter Verwendung von ternären Neodym(III)-Gemischen [150-154]. Zum Einsatz kommen hier Systeme wie Nd-Carboxylat / AlR_3 / AlR_2Cl . Bei der sich bildenden, polymerisationsaktiven Spezies dürfte es sich um Komplexe mit lanthanoid-gebundenen Alkylfragmenten handeln. Mittels dieser Katalysatoren gelingt die hoch-*cis*-spezifische Dienpolymerisation.

Der breiteren großtechnischen Verwendung organometallischer Seltenerdverbindungen steht weniger der Preis sondern vielmehr die hohe Hydrolyseempfindlichkeit entgegen. Doch wie das Beispiel der Zirkonocene zeigt, verbessern sich die industriellen Methoden zur Handhabung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen in dem Maße, in dem die Eigenschaften konventioneller Katalysatorsysteme übertroffen, bzw. neue Produkte dadurch erst zugänglich werden.

2.3.3 Reaktivität von Lanthanoid-Alkoxiden gegenüber AlMe_3

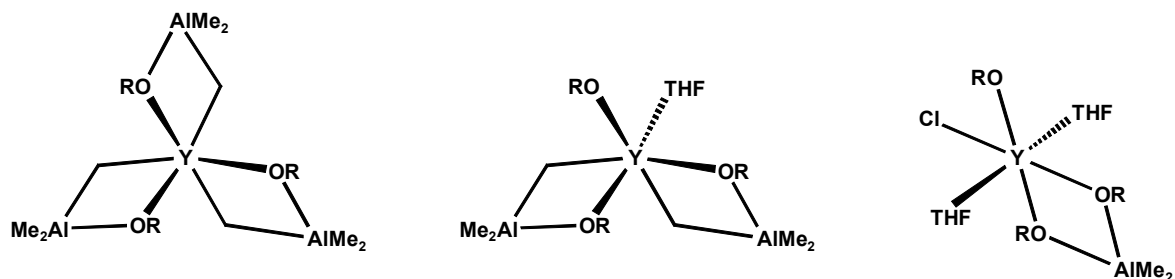
Die im vorangegangenen Abschnitt angesprochene Eignung ternärer Nd-basierter Katalysatorsysteme für die hochspezifische Polymerisation konjugierter Diene hat natürlicherweise die Frage nach Art und Struktur der aktiven Spezies aufgeworfen. In diesem Zusammenhang geben Arbeiten von *Evans* Anhaltspunkte bezüglich der Reaktivität von Alkoxidverbindungen der Seltenerdmetalle gegenüber Trimethylaluminium [155-159].

Niedere Alkoxid-Komplexe der dreiwertigen Lanthaniden sind im allgemeinen oligomere, polynukleare Substanzen mit ausgesprochen schlechter Löslichkeit in aliphatischen und aromatischen Solventien. Durch Zusatz eines Alkylierungsmittels wie AlMe_3 gelingt es, lösliche Derivate der Alkoxidkomplexe zu erzeugen (Schema 11). Unabhängig von der eingesetzten Menge an Alkylaluminiumreagenz wird jeweils ein identisches Produktgemisch erhalten. Der Einsatz des Alkylierungsreagenz im hohen Überschuß führt nicht zur vollständigen Abspaltung des Alkoxids unter Ausbildung eines Tetraalkylaluminat-Fragments. Beispielsweise führt die Umsetzung des dreikernigen Alkoxids $\text{Y}_3(\text{OtBu})_7\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ mit Überschuß an AlMe_3 zu einer Serie gut charakterisierbarer mononuklearer Alkylaluminium-Addukte des Yttrium-Alkoxids [155]. Identische Reaktivitäten sind bei Einsatz der Praseodym- und Neodymalkoxide zu beobachten [156].

Die Produkte bei Einsatz des Yttriumalkoxids sind allesamt röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Als strukturelle Gemeinsamkeit ist in erster Linie die Anwesenheit einer oder mehrerer chelatisierender Aluminat-Alkoxid-Fragmente $(\mu\text{-OtBu})(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2$ bzw. $(\mu\text{-OtBu})_2\text{AlMe}_2$ anzuführen. Die Strukturen weisen allesamt ein sechsfach koordiniertes Yttriumzentrum mit verzerrt-oktaedrischer Geometrie auf. Ein Vergleich wichtiger Strukturparameter zeigt die Einheitlichkeit der durch AlMe_3 -Addition gebildeten Vierringsysteme. Der mittlere Y-Al-Abstand bewegt sich im engen Bereich zwischen 3.195(7) und 3.244(3) Å, die verbrückenden Kohlenstoffe der Methylgruppe ($\text{Al-C}_{\mu\text{-Me}} = 2.045(11)\text{-}2.095(21)$ Å) sind aufgrund der Koordination an zwei Metalle und der damit einhergehenden Hyperkonjugation signifikant elongiert im Vergleich zu den terminal Al-gebundenen Alkylgruppen ($\text{Al-C}_{\text{Me,terminal}} = 1.946(23)\text{-}1.983(10)$ Å). Eine ebensolche Einheitlichkeit zeigt sich in den Bindungswinkeln des Heteroatom-Vierrings. Der O-Y-C $_{\mu\text{-Me}}$ -Winkel liegt für die beiden Systeme im Bereich zwischen 72.3(2)° und 75.2(6)°. Der gegenüberliegende Winkel am Aluminium zeigt eine noch geringere Streuung um den Mittelwert (O-Al-C $_{\mu\text{-Me}} = 98.9(9)\text{-}99.5(4)$ °). Die verschiedenen chemischen Umgebungen der Alkylaluminiumaddukt-Komplexe scheinen somit keine signifikanten Auswirkungen auf die Geometrie der Aluminiumfragmente zu haben.

Die Gründe für die unerwartete Aufspaltung der polynuklearen Struktur des Eduktalkoxides $\text{Y}_3(\text{OtBu})_7\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ können vielfältiger Natur sein: (I) hohe Reaktivität des Trimethylaluminiums; (II) chelatisierende Wirkung der $(\mu\text{-OtBu})(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2$ bzw. $(\mu\text{-OtBu})_2\text{AlMe}_2$ Ligandfragmente aufgrund der hohen Oxophilie sowohl des Aluminiums

als auch des Seltenerdmetalls Yttrium; (III) Anwesenheit eines Alkyliganden. Eine eindeutige Beantwortung dieser Frage bezüglich der Triebkraft der Reaktion erscheint bis dato nicht möglich.

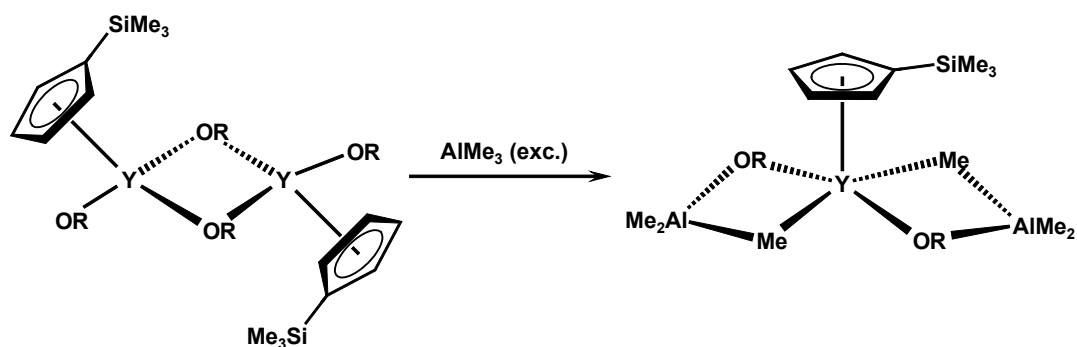


Schema 11: Strukturelle Vielfalt bei der Umsetzung alkoxydischer Lanthanoidverbindungen mit dem Alkylierungsreagenz AlMe_3 .

Die besondere Stellung des Trimethylaluminium als Spaltungsreagenz offenbart sich bei der Untersuchung der Reaktivität des polynuklearen Yttriumalkoxids gegenüber Alkalimetall-metallierten Cp-Ligandsystemen [157,158]. Ausführliche Reaktivitätsstudien von *Evans et al.* haben gezeigt, daß derartige *Lewis*-basischen Systeme nur bedingt in der Lage sind, die trinukleare Struktur des Edukt-Alkoxids aufzubrechen. In allen untersuchten Fällen bilden sich zweikernige, Alkoxid-verbrückte Mono-Cp Komplexe der allgemeinen Formel $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{O}^t\text{Bu})\text{Y}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})]_2$, welche allesamt mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnten. Die treibende Kraft dieser Reaktion dürfte in der Bildung sehr stabiler Nebenprodukte, den Alkalimetallchloriden sowie in untergeordnetem Maße in der Ausfällung der Alkalimetall-Alkoxide liegen.

Wie aus den Untersuchungen der Reaktivität des trinuklearen Yttriumalkoxids bezüglich Trimethylaluminium nicht anders zu erwarten war, gelingt im Falle der zweikernigen Mono-Cp-Alkoxide die Überführung in einkernige Spezies erst durch Einsatz des Alkylierungsreagenz AlMe_3 . Wiederum beobachtet man die Bildung des AlMe_3 -Adduktes an das Seltenerdmetall-gebundene sterisch wenig anspruchsvolle Alkoxid (Schema 12). Die strukturanalytische Charakterisierung dieses Komplexes zeigt wiederum die vernachlässigbare Beeinflussung der Strukturparameter des Heteroatomvierrings durch die benachbarte Ligandensphäre ($\text{Y-Al} = 3.094(2) \text{ \AA} / 3.160(2) \text{ \AA}$; $\text{Al-C}_{\mu\text{-Me}} = 2.025(7) \text{ \AA} / 2.054(7) \text{ \AA}$; $\text{Al-C}_{\text{Me, terminal}} = 1.959(6)\text{-}2.025(7) \text{ \AA}$; $\text{O-Y-C}_{\mu\text{-Me}} = 73.8(2)^\circ / 74.0(2)^\circ$; $\text{O-Al-C}_{\mu\text{-Me}} = 96.2(2)^\circ / 98.1(2)^\circ$).

Vergleichbare Beobachtungen wurden bei der Umsetzung des Mono-Cp*-Bis(alkoxid)-Derivats mit dem Lithiumalkyl $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ gemacht. Hier gelingt der vollständige Ersatz der Alkoxidliganden gegen die sehr reaktiven Alkylreste [159].



Schema 12: Aufspaltung der dimeren Alkoxidstruktur durch Umsetzung mit AlMe_3 .

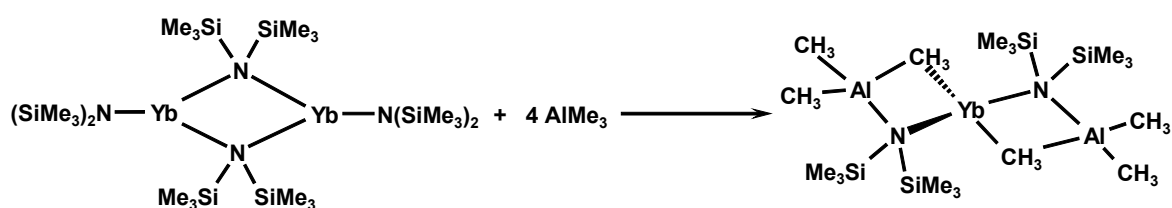
Abschließend läßt sich zur Reaktivität alkoxidischer Derivate der dreiwertigen Seltenerdmetalle folgende allgemeine Feststellung machen: hochreaktive Reagenzien wie das Alkylierungsmittel Trimethylaluminium sind in der Lage, die sehr stabilen alkoxidischen Bindungen der Lanthanoiden zu brechen. Eine vollständige Dissoziation der Ln-O-Bindung ist aufgrund der extrem hohen Oxophilie der Seltenerdmetalle sowie des Hauptgruppenelements Aluminium nicht möglich.

2.3.4 Reaktivität von Lanthanoid-(Silyl)amiden gegenüber Alkylierungsreagenzien

Zwei grundlegende Überlegungen bezüglich der Unterschiede zwischen alkoxidischen und (silyl)amidischen Seltenerdmetallderivaten geben Anlaß zu der Vermutung, daß stickstoffhaltige Lanthanoidverbindungen eine höhere Reaktivität gegenüber starken *Lewis*-Säuren, wie z.B. dem Alkylierungsmittel AlMe_3 , besitzen sollten. Zum einen sind (Silyl)amidliganden aufgrund der nach *Pearson* definierten Skala weniger harte Basen als die oben besprochenen Alkoxide. Dies führt, verglichen mit Ln-O-Bindungen, zu einer signifikanten Abnahme in der Bindungsenthalpie (silyl)amidischer Seltenerdderivate, was eine erleichterte Abdissoziation des stickstoffhaltigen Liganden ermöglichen sollte. Zum anderen besitzen Amide im Vergleich zu Alkoxiden eine wesentlich höhere Basizität (pK_a : $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$: 25.8; $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$: 22.8; $\text{HN}i\text{Pr}_2$: 35.5; HO^tBu : 18.0) [160,161]. Dies hat

zur Folge, daß durch Einsatz des Alkylierungsreagenz Trimethylaluminium eine signifikant stärkere *Lewis*-Säure/Base-Wechselwirkung zustande kommen sollte, mit dem Resultat einer Schwächung der Ln-N-Bindung.

Erste Untersuchungen bezüglich dieser Thematik wurden in den 80er Jahren von *Andersen* durchgeführt [162]. Die Umsetzung des donorfreen, zweikernigen Ytterbium(II)-Silylamidkomplexes $\text{Yb}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ mit äquimolaren Mengen an Trialkylaluminium AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) führt zur Ausbildung eines einkernigen AlR_3 -Adduktes des zweiwertigen Ytterbium-Silylamids (Schema 13). Letztendlich also identische Reaktivität verglichen mit Alkoxidkomplexen.



Schema 13: Bildung eines AlMe_3 -btsa-Addukts bei äquimolarer Reaktion des Yb-Silylamids mit dem Alkylierungsmittel Trimethylaluminium.

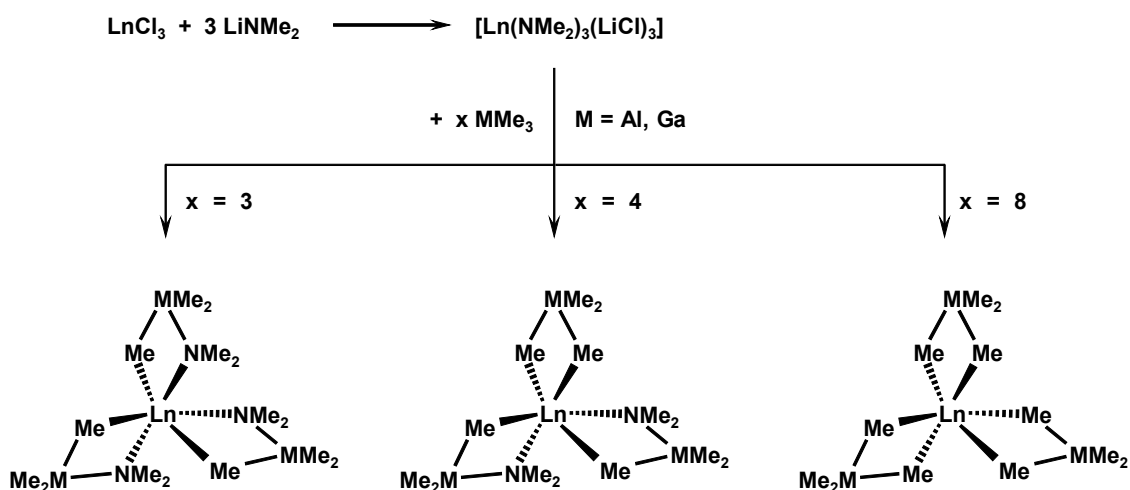
Für die Umsetzung des zweiwertigen Silylamidkomplexes mit AlMe_3 ist eine röntgenstrukturanalytische Charakterisierung beschrieben. Der Komplex wird beschrieben als monomeres $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ -Fragment, wobei an jedes freie Elektronenpaar des Stickstoffs ein Molekül Trimethylaluminium gebunden ist. Somit erhöht sich die Koordinationszahl von Al und N auf vier. Daraus resultiert eine Elongation der Yb-N-Abstände ($2.510(2) / 2.573(2) \text{ \AA}$) verglichen mit dem Eduktkomplex $\text{Yb}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ ($\text{Yb-N} = 2.46(2) \text{ \AA}$) und damit eine Schwächung der Bindung zum Seltenerdmetall. Wie bei den Alkoxiderivaten beschrieben sind die Al-C-Abstände der verbrückenden Methylgruppen ebenfalls elongiert im Vergleich mit terminal gebundenen Alkylgruppen ($\text{Al-C}_{\mu\text{-Me}} = 2.005(2)\text{-}2.030(2) \text{ \AA}$; $\text{Al-C}_{\text{Me,terminal}} = 1.959(2) \text{ \AA}$). Die Bindungslängen des Seltenerdmetallzentrums zu den Kohlenstoffen sind in zwei Kategorien zu unterteilen. Erstens eine tatsächlich bindende Wechselwirkung zu den verbrückenden Methylgruppen des Aluminiums, $\text{Yb-C}_{\mu\text{-Me}} = 2.788(2)$ und $2.756(2) \text{ \AA}$. Zweitens vier γ -CH agostische Wechselwirkungen (zwei mit Methylgruppen des Aluminiums, zwei mit Methylgruppen der Silylfunktionen) alkyliischer Protonen mit dem sterisch untersättigten Lanthanoidkation, mit dem Resultat einer Erhöhung der Koordinationszahl am

Metallzentrum von vier auf acht. Die Kontaktabstände der agostischen Wechselwirkungen sind, verglichen mit bindenden Yb-C-Abständen ($\text{Yb-C}_{\text{Me,Silyl}} = 3.039(2) / 3.067(2) \text{ \AA}$; $\text{Yb-C}_{\text{Me,Al}} = 3.042(2) / 3.202(3) \text{ \AA}$) elongiert. Die relative Schwäche aller Metall- / Kohlenstoffbindungen beweist eine NMR-Temperatur-Studie: auch bei Abkühlung auf -80°C ist eine Dekoaleszenz der Aluminium-Methylgruppen, also eine Unterscheidung in verbrückende und terminale Alkylgruppen, nicht zu erreichen.

Ein vergleichbares Reaktionsverhalten ist bei der Umsetzung des Mangan(II)silylamids $\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})$ mit AlMe_3 zu verzeichnen. Auch hier bildet sich ein Alkylaluminium-Addukt, in diesem Falle jedoch ein zweikerniges, methylverbrücktes Derivat [163].

Daß neben der Alkylaluminium-Adduktbildung auch der vollständige Ersatz der Amidfunktion gegen Tetraalkylmetalliganden möglich ist, haben Untersuchungen von *Evans* und *Anwander* erst kürzlich gezeigt (Schema 14) [164-166]. Im Rahmen der Synthese homoleptischer Lanthanoidkomplexe mit sterisch anspruchslosen, hochbasischen Alkylamidliganden trifft man auf den alkoxidischen Systemen ähnlich gelagerte Probleme. Auch hier ist die Isolierung At-Komplex-freier Verbindungen nicht möglich. Die Umsetzung wasserfreier, dreiwertiger Seltenerdchloride LnCl_3 mit lithiiertem Dimethylamin ergibt oligomere, unlösliche At-Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{Ln}(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl}_3)_3]$ [167]. Durch Umsetzung mit Alkylierungsreagenzien wie AlMe_3 oder GaMe_3 ist allerdings die Synthese hexanlöslicher Systeme möglich. In Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Alkylierungsreagenz werden MMe_3 -Addukte, teil- oder vollständig substituierte Tetramethylmetallat-Komplexe erhalten. Ein identisches Reaktivitätsverhalten wird bei Verwendung der silylamidischen Lanthanoid-Bis(dimethylsilyl)amide $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2](\text{THF})_2$ beobachtet [168]. Anhand der Charakterisierung der unterschiedlichen Produkte wird der schrittweise Austauschmechanismus der Amidliganden gegen die reaktiveren Tetramethylaluminat-Fragmente deutlich. Nach der Ausbildung eines AlMe_3 -Adduktes nach einer klassischen *Lewis*-Säure/Base-Reaktion erzwingt ein zweites Molekül Alkylierungsreagenz die Abdissoziation des im ersten Schritt präformierten Dimethylaluminiumamids und die Ausbildung der entsprechenden Aluminatfunktion am Seltenerdzentrum. Eine eingehendere Diskussion dieses Austauschmechanismus erfolgt in Kapitel C2. Bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionsschritte lassen sich keine allgemeingültigen

Aussagen treffen. In der Mehrzahl der Fälle bildet sich bei Umsetzung mit äquimolaren Mengen AlMe_3 lediglich der angesprochene Adduktkomplex. Bei Verwendung des großen Seltenerdmetalls Neodym hingegen ist bei gezielt stöchiometrischer AlMe_3 -Menge (3 eq.) eine teilweise Peralkylierung zu verzeichnen. Im Gegenzug bleibt einer der Alkylamidliganden unsubstituiert [164].

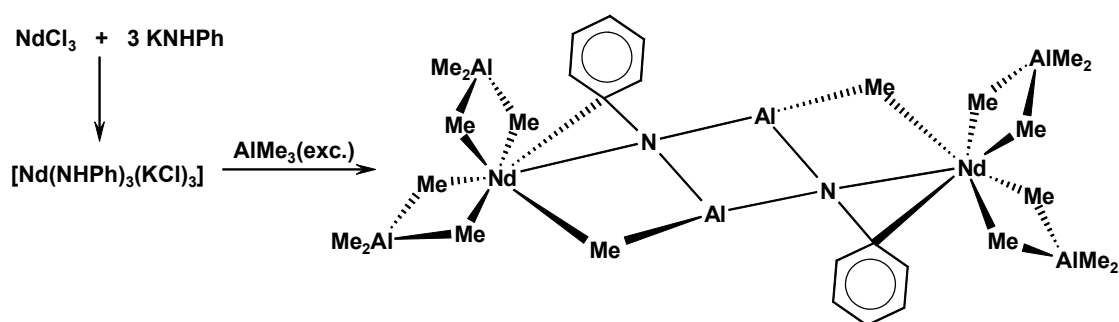


Schema 14: Synthese teil- und peralkylierter Lanthanoidaluminate durch gezielt stöchiometrischen Einsatz des Alkylierungsmittels AlMe_3 .

Für eine Vielzahl der angesprochenen teil- und peralkylierten Systeme sind Röntgenstrukturanalysen bekannt. Die Bindungsparameter des durch MMe_3 -Adduktbildung entstandenen Heteroatom-Vierlings liegen alle im erwarteten Bereich. Als wesentlich interessanter gestalten sich die strukturanalytischen Daten der erstmals synthetisierten und vollständig charakterisierten peralkylierten Aluminat- bzw. Gallatkomplexe der dreiwertigen Lanthanoidkationen, $\text{Nd}(\text{GaMe}_4)_3$, $\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_3$ und $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$. Die η^2 -verbrückenden Methylgruppen koordinieren jeweils in verzerrt-oktaedrischer Weise das Seltenerdmetallzentrum. Die dabei gebildeten $\text{Ln-C}_{\mu\text{-Me}}\text{-M-C}_{\mu\text{-Me}}$ -Vierringe sind mit geringfügigen Abweichungen nahezu planar. Für das Neodym(III)gallat wird ein Kontaktabstand Nd-Ga von 3.117(1)-3.136(1) Å gefunden. Die Abstände der Seltenerdmetalle zu den verbrückenden Kohlenstoffen der Methylgruppen bewegen sich alle im Bereich bindender Wechselwirkungen ($\text{Ln-C}_{\mu\text{-Me}}$: $\text{Nd}(\text{GaMe}_4)_3$: 2.581(10)-2.619(10) Å; $\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_3$: 2.563(14)-2.609(14) Å; $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$: 2.505(7)-2.514(8) Å). Entsprechend verhält es sich mit den Bindungslängen Al- $\text{C}_{\mu\text{-Me}}$ ($\text{Nd}(\text{GaMe}_4)_3$: 2.115(11) Å; $\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_3$: 2.236(11) Å / 2.262(11) Å; $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$: 2.122(11) Å / 2.163(11) Å).

Eine Neutronenbeugungsuntersuchung am System $\text{Nd}(\text{AlMe}_4)_3$ hat gezeigt, daß die stark untersättigte Koordinationssphäre des Metallzentrums durch Ausbildung α -CH agostischer Wechselwirkungen mit jeweils zwei methylenischen Brückenprotonen abgesättigt wird [166]. Dadurch erhöht sich die formale Koordinationszahl von sechs auf achtzehn. So wird auch verständlich, daß derartige Strukturen trotz der Koordination extrem reaktiver Liganden eine vergleichbar hohe thermische Stabilität aufweisen (Zersetzung erst oberhalb 50°C).

Eine signifikant andere Reaktivität beobachtet man bei der Umsetzung sterisch anspruchsvollerer Lanthanoidamid-Komplexe, wie beispielsweise Arylamiden, mit AlMe_3 [169]. Hierbei ist kein vollständiger Austausch aller amidischen Liganden gegen Tetramethylaluminate zu verzeichnen. Vielmehr bildet sich v.a. ein zweikerniger Komplex mit je zwei an das Seltenerdmetall koordinierten Tetramethylaluminat-Liganden (Schema 15). Die Verbrückung der beiden Nd-Metallzentren erfolgt über ein kompliziert gebautes Aluminiumamid-Fragment mit interessanter Al-N-Al-N-Vierringstruktur.

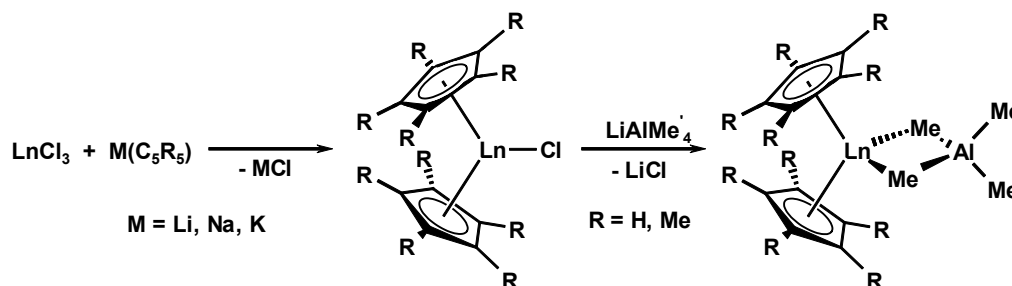


Schema 15: Bildung eines teilalkylierten binuklearen Neodym-Arylamids bei Umsetzung der unlöslichen Amidvorstufe $[\text{Nd}(\text{NHPh})_3(\text{KCl})_3]$ mit überschüssigem AlMe_3 .

Zusammenfassend lassen sich somit die beiden eingangs gemachten Annahmen bezüglich der Reaktivität (silyl)amidischer Seltenerdverbindungen gegenüber Alkylierungsmitteln bestätigen. Im Gegensatz zu den Alkoxidkomplexen der Lanthanoiden zeigen die (silyl)amidischen Systeme eine ausgeprägtere Reaktivität mit der Möglichkeit des vollständigen Austausches der Amidfunktionen und der Bildung rein alkyliertes Tetramethylaluminat-Derivate.

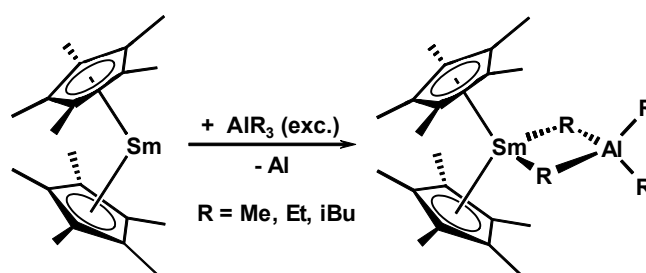
2.3.5 Synthese und Struktur von Lanthanoidocen-Tetraalkylaluminat-Komplexen

Vorab sei gesagt, daß eine eingehende Diskussion spektroskopischer und röntgenstrukturanalytischer Daten aufgrund der Relevanz eigener Ergebnisse auf ein späteres Kapitel der vorliegenden Arbeit verschoben ist. An dieser Stelle sollen der Übersichtlichkeit halber nur allgemeingültige Aussagen getroffen werden.



Schema 16: Darstellung von Lanthanoidocen-Tetramethylaluminatkomplexen durch salzmetathetische Umsetzung der Chloride mit MAlMe_4 .

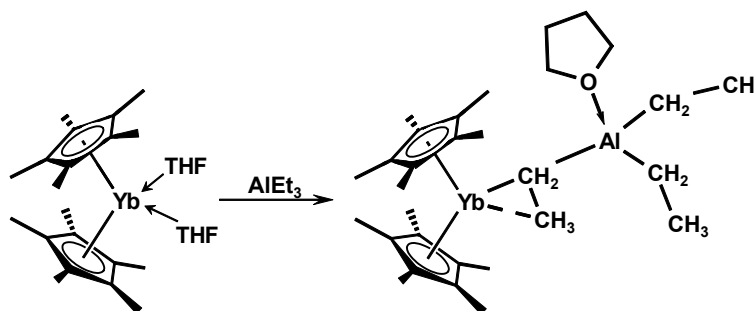
Metallverbrückende Alkylaluminatspezies werden als katalyseaktive Fragmente in der homogenen *Ziegler-Natta*-Polymerisation diskutiert. Da sich Synthese, Isolierung und Charakterisierung derartiger Systeme sehr schwierig gestalten, haben sich zahlreiche Gruppen schon frühzeitig der Gruppe der Seltenerdmetalle gewidmet. Insbesondere die Synthese einfach gebauter Metallocenverbindungen mit alkyliischen Resten gelingt ausgehend von den synthetisch gut zugänglichen Bis(cyclopentadienyl)chlorid-Komplexen durch salzmetathetische Umsetzung mit LiAlMe_4 sehr gut (Schema 16) [170-173].



Schema 17: Synthese von Samarocen(tetraalkylaluminat)-Komplexen durch oxidative Addition von AlR_3 ($\text{R} = \text{Me, Et, iBu}$) an Permethylsamarocen(II).

Ein alternativer synthetischer Zugang für dreiwertige Samarocen-Alkylaluminat besteht in der oxidativen Addition des Trialkylaluminium-Reagenz AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{}^i\text{Bu}$) an zweiwertiges Permethylsamarocen, erstmals gezeigt von *Evans et al* (Schema 17) [174]. Mittels dieser Syntheseroute ist auch die bis dato einzige Strukturanalyse eines Tetraethylaluminat-Komplexes der Lanthanoiden gelungen [175,176].

Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung zweiwertiger Ytterbocen-Komplexe $(\text{Cp}^*)_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ mit Alkylierungsmitteln AlR_3 aufgrund der signifikant verringerten Reduktionskraft des Yb(II)-Zentralmetalls verglichen mit Sm(II) nicht zur oxidativen Addition (Schema 18) [177]. Vielmehr wirkt in diesem Falle das Alkylaluminiumreagenz sowohl als *Lewis*-Säure als auch -Base. Das Donorlösungsmittel THF koordiniert sich an das acidere Aluminiumatom, die durch diese Ankoordination basischer gewordene Alkylgruppe des AlR_3 wirkt als Donor gegenüber dem nunmehr stark untersättigten Seltenerd-Metallzentrum.



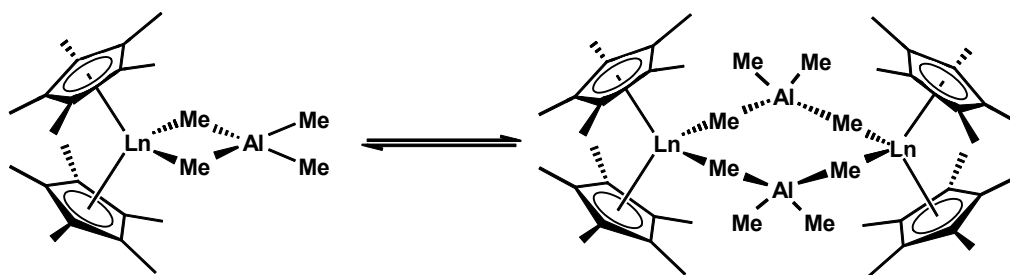
Schema 18: Bildung eines AlEt_3 -Addukts bei Umsetzung von Permethylytterbocen(II) mit dem Alkylierungsreagenz Triethylaluminium.

Es bildet sich ein AlR_3 -Addukt des zweiwertigen Metallocenkomplexes. Die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes $(\text{Cp}^*)_2\text{Yb}\cdot\text{AlEt}_3(\text{THF})$ zeigt eine einzigartige η^2 -„side-on“-Koordination eines der aluminiumgebundenen Ethylgruppen.

All den bereits in den 70er Jahren synthetisierten Aluminat-Systemen ist gemeinsam, daß die Anbindung des Tetraalkylaluminat-Restes mittels eines η^2 -Modus erfolgt. Eine NMR-spektroskopische Unterscheidung terminaler und verbrückender Alkylgruppen ist in der Mehrzahl der synthetisierten Komplexe möglich [178,179]. Desweiteren zeigen sowohl NMR-spektroskopische als auch röntgenstrukturanalytische Daten die Tendenz der Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Komplexe zur Dimerisierung bei tiefer Temperatur (Schema 19) [180,181].

Für dieses dynamische Verhalten werden vor allem zwei Gründe angeführt:

- lineare Ln-CH₃-Al-Bindungen sind aus thermodynamischer Sicht grundsätzlich begünstigt, da kein „Verbiegen“ der Verknüpfung erzwungen werden muß. Andererseits ist die negative Entropieänderung aufgrund der dazu notwendigen Dimerisierung zweier Aluminatkomplexe kontraproduktiv. Aus diesen Gründen findet die thermodynamisch favorisierte Dimerbildung erst bei tiefer Temperatur bevorzugt statt, da hier der Enthalpieterm ΔH den Entropieterm $T\Delta S$ übersteigt und somit für das Vorzeichen der freien Reaktionsenergie ΔG maßgebend wird. Das Verhältnis Monomer:Dimer liegt somit bei Raumtemperatur und darüber auf Seiten des Monomers, bei Temperaturen unterhalb ca. -30°C ist die dimere Form begünstigt.
- das einzigartige Auftreten dimerer Spezies bei Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Komplexen ist zwanglos auf sterische Aspekte zu reduzieren. Da im Falle der Dimerisierung und damit einhergehenden Bildung eines Heteroatom-Achtrings der Platzbedarf am Metallzentrum wesentlich reduziert wird, begünstigen sterisch anspruchsvolle Ligandsysteme und kleine Zentralmetalle diesen Prozess.



Schema 19: Dimerisierung von Permethylanthanoidocen-Tetramethylaluminaten zu binuklearen, aluminiumverbrückten Molekülen mit linearen Ln-Me-Al-Fragmenten.

Ebenso auf sterische Restriktionen zurückzuführen ist das vollständige Fehlen eines solchen dynamischen Prozesses im Falle des Samarocen(III)-Tetraethylaluminats. In diesem System unterbindet die hypothetische hohe sterische Wechselwirkung der größeren Ethylfunktion am Aluminium mit den Methylgruppen des Cp*-Liganden eine Dimerisierung, auch bei tiefen Temperaturen, vollständig.

Mit der Einführung der einfach gebauten Bis(cyclopentadienyl)-Seltenerdmetallocene scheint ein Modellsystem gefunden worden zu sein, an welchem verbrückende Alkylfunktionen hinsichtlich Reaktivität und Struktur gut untersucht werden können.

2.3.6 Struktur eines polymerisationsaktiven, ternären *Ziegler-Natta*-Systems

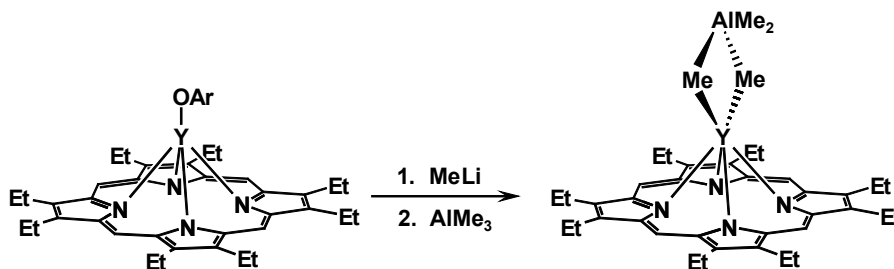
Wie eingangs erwähnt, finden heute bei der Herstellung kautschukähnlicher Polybutadiene ternäre, neodymbasierte *Ziegler-Natta*-Katalysatoren großtechnische Anwendung. Einer der mit dieser Thematik befaßten Forschungsgruppen gelang es, ein derartiges, intermediär gebildetes aktives Katalysatorsystem, mehr oder minder durch Zufall, zur Kristallisation zu bringen und röntgenstrukturanalytisch zu charakterisieren [182]. Das ternäre Katalysatorsystem $\text{Nd}(\text{O}i\text{Pr})_3 / \text{AlEt}_3 / \text{AlEt}_2\text{Cl}$, untersucht von *Shan et al.*, zeigt hohe Aktivitäten in der Polymerisation konjugierter Diene. Aus der Mutterlösung eines solchen Aktivsystems gelang über Monate die Zucht röntgenfähiger Kristalle. Die dadurch erhaltene Strukturanalyse, leider schlechter Qualität, zeigt ein extrem kompliziertes, polynukleares Molekül. Die sechs enthaltenen Neodym-Kationen sind über Chlor-Brücken miteinander verknüpft. Die Anbindung der Alkylfunktionen an die Seltenerdzentren erfolgt, wie nicht anders erwartet, über verbrückende Aluminatliganden. In diesem Zusammenhang ist die erstmalige strukturanalytische Verifizierung einer η^3 -gebundenen Alkylgruppe an ein Seltenerdmetallzentrum bemerkenswert.

Wie die strukturelle Untersuchung dieses sehr interessanten, weil katalytisch aktiven Systems gezeigt hat, gehen die Vorstellungen bezüglich der aktiven Spezies in der *Ziegler-Natta*-Polymerisationskatalyse durchaus in die richtige Richtung. Die Synthese von Modellsystemen mit verbrückenden Alkylgruppen erscheint von daher auch weiterhin als sehr sinnvoll.

2.3.7 Andere Lanthanoid-Tetraalkylaluminat-Komplexe

Neben den klassischen Cp-Systemen und homoleptischen Alkoxid- und (Silyl)amid-Komplexen der Seltenerdmetalle wurden in geringem Umfang auch vollständig andere Ligandsysteme und ihre Eignung bezüglich der Stabilisierung alkyliischer Fragmente untersucht. In erster Linie sind hier die Arbeiten von *Schaverien* bezüglich der Eignung porphyrinanaloger Liganden in der Seltenerdchemie zu nennen [183]. Auch hier ist es möglich, ausgehend von Aryloxiden, mittels salzmetathetischer Umsetzungen Tetramethylaluminat-Komplexe zu erzeugen (Schema 20). Allerdings beobachtet man in diesen Verbindungen eine gänzlich verschiedene Reaktivität verglichen mit „konventionellen“ Systemen. Zum einen ist ein metallocenanalogenes, dynamisches Monomer- / Dimer-Gleichgewicht nicht zu beobachten. Zweitens gelingt in diesen

Systemen, im Gegensatz zu Lanthanoidocen-Aluminaten, keine donorinduzierte Komplexspaltung unter Generierung einer terminalen Alkylfunktion. Es wird lediglich die Ankoordination des Donorlösungsmittels an das Metallzentrum beobachtet.



Schema 20: Zweistufige Synthese eines Porphyrino-Yttrium(tetramethylaluminat)-Komplexes.

3. Schlußbetrachtung

Wie sich anhand dieses kurzen Literaturüberblickes der Reaktivität metallorganischer Hauptgruppen-, d^f -Übergangsmetall- und Lanthanoidverbindungen gegenüber Alkylaluminium-Reagenzien gezeigt hat, wurde auf diesem Forschungsgebiet in den vergangenen 50 Jahren im Vergleich zu anderen relevanten Themen der Katalysechemie relativ wenig gearbeitet. Dies erstaunt umso mehr, als die metallkatalysierte Olefinpolymerisation, wie zu Beginn bereits ausführlich dargestellt, einen nicht unbedeutenden Wirtschaftsfaktor der chemischen Industrie darstellt. Somit wäre ein Verständnis der katalytischen Reaktionen im Hinblick auf Optimierungsfragestellungen nicht unerheblich. Dem steht vermutlich die Komplexität der Materie entgegen. Im Gegensatz zur Chemie der d^f -Übergangsmetalle, welche sich wie gezeigt in Hinblick auf Reaktivität und Strukturchemie im Zusammenspiel mit Alkylaluminium-Verbindungen sehr komplex gestaltet, verhalten sich die Seltenerdmetall-Komplexe wesentlich „überschaubarer“.

Zum weiteren Verständnis sowohl der *Ziegler-Natta*-Katalyse als auch der Metallocen-initiierten Polymerisationsreaktionen erscheint deshalb eine intensive Beschäftigung mit der Verbindungsklasse der Lanthanoid-Tetraalkylaluminatkomplexe und ihrer Derivatisierungsreaktionen als sinnvoll und synthetisch rationeller durchführbar als für die konventionellen Übergangsmetalle.

4. Aufgabenstellung

Nach der Etablierung der „Erweiterten Silylamidroute“ durch *Eppinger* und der damit einhergehenden Möglichkeit der Synthese C_2 -symmetrischer Bis(indenyl)- und Bis(benzindenyl)-Lanthanoidocenkomplexe durch Reaktion silylamidischer Seltenerdverbindungen mit *Lewis*-aciden Indenverbindungen, ohne die gravierenden Nachteile salzmetathetischer Umsetzungen standen im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit drei Aspekte:

- Der relativ fest an das dreiwertige Lanthanoid-Metallzentrum koordinierte Bis(dimethylsilyl)amid-Ligand ist für katalytische Anwendungen nur bedingt geeignet. Als wesentlich effektiver haben sich in der Vergangenheit alkyliche und hydridische Lanthanoidocen-Derivate erwiesen. Eine Derivatisierung des Silylamidrestes mit dem Ziel der Aktivitätssteigerung in der Homogen-Katalyse durch Einführung thermodynamisch labiler gebundener Alkyl- und Hydridreste erscheint dringend geboten.
- Wie jüngst Untersuchungen von *Yasuda* gezeigt haben, besitzen neben den dreiwertigen Lanthanoidocenalkylen und -hydriden auch die zweiwertigen Metallocenkomplexe ein hohes katalytisches Potential, insbesondere in der Polymerisation polarer Monomere. Aufgrund der angesprochenen Problematik der salzmetathetischen Syntheserouten zur Lanthanoidocen-Generierung erscheint die Möglichkeit der Übertragung der „Erweiterten Silylamidroute“ auf zweiwertige Systeme als sehr vielversprechend.

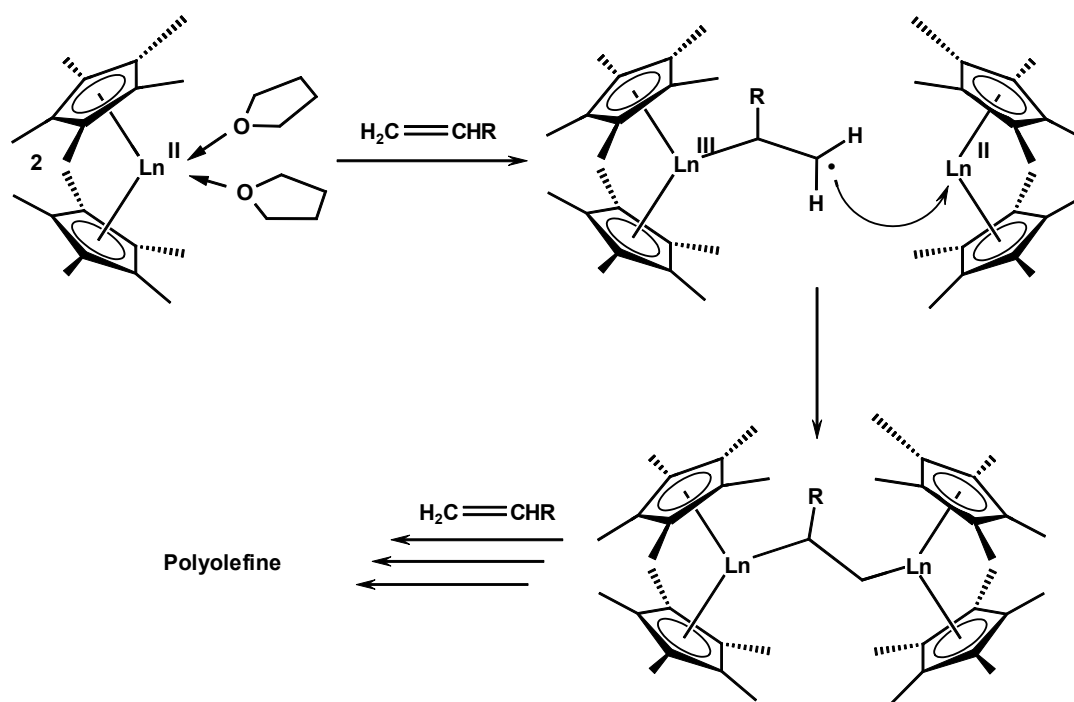
Der einzige großtechnische, homogen-katalytische Prozeß auf Seltenerdbasis ist die Darstellung von Butadienkautschuk mit sehr hohem *cis*-1,4-Anteil. Das verwendete ternäre Katalysatorgemisch besteht z.B. aus $\text{Nd}(\text{Carboxylat})_3 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{AlEt}_3$. Die strukturelle Zusammensetzung der aktiven Spezies ist bis dato ungeklärt, vieles spricht jedoch für einen Alkylaluminatkomplex eines dreiwertigen, extrem elektronen-defizitären Lanthanoidzentrums. Insofern ist es von hohem Interesse, heterobimetallische Komplexe der drei- als auch zweiwertigen Lanthanoiden zu generieren und strukturell zu charakterisieren, mit dem Ziel der Etablierung einer Struktur-/ Wirkungsbeziehung zum besseren Verständnis der allgemein bei der Aktivierung von *Ziegler/Natta*-Katalysatoren ablaufenden Prozesse.

B

Dynamische Bis(indenyl)
Ytterbocen(II)-Komplexe

1. Katalytisches Potential zweiwertiger Lanthanoidocene

Neben den dreiwertigen Organolanthanoidkomplexen, und hier vor allem der Substanzklasse der Metallocene, etablierten sich in den vergangenen Jahren auf dem Gebiet katalytischer Transformationen auch immer mehr die zweiwertigen Seltenerdkomplexe [184]. Das Anwendungsspektrum zweiwertiger Ytterbium- und Samariumverbindungen reicht von Dialdehyd-Polyadditionsreaktionen [185], reduktiven Diisocyanatkupplungen [186], einfachen Homopolymerisationen von Olefinen [140,187], Copolymerisationen von Ethylen mit Styrol [188], bis hin zur stereospezifischen Homopolymerisation von Methylmethacrylat [189,190]. Auf diesem letztgenannten Gebiet wird über einzigartige Aktivitäten, Molekulargewichte und enge Polydispersitäten berichtet. Im Gegensatz zu der klassischen Lanthanoid-Katalysechemie bedienen sich Polymerisationsreaktionen mit zweiwertigen Seltenerdkomplexen allerdings eines gänzlich anderen Startmechanismus [191].



Schema 21: Radikalisch initiierte Olefinpolymerisation mittels zweiwertiger Metallocene des Ytterbiums und Samariums.

Das hohe Reduktionspotential des zweiwertigen Zentralmetalls initiiert einen Elektronenübergang auf das olefinische Monomer. Das dabei erzeugte Alkylradikal ist an das durch oxidative Addition erzeugte dreiwertige Seltenerdmetall koordiniert. Die kinetische Instabilität dieses Radikals erzwingt eine Dimerisierung, wodurch eine Polymerisationskette mit zwei wachsenden Enden erzeugt wird.

Der mechanistische Ablauf der MMA-Polymerisationsreaktion ist vollständig aufgeklärt (siehe Einleitung). Als Schlüsselschritt gilt die Bildung eines strukturchemisch verifizierten Achtringzustands (Schema 10) [143]. Wie bei Ln(III)-Metalloccatalysierten Polymerisationen spielt auch im Falle der Ln(II)-initiierten PMMA-Herstellung die Symmetrie des Ligandensystems eine entscheidende Rolle. Durch deren Peripherie wird die Taktizität während der Polymerisation, und mit ihr in hohem Maße die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes induziert [192]. Somit kommt auch bei diesen Komplexen der Entwicklung einer geeigneten, universell einsetzbaren Synthesestrategie eine entscheidende Bedeutung zu.

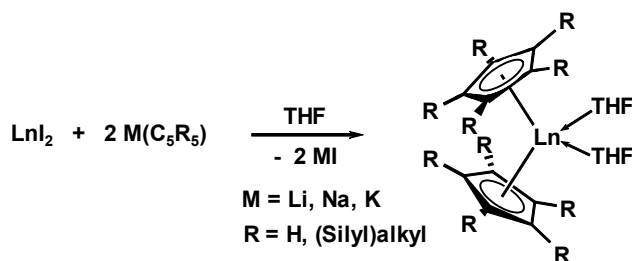
2. Synthese zweiwertiger Lanthanoidocene

2.1 Etablierte Syntheserouten

Der klassische synthetische Zugang besteht auch für die zweiwertigen Lanthanoidkomplexe in salzmetathetischen Umsetzungen von Lanthanoidhalogeniden mit Alkalimetall-metallierten Cyclopentadienyl-Liganden (Schema 22) [193-200]. Neben diesem konventionellen Weg haben sich noch andere Syntheserouten etabliert. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang:

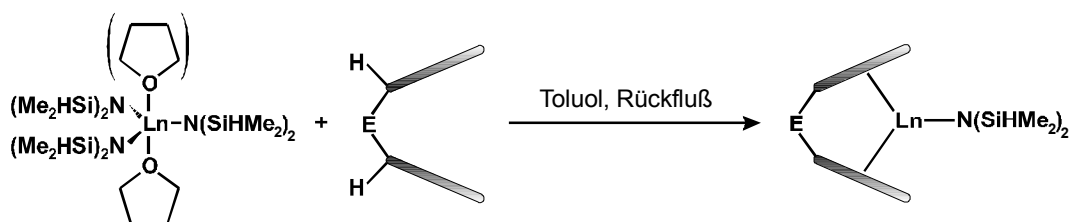
- Reduktion geeigneter dreiwertiger Organolanthanoidverbindungen [201]
- Transmetallierung in Gegenwart von elementarem Lanthanoidmetall und Organoquecksilber-Verbindungen [202-204]
- Oxidative Addition von Alkylhalogeniden an Seltenerdmetalle [205]
- Lösen der Seltenerdmetalle in flüssigem Ammoniak zur Erzeugung zweiwertiger Metall-Ammonium-Lösungen, gefolgt von Umsetzungen mit aciden Substraten [206-210]

Die vielfältigen Probleme, welche mit Anwendung der genannten Syntheserouten einhergehen (Wahl des Reduktionsmittels, hochtoxische Organoquecksilberkomplexe, hohes Oxidationspotential, aufwendiges Arbeiten mit flüssigem Ammoniak) lassen auch heute noch die Salzmetathese als Mittel der Wahl erscheinen.



Schema 22: Synthese zweiwertiger Seltenerdmetallocene nach konventioneller Salzmetathese.

Die Problematik der Salzmetathese wird in einem späteren Kapitel ausführlicher diskutiert. An dieser Stelle soll lediglich auf einige negative Punkte dieser Synthesemethode hingewiesen werden: neben oftmals schlechten Ausbeuten sind insbesondere Nebenproduktbildungen durch Entstehung sogenannter At-Komplexe anzuführen. Darüberhinaus ist es bis dato nicht gelungen, die katalytisch sehr vielversprechenden *ansa*-verbrückten Bis(indenyl)- und Bis(benzindenyl)-Liganden auf diese Weise an Seltenerdmetallen zu koordinieren. Im Falle der dreiwertigen Lanthanoiden ist es mit Hilfe der sogenannten „Erweiterten Silylamidroute“ gelungen, die angesprochenen Nachteile zu überwinden [211,212]. Bei dieser Syntheseroute handelt es sich um eine einfache *Brønsted*-Säure/Basereaktion. Als Eduktverbindung wird das Bis(dimethylsilyl)amid des Seltenerdmetalls, $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_x$, eingesetzt (Schema 23).



Schema 23: Synthese dreiwertiger *ansa*-Lanthanoidocen-Silylamidkomplexe nach der „Erweiterten Silylamidroute“ [211,212].

Aufgrund der relativ geringen sterischen Abschirmung des Lanthanoidzentrums einerseits und der hohen Basizität des Amidstickstoffs ($\text{pK}_a(\text{Hbdsa}) = 22.8$) andererseits gelingt die Substitution des Silylamidfragments durch Umsetzung mit *brønsted*-aciden Ligandsystemen wie beispielsweise Cyclopentadien-Derivaten $\text{C}_5\text{R}_5\text{H}$.

Inwieweit sich diese Syntheseroute auch auf die Chemie der divalenten *f*-Übergangsmetalle übertragen läßt, war eine der zu bearbeitenden Themenstellungen der vorliegenden Arbeit. Eine logische Übertragbarkeit der Reaktivitäten dreiwertiger auf zweiwertige Seltenerdmetalle ist *a priori* nicht möglich, was bereits der oben gezeigte Startmechanismus der Olefinpolymerisation beweist [213]. Insbesondere zwei Parameter gilt es in diesem Zusammenhang zu betrachten:

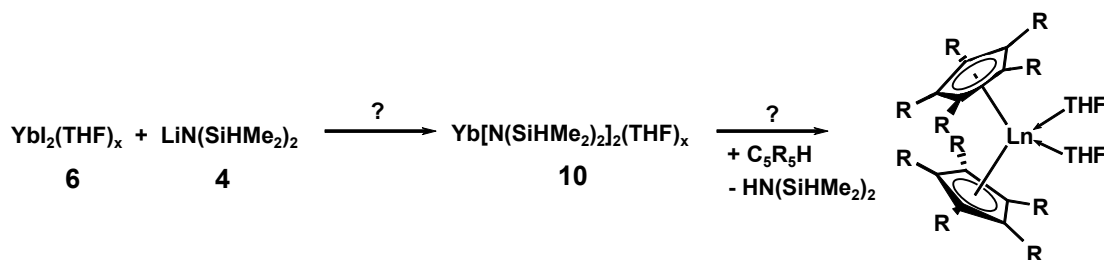
- Zum einen das hohe Reduktionspotential der Seltenerdmetalle in der Oxidationsstufe zwei [12,214]. Bei Umgang mit zweiwertigen Organolanthanoid-Komplexen ist stets auf den Ausschluß leicht reduzierbarer Reagenzien zu achten, da ansonsten

Elektronenübergänge unter Oxidation des Metalls in die stabilere dreiwertige Stufe nicht zu verhindern sind. So bildet sich beispielsweise bei der Reaktion des zweiwertigen Samarocens Cp^*_2Sm mit AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Bu}$) metallisches Aluminium unter gleichzeitiger oxidativer Addition eines Tetraalkylaluminat-Fragments an das Seltenerdzentrum [174,175,215].

- Zum anderen besitzen Lanthanoid(II)-Kationen eine wesentlich größere räumliche Ausdehnung, d.h. einen erhöhten Kationenradius. Damit einher geht zum einen eine verminderte *Lewis*-Acidität, zum anderen eine hohe sterische Untersättigung des Metallzentrums, was zu höheren Koordinationszahlen bzw. hohem katalytischem Potential aufgrund freier Koordinationsstellen am Lanthanoidkation führt. Diese Tendenz zur koordinativen Absättigung der zweiwertigen Seltenerdzentren äußert sich beispielsweise in der Bildung oligomerer Strukturen bei donorfreien Bis(cyclopentadienyl)-Lanthanoidocenen [216].

2.2 Ytterbium(II)-Bis(dimethylsilyl)amid-Komplexe

Es galt einerseits die synthetische Zugänglichkeit der Eduktverbindung, des zweiwertigen Bis(dimethylsilyl)amids $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2](\text{THF})_x$ zu überprüfen. Andererseits stellte sich die Frage, ob bei derartigen $\text{Ln}(\text{II})$ -Silylamiden die sterischen und elektronischen Gegebenheiten am Zentralmetall es ermöglichen, mittels einer Säure/Base-Reaktion eine Amineliminierung und Ligandkoordination zu erzwingen (Schema 24). Um gut interpretierbare NMR-spektroskopische Einblicke in das Reaktionsgeschehen zu erhalten, wurden die synthetischen Arbeiten auf das zweiwertige, diamagnetische Ytterbium als Zentralmetall beschränkt.



Schema 24: Übertragbarkeit der „Erweiterten Silylamidroute“ auf zweiwertige Organolanthanoide.

2.2.1 Synthese eines Yb(II)silylamid-At-Komplexes

Analog der Synthese dreiwertiger Bis(dimethylsilyl)amid-Komplexe der Lanthanoiden [168] wurde THF-aktiviertes Yb(II)iodid gemäß Schema 24 mit einem Unterschub (1.9 eq.) an $\text{LiN}(\text{SiHMe}_2)_2$ **4** in *n*-Hexan zur Reaktion gebracht. Die Bildung eines leicht gelb gefärbten Niederschlags (unlösliches LiI) zeigt den Reaktionsfortschritt an. Das Produkt **9** kann nach Zentrifugation aus dem Lösungsmittel mittels Kristallisation bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ als hellrote Kristalle isoliert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist alle charakteristischen Signale auf: die SiH-Funktion zeigt eine Verschiebung von $\delta = 5.16\text{ ppm}$, die SiMe_2 -Protonen erscheinen bei 0.46 ppm . Wie die weitergehende Charakterisierung von **9** allerdings zeigte, handelt es sich nicht um das homoleptische Yb(II)-Silylamid $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\text{THF})_2$ **10**: die Elementaranalyse zeigt erhebliche Abweichungen von den Soll-Werten, und im IR-Spektrum tritt nur eine einzelne Si-H-Streckschwingung bei 2028 cm^{-1} auf. Die für derartige Verbindungen typische β -SiH-agostische Schulter [161] bei niedrigeren Wellenzahlen ist nicht vorhanden.

2.2.2 Röntgenstrukturanalyse des Yb(II)silylamid-At-Komplexes

Letztendliche Gewißheit erbrachte eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung der Verbindung. Nach Umkristallisation des hellroten Produkts **9** aus *n*-Hexan bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ war es möglich, für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle zu isolieren. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P1*. Abbildung 5 zeigt die Molekülstruktur, einen ungewöhnlich gebauten zweikernigen At-Komplex des Yb(II)-Silylamids der Zusammensetzung $\{\text{Yb}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\text{LiI})_2(\text{THF})_2\}_2$ (**9**). Neben den zwei Bis(dimethylsilyl)amid-Liganden sind an jedes Seltenerdzentrum je zwei Äquivalente Lithiumiodid gebunden. Die beiden Lanthanoidfragmente sind über Iod-Brücken miteinander verknüpft. So ergibt sich eine kuboidale Kernstruktur des Moleküls. Erstaunlicherweise treten je zwei kürzere $\text{Yb}\cdots\text{Si}$ -Wechselwirkungen auf ($\text{Yb-Si} = 3.173(3)\text{-}3.205(3)\text{ \AA}$); im IR-Spektrum konnte jedoch keine β -SiH agostische Wechselwirkung detektiert werden. Damit ergibt sich für das Ytterbium(II)-Zentralmetall eine Koordinationszahl von sieben. Als Folge des Yb-Si -Kontaktes sind die Yb-N-Si -Winkel der Silylamidliganden stark unterschiedlich: für das „agostisch“ gebundene Dimethylsilylfragment resultiert mit $98.2(3)^\circ\text{-}100.7(4)^\circ$ eine signifikante Stauchung des

Winkels um über 25° verglichen mit dem zweiten, nicht-wechselwirkenden Fragment (Yb-N-Si = $124.1(4)^\circ$ - $127.7(3)^\circ$).

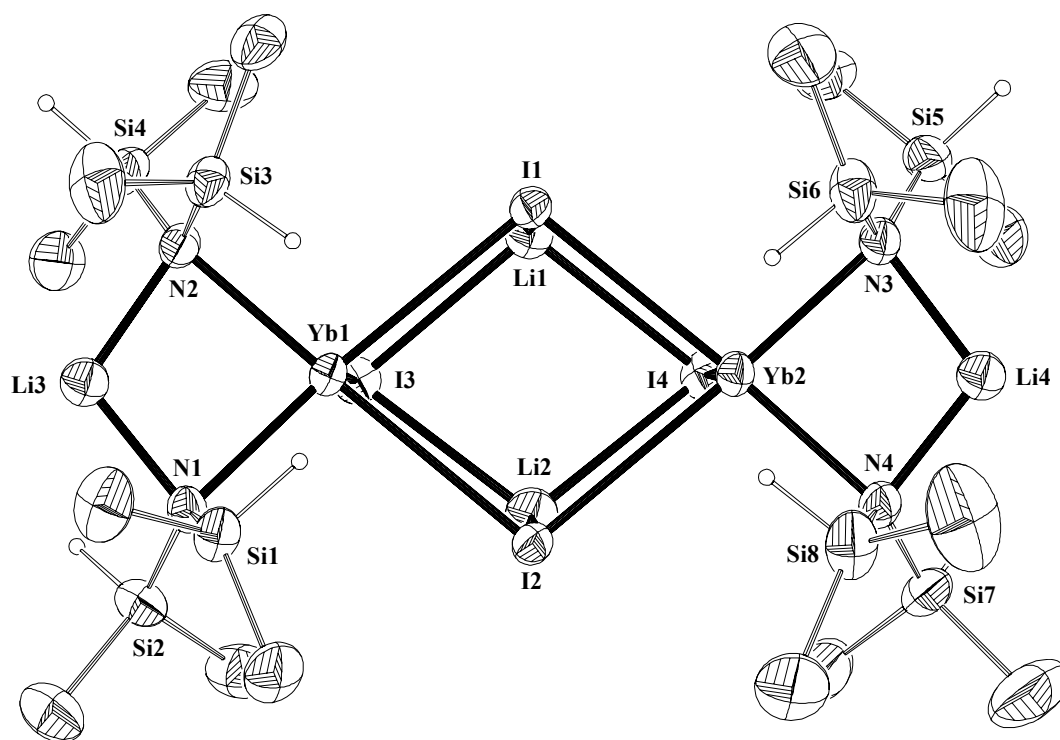


Abb. 5: ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von $\{\text{Yb}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\text{LiI})_2(\text{THF})_2\}_2$ (**9**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 20%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nicht-verfeinerte Wasserstoffe sowie Li-kordinierte THF-Moleküle wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Tab. 5: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von Silylamidfragmenten an zweiwertige Seltenerd-kationen. Angegeben sind die gemittelten Werte.

Komplex	Ln – N	Ln – Si	Ln – N – Si _{agost.}	Ln – N – Si
(9)	2.432(6)-2.454(6)	3.173(3)-3.205(3)	98.2(3)-100.7(3)	124.1(4)-127.7(3)
$[\text{Yb}(\text{btsa})_2]_2^{\text{a)}$	2.300(3)-2.573(3)	---	---	---
$\text{NaYb}(\text{btsa})_3^{\text{b)}$	2.38(2)-2.47(2)	---	---	118.8(6)
$\text{Sm}(\text{bdsa})_2(\text{THF})_x^{\text{c)}$	2.470(av)	3.273(av)	94.1(av)	127.6(av)
$\text{Sm}(\text{btsa})_2(\text{THF})_2^{\text{d)}$	2.424(9)-2.442(9)	---	---	116.6(5)-117.2(5)

a) Lit. [217]; b) Lit. [218]; c) Lit. [219]; d) Lit. [220].

Vergleichbare Bindungswinkel und -längen finden sich in dem trinuklearen Sm(II)-Silylamid $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\text{THF})_x$ [219], wohingegen im entsprechenden Yb(II)-Bis(trimethylsilyl)amid $\{\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ [217] keinerlei solche Verzerrungen des Amidliganden auftreten (siehe Tabelle 5). Die bindenden Yb-N-Abstände in **9** liegen mit 2.432(6)-2.454(6) Å im erwarteten Bereich ($\text{Sm}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\text{THF})_x$: 2.470 Å; $\{\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$: 2.300(3) und 2.310(3) Å).

Als sehr interessant gestaltet sich das metallverknüpfende cuboidale Struktur-Fragment (Abb. 6). An das Ytterbium(II)-Metall sind jeweils drei Iodid-Anionen koordiniert, davon je eins mit kürzerem (Yb-I = 3.1495(16) / 3.1554(16) Å) und zwei mit längeren Bindungsabständen (Yb-I = 3.2433(16)-3.2760(16) Å). Dies manifestiert sich auch in kürzeren und längeren Li-I-Abständen, welche (Li-I = 2.778(19) / 2.793(16) Å; Li-I = 2.818(16) / 2.830(16) Å) zu unterscheiden sind. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Ionenradien der an der Bildung der cuboidalen Struktur beteiligten Atome sind Abweichungen von der idealen Würfelgeometrie (90°-Winkel) zu beobachten. Die Cuboidalwinkel liegen in einem Bereich von 79.04(2)-104.6(5)°. Die Separation eines atgebundenen LiI äußert sich darin, daß das Li^+ -Kation zwei Amidliganden verbrückt, während das Iodid-Anion Baustein des Cubus ist. Die sterische Absättigung der Alkalimetalle erfolgt durch je ein Donormolekül THF.

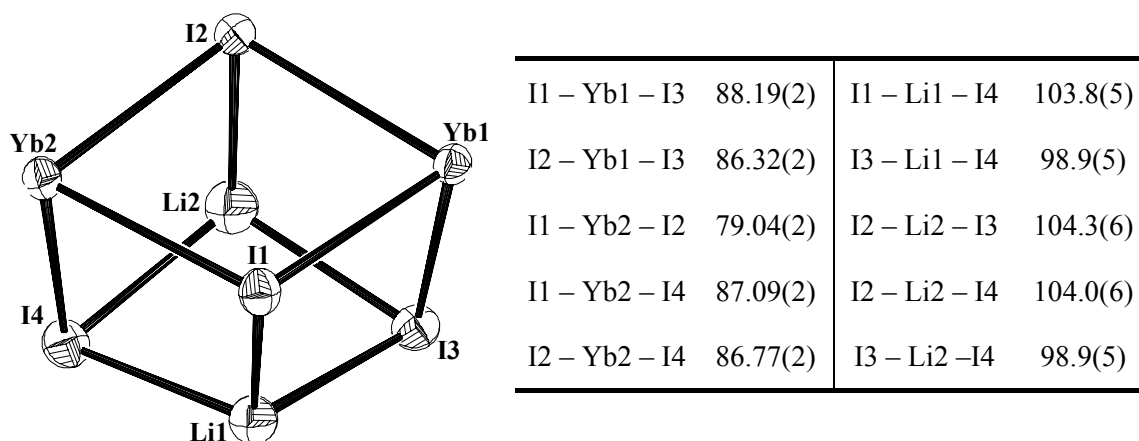
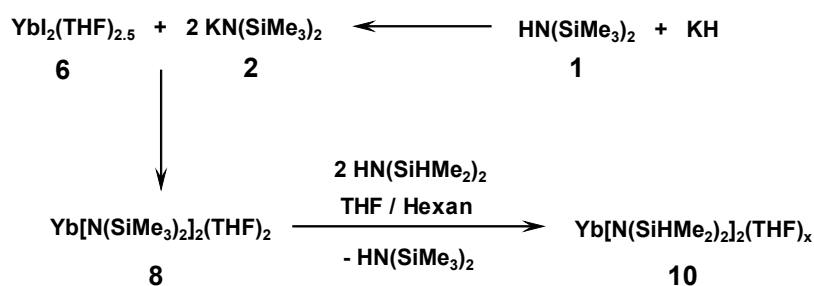


Abb. 6: ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Cuboidalfragmentes in **9** sowie dazugehörige Bindungswinkel [°]. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 20%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Lithium-koordinierten THF-Moleküle wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

2.2.3 Transsilylaminierung als geeignete Syntheseroute

Um die angeführten Probleme der At-Komplexbildung (Bildung von **9**) bei direkter salzmetathetischer Synthese der homoleptischen Bis(dimethylsilyl)amid-Verbindung **10** zu umgehen, wurde der Umweg über das sterisch anspruchsvollere Bis(trimethylsilyl)amid **8** gegangen. Die Synthese des Komplexes $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ (**8**) ist literaturbekannt [162] und verläuft glatt und ohne die Problematik der At-Komplexierung durch Umsetzung von $\text{YbI}_2(\text{THF})_{2.5}$ (**6**) mit dem Kaliumsalz (**2**) des Hexamethyldisilazans $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) in THF (Schema 25).



Schema 25: Darstellung des zweiwertigen Bis(dimethylsilyl)amids $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\text{THF})_x$ (**10**) mittels Transsilylaminierungsreaktion.

Mittels einer Transsilylaminierung ist es ausgehend von Verbindung **8** möglich, durch Umsetzung mit $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$ **1** einen Ligandenaustausch unter Bildung des Komplexes $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\text{THF})_x$ (**10**) zu ermöglichen (Schema 25). Die treibende Kraft dieser Reaktion liegt im Unterschied der pK_a -Werte der an der Reaktion beteiligten Silylamine ($pK_a(\text{THF})$: 25.8 $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$; 22.6 $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$) [161]. Aufgrund der höheren Acidität von **3** erfolgt eine Protonierung des metallkoordinierten Bis(trimethylsilyl)amids unter gleichzeitiger Dissoziation des Hexamethyldisilazans **1**. Eine vergleichbare Umsetzung wurde von unserer Gruppe bereits am Beispiel des zweiwertigen Samariums gezeigt [219]. Dieser Syntheseroute folgend, ist es möglich, das homoleptische Amid **10** in nahezu quantitativer Ausbeute als roten, kristallinen Feststoff zu isolieren.

Die IR-Spektroskopie beweist die Koordination des Bis(dimethylsilyl)amid-Fragments an das Ytterbium(II)-Zentrum durch die Anwesenheit einer sehr starken Si-H-Streckschwingung bei 2058 cm^{-1} (freies Silylamin **3**: 2118 cm^{-1}). Zusätzlich erscheint bei 1923 cm^{-1} eine für β -SiH-agostische Wechselwirkungen typische Schulter. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt SiH- (5.04 ppm) und SiMe_2 -Protonen (0.47 ppm) im Signal-Verhältnis 1:6,

also eine intakte SiHMe₂-Funktion. Die metallgebundenen THF-Signale erscheinen bei 3.9 und 1.8 ppm als extrem breite Singulets, was auf eine sehr flexible und schwache Koordination der Donormoleküle an das Seltenerdzentrum hinweist (Tab. 6).

Tab. 6: Charakteristische ¹H NMR- und IR-spektroskopische Daten der Yb(II)-Bis(dimethylsilyl)amid-Komplexe **9** und **10**

Komplex	δ(SiH) [ppm]	δ(SiMe ₂) [ppm]	ν(SiH) [cm ⁻¹]	ν(SiH) _{agost.} [cm ⁻¹]
9	5.16	0.46	2028	---
10	5.04	0.47	2058	1923

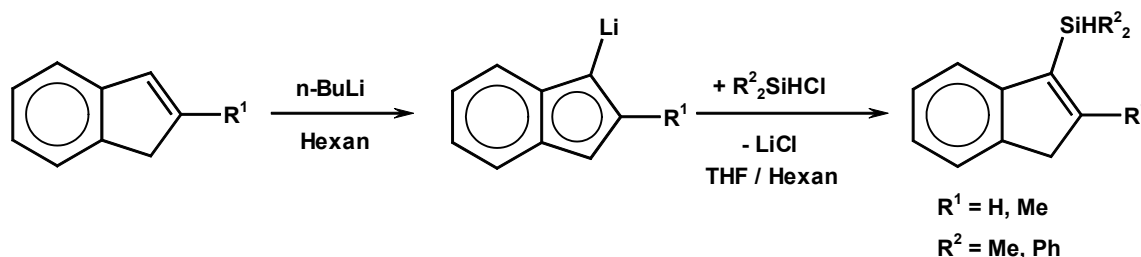
Die Werte aus der Elementaranalyse bestätigen diese Annahme: in Abhängigkeit von der Trocknungsdauer des Produkts **10** am Ölpumpenvakuum variieren die C,H,N-Werte signifikant. Dies weist auf eine Abdissoziation der Donormoleküle unter vermindertem Druck hin. Aufgrund der schlechten Kristallisationseigenschaften des Ytterbium(II)-Bis(dimethylsilyl)amids **10** war es nicht möglich, die Konnektivität der Verbindung röntgenstrukturanalytisch zu verifizieren.

Es konnte gezeigt werden, daß Alkalimetallsalz-freie Bis(dimethylsilyl)amid-Derivate des zweiwertigen Ytterbiums nicht über eine konventionelle salzmetathetische Umsetzung analog den trivalenten Systemen [168] zugänglich sind. Die Bildung eines hohen Anteils an At-Komplex-kontaminierten Produkten dürfte auf den wesentlich größeren Kationenradius der zweiwertigen Seltenerdmetalle zurückzuführen sein. Wie bereits bei der Untersuchung bezüglich der synthetischen Zugänglichkeit alkylamidischer Lanthanoidderivate gezeigt werden konnte [221], ist die Bildung homoleptischer, At-Komplex-freier Verbindungen eine Gratwanderung zwischen sterischem Anspruch einerseits und Basizität des Ligandensystems andererseits. Im Falle der Konstellation „Ln(II)-Amid/Salzmetathese“ ist der Bis(dimethylsilyl)amid-Ligand offenbar nicht in der Lage, die Koordinationssphäre des großen Metallzentrums adäquat abzusättigen und somit die Reaktion auf der Stufe des homoleptischen Komplexes zum Abbruch zu bringen. Durch Anwendung einer Transsilylaminierungsreaktion ausgehend vom sterisch anspruchsvolleren Yb[N(SiMe₃)₂]₂(THF)₂ (**8**) ist es gelungen, den Komplex Yb[N(SiHMe₂)₂]₂(THF)_x (**10**) in hohen Ausbeuten und Reinheiten synthetisch zugänglich zu machen.

2.3 Bis(indenyl)ytterbocen(II)-Komplexe

2.3.1 Bereitstellung neuartiger Indenliganden

Das Prinzip der „Erweiterten Silylamidroute“ liegt in der Umsetzung von Bis(dimethylsilyl)amid-Komplexen mit *brønsted*-aciden Ligandvorstufen [211,212]. Da der pK_a -Wert des Bis(dimethylsilyl)amid-Liganden bei 22.8 liegt, dürfen lediglich Ligandsysteme mit einer entsprechend niedrigeren Basizität, respektive höheren Acidität der freien protonierten Liganden Verwendung finden. Als sehr geeignet haben sich in diesem Zusammenhang substituierte Cyclopentadien-, Inden- und Benzindenderivate gezeigt.



Schema 26: Synthese 1,2-funktionalisierter Indene.

Da einfache Bis(cyclopentadienyl)ytterbocen(II)-Komplexe über die konventionelle Salzmetathese zugänglich sind, wurde die „Erweiterte Silylamidroute“ auch für die in dieser Arbeit untersuchten 1,2-substituierten, unverbrückten Indene getestet. Dies insbesondere in Hinblick auf die Untersuchung von Rotations- bzw. *rac/meso*-Epimerisierungsprozessen der resultierenden Komplexe. Solche Phänomene spielen in der Herstellung von Elastomer-Polypropylen eine entscheidende Rolle. Die Synthese von 1,2-substituierten Indenverbindungen erfolgt nach einer klassischen Salzmetathese durch Umsetzung lithiierten Indens mit dem entsprechenden Chlorsilan in einem THF/*n*-Hexan-Gemisch (Schema 26).

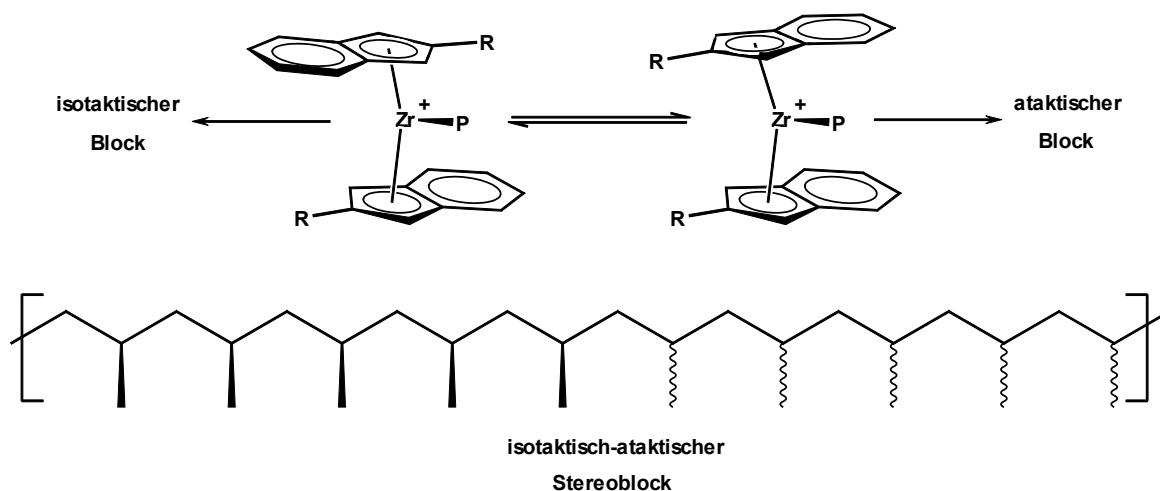
Auf diesem Wege konnten mit 1-(SiHMe₂)C₉H₇ (**11**), 1-[SiH(C₆H₅)₂]C₉H₇ (**12**), 2-Me-C₉H₇ (**13**) und 1-(SiHMe₂)-2-Me-C₉H₆ (**14**) eine Reihe von 1,2-substituierten Indenen für die Umsetzung mit dem Yb(II)silylamid **10** bereitgestellt werden. Die Einführung einer

SiH-Funktion als spektroskopischer Sonde zeigte sich bezüglich der Komplexcharakterisierung sowie der Untersuchung dynamischer Prozesse als sehr vorteilhaft.

Exkurs: Der Waymouth-Katalysator

Die Stereochemie eines Polyolefins beeinflusst dessen Eigenschaften in ganz entscheidender Weise. Isotaktisches Polypropylen beispielsweise ist ein hochkristalliner Thermoplast mit einem Schmelzpunkt von ca. 165 °C, wohingegen ataktisches PP einen amorphen, gummiartigen Elastomer darstellt. Polypropylen, bestehend aus Blöcken mit isotaktischen und ataktischen Sequenzen hingegen ist ein Kautschuk-Material mit den Eigenschaften eines thermoplastischen Elastomers. Dargestellt wurde dieses kautschukartige PP erstmals durch *Natta* [222]. Die Elastomereigenschaften dieses Materials führte er auf die Blockstruktur der Polyolefinkette, also den regelmäßigen Aufbau aus kristallinen, isotaktischen und amorphen, ataktischen Stereosequenzen zurück. Geeignete Katalysatoren für die Herstellung derartiger Polyolefine, Zr- und Ti-Alkylkomplexe auf Alumina-Trägern, wurden erstmals von *Collette et al.* synthetisiert [223,224]. *Chien et al.* gelang 1990 erstmals die Elastomer-PP-Synthese auf Basis rigider Titanocen-Katalysatoren [225-227], wobei er, den Mechanismus betreffend, postulierte, daß die Polymerisation abwechselnd an aspezifischen und isospezifischen Koordinationsstellen des Metallocenkomplexes ablaufen muß [228,229]. Trotz dieser Fortschritte gestaltete es sich nach wie vor schwierig, über ein rationelles Katalysatordesign bzw. Veränderungen an den Reaktionsbedingungen Einfluß zu nehmen auf Polymerstruktur und -eigenschaften. Dieser Anspruch gelang erstmals 1995 der Arbeitsgruppe um *Waymouth* mittels der Etablierung nicht-verhenkelter d^4 -Metallocenkomplexe [230,231].

Durch die Aufhebung der Rigidität des Katalysators gelang die Darstellung eines molekular definierten Komplexes für die Herstellung von Elastomer-Polypropylen. Der unverbrückte Metallocen-Katalysator kann mittels Rotation um die Metall-Ligand-Bindungsachse zwischen chiraler *rac*- und achiraler *meso*-Geometrie wechseln (Schema 27). Durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Fragmente an der 2-Position des Indenyl-Liganden ist es möglich, die Rotations- bzw. Isomerisierungsgeschwindigkeit des Metallocens in dem Maße abzusenken, welche die Verknüpfung der Propylen-Moleküle entsprechender Taktizität ermöglicht [232-237].



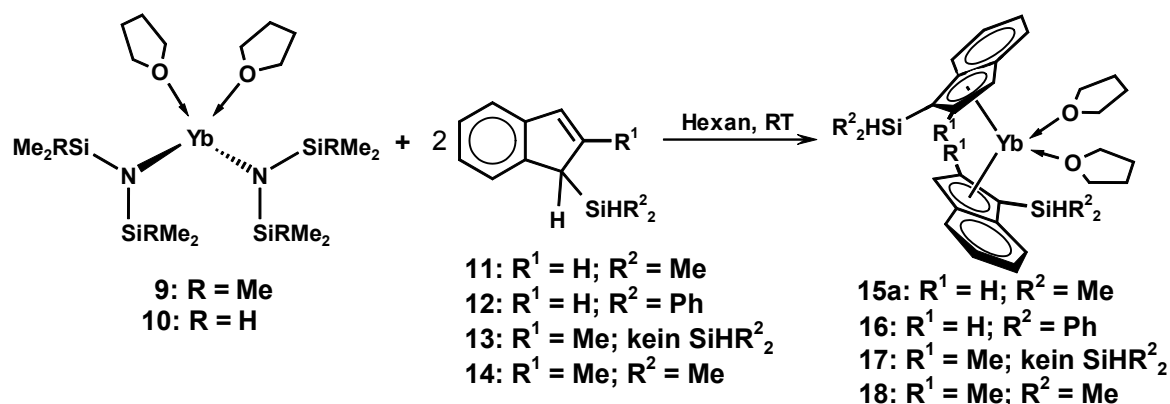
Schema 27: Der *Waymouth*-Katalysator: Wechsel zwischen *rac*- und *meso*-Geometrie des Metallocens durch Rotation um die Zr-Cp_{Zentrum}-Bindung. Aufbau von Elastomer-PP aus Blöcken isotaktischen und ataktischen Polypropylens.

Problematisch gestaltet sich bei diesen Systemen bis dato eine exakte mechanistische Aufklärung des *rac/meso*-Isomerisierungsmechanismus. Die Funktionalisierung des Indenylliganden in 2-Position verlangsamt die Rotation nicht in dem notwendigen Ausmaß, um die Beobachtung des Prozesses im NMR-Experiment zu ermöglichen. Eine Ermittlung der Aktivierungsparameter ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger gestaltet sich schwierig [238]. Um genaueren Einblick in diesen Mechanismus zu erlangen, ist es notwendig auf andere Komplexsysteme auszuweichen. Wie schon bei der Aufklärung der *Ziegler-Natta*-Katalyse könnten sich auch auf diesem Gebiet die Seltenerdmetallocene als brauchbare Werkzeuge für diese Art der Fragestellung erweisen.

2.3.2 Synthese und Charakterisierung von Ytterbocen(II)-Komplexen

Die Umsetzung des Bis(trimethylsilyl)amid-Komplexes $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ (**8**) als auch des mittels Transsilylaminiierung dargestellten Komplexes $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2(\text{THF})_x$ (**10**) mit den Indenen 1-(SiHMe₂)C₉H₇ (**11**), 1-[SiH(C₆H₅)₂]C₉H₇ (**12**), 2-Me-C₉H₇ (**13**) und 1-(SiHMe₂)-2-Me-C₉H₆ (**14**) in *n*-Hexan liefert bereits bei Raumtemperatur die

Ytterbocen(II)-Komplexe $[1-(\text{SiHMe}_2)\text{C}_9\text{H}_6]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (**15a**), $[1-\{\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}\text{C}_9\text{H}_6]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (**16**), $[2-\text{Me}-\text{C}_9\text{H}_6]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (**17**) und $[1-(\text{SiHMe}_2)-2-\text{Me}-\text{C}_9\text{H}_5]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (**18**) als dunkelrote Verbindungen in Ausbeuten $> 90\%$ (Schema 28).



Schema 28: Synthese der zweiwertigen Bis(indenyl)ytterbocen-Komplexe **15a**, **16**, **17** und **18** nach der „Erweiterten Silylamidroute“.

Nach Umkristallisation aus Toluol/THF bei -45°C zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Ytterbocene **15a**, **16** und **18** bei Raumtemperatur die Anwesenheit von zwei Isomeren im Verhältnis 2:1 (**15a**), 3:2 (**16**) und 1:1 (**18**), welche aufgrund ihrer SiH-Funktionen am Indenylring sowohl in d_6 -Benzol als auch in d_8 -THF gut detektiert werden können ($\delta(\text{SiH})$ [ppm]: **15a**, 5.14-4.94 ppm; **16**, 6.02-5.88 ppm; **18**, 4.98-4.91 ppm). Das Integralverhältnis R-Ind:THF von 1:1 bestätigt die Zusammensetzung, welche aus der Elementaranalyse errechnet wurde. Die SiH-Streckschwingungen werden bei 2081 (**15a**), 2111 (**16**) und 2103 cm^{-1} (**18**) im IR-Spektrum detektiert. Komplex **17** konnte mittels Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie ebenfalls vollständig charakterisiert werden.

Eine ^1H NMR-Temperaturstudie der Ytterbocenkomplexe **15a**, **16** und **18** in d_8 -Toluol zeigt das dynamische Verhalten der Metallocensysteme in Lösung. Bei erhöhter Temperatur ist eine Koaleszenz des für jeden Komplex doppelt vorhandenen Signalsatzes zu beobachten. Die Höhe der Koaleszenztemperatur zeigt eine direkte Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des Substituenten am Indenylring. Während bei Verbindung $[1-(\text{SiHMe}_2)\text{C}_9\text{H}_6]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (**15a**) bereits bei 50°C vollständige Koaleszenz beobachtet wird (Abb. 7), ist dies im Falle des höher substituierten Komplexes $[1-\{\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}\text{C}_9\text{H}_6]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (**16**) erst bei 80°C der Fall. Die Einführung eines Methylgruppen in 1-Position in Verbindung $[1-(\text{SiHMe}_2)-2-\text{Me}-\text{C}_9\text{H}_5]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (**18**)

erhöht die Koaleszenztemperatur nur in geringem Ausmaß auf 60°C. Wird die Silylgruppe in 2-Position entfernt (Komplex **17**, [2-Me-C₉H₆]₂Yb(THF)₂) ist die Umwandlungsgeschwindigkeit soweit angestiegen, daß eine Unterscheidung in zwei Isomere auch bei Abkühlung der Meßtemperatur auf -100 °C auf der NMR-Zeitskala nicht möglich ist. Abbildung 7 zeigt das Koaleszenzverhalten von Komplex **15a**, worin insbesondere die Rolle der SiH-Funktion als wertvolle spektroskopische Sonde zu erkennen ist.

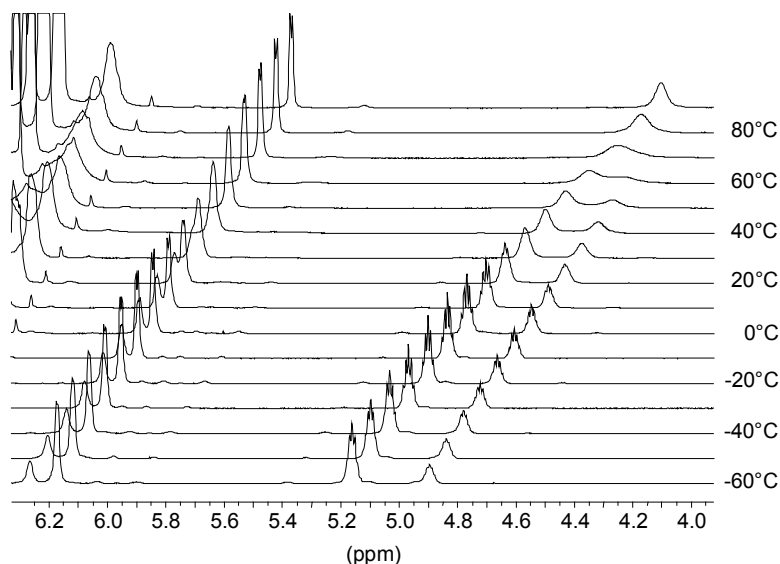
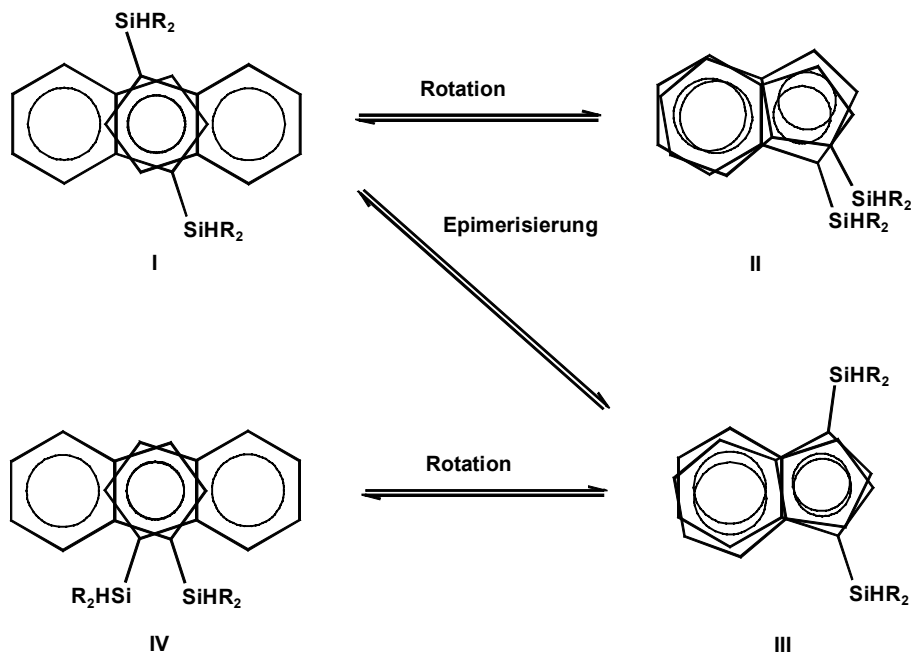


Abb. 7: ¹H NMR-Temperatur-Studie von Komplex **15a**. Die Koaleszenztemperatur liegt bei 50 °C.

2.3.3 Dynamisches Verhalten der Ytterbocen(II)-Komplexe

Dieses dynamische Verhalten kann entweder als pseudo *rac/meso*-Epimerisierung oder als Umwandlung zweier Rotationsisomere betrachtet werden (Schema 29). Um mehr Informationen über den Isomerisierungsprozess zu erhalten, wurde eine Linienformanalyse durchgeführt. Mittels eines *Eyring*-Plots ist es möglich die Aktivierungsparameter ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger zu bestimmen, welche einen genaueren Einblick in den zugrundeliegenden Mechanismus der Isomerisierung ermöglichen. Da die jeweiligen Ytterbocen(II)-Isomere ungleich besetzte Spinsysteme aufweisen, wurden die Linienformanalysen nach *Shanan/Atidi* [239] und *Piette/Anderson* [240] durchgeführt. Die erhaltenen Parameter ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger sprechen eindeutig für einen dissoziativen Mechanismus, welcher die

einleitende Abspaltung eines THF-Donors, gefolgt von einer gehinderten Rotation des Indenylliganden um die Metall-Cp-Bindung beinhaltet.



Schema 29: Mögliche Indenyl-Indenyl-Transpositionen für die pseudo *rac/meso*-Umwandlung nicht-verbrückter Ytterbocen(II)-Komplexe.

Wie aus Abbildung 8 zu entnehmen, ergibt die Linienformanalyse für Komplex **15a** eine freie Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger von 15.4 ± 1.6 kcal/mol. Die sehr hohe Koaleszenztemperatur von 80 °C für den SiHPh_2 -substituierten Komplex **16** erschwerte eine qualitativ hochwertige Auswertung der Aktivierungsparameter. Überraschenderweise sind sowohl Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger als auch Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger wesentlich höher als für eine einfache Rotation des 1-funktionalisierten Indenylliganden um die Yb-Cp-Achse zu erwarten wäre. Beispielsweise finden sich für die Verbindungen $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_6t\text{Bu}_2-1,4)$ und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3t\text{Bu}_2-1,3)$ [241] lediglich Aktivierungsenergien ΔG^\ddagger von 8.3 kcal/mol (-70 °C) und 13.1 kcal/mol (-27.5 °C), während die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger für die Cyclopentadienyl-Ringrotation im Komplex $\text{Fe}(\text{Cp})(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{Et})$ [242] bei 1.39 ± 0.23 kcal/mol liegt. Andererseits liegt der für Komplex **15a** gefundene ΔH^\ddagger -Wert von 20 kcal/mol für eine klassische Epimerisierung, welche eine Indenyl-Dissoziation beinhalten würde, signifikant zu niedrig. Als Vergleichswert sei die mittels Massenspektrometrie bestimmte Dissoziationsenthalpie für einen Cyclopentadienylliganden in $\text{Yb}(\text{Cp})_3$, welche bei 55 kcal/mol liegt, angeführt [243].

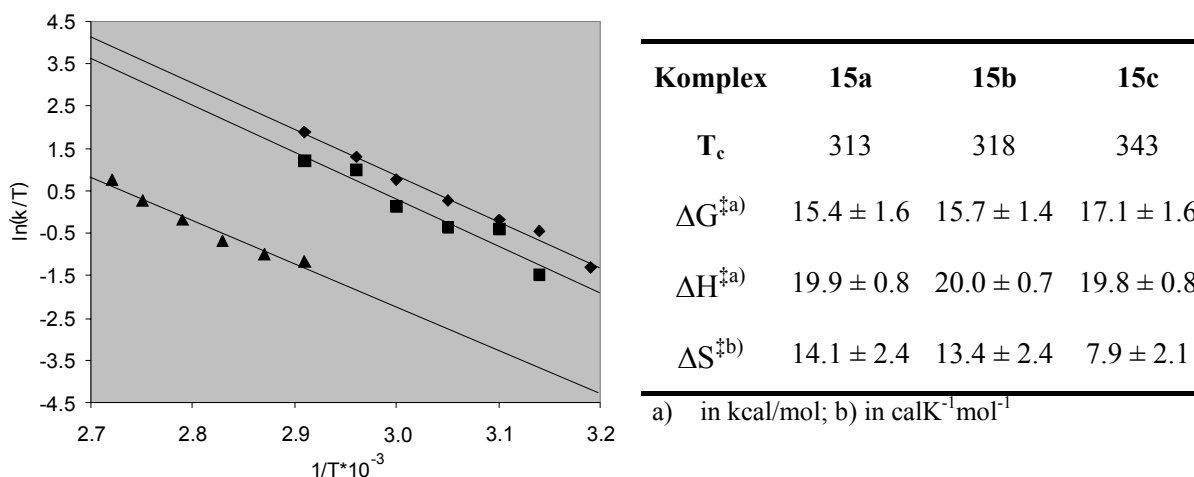


Abb. 8: Eyring-Plot und Aktivierungsparameter ΔG^{\ddagger} , ΔH^{\ddagger} und ΔS^{\ddagger} für Komplex **15** {[2-(SiHMe₂)C₉H₆]₂Yb(Donor)₂; **15a**: Donor = THF; **15b**: Donor = *N*-MeImz; **15c**: Donor = TMEDA}.

Aus diesen Gründen wird das folgende Szenario für den ablaufenden Rotationsmechanismus postuliert:

- Generierung eines sterisch untersättigten Übergangszustandes [(R-Ind)₂Yb(THF)_x, x < 2] durch Abdissoziation eines neutralen Donorliganden wie THF. Dieser Prozess sollte Energiemengen in der Größenordnung von 10 kcal/mol erfordern (Dissoziationsenthalpie der Sm(II)-THF-Bindung wurde mittels iodometrischer Titrationskalorimetrie zu 7.3 kcal/mol bestimmt [244]). Mit dieser Annahme in Einklang gebracht werden kann die leicht positive Aktivierungsentropie ΔS^{\ddagger} (**15a**: 14.1 ± 2.4 calK⁻¹mol⁻¹). Diese ergibt sich aus einer Erhöhung der Teilchenzahl im Übergangszustand durch die Abdissoziation des Donormoleküls.
- Als Folge des verminderten sterischen Anspruchs im untersättigten Übergangszustand ist eine Rotation des funktionalisierten Indenylliganden um die Yb-Cp-Bindung mit relativ geringem Energieaufwand, d.h. bei moderaten Temperaturen, möglich.

Um die Notwendigkeit einer Donordissoziation als den Isomerisierungsprozess einleitenden Schritt zu beweisen, wurde eine vergleichbare NMR-Studie für Komplex **15a** in *d*₈-Tetrahydrofuran durchgeführt. Im Gegensatz zu den Messungen in nicht-donierenden Solventien zeigen die beiden gut separierten SiH-Signale auch bei Temperaturen über 60°C keinerlei Koaleszenzphänomene. Zur weiteren Verifizierung wurde der durch die Synthese koordinierte THF-Donor gegen andere, stärker basische, neutrale Amidliganden

ausgetauscht. Dazu wurde Komplex **15a** mit einem Überschuß an donierendem Agens (**15b**: *N*-Methyl-Imidazol [MeImz]; **15c**: Tetramethylethyldiamin [TMEDA]) behandelt. Im Falle von Verbindung **15c** konnte der Komplex in guten Ausbeuten als dunkelrote, kristalline Substanz erhalten werden. Das MeImz-Addukt wurde intermediär im NMR-Röhrchen erzeugt. Die Linienformanalyse der NMR-Temperatur dieser Systeme (Abb. 8) unterstützt den postulierten, dissoziativen Rotationsmechanismus. Zeigen sowohl Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger als auch -enthalpie ΔH^\ddagger für **15b** und **15c** ähnliche, dem THF-Addukt vergleichbare Werte, so zeigt sich in ΔS^\ddagger für das TMEDA-Addukt **15c** mit 7.9 J/K·mol eine signifikant reduzierte Aktivierungsentropie. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit der Annahme einer die Rotation einleitenden Donor-Dissoziation. Durch die Verwendung eines chelatisierenden Donors wie TMEDA steigt die Teilchenzahl im Übergangszustand nicht an, lediglich die Anzahl an Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden nimmt zu, was zu einer positiven Aktivierungsentropie führt, verglichen mit Komplexen wie **15a,b** aber in weitaus geringerem Umfang.

Neben dem Beweis einer dissoziativen Rotationsisomerie durch dynamische NMR-Techniken können theoretische Betrachtungen wichtige Hinweise auf den Rotationsmechanismus liefern, z.B. die Untersuchung der Potentialhyperfläche. Zu diesem Zwecke wurden umfangreiche MM2-Kraftfeldrechnungen durchgeführt. Als Startgeometrie wurde die Röntgenstrukturanalyse des Bis(indenyl)ytterbocen(II)-Komplexes $(C_9H_7)_2Yb(THF)_2$ verwandt [245]. An dieses System wurde in 1-Position eine SiHMe₂-Funktion eingeführt und eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Ausgehend von diesem Modellsystem wurde für die beiden möglichen Ligand-Ligand-Transpositionen eine vollständige 360°-Rotation um die Yb-Cp-Bindung in 20°-Schritten modelliert und für jedes erhaltene Rotationsisomer die sterische Energie als Maß für die Stabilität des Komplexes berechnet.

Diese Modellierung erfolgte für die zwei möglichen Isomerisierungsprozesse **I** → **II** sowie **III** → **IV** (siehe Schema 29). Für beide Prozesse wurden je ein deutliches globales Maximum und mehrere globale Minima gefunden ($E_{steric}(minima) = 1-2$ kcal/mol). Abbildung 9 zeigt die Potentialhyperfläche für den Isomerisierungsprozess **I** → **II**. Wie daraus zu ersehen ist, kann ein Reaktionspfad ausgehend von einer pseudo-*rac* zu einer pseudo-*meso* Geometrie ohne Überschreitung des globalen Maximums konstruiert werden. Zwei der globalen Minima vernachlässigbarer sterischer Abstoßungsenergie sind als

Molekülgeometrien in Abbildung 10 gezeigt. Dabei handelt es sich annähernd um die aus NMR-Untersuchungen postulierten pseudo-*rac*/*meso*-Rotationsisomere.

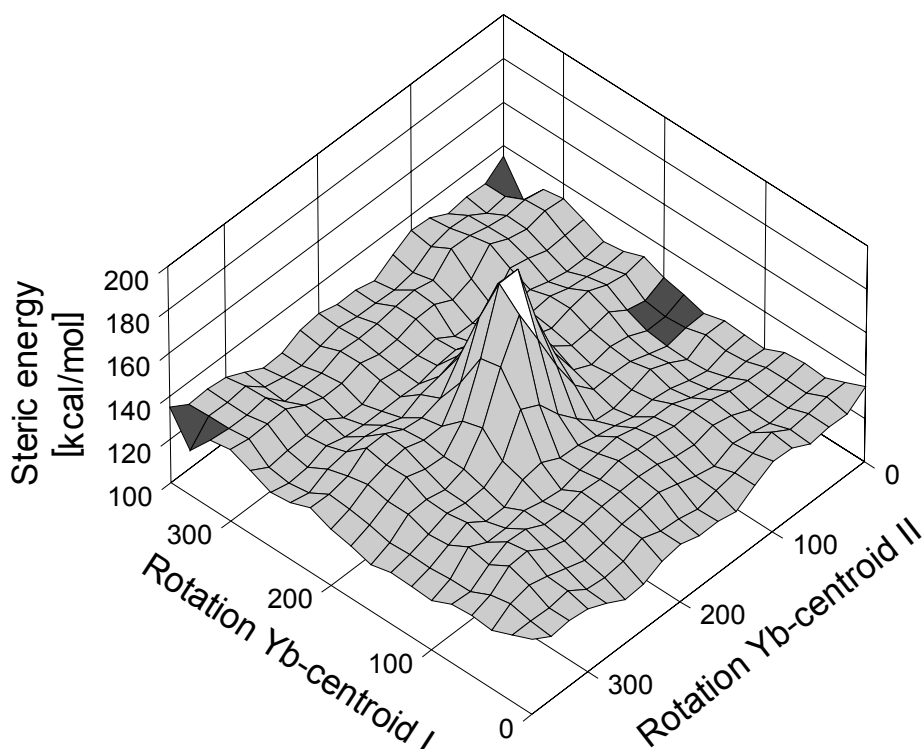


Abb. 9: Potentialhyperfläche für die Rotationsisomerisierung **I** \rightarrow **II** aus MM2 Kraftfeldrechnungen. Die in Abb. 10 gezeigten globalen Minima sind dunkel hinterlegt.

Interessanterweise resultiert die hohe Energie des globalen Maximums nicht alleine aus der räumlichen Nähe der beiden Silylfragmente und damit einhergehenden Abknickung der Indenylringe; vielmehr spielt der erzwungene enge Kontakt der THF-Donormoleküle zueinander eine nicht zu vernachlässigende Rolle [246].

Anhand der Geometrie der gezeigten globalen Minima wird deutlich, daß eine pseudo *rac*/*meso*-Isomerie durch Rotation um die Yb-Cp-Achse ohne Bindungsbruch aus energetischer Sicht möglich ist. Somit stützen diese molekulartheoretischen Berechnungen die mittels dynamischer NMR-Spektroskopie gemachten Annahmen bezüglich des beobachteten Isomerisierungsprozesses nichtverhenkelter Bis(indenyl)-Ytterbocen(II)-Komplexe.

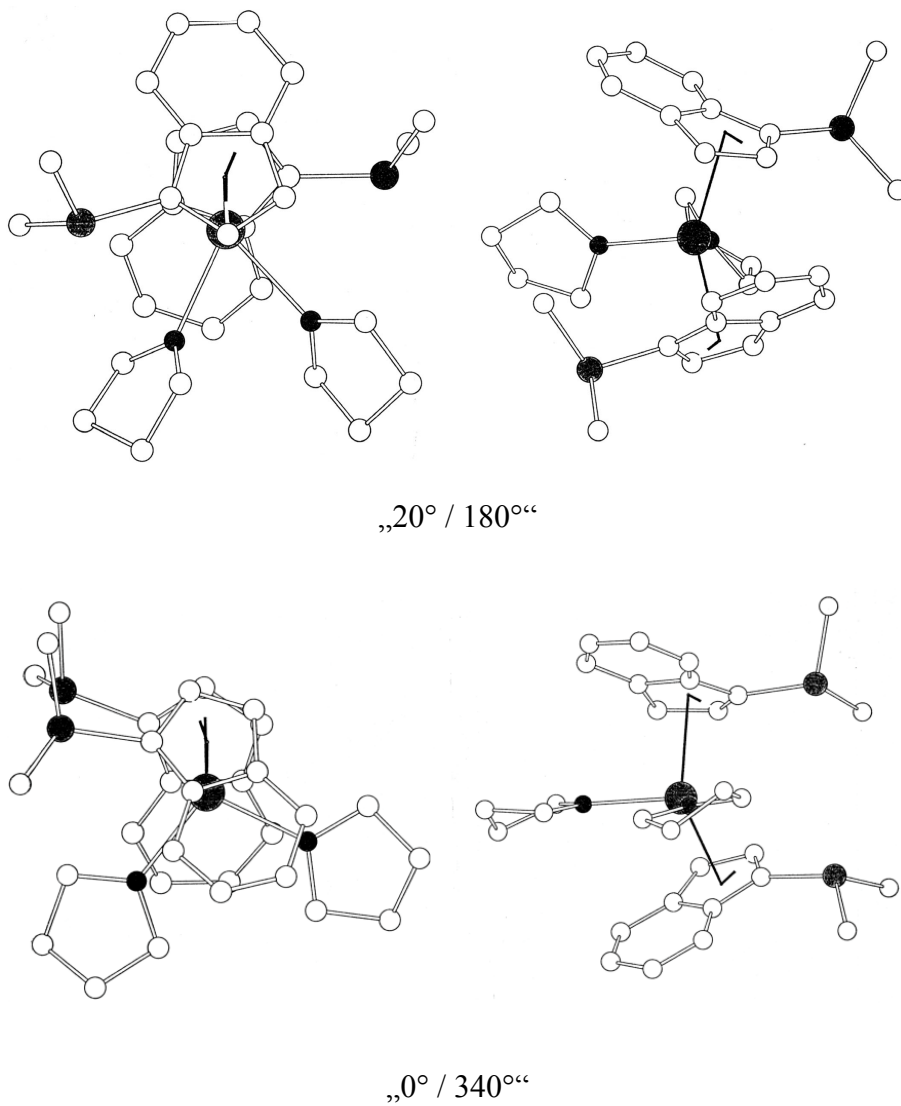


Abb. 10: Aufsicht und Seitenansicht der Molekülgeometrien der in Abb. 9 schwarz hinterlegten globalen Minima „20° / 180°“ und „0° / 340°“.

3. Schlußbetrachtung

Die in hohen Ausbeuten und Reinheiten gut zugänglichen Yb(II)-Silylamide können in einer Amineliminierungsreaktion mit 1,2-funktionalisierten Indenen in hohen Ausbeuten und Reinheiten in die entsprechenden Bis(indenyl)ytterbocen-Komplexe, ohne Nebenreaktionen und oxidative Prozesse, überführt werden. Im Gegensatz zu den dreiwertigen Systemen läuft die Amineliminierungsreaktion bereits bei Raumtemperatur ab.

Aufgrund des sterischen Anspruchs der 1-funktionalisierten Silylindenyliliganden bilden sich bei der Synthese zwei Isomere, welche bei erhöhter Temperatur in nicht-koordinierenden Solventien Koaleszenzphänomene zeigen. Zahlreiche NMR-spektroskopische (Linienformanalyse) als auch molekulartheoretische Untersuchungen (MM2-Kraftfeldrechnungen) haben gezeigt, daß es sich bei diesem Prozeß mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine Rotationsisomerie handelt. Diese wird durch eine Donor-Liganddissoziation eingeleitet, woraufhin die Rotation um eine Yb-Cp-Achse aufgrund des reduzierten sterischen Anspruchs am Metallzentrum ermöglicht wird. Ein ähnliches fluktuierendes Verhalten in unverbrückten 2-Arylinden-Zirkonocenen wird für die Bildung sog. Elastomer-Polypropylens („*Waymouth*-Komplex“) verantwortlich gemacht.

Es konnte darüberhinaus gezeigt werden, daß die SiH-Funktion eine hervorragende Sonde für NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen darstellt.

C

Homoleptische
Tetraalkylaluminatate der
Lanthanoiden

1. Relevanz der Tetraalkylaluminat-Komplexe

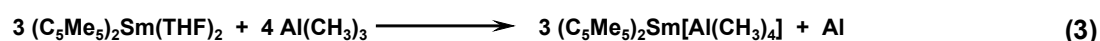
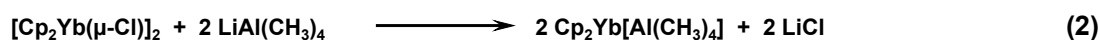
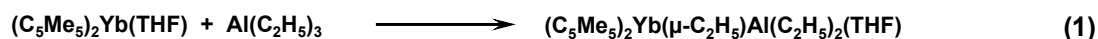
Alkylaluminiumreagenzien finden in der organischen Synthese als auch in der Olefinpolymerisationskatalyse breite Verwendung [247]. Sowohl klassische *Ziegler-Natta*-Katalysatoren als auch die hochaktiven d^f -Metallocenkomplexe besitzen erst nach Aktivierung mit Alkylaluminiumverbindungen, AlR_3 (R = Alkyl) oder Methylaluminoxan (MAO) die Fähigkeit Olefine zu polymerisieren. Bis dato ist trotz intensiver Arbeiten auf dem Gebiet der Alkylaluminium-initiierten Aktivierung der genaue Ablauf derselbigen unklar. Insbesondere die Wechselwirkungen von Gruppe 4-Metallen mit derartigen Reagenzien sind sehr vielschichtiger Natur und es offenbart sich eine wahre Fülle koordinationschemischer Bindungsmöglichkeiten der Alkylaluminatfragmente an das Metallzentrum (siehe Einleitung). Das fluktuierende Verhalten des Alkylaluminat-Liganden mit der steten Möglichkeit des Wechsels zwischen η^1 -, η^2 - und η^3 -Koordination sowie die Anwesenheit $[\text{M}\cdots\text{CH}]$ agostischer Wechselwirkungen wird als Haupteinfluß [64,164-166,169] sowohl auf die Aktivität dieser Komplexe als auch auf den mechanistischen Ablauf klassischer *Ziegler-Natta*-Katalysen diskutiert [4,80,81,106,192,248-250].

Aufgrund der in der Einleitung gezeigten strukturellen Komplexität dieser Thematik erscheint es sinnvoll, auf einfachere organometallische Modellsysteme auszuweichen. Hier bieten sich die Lanthanoidkomplexe an, vor allem aufgrund der sehr überschaubaren Redoxchemie (vgl. ausgeprägte Tendenz zum Oxidationsstufenwechsel bei Ti(IV) [214]).

Erste Versuche bezüglich der Reaktivität einfacher alkoxydischer Komplexe gegenüber AlMe_3 -Reagenzien wurden von *Evans* durchgeführt [155,157,158]. In diesen Systemen bilden sich aufgrund der hohen Stabilität der Ln-O-Bindungen nur Alkylaluminium-Addukte.

Interessanter gestaltet sich die Chemie bei der Umsetzung alkylamidischer Eduktkomplexe mit AlR_3 . In Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Alkylierungsreagenz MMe_3 (M = Al, Ga) ist eine Vielzahl unterschiedlicher Produkte isolierbar [164-166]. Daneben können Alkylaluminat-Fragmente bei Verwendung von Seltenerdmetallocen-Komplexen durch eine Reihe anderer Reaktionstypen an das Zentralmetall koordiniert werden. In diesem Zusammenhang anzuführen sind die Addition von Trialkylaluminium-Reagenzien AlR_3 an

Metallalkyl-Komplexe (Gleichung 1) [44,49,64,176,251,252], salzmetathetische Umsetzungen von Metallhalogeniden mit alkalimetallierten Alkylaluminaten (Gleichung 2) [170,172,177-180], oxidative Additionen von AlR_3 an zweiwertige Samariumverbindungen (Gleichung 3) [174,175,247,253-256] sowie die bereits angesprochene Amideliminierungsreaktion (Gleichung 4) [46,48,163-166,257].



Strukturell betrachtet koordiniert sich das Alkylaluminat-Fragment in den meisten Fällen in der klassischen η^2 -Weise unter Bildung eines meist nahezu planaren, heterobimetallischen Vierrings an das Lanthanoidmetall [177].

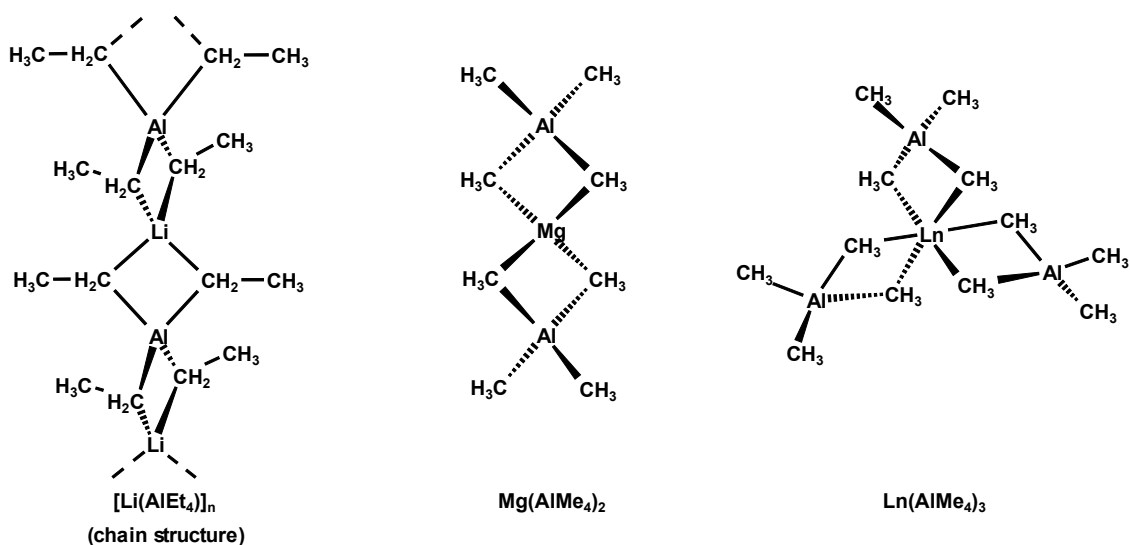


Abb. 11: Strukturchemisch charakterisierte homoleptische Tetraalkylaluminat-Komplexe. In allen Verbindungen ist die η^2 -Koordination anzutreffen.

Daneben finden sich eher selten $[\mu:\eta^1]_2$ -, $\mu:\eta^1$ - und $\mu:\eta^3$ -Koordinationsmodi, beispielsweise in den Verbindungen $\text{Cp}^*_2\text{Ln}[\mu\text{-CH}_3\text{Al}(\text{CH}_3)_2(\mu\text{-CH}_3)]_2\text{LnCp}^*_2$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}$) [179,174,175], $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\mu\text{-C}_2\text{H}_5)\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{THF})$ [176] und in dem

polymerisationsaktiven Clusterkomplex $[\text{Al}_3\text{Nd}_6(\mu\text{-Cl})_6(\mu_3\text{-Cl})_6(\mu\text{-C}_2\text{H}_5)_9(\text{C}_2\text{H}_5)_5(\text{O}i\text{Pr})_2]$ [258]. Generell betrachtet bilden die einzigen strukturanalytisch charakterisierten, homoleptischen Tetraalkylaluminat-Komplexe entweder polymere Strukturtypen $[\text{M}(\text{AlR}_4)]_n$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [44] oder monomere $\text{Mg}(\text{AlMe}_4)_2$ [251,252] und $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}$) [164-166], in welchen allesamt die η^2 -Koordination anzutreffen ist.

2. Mechanistische Betrachtungen

Besondere Relevanz erhalten in Hinblick auf die Thematik der vorliegenden Arbeit die Umsetzungen amidischer Seltenerdverbindungen mit Alkylaluminiumreagenzien AlR_3 . Erstmals untersucht wurde dieses Teilgebiet der Lanthanoidchemie 1985 von *Andersen* [162] sowie, in weitaus intensiverem Umfang, 1994 von *Evans et al.* [164-166]. In Bezug auf Synthese und strukturelle Charakterisierung der von diesen Gruppen bearbeiteten Komplexe wird auf die Einleitung verwiesen. An dieser Stelle soll der Mechanismus der Alkylaluminat-Bildung eingehender betrachtet werden. Die Umsetzung sowohl di- als auch trivalenten (silyl)amidischer Lanthanoidkomplexe mit Trimethylaluminium dürfte unabhängig vom verwendeten Amidliganden nach einem zweistufigen Mechanismus ablaufen (vgl. Abb. 12).

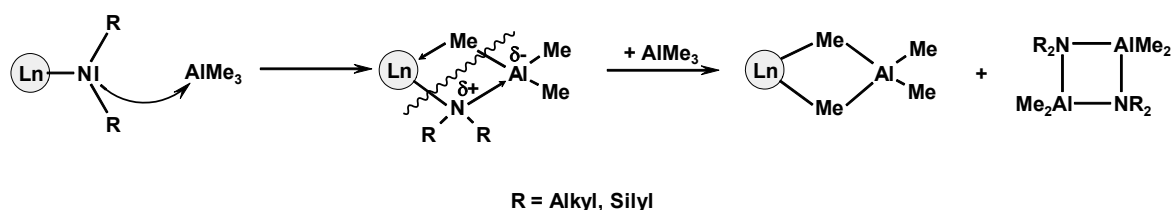


Abb. 12: Zweistufiger Mechanismus der Abspaltung eines (Silyl)Amidliganden durch Trimethylaluminium unter Ausbildung eines η^2 -koordinierten Alkylaluminat-Fragmentes.

Der erste Schritt besteht in einer wechselseitigen Säure-/Base-Reaktion. Das stark *Lewis*-acide Aluminiumatom des Alkylierungsreagenz koordiniert sich an den stark basischen Amidstickstoff. Durch den so initiierten Ladungstransfer – e^- -Dichtetransfer weg vom Lanthanoid-Zentrum hin zum Aluminium – erhöht sich die ohnehin starke *Lewis*-Acidität des kationischen Seltenerdmetalls, woraufhin dieses seinerseits eine zweite Wechselwirkung mit einer der basischen Methylgruppen des Trimethylaluminiums eingeht. Somit bildet sich durch zwei ähnlich geartete Wechselwirkungen die in Abbildung 12 gezeigte Vierringstruktur. Selbige mechanistische Überlegungen gelten für das dem Aluminium homologe Element, dem Gallium. Derartige Vierring-Fragmente sind strukturellchemisch verifiziert. Sie finden sich beispielsweise in den Verbindungen $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{AlMe}_3)_2$ [162], $\text{Nd}(\text{NMe}_2)_3(\text{AlMe}_3)_3$ [165,166] und $\text{Nd}[\text{NiPr}_2][(\mu\text{-NiPr}_2)(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2][(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]$ [164]. Bedingt durch die Wechselwirkung des

Amidstickstoffs mit dem Aluminium sowie einer Methylgruppe mit dem Seltenerdzentrum sind die das Lanthanoidmetall involvierenden Bindungen aus thermodynamischer Sicht betrachtet äußerst labil. So wundert es nicht, daß bei Anwesenheit eines Überschusses an Alkylierungsmittel der Vierringzustand aufgebrochen wird unter Bildung eines Tetramethylaluminat-Liganden, unter gleichzeitiger Abspaltung des im ersten Schritt präformierten Aluminium-Amids $\text{Me}_2\text{Al-NR}_2$. Bestätigung findet diese Annahme in der Stabilität vergleichbarer alkoxidischer Komponenten [155,157], welche mit überschüssigem AlMe_3 keine weiteren Reaktionen eingehen. Die Ln-O-Bindung ist trotz Wechselwirkung mit dem aciden Aluminium nicht so weit geschwächt, um durch eine zweite Alkylgruppe ersetzt werden zu können. Der Grund dafür liegt in der sehr hohen Oxophilie sowohl des Aluminiums als auch des Lanthanoidkations.

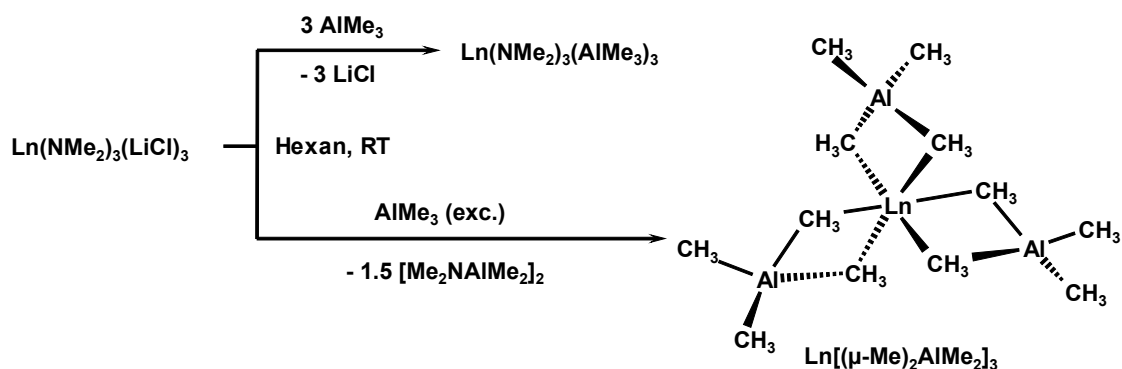
Neben der Labilität der amidischen Ln-Bindung (experimentell ermittelte Bindungsspaltungsenergien: $\text{Sm(III)-CH(SiMe}_3)_2$: 47(1) kcal/mol; Sm(III)-NMe_2 : 48(2) kcal/mol; Sm(III)-OtBu : 81(1) kcal/mol [244]) ist ein zweiter Faktor reaktivitätsentscheidend für den Ersatz des Amid- gegen einen Alkyl-Liganden. Die im ersten Schritt durch Säure/Base-Wechselwirkung präformierte Al-N-Bindung weist eine sehr hohe Bindungsenergie auf. Bei Anwesenheit überschüssigen Trimethylaluminiums AlMe_3 wird eine Abspaltung des $\text{Me}_2\text{Al-NR}_2$ -Fragmentes eingeleitet. Die Konnektivität dieses Nebenproduktes konnte mittels Röntgenstrukturanalyse als dimeres Molekül mit zentralem Al-N-Vierring bestimmt werden [259,260]. Theoretische Berechnungen an dem Modellsystem $\text{H}_2\text{Al-NH}_2$ ergaben für die Al-N-Bindung eine „Enthalpie“ von 375 kJ/mol [261]. Somit ist die das Tetramethylaluminat-Fragment erzeugende, treibende Kraft der Reaktion in der Bildung dieses Nebenprodukts zu suchen.

Wie anhand des Reaktionsmechanismus zu ersehen ist, eignen sich amidische Lanthanoidkomplex sehr gut für die Generierung von Tetramethylaluminat-Verbindungen. Diese literaturbekannten Ergebnisse zugrundelegend erscheint es somit durchaus sinnvoll, die über einfache salzmetathetische Synthese [168] bzw. Transsilylaminierungs-Reaktionen [217] zugänglichen Silylamidkomplexe der dreiwertigen und zweiwertigen Seltenerdmetalle als Eduktverbindungen zur Darstellung von Tetraalkylaluminat-Derivaten einzusetzen. Die hohe Zahl röntgenstrukturanalytisch charakterisierter Aluminat-Komplexe stimmt darüberhinaus optimistisch bezüglich der Anwendbarkeit derartiger Verbindungen als gut synthetisier- und charakterisierbarer Modellsysteme in der homogenen *Ziegler-Natta*-Katalyse.

3. Synthese und Charakterisierung von homoleptischen Lanthanoid-Alkylaluminatkomplexen

3.1 Literaturbekannte Beispiele

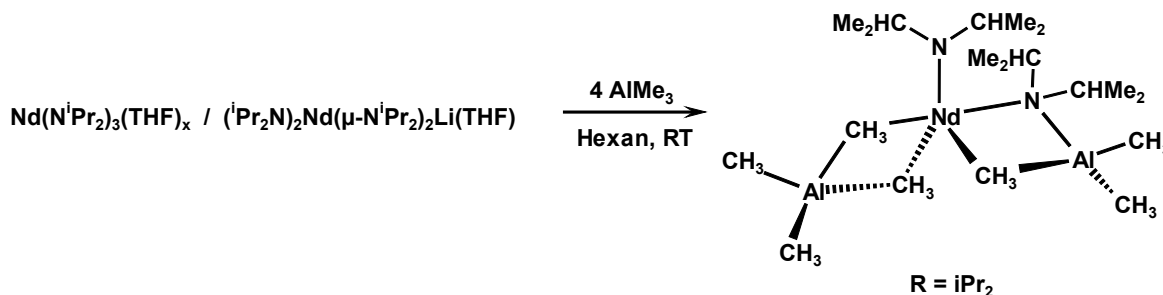
Die ersten peralkylierten Aluminatkomplexe der dreiwertigen Seltenerdmetalle wurden erst im Jahre 1994 von *Evans et al.* beschrieben [164-166]. Der Ausgangspunkt lag hierbei in der Erzeugung organometallischer Lanthanoidkomplexe mit sterisch nicht anspruchsvollen, also sehr kleinen Liganden. Die Wahl fiel dabei auf die Alkylamide -NMe₂ bzw. -NiPr₂. Die Umsetzung von entsprechenden alkalimetallierten Amiden wie dem LiNMe₂ mit den Lanthanoid(III)chloriden lieferte allerdings nur unlösliche Al-Komplexe des Typs [Ln(NMe₂)₃(LiCl)₃]_x [165]. Durch Behandlung dieser Verbindungen mit Trimethylaluminium war es möglich mononukleare, strukturell charakterisierbare Komplexe zu extrahieren (Schema 30). In Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Alkylierungsmittel bilden sich die verschiedensten Systeme, von einfachen AlMe₃-Addukten über teilalkylierte bis hin zu peralkylierten Aluminatkomplexen der dreiwertigen Seltenerden.



Schema 30: Umsetzung amidischer Lanthanoidverbindungen mit Trimethylaluminium.

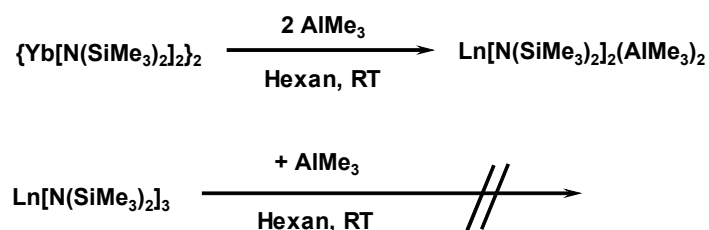
Neben dem in Schema 30 gezeigten Adduktcomplex $\text{Ln}(\text{NMe}_2)_3(\text{AlMe}_3)_3$ und dem peralkylierten Aluminat $\text{Ln}[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]_3$ bilden sich auch Verbindungen wie beispielsweise $\text{Nd}[\text{NiPr}_2][(\mu\text{-NiPr}_2)(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2][(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]$ [164], in welchem alle drei im obigen Mechanismus auftauchenden Fragmente, d.h. neben dem Edukt-Amid das

AlMe₃-Addukt sowie das nach Al-Amid-Abspaltung gebildete Tetramethylaluminat, enthalten sind (Schema 31). Aus diesem Ergebnis kann bezüglich des Bildungsmechanismus eine weitere Schlußfolgerung gezogen werden: die Ratenkonstanten der beiden postulierten Reaktionsschritte müssen vergleichbare Werte annehmen, ansonsten ist die Entstehung eines AlMe₃-Adduktfragmentes neben einem Tetraalkylaluminat-Liganden in ein und demselben Molekül nicht möglich.



Schema 31: Synthese des heteroleptischen Aluminatkomplexes Nd[NiPr₂][(μ-NiPr₂)(μ-Me)AlMe₂][(μ-Me)₂AlMe₂] [164] mit drei verschiedenen Ligandfragmenten.

Bei Verwendung silylamidischer Eduktkomplexe ist die Reaktivität nicht in allen Fällen übertragbar. *Andersen* konnte bereits 1985 zeigen, daß das donorfreie, zweiwertige Bis(trimethylsilyl)amid des Ytterbiums, {Yb[N(SiMe₃)₂]₂}₂ bei äquimolarer Zugabe von AlMe₃ das entsprechende Alkylaluminiumaddukt bildet (Schema 32), welches strukturanalytisch charakterisiert werden konnte [162].



Schema 32: Unterschiedliche Reaktivitäten zwei- und dreiwertiger Bis(trimethylsilyl)amid-Lanthanoidkomplexe Ln[N(SiMe₃)₂]_n (n = 2,3).

Anders verhält es sich bei Einsatz der dreiwertigen btsa-Komplexe, Ln[N(SiMe₃)₂]₃. Diese zeigen selbst bei Zugabe hoher Überschüsse an Alkylierungsreagenz keinerlei Reaktivität. Das Silylamid kann nach erfolgloser Reaktion wieder vollständig zurückgewonnen

werden. Allerdings ist in diesem Falle die nicht vorhandene Reaktivität auf sterische Faktoren zurückzuführen. Die beiden an den Stickstoff gebundenen Trimethylsilylfunktionen $-\text{SiMe}_3$ des btsa-Liganden sind in so hohem Maße raumerfüllend [262,263], daß das Zentralmetall sterisch vollständig abgeschirmt ist und ein den Ligandaustausch einleitender Angriff des aciden Trimethylaluminiums an den hochbasischen Silylamidstickstoff nicht erfolgen kann.

3.2 Synthese peralkylierter Tetraalkylaluminat-Komplexe

Wie die Untersuchungen von *Andersen* und *Anwander* gezeigt haben, hängt die Eignung der sterisch sehr anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)amid-Komplexe $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_x$ ($x = 2,3$) als Eduktverbindungen für die Umsetzung mit Alkylierungsreagenzien wie AlMe_3 in erster Linie von der sterischen Überfrachtung des Zentralmetalls ab. Während das zweiwertige Ytterbiumamid durch Abdissoziation zweier zusätzlich gebundener THF-Moleküle in der Lage ist, eine Reaktion mit AlMe_3 unter Bildung eines Adduktes einzugehen, verhalten sich die entsprechenden dreiwertigen Silylamide aufgrund sterischer Überfrachtung am kleineren Ln(III)-Zentrum völlig passiv. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu beantwortenden Fragen umfassten somit zwei Teilbereiche.

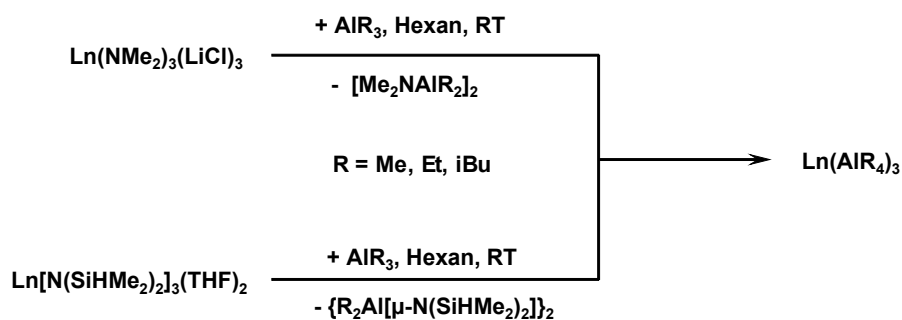
- Ermöglicht eine Reduktion des sterischen Anspruchs am dreiwertigen Seltenerdzentrum, durch Verwendung der Bis(dimethylsilyl)amid-Komplexe $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ **7** als Edukte, eine Reaktion der stark *Lewis*-sauen Trialkylaluminium-Reagenzien AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Bu}$) mit dem basischen Amidstickstoff unter Bildung von peralkylierten Tetraalkylaluminat-Derivaten?
- Ist ausgehend von den zweiwertigen btsa-Amiden des Ytterbiums **8** neben dem strukturechemisch bereits charakterisierten AlMe_3 -Addukt die Generierung peralkylierter Aluminat-Derivate durchführbar?

3.2.1 Synthese dreiwertiger Lanthanoid-Tetraalkylaluminat-Komplexe

Syntheseversuche der Substanzklasse $\text{Ln}(\text{AlR}_4)_3$ wurden ausgehend von den bereits etablierten At-Komplexvorstufen $\text{Ln}(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl})_3$ (Schema 33) sowie den Silylamiden

$\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ (**7a-d**) unternommen; schwerpunktmäßig wurde die Zugänglichkeit höherer Alkylderivate ($\text{R} = \text{Et}, i\text{Bu}$) untersucht.

Die Eduktkomplexe wurden zu diesem Zwecke mit einem Überschuß an Trialkylaluminium AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Bu}$) in *n*-Hexan zur Reaktion gebracht (Schema 33). Der Reaktionsfortschritt ist optisch durch Farbveränderungen zu verfolgen. Die bereits vollständig charakterisierten Tetramethylaluminatkomplexe $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}$) sind ausgehend von den Silylamidvorstufen **7a-d** ebenfalls darstellbar. Problematisch gestaltet sich die Isolierung der Produkte bei Umsetzung der Ausgangsverbindungen mit höheren Alkylaluminium-Reagenzien, insbesondere die Abtrennung der gebildeten Aluminatsysteme $\text{Ln}(\text{AlR}_4)_3$ von dem entstehenden Nebenprodukt $\text{R}_2\text{AlNR}'_2$. Nur in einem der untersuchten Ansätze, dem Lanthan(III)-Tris(tetraethylaluminat) $\text{La}(\text{AlEt}_4)_3$ (**19**) gelang eine Kristallisation des Zielsystems aus *n*-Hexan bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$.



Schema 33: Darstellung dreiwertiger Tetraalkylaluminat-Komplexe ausgehend von (silyl)amidischen Eduktverbindungen. Vollständig charakterisiert werden konnte Komplex **19** [$\text{La}(\text{AlEt}_4)_3$].

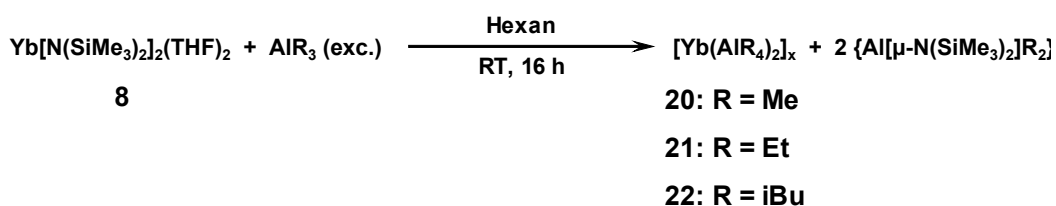
Die Schwierigkeiten bei der Kristallisation der Alkylaluminatkomplexe der Seltenerden ist in den „mobileren“, höheren Alkylresten der koordinierten Aluminatliganden zu suchen. Durch die Vermittlung sehr hoher Solvatationsfähigkeit in aromatischen wie auch aliphatischen Lösungsmitteln ist es nahezu unmöglich, eine Abtrennung vom äquimolar gebildeten Nebenprodukt zu erreichen.

Die postulierte Zusammensetzung $\text{La}(\text{AlEt}_4)_3$ des kristallin isolierten Komplexes **19** konnte aus elementaranalytischen, IR- und NMR-spektroskopischen Daten bestätigt werden. Im IR-Spektrum des Produkts **19** sind im Bereich der Si-H-Streckschwingung keine Signale des Edukt-Silylamids **7b** mehr zu detektieren. Das ^1H -NMR-Spektrum weist lediglich eine

Ethylgruppe auf, ein Triplett bei 1.25 ppm ($^3J_{H,H} = 7.8$ Hz) sowie ein Quartett bei 0.19 ppm ($^3J_{H,H} = 7.8$ Hz) im korrekten Integralverhältnis von 3:2. Selbst bei Abkühlung der NMR-Probe auf -90 °C ist keine Dekoaleszenz der Signale zu detektieren. Daraus ist zu schließen, daß die Koordination des Tetraethylaluminat-Fragments an das große La(III)-Zentralmetall sehr flexibler Natur ist und ein Austauschmechanismus zwischen terminalen und verbrückenden Alkylgruppen mit nur geringem energetischen Aufwand verbunden ist. Bezüglich des mechanistischen Ablaufs, d.h. ob assoziativer oder dissoziativer Natur, können daher keine Aussagen getroffen werden.

3.2.2 Synthese zweiwertiger Lanthanoid-Tetraalkylaluminat-Komplexe

Es konnte gezeigt werden, daß im Falle der zweiwertigen Lanthanoiden die konventionelle Silylamidroute [216] den Zugang zu peralkylierten Yb(II)-Komplexen ermöglicht. Yb[N(SiMe₃)₂](THF)₂ (**8**) reagiert in *n*-Hexan mit einem Überschuß an Trialkylaluminium AlR₃ (R = Me, Et, *i*Bu) unter Bildung peralkylierter, heterobimetallischer Komplexe **20-22** der allgemeinen Formel [Yb(AlR₄)₂]_x (Schema 34). Das Methylderivat **20** fällt quantitativ und analysenrein als gelbliches Pulver bereits während der Synthese aus der Reaktionsmischung aus. Das Material ist vollständig unlöslich in aromatischen als auch aliphatischen Lösungsmitteln. Bei Zusatz donierender Solventien wie THF tritt Zersetzung ein.



Schema 34: Synthese zweiwertiger Tetraalkylaluminat-Komplexe Yb(AlR₄)₂ (R = Me, Et, *i*Bu) nach der Silylamidroute.

Im Gegensatz dazu besitzen die Komplexe [Yb(AlEt₄)₂]_x (**21**) und [Yb(Al*i*Bu₄)₂]_x (**22**) eine ausgeprägte Löslichkeit in *n*-Hexan und Toluol, können daher von dem stets anfallenden Nebenprodukt {Al[μ-N(SiMe₃)₂]₂R₂} als gelbe (**21**) bzw. orangefarbene (**22**) kristalline Produkte durch Abkühlung auf -45 °C abgetrennt werden. Für alle drei Komplexe stimmen die elementaranalytischen Daten mit der postulierten Zusammensetzung gut überein. Die

^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten beweisen die vollständige Eliminierung des Silylamid-Liganden sowie die Koordination der Ethyl- bzw. Isobutylfragmente. Die Durchführung einer dem $\text{La}(\text{AlEt}_4)_3$ -Komplex **19** analogen NMR-Temperaturstudie beweist auch in diesen Fällen das hochdynamische Koordinationsverhalten der terminalen und verbrückenden Alkylgruppen: im Temperaturbereich von -90 bis $+100$ °C konnte keine Dekoaleszenz der Protonensignale in unabhängige Resonanzen für die beiden Arten von Alkylgruppen (verbrückend und terminal) beobachtet werden. Interessanterweise verbreitern sich sowohl die Methylen- ($\delta = -0.06$ ppm) als auch Methylsignale ($\delta = 1.34$ ppm) des Tetraethylaluminat-Komplexes **21** bei ca. -30 °C, um bei weiterer Abkühlung auf -90 °C mit einer leichten Verschiebung (-0.04 und 1.44 ppm) wieder als scharfe Peaks aufzutreten.

3.3 Strukturanalytische Charakterisierung

3.3.1 Röntgenstrukturanalyse von Tris(tetraethylaluminat) Lanthan(III)

Nach Umkristallisation des Komplexes **19** aus *n*-Hexan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In jeder Elementarzelle finden sich zwei unabhängige Moleküle leicht unterschiedlicher Molekulargeometrie, was die bereits im NMR-Spektrum beobachtete hohe Dynamik des Aluminatliganden an dem großen dreiwertigen Lanthan-Zentrum bestätigt. Desweiteren konnte die mittels konventioneller Analysenmethoden postulierte Konnektivität des Moleküls bestätigt werden (Abb. 13).

Wie bereits aus strukturellen Untersuchungen an Tetramethylaluminat-Komplexen dreiwertiger Seltenerdmetalle [164-166] bekannt ist, koordinieren die drei Tetraethylaluminat- im $\text{La}(\text{AlEt}_4)_3$ **19** in η^2 -Weise an das Seltenerdzentrum, unter Ausbildung eines mononuklearen Moleküls. Das Zentralmetall ist mit einer Koordinationszahl von sechs verzerrt trigonal-antiprismatisch von den Alkylgruppen umgeben (siehe Abb. 13).

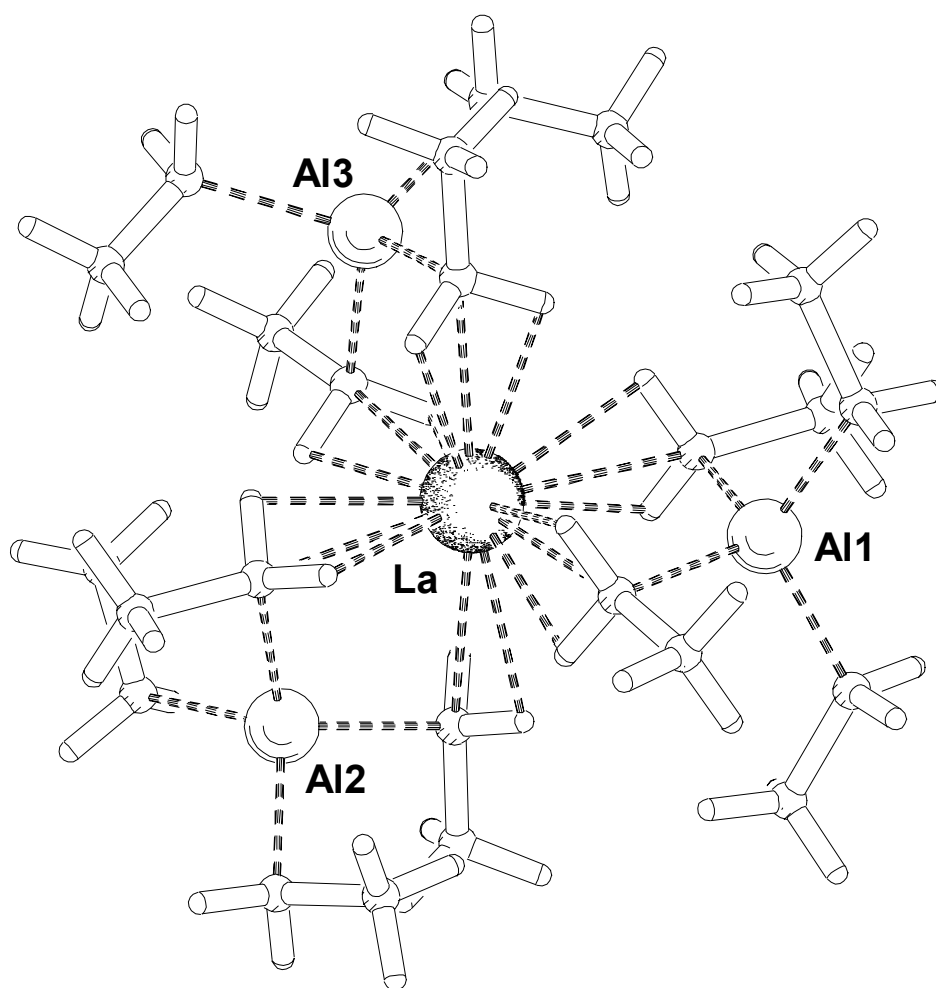


Abb. 13: PLATON-Darstellung der Festkörperstruktur des Aluminat-Komplexes $\text{La}(\text{AlEt}_4)_3$ **19**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): $\text{La-Al} = 3.174(9)\text{--}3.213(7)$; $\text{La-C}_{\mu\text{-Alkyl}} = 2.63(3)\text{--}2.78(2)$; $\text{Al-C}_{\mu\text{-Alkyl}} = 2.05(2)\text{--}2.16(2)$; $\text{Al-C}_{\text{Alkyl,terminal}} = 1.96(6)\text{--}2.08(3)$; $\text{C}_{\mu\text{-Alkyl}}\text{-La-C}_{\mu\text{-Alkyl}} = 79.4(5)\text{--}83.3(6)$; $\text{C}_{\mu\text{-Alkyl}}\text{-Al-C}_{\mu\text{-Alkyl}} = 109.2(9)\text{--}115.0(9)$; $\text{C}_{\mu\text{-Alkyl}}\text{-La-C}_{\mu\text{-Alkyl}}\text{-Al} = 0.1(7)\text{--}5.1(8)$.

Um das $\text{La}(\text{III})$ -Kation effektiv abzuschirmen, können zusätzliche α -agostische Wechselwirkungen $\text{La}\cdots\text{H-C}(\text{CH}_2)$ der methylenischen Protonen mit dem Lanthanoidmetall auftreten. Dies würde zu einer formalen Erhöhung der Koordinationszahl auf 18 [6x $\text{La-C}(\text{CH}_2)$ und 12x $\text{La}\cdots\text{H-C}(\text{CH}_2)$] führen. Aufgrund eines aufgetretenen kristallographischen Problems ist die Qualität der Röntgenstrukturanalyse nur mäßig. Daher ist eine eingehende Diskussion der Bindungsparameter nur in sehr eingeschränktem Maße möglich. Dies betrifft insbesondere auch die Möglichkeit einer vergleichenden Analyse unter Einbeziehung bereits bekannter Tetramethylaluminat-Komplexe der Seltenen Erden.

Die Abstände des Seltenerdzentrums von den verbrückenden Kohlenstoffen liegen im erwarteten Bereich 2.63(2)-2.78(2) Å (Nd(AlMe₄)₃: 2.589(14) Å; Y(AlMe₄)₃: 2.508(7) Å) [165]. Der La...Al-Kontakt liegt mit 3.174(7)-3.213(7) Å eindeutig im Bereich nicht-bindender Wechselwirkungen. Wie aufgrund der Hyperkonjugation der verbrückenden Alkylkohlenstoffe nicht anders zu erwarten war, sind die Al-C_{μ-Alkyl}-Bindungen zu verbrückenden Kohlenstoff-Atomen im Vergleich zu den terminal koordinierten Ethylliganden tendenziell elongiert (Al-C_{μ-Alkyl} = 2.05(2)-2.16(2) Å; Al-C_{Alkyl, terminal} = 1.96(6)-2.08(3) Å). Die durch die η²-Koordination der Tetraethylaluminat-Liganden an das Seltenerdzentrum gebildeten Vierringe sind innerhalb gewisser Grenzen als planar zu betrachten (C_{μ-Alkyl}-La-C_{μ-Alkyl}-Al = 0.1(7)-5.1(8)°). Weitere relevante Bindungsparameter sind in Abbildung 13 aufgeführt.

3.3.2 Röntgenstrukturanalyse von Bis(tetraethylaluminat) Ytterbium(II)

Die Festkörperstruktur der Verbindung **21** konnte mittels Röntgenbeugung ermittelt werden. Das Molekül kristallisiert in dem trigonalen Kristallsystem *P*3₂. Das aus Yb(II)-Kationen und AlEt₄-Anionen gebildete 3-dimensionale Netzwerk ist formal gesehen als Ionenpaar aus den beiden molekularen Fragmenten [Yb(AlEt₄)₃]⁻ und [Yb(AlEt₄)₃]⁺ zu betrachten. Die sich anschließende detaillierte Strukturstudie wird jedoch zeigen, daß diese beiden Fragmente über verbrückende α-Kohlenstoffatome sowie sekundäre agostische Yb...H-C- Wechselwirkungen miteinander verbunden sind. Eine Beschreibung der Struktur als einfaches Kontaktpaar ist daher nicht korrekt.

[Yb(AlEt₄)₃]⁻-Fragment: Im „anionischen“ Teil [Yb(AlEt₄)₃]⁻ des Moleküls (Abbildung 14) ist das Ytterbium formal 6-fach koordiniert und befindet sich im Zentrum eines verzerrten trigonalen Antiprismas mit annähernd C₃-Symmetrie. Eine identische Koordinationsgeometrie wurde für die bereits angesprochenen dreiwertigen Tetraalkylaluminat-Komplexe Ln(AlR₄)₃ (Ln = Y, Nd, R = Me; Ln = La, R = Et) gefunden. In Verbindung **21** bilden die μ-η²-verbrückenden Ethylgruppen mit 169° (av) sehr weite Yb(2)-C-C-Winkel, vergleichbar mit den in LiAlEt₄ gefundenen Li-C-C-Winkeln (174°) [26] sowie dem Sm-C-C-Winkel in Cp*₂Sm(μ-C₂H₅)₂Al(C₂H₅)₂ (170(4)°) [264] (Tabelle 7).

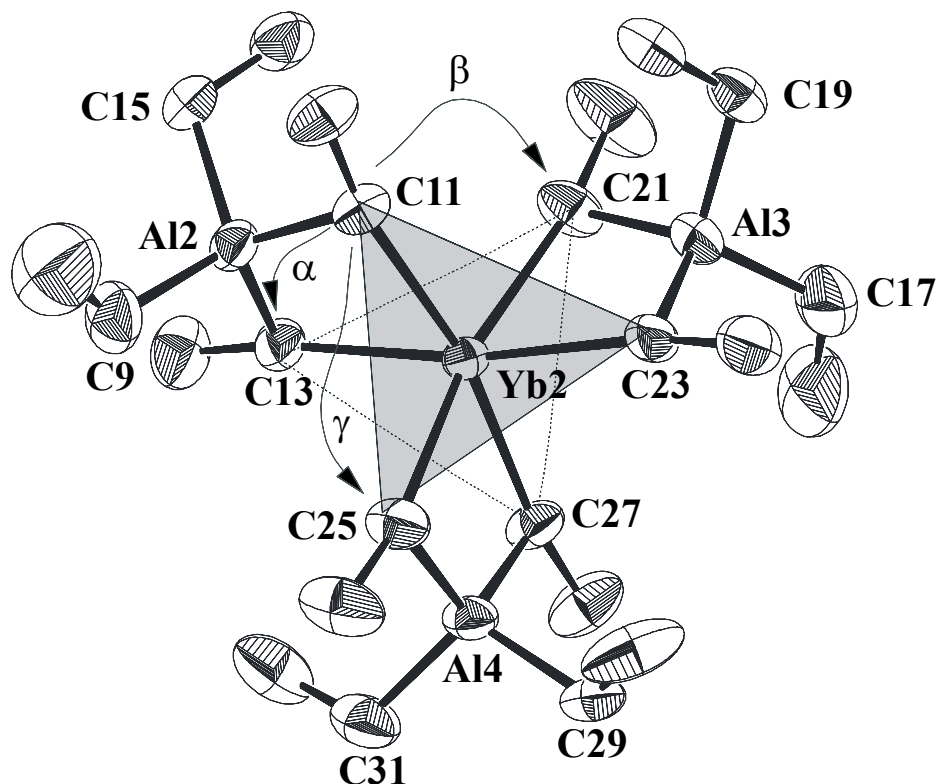


Abb. 14: ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des formal anionischen Fragments $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)_3]$ des Yb(II)-Aluminatkomplexes **21**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%. Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Der mittlere Yb(2)-C(CH₂)-Abstand ist mit 2.675 Å vergleichbar dem im 8-fach koordinierten $\text{Cp}_2\text{Yb}(\mu\text{-CH}_3)_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ (2.61(2) Å) [177], unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Koordinationszahlen und Oxidationsstufen [265]. Wie erwartet sind diese Werte gegenüber entsprechenden Yb(II)-C-Abständen in σ -gebundenen Komplexen signifikant verkürzt (Yb[C(SiMe₃)₃]₂: 2.495 Å (av) [266]; Yb(C₆H₃Ph₂-2,6)I(THF)₃: 2.529(4) Å [267]. Die durch die η^2 -Koordination des Tetraethylaluminat-Liganden gebildeten

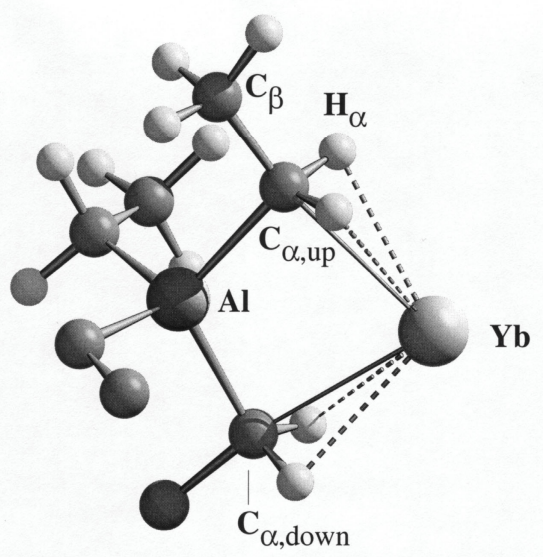


Abb. 15: SCHAKAL-Darstellung des DFT-Modells für das anionische Fragment $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)_3]$. Der Übersichtlichkeit halber ist nur ein AlEt_4^- -Ligand gezeigt.

Vierringe sind mit Torsionswinkeln zwischen 1.10(18) und 8.2(3)° nahezu planar und entsprechen vergleichbaren Komplexen. Bezüglich der Betrachtung des Fragments als formal anionisch sind insbesondere DFT-Rechnungen, durchgeführt von *Scherer et al.* sehr aufschlußreich. Die Dichtefunktionalberechnung des $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)_3]^-$ -Fragments reproduziert die Strukturgeometrie der Röntgenstrukturanalyse in sehr guter Weise (siehe Abbildung 15).

Tab. 7: Vergleich der röntgenstrukturanalytisch ermittelten und mittels DFT-Methoden berechneten Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Fragment $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)_3]^-$. C_{up}: C11, C23, C25; C_{down}: C13, C21, C27.

Parameter	Röntgenstruktur	DFT-Rechnung
Yb – C_α	2.649(5) – 2.700(7)	2.755 – 2.767
Yb – Al	3.1884(17) – 3.2180(17)	3.309
Yb – H_α	---	2.562 – 2.610
Al – C_α	2.045(7) – 2.071(5)	2.109 – 2.112
Al – C_{α'}	1.985(8) – 2.033(6)	2.034 – 2.035
α: C_{up} – Yb – C_{down}	78.7(2) – 79.8(2)	78.8
β: C_{up} – Yb – C_{down}	93.8(2) – 94.0(2)	97.5
γ: C_{up} – Yb – C_{down}	169.4(2) – 171.1(2)	166.9
C_α – Al – C_α	112.0(2) – 112.4(2)	112.3
Yb – C_α – C_β	167.7(5) – 170.2(5)	169.8 – 170.4

Allerdings muß betont werden, daß bei anionischer Betrachtung des Aluminates die mittleren, berechneten Yb⋯Al-Kontakte als auch die Yb-C-Abstände mit 3.309 und 2.761 Å verglichen mit den experimentell gefundenen Werten (3.200 und 2.675 Å) leicht elongiert sind (siehe Tab. 7). Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit der Annahme eines Ladungstransfers zwischen $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)_3]^-$ und $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)]^+$ im Festkörper, welcher zu der beobachteten Verkürzung der Yb⋯Al- und Yb-C-Abstände führt.

Da die H-Atome in der experimentellen Röntgenbeugungsstudie nicht exakt lokalisiert werden konnten, geben die durchgeführten DFT-Rechnungen Anhaltspunkte bezüglich α-

CH-agostischer Wechselwirkungen mit dem Seltenerdzentrum. Die mittleren $\text{Yb}\cdots\text{C-H}$ -Valenzwinkel von 69.3° sowie die $\text{Yb}\cdots\text{H}$ -Abstände mit 2.586 \AA sind bemerkenswert gering. Hingegen sind die entsprechenden $\text{C}_\alpha\text{-H}$ -Abstände mit 1.115 \AA nur unwesentlich elongiert verglichen mit nicht-agostischen $\text{C}_\beta\text{-H}$ -Abständen (1.104 \AA (av)). Somit können auf Basis der DFT-Rechnungen nur geringfügige $\alpha\text{-CH}$ -agostische Wechselwirkungen bewiesen werden.

$[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)]^+$ -Fragment: Wie in Abbildung 16 gezeigt, besitzt das formal kationische $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)]^+$ -Fragment eine sehr selten anzutreffende η^3 -Koordination des Aluminat-Liganden an das Lanthanoidzentrum.

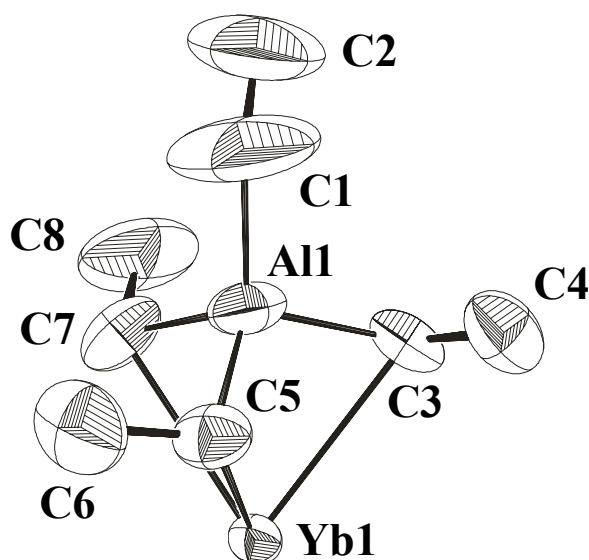


Abb. 16: ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des formal kationischen Fragments $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)]^+$ des Yb(II)-Aluminatkomplexes **21**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%. Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Der mittlere $\text{Yb}(1)\text{-C-C}$ -Winkel innerhalb des η^3 -gebundenen Aluminats ist mit 120° (av) signifikant gestaucht, verglichen mit dem für das η^2 -Motiv gefundenen Wert (169°) (Tabelle 8). Zudem erzwingt die η^3 -Koordination einen mit $2.809(2) \text{ \AA}$ extrem kurzen $\text{Yb}\cdots\text{Al}$ -Abstand, welcher gut korreliert mit dem in $[\text{Al}_3\text{Nd}_6(\mu\text{-Cl})_6(\mu_3\text{-Cl})_6(\mu\text{-}$

$C_2H_5)_9(C_2H_5)_5(OiPr)_2$ [258] gefundenen $Nd \cdots Al$ -Kontakt von 2.83 Å. Der im η^2 -koordinierten $[Yb(AlEt_4)_3]^-$ -Fragment beobachtete mittlere $Yb(2) \cdots Al$ -Abstand liegt mit 3.20 Å deutlich höher. Allerdings ist darauf hinzuweisen, daß diese Annäherung aufgrund geometrischer Gegebenheiten zustande kommt und eine bindende Metall/Metall-Wechselwirkung definitiv nicht nachzuweisen ist.

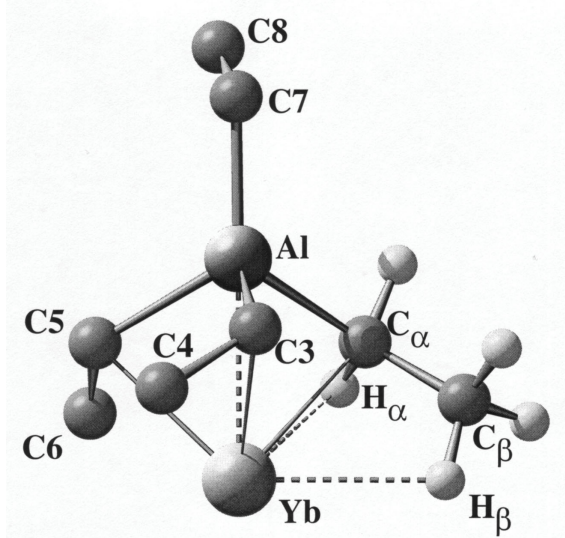


Abb. 17: SCHAKAL-Darstellung des DFT-Modells für das kationische Fragment $[Yb(AlEt_4)_3]^+$.

Tab. 8: Vergleich der röntgenstrukturanalytisch ermittelten und mittels DFT-Methoden berechneten Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Fragment $[Yb(AlEt_4)]^+$.

Parameter	Röntgenstruktur	DFT-Rechnung
$Yb - C_\alpha$	2.744(6) – 2.824(5)	2.573 – 2.575
$Yb - H_\alpha$	---	2.689 – 2.716
$Yb - C_\beta$	---	2.940 – 2.952
$Yb - H_\beta$	---	2.493 – 2.507
$Yb - Al$	2.809(2)	2.696
$Al - C_\alpha$	2.016(8) – 2.076(12)	2.136 – 2.140
$Al - C_\alpha'$	2.001(15)	1.978
$C_\alpha - Yb - C_\alpha$	71.5(3) – 72.3(2)	79.8 – 80.0
$Al - C_\alpha - C_\beta$	108.3(7) – 113.7(8)	116.5 – 117.6

Wie bereits für das anionische Fragment wurden auch für das System $[Yb(AlEt_4)]^+$ DFT-Rechnungen durchgeführt (Abb. 17). Die Ergebnisse korrelieren sowohl mit den röntgenstrukturanalytischen Daten als auch den für das anionische Fragment erhaltenen Ergebnissen sehr gut. Der mittels Dichtefunktionalmethoden berechnete $Yb \cdots Al$ -Abstand

liegt mit 2.70 Å niedriger als der experimentell ermittelte Wert. Auch hier ist die in der Festkörperstruktur gefundene Elongation auf eine Kompensation der positiven Ladung des Ytterbium(II)-Kations durch Ladungstransfer zurückzuführen.

Wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, ist das Zentralmetall formal 6-fach koordiniert und durch sekundäre Wechselwirkungen sterisch und elektronisch zusätzlich abgesättigt. DFT-Rechnungen haben gezeigt, daß die hier beobachtete η^3 -Anknüpfung die energetisch günstigste Koordinationsvariante eines Tetraalkylaluminat-Liganden an ein Seltenerdmetallzentrum darstellt [$\eta^2 \rightarrow \eta^3 = -8 \text{ kcal(mol)}$].

Verknüpfung der Fragmente: Wie aus Abbildung 18 zu entnehmen, bildet jeder η^2 -gebundene Aluminatligand eine Verknüpfung zwischen $[\text{Yb}(2)(\text{AlEt}_4)_3]^-$ und $[\text{Yb}(1)(\text{AlEt}_4)]^+$ mittels verbrückender $\text{Yb}\cdots\text{C}(\text{CH}_2)$ -Kontakte und $\text{Yb}(1)\cdots\text{H-C}$ -agostischer Wechselwirkungen. Dies führt zu einem sehr ungewöhnlichen $\mu\text{-}\eta^2/\mu\text{-}\eta^1$ -Koordinationsmodus. Die η^1 -gebundenen Ethylgruppen nähern sich dem $\text{Yb}(1)$ -Zentralmetall in einer „side-on“-Weise, was zusätzlich zu $\text{Yb}\cdots\text{C}(\text{CH}_3)$ -Kontakten im Bereich von 3.056(9)-3.364(6) Å führt.

Als Konsequenz daraus bilden die involvierten $\text{Yb-C}(\text{CH}_2)\text{-C}(\text{CH}_3)$ -Fragmente relativ spitze Winkel zwischen 85.3(4) und 97.3(3)°, welche typisch sind für agostische Deformationen [132,268]. Die mittels des Röntgenbeugungs-Experimentes lokalisierten H-Atome weisen auf das Vorhandensein je zweier α - und einer β -agostischen $\text{Yb}(1)\cdots\text{H}$ -Koordinationsarten für jeden „side-on“-gebundenen Ethylliganden hin. Eine vergleichbare „side-on“-Bindungssituation wurde erstmals in $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\mu\text{-C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Yb-C : 2.854(18) und 2.939(21) Å; Yb-C-C : 76.6°) beobachtet [176,269].

In letztgenanntem Komplex gestaltet sich das Koordinationsmuster insofern verschieden, als das der AlEt_3 -Ligand in diesem Falle als Donoraddukt an die Cp^*_2Yb -Einheit koordiniert ist. Die agostischen Wechselwirkungen werden als vernachlässigbar beschrieben da, im Gegensatz zum gängigen Entscheidungskriterium für agostische Bindungssituationen, die C-C-Bindung der Ethylgruppe mit 1.63(3) Å nicht verkürzt ist [270].

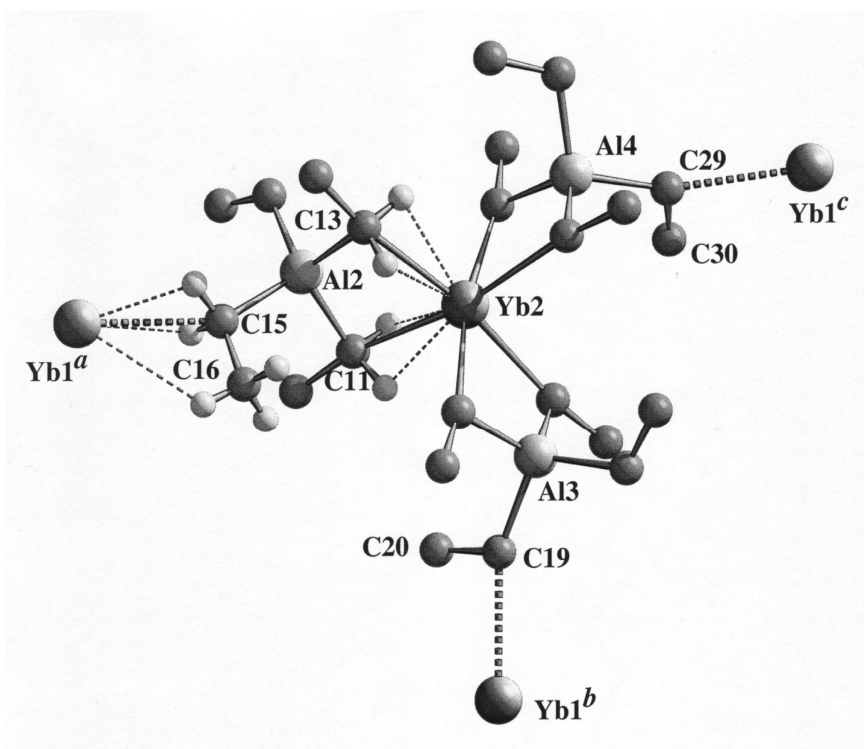


Abb. 18: SCHAKAL-Darstellung der Verknüpfung der Fragmente $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)_3]^-$ und $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)]^+$ im 3-dimensionalen Netzwerk von Komplex **21** durch Yb-C(CH₂)-Kontakte sowie Yb(1)···H-C-sekundäre Wechselwirkungen. Es resultiert eine ungewöhnliche $\mu\text{-}\eta^2 / \mu\text{-}\eta^1$ -Koordination (siehe auch Tabelle 9).

In Verbindung **21** hingegen werden C-C-Abstände der $\mu\text{-}\eta^1$ -koordinierten Ethylfunktionen im Bereich zwischen 1.516(10) und 1.528(8) Å gefunden. Diese Bindungslängen korrelieren sehr gut mit dem Ethyl C-C-Wert von 1.512(1) Å, welcher in einer experimentellen Ladungsdichte-Untersuchung an dem β -agostischen Komplex $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ ($\text{dmpe} = 1,2\text{-Bis}(\text{dimethylphosphino})\text{ethan}$) bestimmt werden konnte.

Durch diese drei „side-on“ an das Yb(1)-Metallkation gebundenen Ethylgruppen wird die Koordinationssphäre des Ytterbiums im formal kationischen Fragment $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)]^+$ auf eine Koordinationszahl von sechs komplettiert. Überraschenderweise fallen die Bindungslängen des η^3 -gebundenen Aluminatliganden sowie der $\mu\text{-}\eta^1$ -verbrückenden Ethylgruppen in den sehr engen Bereich von 2.744(6)-2.824(5) Å und sind somit nur geringfügig elongiert im Vergleich zu den entsprechenden mittleren Yb(2)-C-Abständen von 2.680 Å der η^2 -koordinierten Aluminat-Fragmente.

Tab. 9: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der μ - η^1 -Verknüpfung der beiden Fragmente $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)]^+$ und $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)_3]^-$ abgebildet in Abb. 18 und 19. C_α : C15, C19, C29; C_β : C16, C20, C30; C_{up} : C3, C5, C7; C_{down} : C15, C19, C29.

Verknüpfung an $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)_3]^-$ (Abb. 18)		Verknüpfung an $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)]^+$ (Abb. 19)	
Yb1^a – C15	2.818(5)	C3 – Yb1 – C15	163.4(2)
Yb1^b – C19	2.795(6)	C3 – Yb1 – C19	91.1(2)
Yb1^c – C29	2.778(6)	C3 – Yb1 – C29	87.0(2)
C_α – C_β	1.516(1) – 1.523(10)	C_{up} – Yb1 – C_{up}	71.9(av)
Al – C_α – C_β	114.4(4) – 116.2(5)	C_{down} – Yb1 – C_{down}	100.4(av)
Yb1 – C_α – C_β	85.3(4) – 97.3(3)		

Desweiteren ist in Abbildung 19 ein dritter Typ agostischer Wechselwirkung gezeigt, welcher drei α -C(CH₂)-H-Bindungen des η^3 -gebundenen Aluminatliganden umfaßt. Unter Einbeziehung der Tatsache, daß das Yb(1)-Metall durch 12 sekundäre Yb \cdots H-C-Wechselwirkungen effektiv abgeschirmt ist, kann von einer vergleichbaren Ladungsdichte auf beiden Ytterbium-Zentren ausgegangen werden, unabhängig von der Beobachtung leicht verkürzter Yb-C-Abstände in $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)_3]^-$ verglichen mit $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)]^+$. Diese Ergebnisse untermauern die Beschreibung von Komplex **21** als polymeres Netzwerk unter gleichzeitigem Ausschluß der Betrachtung als einfaches Kontaktionenpaar.

Die Notwendigkeit sekundärer Wechselwirkungen zur Vervollständigung der Koordinationssphäre des großen Yb(II)-Kations kann mittels DFT-Rechnungen am hypothetischen Molekül $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)]^+$ ebenfalls gezeigt werden. Das erhöhte Ladungsdefizit des sterisch untersättigten Metallzentrums wird durch verkürzte Yb \cdots C_α und Yb \cdots C_β-Abstände (2.573-2.575 und 2.940-2.952 Å) sowie α - und β -agostische Wechselwirkungen (Yb \cdots H_α = 2.698-2.716 Å; Yb \cdots H_β = 2.493-2.507 Å) kompensiert. Dieses Beispiel untermauert in exemplarischer Weise die ungewöhnliche Koordinationsflexibilität des Tetraalkylaluminatliganden.

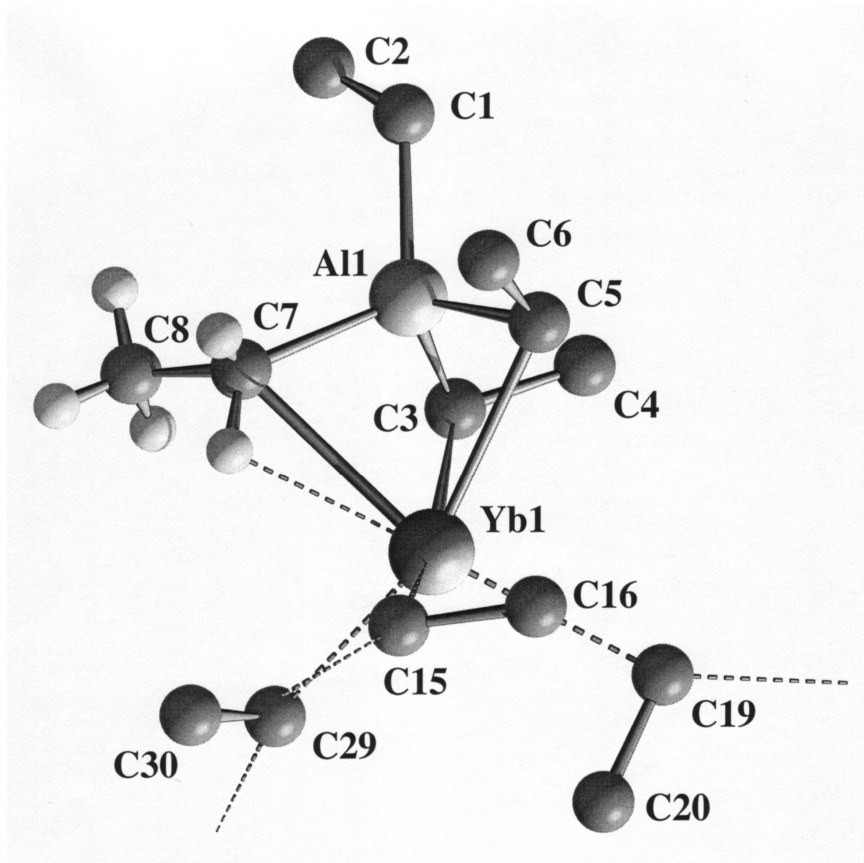


Abb. 19: SCHAKAL-Darstellung der Verknüpfungssituation am Fragment $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)]^+$ im 3-dimensionalen Netzwerk von Komplex **21** durch Yb-C(CH₂)-Kontakte sowie Yb(1)···H-C-sekundäre Wechselwirkungen (siehe auch Tabelle 9).

4. Schlußbetrachtung

Im Gegensatz zu Gruppe 4-Übergangsmetallen ist es für Lanthanoiden der zwei- sowie der dreiwertigen Oxidationsstufe mittels Amideliminierungs-Reaktionen möglich, definierte heterobimetallische Aluminatkomplexe zu generieren. Die strukturelle Charakterisierung gelingt in einer Vielzahl von Fällen. Auf diesem Wege konnten erstmals Tetraethylaluminat-Derivate des dreiwertigen Lanthans ($\text{La}[\text{AlEt}_4]_3$) sowie des zweiwertigen Ytterbiums ($\text{Yb}[\text{AlEt}_4]_2$) dargestellt werden. Wie röntgenstrukturanalytische Untersuchungen zeigen, beschreiten die Seltenerdmetalle in Abhängigkeit der Oxidationsstufe vollständig unterschiedliche Molekulargeometrien.

Während das dreiwertige System **19** einen mononuklearen Aufbau mit konventioneller η^2 -Koordination des Aluminatliganden zeigt, besteht die Festkörperstruktur der zweiwertigen Verbindung **21** aus einem hochkomplexen, 3-dimensionalen Netzwerk verbrückter Yb(II)-Aluminatfragmente. Zur sterischen Abschirmung der Metallzentren treten mannigfaltige, sekundäre Wechselwirkungen in Erscheinung. Darüberhinaus können alle drei theoretisch möglichen Aluminatkoordinationsweisen in diesem Molekül beobachtet werden.

Die in der Einleitung angesprochene Eignung organometallischer Seltenerdkomplexe als Modellsysteme für die homogene *Ziegler-Natta*-Katalyse wird durch die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Ergebnisse untermauert. Den als Cokatalysatoren eingesetzten Alkylaluminium-Komponenten werden unterschiedliche Rollen in der Gruppe 4-basierten Olefin-Polymerisation zugeschrieben: (1) Scavenger für Feuchtigkeit, (2) alkylierendes Reagenz, (3) Kettentransfer-Reagenz und (4) stabilisierendes Gegenion der aktiven Spezies [4,80,81,192,250]. Interessanterweise korreliert die katalytische Aktivität kationischer Zirkonocen(IV)-Komplexe signifikant mit der Wahl der Alkylgruppe R des Cokatalysesystems AlR_3 oder Methylaluminoxan (MAO). So besitzt beispielsweise der sterisch anspruchsvollste Katalysator $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2 / \text{Al}i\text{Bu}_3$ die höchsten Aktivitäten in der Ethylenpolymerisation, verglichen mit den AlMe_3 -, AlEt_3 - und MAO-aktivierten Zirkonocenen [271]. In Hinblick auf die in dieser Arbeit gezeigten strukturellen und theoretischen Ergebnisse bezüglich der Variabilität der Aluminatkoordination kann und sollte über eine sehr breitgefächerte Rolle der Aluminium-basierten Cokatalysatoren in der Olefin-Polymerisationskatalyse nachgedacht werden. Wie eingangs erwähnt, hat *Bochmann* bereits vor einigen Jahren die Bindungskapazität von Alkylaluminat-Liganden

an kationische Zirkonocene für die Bildung sog. „schlafender“, polymerisationsinaktiver Spezies verantwortlich gemacht [4,80,81,250]. Die Entstehung entsprechender Tetraalkylaluminat-Komplexe wird auf den Cokatalysator MAO [79,272] zurückgeführt, welcher neben „gebundenem“ ($\text{MAO}\cdot\text{AlMe}_3$) zu einem gewissen Anteil auch freies Trimethylaluminium (Al_2Me_6) enthält [78,273].

Die in dieser Arbeit erstmals näher untersuchte starke η^3 -Koordination [$\eta^2 \rightarrow \eta^3 = -8$ kcal/mol] beeinflusst die Bildung polymerisationsinaktiver Spezies möglicherweise in entscheidendem Maße. So wurde beispielsweise für die intramolekulare $\text{Ln}\cdots(\text{Olefin})$ -Verknüpfung in $\text{Cp}^*_2\text{Y}[\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ eine Bindungsenergie von 10.4 kcal/mol mittels dynamischer NMR-Techniken [274] als auch theoretischer Berechnungen ermittelt [36,275]. Untersuchungen von *Watson* und *Herskovitz* haben ergeben, daß das Alkylierungsmittel AlMe_3 stärker an das Lanthanoidocen $\text{Cp}^*_2\text{LuCH}_3$ bindet als das starke Donorlösungsmittel THF. So wird auch verständlich, daß nur geringfügige Mengen freien Trimethylaluminiums die Polymerisationsaktivität dieses Komplexes vollständig unterbinden [276]. Untersuchungen an anderen zwei- bzw. dreiwertigen Initiatoren wie $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{AlH}_3)(\text{NEt}_3)$ [148] und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{La}(\text{AlMe}_4)$ [149,277] haben gezeigt, daß sich die Anwesenheit aluminiumhaltiger Komponenten signifikant auf Faktoren wie katalytische Aktivität, Molekulargewichtsverteilung und Stereospezifität in der Acrylatpolymerisation auswirkt. Organolanthanoidkomplexe, insbesondere Metallocenderivate des Typs Cp^*_2LuR ($\text{R} = \text{Alkyl}$) haben sich in der Vergangenheit als sehr geeignete Systeme für die Modellierung aktiver *Ziegler-Natta*-Komplexe wie dem kationischen $[\text{Cp}^*_2\text{ZrR}]^+$ erwiesen. Insbesondere gestatteten sie genaueren Einblick in die Schlüsselschritte des Polymerisationsmechanismus wie Insertion, β -H-Eliminierung und β -Alkytransfer *via* CH-Aktivierung und σ -Bindungsmetathese [98,100], welche erheblichen Einfluß auf die drei Hauptschritte jeder Polymerisation (Kettenstart, -fortpflanzung und -abbruch) nehmen. Ermöglicht wurde dies durch die Isolierung und Charakterisierung polymerisationsaktiver Verbindungen einerseits sowie diskreter Zwischenstufen mit ankoordinierten Olefinoligomeren andererseits.

Darüberhinaus können Organolanthanoid-Komplexe, wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, auch als Modellsysteme für die Wechselwirkung aluminiumorganischer Cokatalysatoren mit Übergangsmetallzentren Verwendung finden und einen genaueren Einblick in dieses bis heute nur unzureichend beleuchtete Gebiet industriell sehr relevanter Katalysesysteme ermöglichen.

D

Die $\text{Ln}\cdots(\text{SiH})\text{-}\beta\text{-}$
monoagostische
Wechselwirkung in
Lanthanoidocen-
Komplexen

1. Lanthanoidocen-Komplexe gemäß der „Erweiterten Silylamidroute“

Bis dato wird die Mehrzahl der Organolanthanoid-Komplexe, und hier insbesondere auch die Klasse der Lanthanoidocene, mit Hilfe konventioneller salzmetathetischer Umsetzungen dargestellt [246,247,278-283]. Dies trotz einer Vielzahl von oftmals gravierenden Nachteilen [285] (At-Komplexierung, Halogenid-Kontamination, geringe Ausbeuten) und dem Problem der Limitierung in bezug auf die Wahl des zu koordinierenden Ligandensystems [285]. Letzteres Problem tritt auch bei Cyclopentadienyl-basierten Systemen auf, und hier speziell bei der Anbindung (verhenkelter) Bis(indenyl)- und Bis(benzindenyl)-Liganden, die sich auf dem Gebiet der Gruppe 4 Olefinpolymerisations-Katalyse als sehr effektiv erwiesen haben.

Dieser Zustand verwundert umso mehr, als daß in der Komplexchemie der letzten Jahre sich vor allem die sog. Amidrouten [286-291] aufgrund der Einfachheit der Reaktionsführung, den schonenden Reaktionsbedingungen sowie der völligen Abwesenheit von Nebenprodukten immer größerer Beliebtheit erfreuen. Die treibende Kraft dieser Amineliminierungs-Reaktionen liegt im pK_a -Wertunterschied zwischen Amin und einzuführendem, protoniertem Ligand. Als Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Amidrouten sind folgende Kriterien zu erfüllen:

- der zu koordinierende, protonierte Ligand HL muß eine, verglichen mit dem freizusetzenden Amin, höhere Acidität (d.h. geringeren pK_a -Wert) besitzen, so daß die den Ligandaustausch einleitende Protonierung des Amids vonstatten gehen kann
- das bei der Reaktion freiwerdende Amin sollte eine verhältnismäßig hohe Flüchtigkeit besitzen, um aus dem Reaktionsgemisch mittels Vakuum abgetrennt werden zu können
- das Donorverhalten des verwendetenamins sollte möglichst gering ausgeprägt sein, um eine - meist unerwünschte - Koordination des Amins an das Zentralmetall nach erfolgter Reaktion zu verhindern

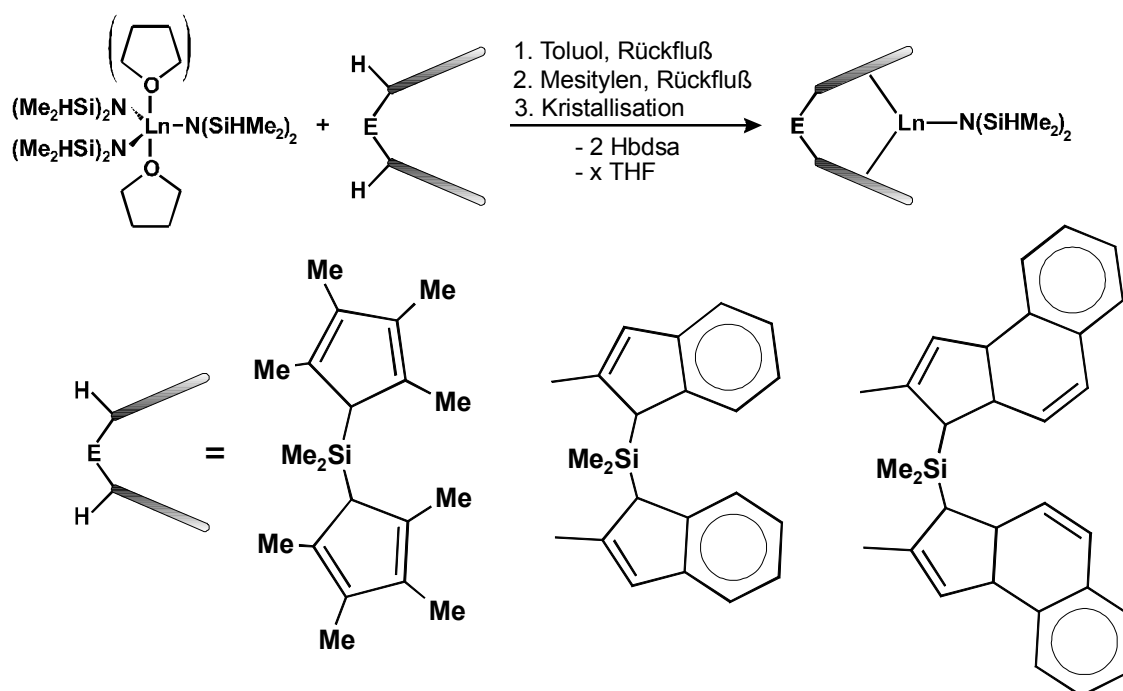
Auf dem Gebiet der industriell relevanten Komplexklasse der Gruppe 4-Metallocene haben die Eliminierungs-Reaktionen die Synthesen in den 90er Jahren signifikant verbessert bzw. zum Teil erst ermöglicht [286-291]. Etabliert wurde dieses Synthesekonzept allerdings bereits in den 70er Jahren, und zwar auf dem Gebiet der Lanthanoid-Chemie [292-294].

Als sehr wertvoll erwies sich in diesem Zusammenhang die Klasse der erstmals von *Bradley et al.* synthetisierten Bis(trimethylsilyl)amide der dreiwertigen Seltenerden, $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$. Der btsa-Ligand erfüllt in nahezu perfekter Weise die angegebenen Kriterien für die erfolgreiche Durchführung der Amidroute. Mit einem pK_a -Wert von 25.8 ist das Silylamid hinreichend basisch, um den Einsatzbereich auf ein weites Ligandenspektrum auszudehnen. Aufgrund der durch die Silylfunktionen vermittelten $d_\pi(\text{Si})$ - $p_\pi(\text{N})$ -Wechselwirkungen besitzt das bei der Reaktion freigesetzte Silylamin sehr schlechte Donoreigenschaften, wird sich somit nur in untergeordnetem Maß an das Seltenerdzentrum koordinieren. Darüberhinaus verhindert der sterische Anspruch des freien Amins eine Koordination an das Metallzentrum aus Platzgründen. Letztendlich liegt der Siedepunkt des Hbtsa mit 125°C so tief, daß eine Abtrennung im Vakuum keine Probleme bereitet. So war es ausgehend von den btsa-Komplexen möglich, eine Vielzahl neuartiger Komplexe, wie beispielsweise Alkoxide, Siloxide und β -Diketonate darzustellen [295]. Als wenig geeignet haben sich die Bis(trimethylsilyl)amide der Seltenen Erden für die Synthese der Komplexklasse der Lanthanoidocene erwiesen [281,296,297]. Der Grund dafür ist in dem hohen sterischen Anspruch des Silylamidliganden zu suchen [262], der eine Annäherung hochsubstituierter Cyclopentadiene an das Seltenerdzentrum erschwert.

Entscheidenden Fortschritt brachte die Reduzierung der Sterik des Amidliganden. Durch Ersatz einer der Methylgruppen des Trimethylsilyl-Restes gegen Wasserstoff kann dies erreicht werden. Die synthetisch gut zugänglichen Bis(dimethylsilyl)amide der dreiwertigen Lanthanoiden, $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ [168], weisen eine weitaus höhere sterische Flexibilität auf, was bereits an der, verglichen mit den btsa-Komplexen erhöhten Koordinationszahl von fünf zu erkennen ist [263]. Die eingeführte SiH-Funktion stellt darüberhinaus eine sehr gute IR- und NMR-spektroskopische Sonde dar. Mittels dieser ist es möglich, den Reaktionsverlauf zu verfolgen sowie Produkte gut zu charakterisieren.

Die Verwendung der bdsa-Komplexe ermöglichte somit erstmals die Synthese C_2 -symmetrischer *ansa*-Metallocene der Seltenen Erden unter Vermeidung der für die Salzmetathese typischen Probleme [211,212]. Darüberhinaus eröffnet sich mittels der sog. „Erweiterten Silylamidroute“ ein sehr breites Anwendungsspektrum, sowohl in bezug auf das eingesetzte Seltenerdmetall (geeignet über den gesamten Radienbereich) als auch den zu koordinierenden Liganden (Schema 35). So ist neben den konventionellen Cp*-Verbindungen die Synthese verbrückter Bis(indenyl)- und Bis(benzindenyl)-Komplexe in mittleren bis guten Ausbeuten möglich. Als einzig limitierender Faktor hat sich in den

Untersuchungen des Reaktionsverhaltens der bdsa-Komplexe die relativ geringe Basizität des Bis(dimethylsilyl)amins (pK_a : 22.8) gezeigt. Eine Amineliminierung gelingt mit genügend hohen Ratenkonstanten und entsprechenden Ausbeuten nur bei Verwendung von CH-aciden Ligandsystemen mit pK_a -Werten von unter 20. Es ist daher beispielsweise nicht möglich, die für die Anwendbarkeit in der Polymerisationskatalyse bedeutenden Fluorenylliganden – mit einem pK_a -Wert von 24.4 nur wenig acide – an das Seltenerdzentrum zu koordinieren [161].



Schema 35: Synthese dreiwertiger *ansa*-Lanthanoidocene nach der „Erweiterten Silylamidroute“ unter Verwendung SiMe₂-verbrückter Cp-, Indenyl- und Benzindenyl-Liganden.

Neben den *ansa*-verbrückten Systemen ist es mittels der „Erweiterten Silylamidroute“ auch möglich, andersgeartete Ligandtypen an das Seltenerdzentrum zu koordinieren. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang die Arbeiten von *Görlitzer* bezüglich der Synthese von Salen-, Sulfonamid- und Bisoxazolinderivaten der Lanthanoid-Metalle [149]. Ein weiterer limitierender Faktor, welcher im Gegensatz zum Themenkomplex der Ligandvariabilität bezüglich der CH-Acidität in weit geringerem Umfang Beachtung fand, ist der sterische Anspruch des zu koordinierenden Liganden. So stellt sich die Frage, wo die intrinsischen Grenzen der Lanthanoidocen-Komplexklasse bezüglich der Sterik liegen, d.h. inwieweit eine Erhöhung der Raumerfüllung eines Cyclopentadien-basierten Liganden von den Lanthanoidkationen toleriert und dieser somit koordiniert werden kann.

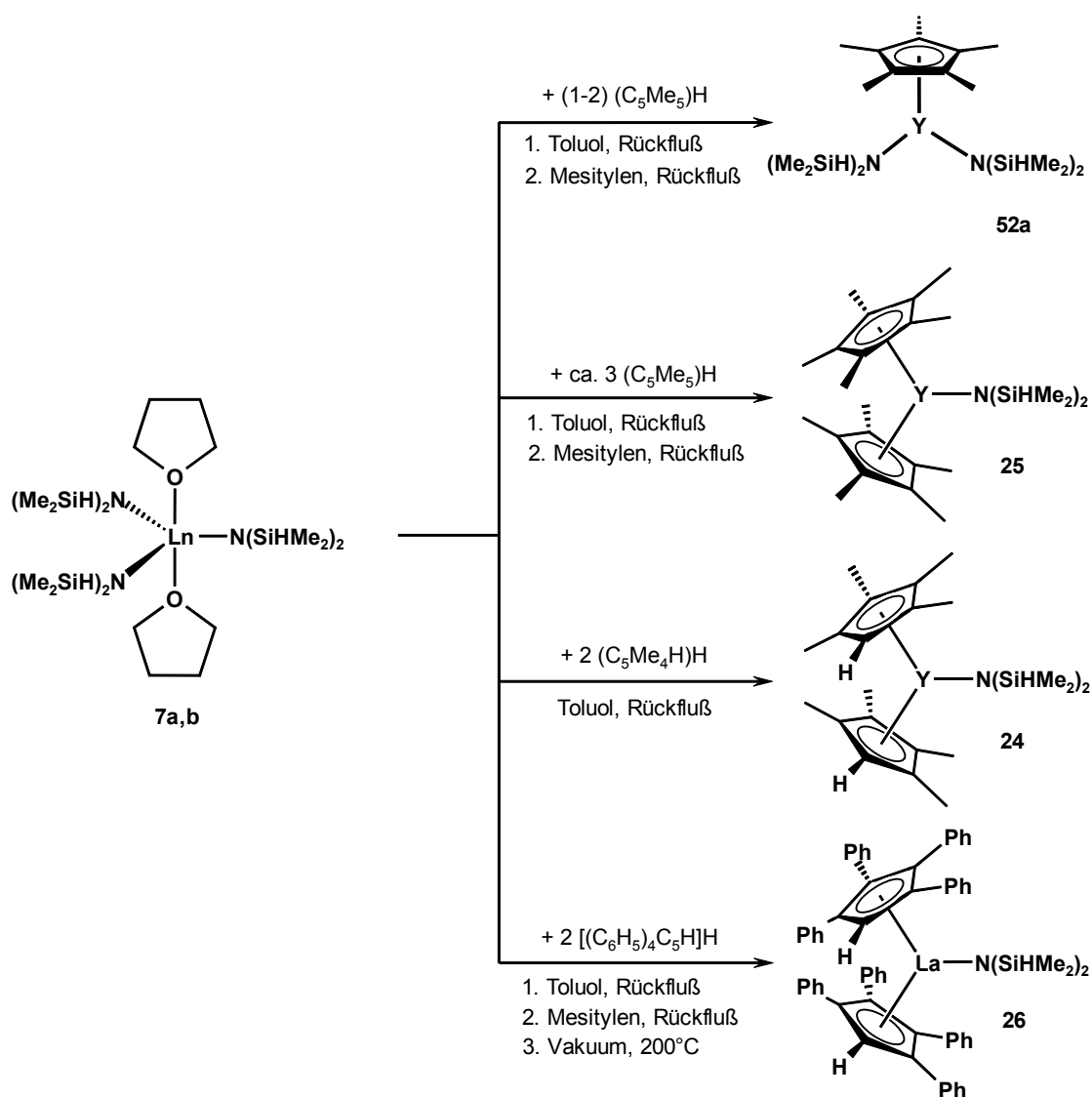
2. Sterisch überladene Lanthanoidocen-Komplexe

2.1 Synthese und Charakterisierung

Die Anwendbarkeit der Erweiterten Silylamidroute zur Darstellung unverbrückter Lanthanoidocene wurde bereits von *Görlitzer* für den standardmäßig verwendeten Pentamethylcyclopentadien-Liganden gezeigt [149]. Die Umsetzung des Eduktkomplexes $Y[N(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ (**7a**) mit zwei Äquivalenten Cp^*H ergibt in guten Ausbeuten den lediglich einfach substituierten Halbsandwich-Komplex $\text{Cp}^*\text{Y}[N(\text{SiHMe}_2)_2]_2$ **52a** als Hauptprodukt (Schema 36). Die dem Komplex $\text{Cp}^*\text{Y}[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$ vergleichbare Verbindung **52a** wird auch erhalten bei der Reaktion von **7a** mit nur einem Äquivalent Cp^*H (siehe Kap. F2.1). Bei Reaktionsführung unter Einsatz eines Überschusses (3 eq.) des CH-aciden Liganden ist eine zweifache Substitution unter Bildung des Metallocen-Komplexes $\text{Cp}^*_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (**25**) in guten Ausbeuten (76%) und Reinheiten möglich. Im Gegensatz dazu kann der sterisch leicht reduzierte Komplex $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{H}]_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$ **24** mittels stöchiometrischer Umsetzung von **7a** mit Tetramethylcyclopentadien unter weitaus mildereren Bedingungen isoliert werden (85% Ausbeute). Um die Grenzen sterischer Belastbarkeit der Erweiterten Silylamidroute auszutesten wurde versucht, den sterisch überladenen Liganden Tetraphenylcyclopentadien $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_5\text{H}]\text{H}$ (**27**) [298,299] an ein dreiwertiges Seltenerd-kation zu koordinieren. Während eine Anbindung dieses Ligandensystems an das kleine Y(III)-Metallzentrum [96] durch Umsetzung mit $Y[N(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ **7a**, auch unter sehr drastischen Reaktionsbedingungen (Erhitzen auf 200°C unter Vakuum in Substanz) nicht gelingt, ist es dem größeren Lanthan(III)-Kation möglich, zwei der sterisch überfrachteten Liganden zu koordinieren, unter Bildung des Komplexes $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_5\text{H}]_2\text{LaN}(\text{SiHMe}_2)_2$ **26**. Die Reaktion liefert Produkt **26** in Ausbeuten bis 68% nach 24-stündigem Rückflußkochen in Mesitylen. Offenbar ist auch für die Silylamidroute die sterische Diskriminierung bezüglich des Metallkationen-Radius, eine typische Eigenschaft der Lanthanoid-Komplexchemie, im Falle der hier verwendeten Ligandensysteme ein wichtiger Einflußfaktor.

Die IR-Spektren der isolierten Komplexe **24-26** wurden als Nujol-Verreibungen untersucht. Interessanterweise sind jeweils zwei gut voneinander unterscheidbare SiH-Streckschwingungs-Banden zu beobachten (Tabelle 10). Während das höher energetische

Signal in guter Übereinstimmung mit den Schwingungsbanden der Eduktkomplexe **7a** (2072 cm^{-1}) und **7b** (2051 cm^{-1}) liegt [300,301], ist ein signifikanter Shift von ca. 200 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen für die zweite Schwingungsbande zu detektieren (vgl. Tab. 10). Eine solche im IR-Spektrum beobachtbare SiH-Bindungsschwächung ist typisch für agostische Wechselwirkungen [302-304]. Hingegen steht das Auftreten einer monoagostischen Bindung in den Komplexen **24-26** im Gegensatz zu den für *ansa*-Lanthanoidocene meist beobachteten diagostischen Wechselwirkung der SiH-Funktionen mit dem Seltenerdzentrum [211,212].



Schema 36: Synthese der sterisch überfrachteten Komplexe **24-26** und **52a** nach der „Erweiterten Silylamidroute“.

Um detailliertere Informationen über den SiH-Bindungsmodus innerhalb dieser nicht-verbrückten Lanthanoidocen-Komplexe zu erhalten, wurden ^1H NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Das Vorhandensein agostisch verzerrter SiH-Fragmente manifestiert sich mittels eines signifikanten Hochfeld-Shifts der SiH-Protonensignale. Im Gegensatz zu den Beobachtungen im IR-Spektrum zeigen die entsprechenden NMR-Untersuchungen lediglich ein Signal für die Silylfunktionen des bdsa-Liganden, wobei eine starke Abhängigkeit der NMR-Verschiebung vom koordinierten Liganden festgestellt werden kann.

Tab. 10: IR- und NMR-spektroskopische Daten der monoagostischen Komplexe **24-26** im Vergleich mit den Eduktkomplexen **7a,b** sowie literaturbekannten diagostischen Lanthanoidocenen [211,212].

Verbindung	IR $\nu(\text{SiH})$ [cm^{-1}]	IR $\nu(\text{SiH}_{\text{agostic}})$ [cm^{-1}]	^1H NMR $\delta(\text{SiH})$ [ppm]
$\text{Cp}^{*2}\text{Y-bdsa}$ (24)	2043	1823	3.94
$\text{Cp}^*2\text{Y-bdsa}$ (25)	2057	1833	4.07
$(\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H})_2\text{La-bdsa}$ (26)	2068	1841	4.58
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^{*2})\text{Y-bdsa}$	---	1789	4.00
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^{*2})\text{La-bdsa}$	---	1845	4.18
$\text{Y}(\text{bdsa})_3(\text{THF})_2$	2072	1939	4.99
$\text{La}(\text{bdsa})_3(\text{THF})_2$	2051	1970	5.02

Aufgrund des reduzierten sterischen Anspruchs des Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden in Verbindung **24** ist die agostische Wechselwirkung wesentlich stärker als im korrespondierenden Pentamethylcyclopentadienyl-Komplex **25** ($\Delta\delta = 0.13$ ppm, siehe Tab. 10). Die agostischen Verschiebungen sind vergleichbar denen im diagostisch koordinierten Komplex $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$ ($\delta(\text{SiH}) = 4.00$ ppm) [211,212]. Der für den sterisch anspruchsvollsten Komplex **26** detektierte SiH-Shift ist, wenn auch weit weniger ausgeprägt, immer noch als signifikant zu bezeichnen. Diese Schwächung der agostischen Wechselwirkungen ist auf die verminderte *Lewis*-Acidität des größeren La(III)-

Zentralmetalls bzw. den stark erhöhten sterischen Anspruch des koordinierten Ligandensystems Tetraphenylcyclopentadienyl zurückzuführen.

2.2 Die Natur der agostischen Wechselwirkung

Wie eine Anzahl röntgenstrukturanalytischer Untersuchungen an Lanthanoidocen-Silylamidkomplexen gezeigt haben, ist ein wesentliches Charakteristikum dieser Verbindungen die „elektrostatische“ Wechselwirkung des Lewis-aciden, elektronen-defizitären Metallzentrums mit der „elektronenreichen“ SiH-Silylfunktionen des koordinierten Bis(dimethylsilyl)amids [130,211,212,305,306]. Ähnlich geartete Wechselwirkungen wurden unter Einbeziehung von Molekülorbital-Betrachtungen bereits bei einer Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen mit koordinierten CH-Bindungen, wie beispielsweise Alkyl- oder Alkenylliganden beobachtet. Dabei agieren diese stets als formale $2e^-$ -Donoren. Für diese Art der Wechselwirkung wurde von Brookhart und Green die Bezeichnung „agostisch“ eingeführt [307,308]. Seitdem wird der Begriff „agostisch“ nicht nur für CH-Gruppen, sondern in einem größeren Umfang für ungewöhnliche (Si-X)...TM-Wechselwirkungen (X = H, C; TM = Übergangsmetall) benutzt. Agostische Bindungen werden als wichtiger Einflußfaktor auf die Ligandreaktivität organometallischer Komplexe, insbesondere in der Olefinpolymerisation, diskutiert.

Die Natur dieser Wechselwirkung wurde anfangs als 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung zwischen der CH-Funktion und unbesetzten *d*-Orbitalen des Übergangsmetalls gedeutet, was zu einem Ladungstransfer von der elektronenreichen CH-Bindung auf das Metall führen sollte. Bei formaler Betrachtung kann ein agostischer Ligand nach dieser Deutung als 4-Elektronen-Donor angesehen werden, wobei zwei Elektronen vom Kohlenstoff auf das Metallzentrum unter Bildung einer klassischen σ -Bindung M-C transferiert werden, und die beiden verbleibenden Elektronen aus dem CH-Fragment heraus donieren. Neuere theoretische Untersuchungen am Komplex Ethyltitantrichlorid hingegen haben gezeigt, daß nur ein doppelt besetztes Molekülorbital für die Anbindung des Liganden an das Übergangsmetall verantwortlich ist, somit der Ligand formell gesehen nur als 2-Elektronen-Donator betrachtet werden darf [268].

Die Anwesenheit solcher agostischer, also sekundärer Wechselwirkungen in einem Komplex kann mittels verschiedener Methoden nachgewiesen werden:

- Geometrische Deformation des agostischen Liganden, was sich hauptsächlich in einer Elongation der E-H-Bindung (E = C, Si) äußert, begleitet von relativ kurzen M \cdots H-Kontakten und einer Verzerrung der Ligandgeometrie hin zum Übergangsmetall [268,307-309]. In einer Vielzahl röntgenstrukturanalytischer Untersuchungen wurde versucht, die exakten Positionen der agostisch wechselwirkenden H-Atome zu lokalisieren. Besser geeignet sind hierfür Neutronen- und Elektronen-Beugungsexperimente.
- Die durch agostischen Kontakt M \cdots H hervorgerufene Bindungsschwächung im E-H-Fragment kann in der IR-Spektroskopie sehr gut mittels eines signifikanten Shifts der E-H-Streckschwingung zu tieferen Frequenzen verfolgt werden [263,302-304,310].
- Die Annäherung von Metallzentrum und E-H-Proton ruft im NMR-Spektrum das Auftreten charakteristischer Shifts hervor. Weiterhin sind eine Reduzierung der J_{CH} -Kopplungskonstante und, in Abhängigkeit von der Art des Metallzentrums, Spin/Spin-Kopplungen zwischen Proton und Metall zu detektieren [304,310-312].

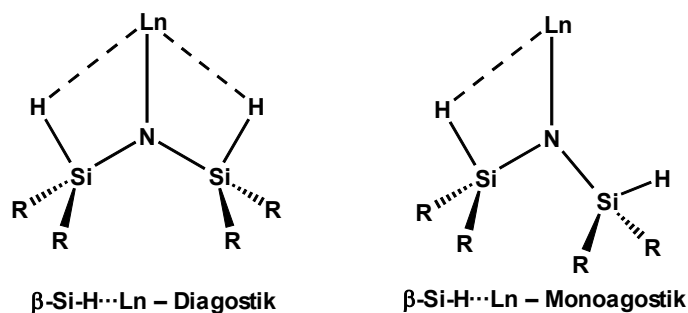


Abb. 20: Struktur motive der di- sowie der monoagostischen Wechselwirkung der SiH-Gruppe mit einem Seltenerdzentrum.

In den vergangenen Jahren wurde eine Vielzahl von Komplexen mit Si-H \cdots M-Wechselwirkungen beschrieben. Auf dem Gebiet der Organolanthanoidchemie hingegen sind hauptsächlich die Arbeiten von *Eppinger* [211,212] und *Hieringer* [313] zu erwähnen. In Lanthanoidocen-Silylamidkomplexen, die gemäß der „Erweiterten Silylamidroute“ synthetisiert wurden, trifft man auf eine nur selten auftretende diagostische Wechselwirkung der SiH-Protonen mit dem Seltenerdmetallkation (Abb. 20). Theoretische

Untersuchungen haben gezeigt, daß die Entstehung mono- oder diagostischer Bindungen sehr eng korreliert mit Kationengröße einerseits und sterischem Anspruch der Ligandperipherie andererseits.

Inwieweit sich der agostische Bindungsmodus der neu synthetisierten, sterisch überfrachteten Lanthanoidocen-Verbindungen von den bereits beschriebenen *ansa*-Seltenerdmetallocenen unterscheidet, wird Gegenstand des folgenden Kapitels sein.

2.3 Die Ln \cdots (Si-H) β -monoagostische Wechselwirkung

Um die mittels IR- und NMR-spektroskopischer Methoden postulierten monoagostischen Wechselwirkungen in Verbindung **24-26** zu verifizieren, wurden Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Zum Vergleich sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Tabelle 11 aufgeführt (eine ausführliche Strukturdiskussion der Komplexe **24** und **25** wurde bereits von *Görlitzer* durchgeführt [149]). Die Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P1* und weisen eine verzerrt trigonal-planare Anordnung der Liganden um das dreiwertige Seltenerdzentrum auf. Alle Molekülstrukturen weisen eine mehr oder minder stark ausgeprägte β -SiH monoagostische Wechselwirkung mit dem dreiwertigen Seltenerdzentrum auf. In jedem Komplex kann ein enger Ln \cdots Si-Kontakt detektiert werden, welcher mit 3.05-3.26 Å eindeutig im Bereich bindender Wechselwirkungen liegt [157,314]. Darüberhinaus bewirken diese sekundären Bindungen eine signifikante Kontraktion des Ln-N-Si-Winkels (99.7-107.4°); die vergleichbaren Winkel in den Vorstufenverbindungen **7a,b** liegen im Bereich 109.3-123.2° [168]. Aufgrund der monoagostischen Wechselwirkung ist der Si-N-Si-Winkel verglichen mit den

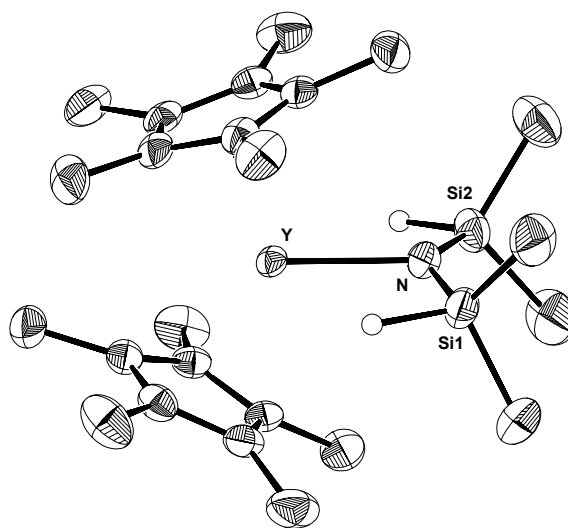


Abb. 21: ORTEP-Plot der Festkörperstruktur von Komplex **25**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

diagostischen *ansa*-Lanthanoidocen-Komplexen mit 131.9-139.8° nur geringfügig aufgeweitet.

Die Molekularstruktur des Komplexes $\text{Cp}^*_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (**25**) zeigt die β -SiH monoagostische Bindung des Silylamidfragments an das Metallzentrum am deutlichsten (Abb. 21). Die wechselwirkende SiH-Funktion weist einen $\text{Y}\cdots\text{Si}(1)$ -Kontakt von 3.0506(7) Å auf, welcher vergleichbar ist mit den ermittelten Werten der Komplexe *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-C}_9\text{H}_5)_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (3.082(1) Å) und *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (3.034(1) Å), welche die oben angesprochene diagostische Wechselwirkung aufweisen [211,212]. Die Länge einer vergleichbaren konventionellen Ln-Si σ -Bindung in $\text{Cp}^*_2\text{Sm}[\text{SiH}(\text{SiMe}_3)_2]$ [314] liegt bei 3.0524(8) Å. Weitere Unterstützung erfährt die Annahme einer monoagostischen Wechselwirkung aus den beiden stark unterschiedlichen Y-N-Si-Winkeln, welche mit 99.7(1) und 124.9(1)° um über 25° voneinander differieren. Dabei liegt die zum größeren Winkel korrespondierende Bindungslänge Y-Si(2) bei 3.5363(7) Å. Im Vergleich zu der synthetischen Vorstufenverbindung $\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ **7a** ist der Si(1)-N-Si(2)-Winkel in **25** signifikant elongiert (**7a**: 123.1(2)-125.5(2)°; **25**: 134.2(1)°).

Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $\text{Cp}^*_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$ **24** (Abb. 22) beweist auf eindrucksvolle Weise den Einfluß sterischer Faktoren auf den β -SiH agostischen

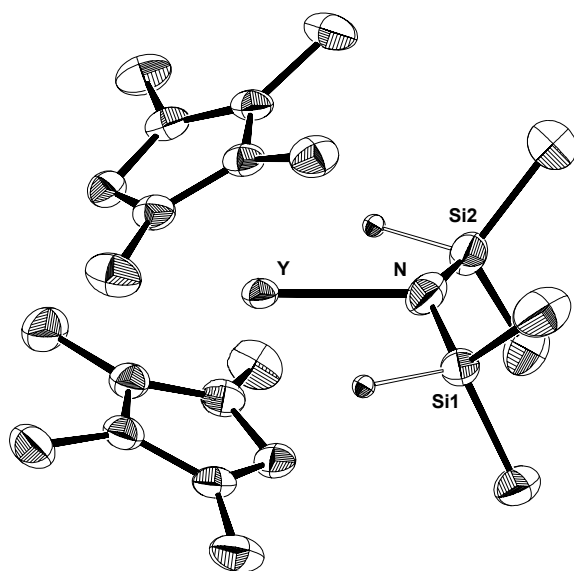


Abb. 22: ORTEP-Plot der Festkörperstruktur von Komplex **24**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bindungsmodus des *bdsa*-Liganden. Ein Austausch des Pentamethylcyclopentadienyl- gegen den Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden in **24** ändert die sterischen Gegebenheiten am Zentralmetall. Die dadurch reduzierte sterische Absättigung des Seltenerdmetalls rückt das Molekül in Reichweite der Bildung einer diagostischer Wechselwirkung, stellt somit einen „Übergangszustand“ zwischen monoagostischem Komplex **24** und diagostischer Verbindung *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-C}_9\text{H}_5)_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$ dar. Als Konsequenz daraus kann einer der $\text{Y}\cdots\text{Si}$ -Kontakte als

eindeutig agostisch bezeichnet werden ($Y\cdots Si(1) = 3.1213(6) \text{ \AA}$; $Y-H(1) = 2.57(3) \text{ \AA}$; $Y-N-Si(1) = 103.19(8)^\circ$). Die zweite $Y\cdots Si$ -Wechselwirkung hingegen liegt mit den entsprechenden Bindungsparametern eindeutig im Übergangsbereich von nichtbindend zu agostisch wechselwirkend ($Y\cdots Si(2) = 3.2887(5) \text{ \AA}$; $Y-H(2) = 2.89(3) \text{ \AA}$; $Y-N-Si(2) = 111.63(9)^\circ$). Der im Vergleich zu **25** erweiterte sekundäre Bindungsmodus wird durch andere Bindungsparameter untermauert. So ist $\Sigma(Y-N-Si)$ mit einem Wert von 214.8° für Komplex **24** deutlich geringer als für Verbindung **25** ($\Sigma(Y-N-Si) = 224.6^\circ$) und als Konsequenz daraus der $Si(1)-N-Si(2)$ -Winkel in **24** mit $139.8(1)^\circ$ deutlich geweitet (**25**: $134.9(1)^\circ$). Als Vergleich sei der extrem aufgeweitete $Si-N-Si$ -Winkel von $153.3(2)^\circ$ in dem diagostischen Komplex *rac*- $Me_2Si(2-Me-C_9H_5)_2YN(SiHMe_2)_2$ angegeben. Der Tetramethylcyclopentadienyl-Ligand weist in $Cp^*_2YN(SiHMe_2)_2$ (**24**) eine *anti*-Konformation auf, so daß die Wasserstoffatome in einer gestaffelten Anordnung der beiden 5-Ringe zum Liegen kommen, was aus Gründen der Minimierung sterischer Abstoßung die günstigste Molekülgeometrie darstellt.

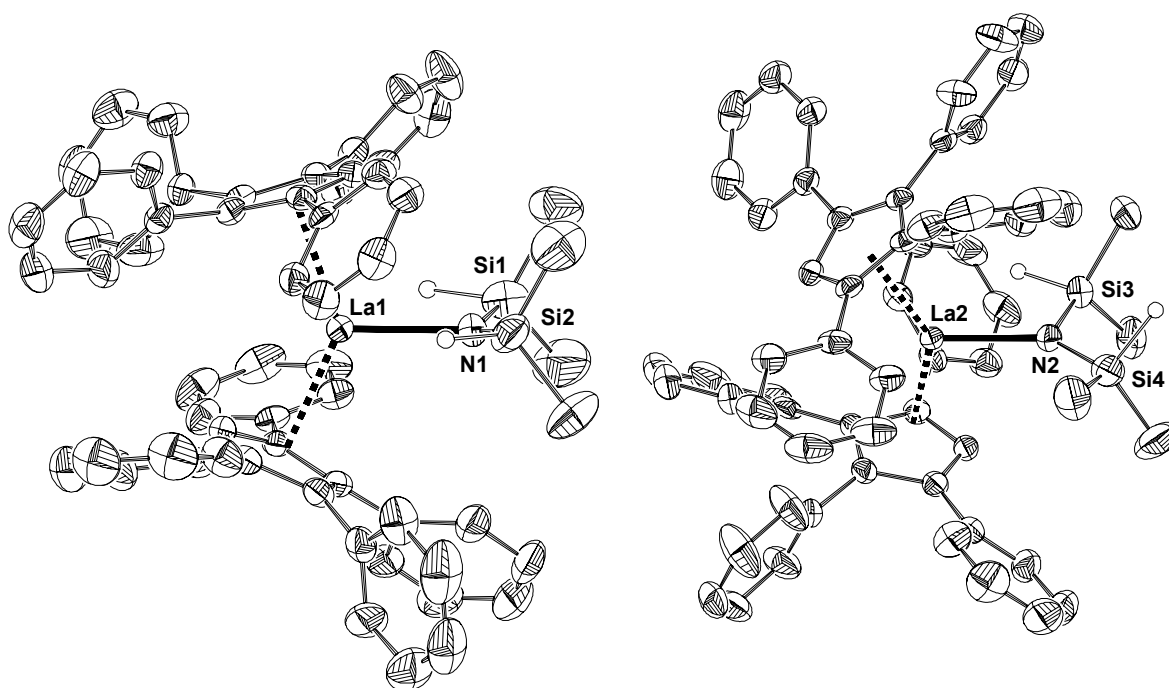


Abb. 23: ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von Komplex **26**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen, ausgenommen der silylischen Protonen.

Wie mittels der Röntgenstrukturanalysen der Komplexe **24** und **25** gezeigt werden konnte, bewirkt eine leichte Erhöhung des sterischen Anspruchs einen Wechsel von definitiv

monoagostischer Wechselwirkung in **25** hin zu einem „Übergangszustand“ in Verbindung **24** mit erheblichen Anteilen einer diagostischen Silylfixierung an das Y(III)-Zentrum. Diese Ergebnisse zugrundeliegend sollte eine weitere Erhöhung des sterischen Anspruches der Ligandperipherie, beispielsweise durch Koordination des überfrachteten Tetraphenyl-Cyclopentadiens **27**, sich in einer weiteren Stärkung, respektive Verkürzung des Ln...Si-Kontaktes niederschlagen. Da die Synthese des Yttrium-Analogons nicht gelang, ist ein struktureller Vergleich und entsprechende Rückschlüsse bezüglich der Bindungssituation am Seltenerdzentrum nur anhand der Röntgenstrukturanalyse des Lanthan-Komplexes **26** möglich.

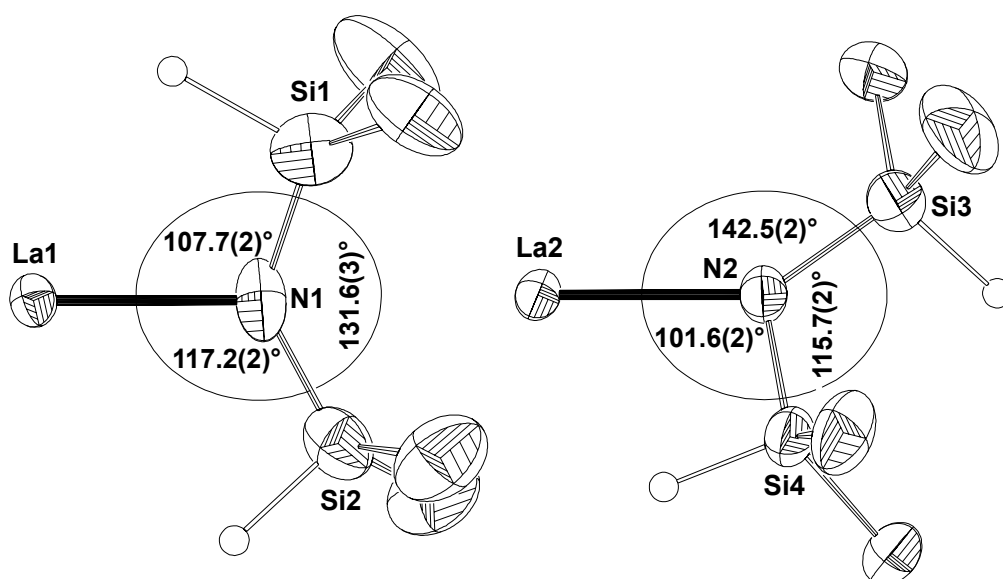


Abb. 24: ORTEP-Darstellung der zwei unterschiedlichen La-bdsa-Fragmente der Festkörperstruktur von Komplex **26**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Silylprotonen dargestellt.

Wie eingangs erwähnt, besitzt Komplex **26** ein den bereits diskutierten Verbindungen **24** und **25** identisches Strukturmotiv: eine verzerrte trigonal-planare Anordnung der Liganden um das dreiwertige Lanthan-Zentralmetall. Der Komplex zeigt ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten, was sich strukturchemisch dahingehend manifestiert, daß in der Elementarzelle zwei Moleküle differierender Strukturgeometrie zu finden sind (Abb. 23 und Tabelle 11) [315]. Aufgrund der sehr hohen sterischen Überfrachtung ist eine Aufweitung des Cp1-La-Cp2-Winkels auf 135.2/136.9° zu beobachten, was sehr gut mit dem für den vergleichbaren Titanocenkomplex $(\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H})_2\text{TiCl}_2$ gefundenen Wert korreliert

(136.4(2)°) [316]. Der Abstand der Cyclopentadienyl-Liganden vom Seltenerdzentrum liegt mit 2.604-2.644 Å im für Lanthanocen-Komplexe typischen Bereich. Bemerkenswert ist die Anordnung der am Cp-Ring gebundenen H-Atome zueinander. Um sterische Abstoßungen zu unterbinden, ist eine *anti*-Konformation der beiden Cp-H Fragmente realisiert.

Tab. 11: Wichtige Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Lanthanoidocenkomplexe **24-26**.

Parameter	Cp ⁺ ₂ Ybdsa [24]	Cp* ₂ Ybdsa [25]	(Ph ₄ C ₅ H) ₂ Labdsa [26]
Bindungsabstände [Å]			
Ln – C _g 1	2.372	2.383	2.635 / 2.644
Ln – C _g 2	2.349	2.378	2.616 / 2.604
Ln – Si(1)	3.2887(5)	3.0506(7)	3.472(2) / 3.889(3)
Ln – Si(2)	3.1213(6)	3.5356(7)	3.261(2) / 3.193(2)
Ln – N	2.277(2)	2.2803(18)	2.361(5) / 2.381(4)
Bindungswinkel [°]			
C _g 1 – Ln – C _g 2	131.3	134.23(11)	135.2 / 136.9
Si(1) – N – Si(2)	139.8(1)	134.86(12)	131.6(3) / 115.7(2)
Ln – N – Si(1)	111.63(9)	99.68(10)	117.2(2) / 142.5(2)
Ln – N – Si(2)	103.19(8)	124.91(13)	107.7(2) / 101.6(2)

Überraschenderweise zeigen die beiden in der Elementarzelle enthaltenen Moleküle zwei vollständig verschiedene Koordinationsmodi der Bis(dimethylsilyl)amid-Fragmente an das dreiwertige Zentralmetall (Abb. 24 und Tabelle 11). Die Koordinationsgeometrie des bdsa-Liganden an La(1) in Komplex **26** ist vergleichbar mit Verbindung **24**, einem Übergang zwischen mono- und diagostisch gebundenem Silylfragment. Dementsprechend liegen die La...Si-Abstände bei 3.261(2) und 3.472(2) Å, die La-N-Si-Winkel sind mit 107.7(2) und 117.2(2)° relativ spitz. Durch diese Silylamidanbindung erfährt der Si-N-Si-Winkel eine Aufweitung auf 131.6(3)°. Das zweite Molekül hingegen weist eindeutig eine stark monoagostische Koordination des bdsa-Liganden an das Lanthankation auf. Die beiden La...Si-Abstände (3.193(2) und 3.889(3) Å) differieren um ca. 0.7 Å, dementsprechend

liegen die La-N-Si-Winkel mit 101.6(2) und 142.5(2)° extrem stark auseinander. Wegen der monoagostischen Wechselwirkung liegt der Si-N-Si-Winkel mit 115.7(4)° im Normbereich. Erstaunlicherweise ist das nicht-wechselwirkende Silylproton vom Lanthanoidmetall wegorientiert.

Diese Beobachtungen zugrundelegend stellt sich die Frage, inwieweit bezüglich dieses Komplexsystems die Annäherung der Silylfragmente und damit einhergehenden Geometriverzerrungen auf tatsächlich vorhandene energetische Wechselwirkungen zurückzuführen sind oder vielmehr Packungseffekte im Kristallgitter für diese Beobachtungen verantwortlich zu machen sind.

3. Schlußbetrachtung

Es konnte gezeigt werden, daß mit Hilfe der sog. „Erweiterten Silylamidroute“ ein weiter Bereich unverbrückter dreiwertiger Lanthanoidocen-Komplexe synthetisch zugänglich ist. Ein Vergleich mit der konventionellen salzmetathetischen Route in bezug auf Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Reinheiten beweist auch in diesem Falle die Überlegenheit der Amineliminierungsreaktion: die Verwendung maßgeschneiderter Eduktverbindungen wie $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ [168] scheint der Schlüsselschritt zur Anbindung sterisch überfrachteter Cp-Liganden zu sein. Somit kann die Silylamidroute [211,212] auch bezüglich ihrer „sterischen Ligandvariabilität“ als sehr breit anwendbar bezeichnet werden. Eine koordinative Übersättigung des Seltenerdzentrums wird in Abhängigkeit von der Größe des Lanthanoidkations toleriert.

Die SiH-Funktion hat sich bei der Untersuchung dieser Komplexklasse einmal mehr als hervorragende IR- und NMR-spektroskopische Sonde herausgestellt. Daneben konnte ein sehr interessanter sekundärer Bindungsmodus des bdsa-Liganden an das Seltenerdzentrum beobachtet werden. Im Gegensatz zu den *ansa*-Lanthanoidocenen bildet sich im Falle der Cyclopentadiene bevorzugt eine monoagostische Wechselwirkung der SiH-Gruppe mit dem Metallzentrum. Diese Ergebnisse bestätigen die von *Hieringer* durchgeführten theoretischen Berechnungen bezüglich der Differenzierung in mono- und diagostische Wechselwirkungen als ein komplexes Zusammenspiel sterischer Faktoren, d.h. der Kationgröße des Zentralmetalls einerseits und des sterischen Anspruchs des Ligandensystems andererseits [313]. Dabei scheint als allgemeingültige Regel zu gelten, daß im Falle sterischer Untersättigung der ionisch zu betrachtenden *f*-Organometallverbindungen die diagostische Wechselwirkung bestimmend wird.

E

Lanthanoidocen-

Alkylaluminatkomplexe

als reaktive Intermediate

1. Lanthanoidocen-Aluminat- und Alkylkomplexe via Silylamideliminierung

1.1 Ligandeeinfluß auf die katalytische Reaktivität

Die Zielsetzung bei der Entwicklung und Etablierung der sog. „Erweiterten Silylamidroute“ war es, eine neue Palette *ansa*-verbrückter Seltenerdmetallocene für homogenkatalytische Anwendungen zur Verfügung zu stellen [211,212]. Die Reaktivität von Seltenerdmetallocenen des Typs „Cp₂Ln-X“ in homogenkatalytischen Anwendungen wird in erster Linie von der Natur des dritten Liganden X bestimmt. Ausgehend von den über die gut untersuchte Salzmetathese zugänglichen Metallocenhalogenid-Komplexen ist es gelungen, eine Vielzahl unterschiedlicher Liganden an das Cp₂Ln-Fragment zu koordinieren.

Ähnlich gestaltet es sich bei der neuen Komplexklasse der Metallocendimethylsilylamide. Zwar zeigen derartige Verbindungen sehr hohe Aktivitäten in der Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) [149], hingegen sind sie in der Verknüpfung unpolarer Olefinmonomere mit schwachen Donoreigenschaften katalyseinaktiv. Dies dürfte auf die im Vergleich zu Ln-Alkyl- stärkeren Ln-Silylamidbindungen und den besonderen Koordinationsmodus des Bis(dimethylsilyl)amid-Liganden zurückzuführen sein. Die β-SiH diaagostische Wechselwirkung bewirkt durch die Aufspreizung des Si-N-Si-Winkels des bdsa-Liganden eine effektive Abschirmung des Seltenerdzentrums. Eine den katalytischen Prozeß einleitende Ankoordination des Monomermoleküls und Dissoziation der Amid-Bindung wird daher erschwert (siehe Abb. 25).

Als besonders vielversprechend für katalytische Anwendungen seltenerdbasierter Systeme zeigen sich kationische Komplexe sowie Alkyl- und Hydridderivate der Lanthanoidocene (siehe Einleitung). Wie von *Eppinger* gezeigt werden konnte ist die Synthese kationischer Seltenerdmetallocene ausgehend von Silylamidvorstufen mittels Protolyse bzw. Boranalyse der Amidbindung prinzipiell gut durchführbar [161]. Erste Untersuchungen der katalytischen Aktivität dieser Systeme in einer *Danishesky*-Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion zeigten vielversprechende Ergebnisse mit hohem Potential für zukünftige Anwendungen [317].

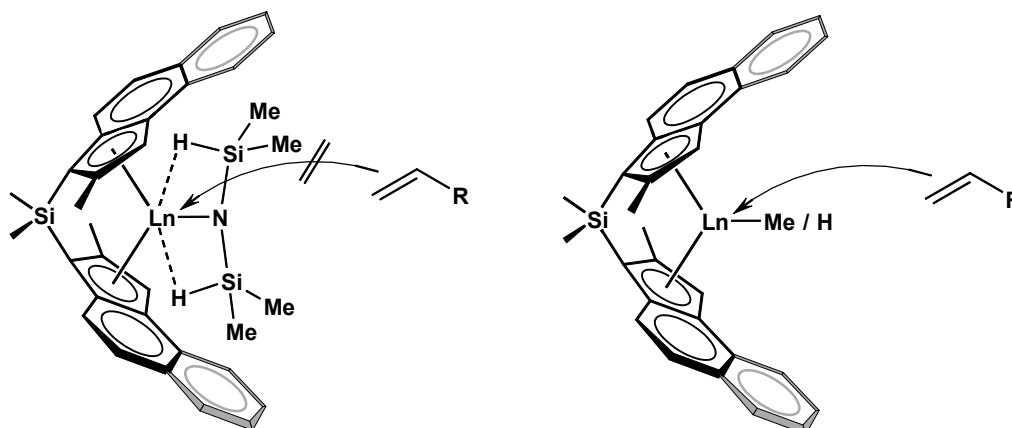


Abb. 25: Diskriminierung der Monomerkoordination zwischen Silylamid- und Alkyl-/Hydrid-Lanthanoidocenkomplex aufgrund der diagostischen Wechselwirkung der SiH-Protonen mit dem Seltenerdzentrum.

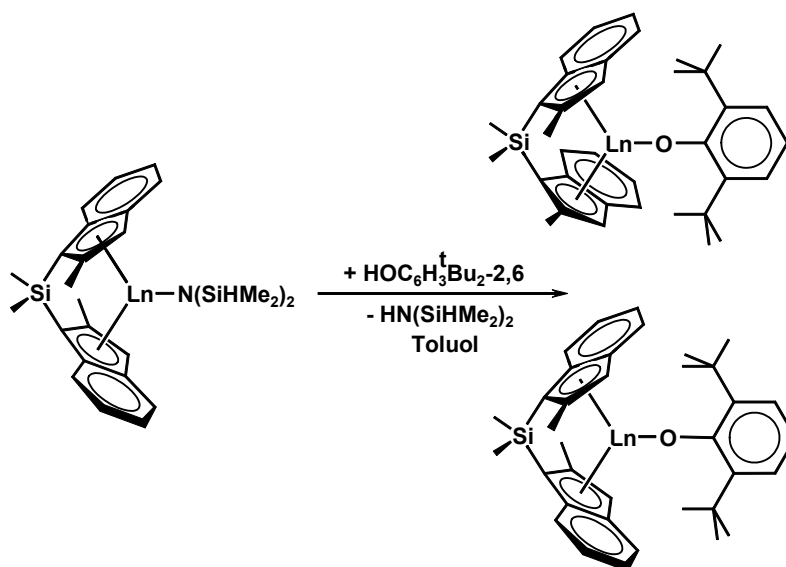
Vielfältiger in der Anwendung und somit ein potentiell interessanteres synthetisches Ziel sind die Alkylkomplexe der Seltenerdmetallocene. Diese Verbindungen katalysieren eine Vielzahl unterschiedlichster Reaktionstypen, insbesondere auch die Polymerisation apolarer Monomere. Weiterhin stellen Metallocenalkyle nicht nur wichtige Alkyltransfer-Reagentien dar [318], sondern sind vielmehr die bedeutendsten Vorstufen für die Generierung hydridischer Derivate der Lanthanoidocene [319], welche bis dato den „Aktivitätsrekord“ in der Ethylenpolymerisation halten, somit also die katalytisch aktivsten Lanthanoidkatalysatoren darstellen [86,101].

1.2 Retrosynthetische Überlegungen

Es existieren eine Vielzahl literaturbekannter Syntheserouten für Alkylkomplexe der Seltenerdmetallocene. Für gewöhnlich werden die mittels Salzmetathese erzeugten Metallocenchloride $(CpR)_2LnCl$ durch Umsetzung mit der äquimolaren Menge eines Lithiumalkyls oder -aryls in Tetrahydrofuran in die entsprechenden Derivate überführt [135,278,283,320-322]. Weniger breit anwendbar ist die Behandlung von $Ln(CpR)_3$ -

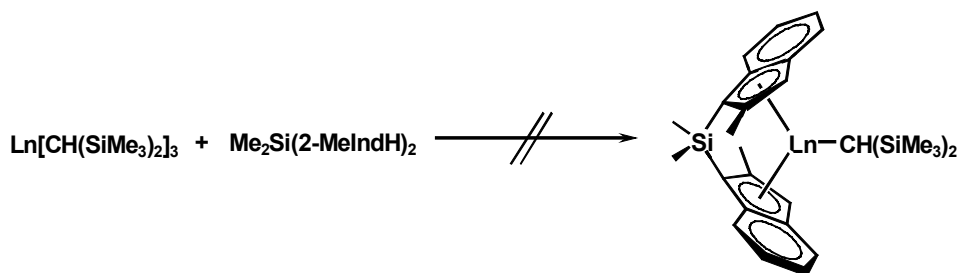
Derivaten mit LiR [323] sowie die Oxidation zweiwertiger Samarocenkomplexe $(\text{CpR})_2\text{Sm}$ mit Quecksilberalkylen HgR_2 [324-326] oder Trialkylaluminium AlR_3 [175].

Ein von *Eppinger* näher untersuchter Syntheseweg ist die Anwendung der sog. Aryloxidroute, d.h. die Umwandlung von Aryloxiden in Silylalkylverbindungen, bekannt aus der Synthese der dreiwertigen *Lappert*-Alkyle $\text{Ln}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [327]. Jedoch zeigte sich, daß diese Reaktion nicht ohne weiteres auf *ansa*-Lanthanoidocen-Silylamide übertragbar ist [161]. Eine direkte Überführung der Metallocen-Bis(dimethylsilyl)amide in die entsprechenden Aryloxide durch Umsetzung mit den stärker sauren Phenolderivaten $\text{HO}(\text{Ar}^{2,6}\text{tBu})$ läuft unter gleichzeitiger Epimerisierung des C_2 -symmetrischen Ligandgerüsts ab (Schema 37).



Schema 37: Epimerisierung des C_2 -symmetrischen Ligandgerüsts bei Umsetzung der *ansa*-Lanthanoidocene mit funktionalisierten Phenolen zur Erzeugung aryloxidischer Derivate [3].

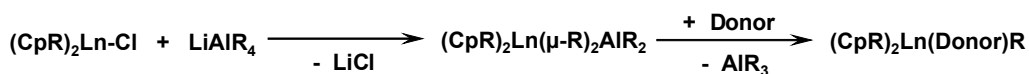
Die Versuche der Verwendung homoleptischer Silylalkylkomplexe (Schema 38), wie $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_x$ und $\text{Ln}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ in Anlehnung an die Arbeiten von *Okuda* und *Piers* scheiterte aufgrund der zu hohen Reaktivität derartiger Vorstufenverbindungen gegenüber CH-aciden Bis-Cp-Liganden [328,329]. Bereits bei Raumtemperatur treten Zersetzungsreaktionen auf, der gewünschte Metallocen-Silylalkylkomplex kann auch im NMR-Spektrum nicht detektiert werden.



Schema 38: Variante der Silylalkylroute zur Generierung von *ansa*-Lanthanoidocen-Silylalkylkomplexen.

Weitaus weniger intensiv untersucht wurde im Vergleich zur salzmetathetischen Generierung die Umwandlung amidischer Seltenerdverbindungen in alkyllische Derivate. Lediglich die Reaktion mit Trimethylaluminium wurde mehrfach beschrieben [167,330]. Dabei bilden sich in Abhängigkeit von der eingesetzten Stöchiometrie teil- oder peralkylierte Methylaluminatkomplexe.

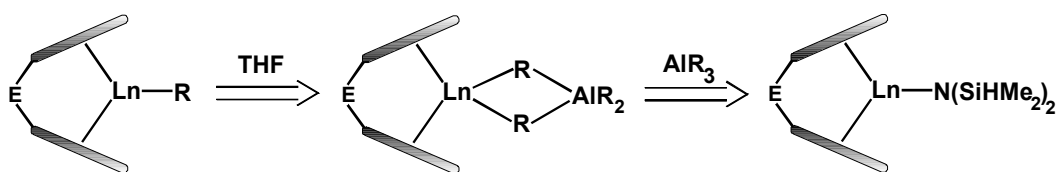
Somit sollte die Umsetzung der über die Erweiterte Silylamidroute synthetisierten Metallocene mit Trialkylaluminium-Reagenzien die entsprechenden Tetraalkylaluminat-Komplexe erzeugen. Derartige Systeme wurden ausgehend von Chloridderivaten $(CpR)_2Ln-Cl$ durch Umsetzung mit $LiAlR_4$ ($R = Me, Et$) bereits beschrieben (Schema 39) [170-179]. Desweiteren ist bekannt, daß die so zugänglichen Aluminatkomplexe mittels donorinduzierter Spaltung in terminale Alkylkomplexe überführt werden können.



Schema 39: Synthese terminaler Alkyl-Metallocenkomplexe über Tetraalkylaluminat und donorinduzierte Abspaltung des AlR_3 -Fragments.

Die Aufgabe bestand somit darin, den vorgegebenen Lanthanoidocen-Bis(dimethylsilyl)amid-Komplex durch Umsetzung mit Trialkylaluminium-Reagenzien AlR_3 ($R = Me, Et, iBu$) in ein Tetraalkylaluminat zu überführen und dieses im Anschluß

mittels donorinduzierter Spaltung in den entsprechenden Alkylkomplex zu derivatisieren (Schema 40) [331-333].



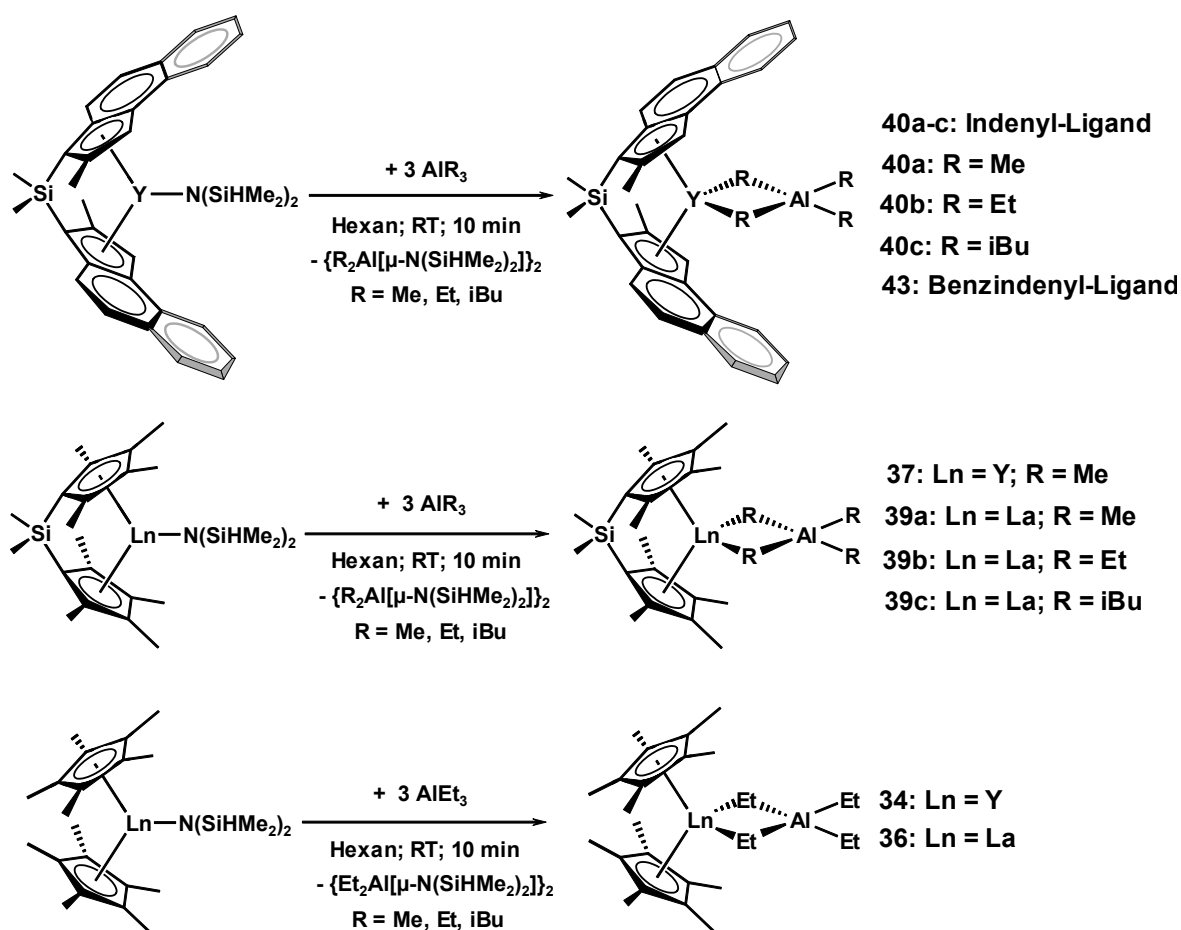
Schema 40: Retrosynthetische Betrachtung der Derivatisierungsmöglichkeit von *ansa*-Seltenerdmetallocenen in die entsprechenden terminalen Alkylkomplexe.

2. Tetraalkylaluminat-Derivate der Lanthanoidocene

2.1 Synthese und Charakterisierung

2.1.1 Synthese durch Umsetzung mit Trialkylaluminium-Reagenzien

Die Umsetzung der Lanthanoidocen-Silylamidkomplexe $(C_5Me_5)_2LnN(SiHMe_2)_2$ (**25**: Ln = Y; **26**: Ln = La), $Me_2Si(C_5Me_4)_2LnN(SiHMe_2)_2$ (**29a**: Ln = Y; **29b**: Ln = La), $Me_2Si(2-Me-Ind)_2YN(SiHMe_2)_2$ (**31a**) und $Me_2Si(2-Me-BenzInd)_2YN(SiHMe_2)_2$ (**33**) mit drei Äquivalenten eines Alkylierungsmittels AlR_3 (R = Me, Et, *i*Bu) in *n*-Hexan bei Raumtemperatur führt innerhalb weniger Minuten zur Bildung der Tetraalkylaluminat-Derivate in guten bis nahezu quantitativen Ausbeuten (Schema 41).



Schema 41: Synthese dreiwertiger Lanthanoidocen-Tetraalkylaluminatkomplexe durch Umsetzung der Silylamide mit Überschuß an Trialkylaluminiumreagenz AlR_3 (R = Me, Et, *i*Bu).

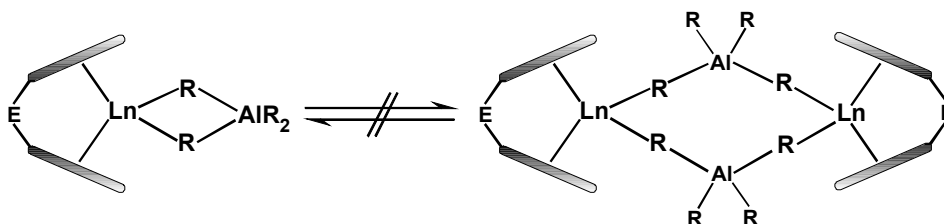
Die treibende Kraft dieser Reaktion dürfte, wie bereits bei der Synthese peralkylierter Aluminatkomplexe angedeutet, in der Bildung des sehr stabilen Nebenprodukts $[\text{R}_2\text{Al-N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$ liegen [261]. Aufgrund der hervorragenden Kristallisationseigenschaften der Bis(cyclopentadienyl)- und Bis(indenyl)-Komplexe gelingt die Isolierung der reinen Produkte mittels Kristallisation aus *n*-Hexan/Toluol-Gemischen bei -45 °C sehr gut. Die Infrarotspektren der Tetraalkylaluminat-Komplexe **34**, **36**, **37**, **39a-c**, **40a-c** und **43** zeigen keine Signale im Bereich der SiH-Streckschwingung, was im Einklang steht mit der Annahme eines kompletten Austausches des bdsa- gegen ein Tetraalkylaluminat-Fragment am Seltenerdzentrum. Die durch Elementaranalyse ermittelten Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte stimmen sehr gut mit der postulierten Zusammensetzung der Komplexe überein.

2.1.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Detailliertere Informationen über die Tetraalkylaluminat-Derivate werden durch NMR-spektroskopische Untersuchungen erhalten. Wie die Auswertung der IR-Spektren bereits vermuten ließ, finden sich auch im ^1H NMR-Spektrum keine Signale des im Edukt vorhandenen Bis(dimethylsilyl)amid-Liganden. Das aromatische Ligandsystem ist vollständig intakt und zeigt keine Hinweise auf einen während der Reaktion ablaufenden Epimerisierungsprozess. Variable ^1H -NMR-Messungen im Bereich von -90 bis $+100\text{ °C}$ können das Vorhandensein der in Schema 42 gezeigten dimeren Spezies in Lösung nicht bestätigen. Dieses Gleichgewicht zwischen mononuklearem und zweikernigem, alkylverbrückten Komplex wird in der Literatur für eine Reihe von Tetramethylaluminat-Komplexen der Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Lanthanoidocene beschrieben [179].

Das Nichtauftreten dieses Phänomens ist auf die sterischen Eigenschaften der koordinierten Liganden zurückzuführen. Der Dimerisierungsprozeß reduziert sich auf Tetramethylaluminat-Komplexverbindungen mit sterisch anspruchsvollen Liganden (Pentamethylcyclopentadienyl) in Verbindung mit kleinen Seltenerdzentren (Y, Lu). In diesen Fällen sind die im Dimermolekül linear auftretenden Methylbrücken aus sterischen Gründen energetisch betrachtet günstiger als „gebogene“ 5-fach koordinierte Methylgruppen im Falle der mononuklearen Tetramethylaluminat. Trotzdem tritt die Dimersierung auch in diesen Systemen aufgrund des sehr ungünstigen Entropieterms erst

bei tiefer Temperatur voll in Erscheinung, d.h. sobald die thermodynamischen Parameter eine exergonische Reaktion erlauben.



Schema 42: Unterbindung der Dimerisierung von *ansa*-Lanthanoidocen-Tetraalkylaluminat-Komplexen (R = Me, Et, *i*Bu) aufgrund sterischer Restriktionen.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Komplexe mit koordinierten *ansa*-Liganden zeigen ein sterisch weniger abgeschirmtes Zentralmetall; andererseits ist der Platzbedarf höherer Alkylaluminatreste (R = Et, *i*Bu) im Falle mononuklearer Komplexe stark reduziert, verglichen mit den korrespondierenden dimeren Spezies. Somit tritt dieser dynamische Prozeß auch bei Temperaturen unter $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht in Erscheinung.

Die Protonensignale der Tetraalkylaluminat-Liganden finden sich im Hochfeldbereich der ^1H -NMR-Spektren zwischen 2.12 und -1.75 ppm . Schon bei Raumtemperatur beobachtet man bei den Yttriumkomplexen unterschiedliche Signalsätze für verbrückende und terminale Alkylreste. Im Gegensatz dazu ermöglicht der erhöhte Kationenradius im Falle der Lanthanocen-Derivate einen schnellen Austausch zwischen terminalen und verbrückenden Alkylgruppen. Dieser dynamische Prozeß kann auf der NMR-Zeitskala nicht aufgelöst werden und führt somit zu gemittelten Signalen der Aluminat-Protonen.

Eine eingehende Analyse der chemischen Verschiebungen der Ytrocen-Tetramethylaluminat **37**, **40a** und **43** zeigt eine zweite interessante Eigenschaft dieser Verbindungen. Aufgrund starker Abschirmungseffekte finden sich die Protonensignale der verbrückenden Methylgruppen im Falle des Bis(indenyl)- **40a** als auch des Bis(benzindenyl)-Komplexes **43** signifikant hochfeldverschoben verglichen mit dem Bis(cyclopentadienyl)-Derivat **37**. Der ausgeprägteste Hochfeldshift findet sich für den Bis(benzindenyl)-Komplex **43** ($\delta_{\mu\text{-Me}} = -1.54\text{ ppm}$), dessen Protonensignal um ca. 0.9 ppm hochfeldverschoben ist verglichen mit Verbindung **37** (Tab. 12).

Diese Beobachtung wird auf den durch die Bis(indenyl)- und Bis(benzindenyl)-Liganden hervorgerufenen, starken Ringstromeffekt zurückgeführt. Die Kopplungskonstanten ${}^2J_{Y,H}$ und ${}^1J_{Y,C}$ der Komplexe **40a** und **43** sind verglichen mit Bis(cyclopentadienyl)-Verbindungen signifikant erhöht, was auf eine stärkere Bindung des Seltenerdmetalls zum verbrückenden Methyl-Kohlenstoff hinweist [161]. Diese resultiert aus einer erhöhten Lewis-Acidität des Yttrium-Metallzentrums aufgrund der schlechter ausgeprägten π -Donorkapazität der Indenyl- bzw. Benzindenyl-Liganden.

Tab. 12: Charakteristische NMR-spektroskopische Daten der *ansa*-Lanthanoidocen-Tetramethylaluminat-Komplexe **37**, **40a** und **43** sowie literaturbekannter Verbindungen.

Verbindung	T [°C]	Me _{Brücke} [ppm] ¹ H / ¹³ C	² J _{Y,H} / ¹ J _{Y,C} [Hz]	Me _{terminal} [ppm] ¹ H / ¹³ C
37	25	-0.61 / 5.99	5.5 / 14.5	-0.42 / -7.1
40a	25	-1.32 / 7.07	5.7 / 15.3	-0.48 / -7.0
43	25	-1.54 / 6.10	5.7 / 15.3	-0.79 / -7.4
Y[(μ -Me) ₂ AlMe ₂] ^{a)}	-80	-0.13 / ---	3.7 / ---	-0.43 / ---
(Cp) ₂ Y[(μ -Me) ₂ AlMe ₂] ^{b)}	35	-0.20 / 7.86	5.0 / 12.2	-0.02 / -7.9

a) Lit. [165]; b) Lit. [177]

Als wesentlich komplexer gestalten sich die NMR-Spektren der synthetisierten Tetraethyl- und Tetraisobutylaluminat-Verbindungen. Beispielsweise finden sich für die Bis(indenyl)-Derivate **40b,c** fünf Signale für den [AlEt₄]- und sieben Signale für die [Al*i*Bu₄]-Liganden. In beiden Fällen ist eine Unterscheidung der verbrückenden -CH₂- Fragmente möglich (**40b**: $\delta = -1.02 / -2.08$ ppm; **40c**: $\delta = -1.39 / -1.75$ ppm), was auf eine sehr rigide Koordination der Alkylaluminat-Liganden an das Metallzentrum hinweist. Dies führt zur Bildung eines Isomerengemisches, welches NMR-spektroskopisch unterschieden werden kann. Wahrscheinlich liegt dieser Isomerie ein gehinderter Rotationsprozeß um die Methylengruppe zugrunde (siehe Kap. E4.1.2).

Wie oben bereits angedeutet ist es bei den Yttrocen-Tetraalkylaluminaten **34**, **37**, **40a-c** und **43** möglich, im NMR-Spektrum zwischen verbrückenden und terminalen

Alkylgruppen zu unterscheiden, wohingegen dies für das größere La(III)-Kation in den Verbindungen **36** und **39a-c** sowie das standardmäßig eingesetzte Al₂Me₆-Dimer nicht möglich ist. Um Einblick in diesen Austauschprozeß zu erhalten, wurde zur Ermittlung der Aktivierungsparameter ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger für den Tetramethylaluminatkomplex **43** von Eppinger eine Linienformanalyse durchgeführt [161,334].

Tab. 13: Aktivierungsparameter ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger von Komplex **43** im Vergleich zu literaturbekannten Systemen (aus Lit. [161]).

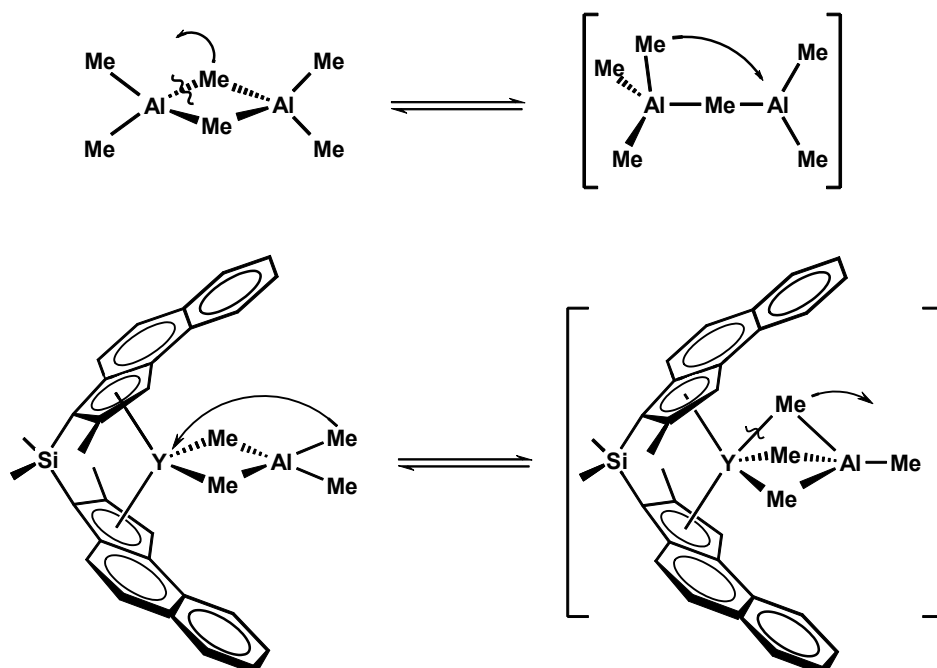
Verbindung	ΔG^\ddagger [kJ/mol]	ΔH^\ddagger [kJ/mol]	ΔS^\ddagger [J/(K·mol)]
Me ₂ Si(2-MeBenzInd) ₂ Y(AlMe ₄) (43)	63.0(31) ^{b)}	24.3(7)	-130(8)
(Cp) ₂ Y[(μ-Me) ₂ AlMe ₂] ^{a,b,c)}	66.5 ^{d)}	---	---
Me ₂ Al(μ-Me) ₂ AlMe ₂ ^{e)}	44.8 ^{b)}	81.5	123.1

a) erhalten mittels Linienformanalysen aus ¹H NMR Temperaturreihen; Solvent: C₆D₆; b) T = 298 K; c) Lit. [177]; d) T = 392 K; zum Vergleich: $\Delta G^\ddagger_{392K}(\mathbf{8a}) = 67.1(38)$ kJ/mol; e) Lit. [334]

Verglichen mit dem AlMe₃-Dimer weichen die für den Metallocenkomplex **43** erhaltenen Werte signifikant ab (siehe Tab. 13). So beträgt die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger mit 24.3(7) kJ/mol gerade ein Drittel der für Al₂Me₆ gefundenen Energie ($\Delta H^\ddagger = 81.5$ kJ/mol). Noch drastischer gestalten sich die Unterschiede in der Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger , welche für den Metallocenkomplex bei -130(8) J/K·mol liegt. Somit besitzen die zu vergleichenden Systeme in etwa den gleichen Entropiebetrag, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen (Al₂Me₆: $\Delta S^\ddagger = 123.1$ J/K·mol [334]). Aufgrund der hohen negativen Entropie ist die zugehörige Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger dieses Prozesses (63.0(31) kJ/mol) signifikant höher verglichen mit der für das Alkylierungsreagenz Al₂Me₆ gefundenen ($\Delta G^\ddagger = 44.8$ kJ/mol). Dieses Ergebnis ist gleichzusetzen mit einer verminderten Dynamik bei Raumtemperatur im Falle des Metallocenkomplexes **43**.

Als weiteres Resultat der ermittelten Aktivierungsparameter muß für die Ytrocenverbindung ein anderer Austauschmechanismus postuliert werden. Im Gegensatz zu dem Al₂Me₆-System, für welchen ein dissoziativer Mechanismus (geringes ΔH^\ddagger , $\Delta S^\ddagger > 0$) vorgeschlagen wurde, sind die für **43** ermittelten Parameter (geringes ΔH^\ddagger , $\Delta S^\ddagger < 0$)

lediglich mit einem assoziativen Austauschmechanismus in Einklang zu bringen (Schema 43). Solch ein assoziativer Prozeß gründet sich auf den größeren Kationenradius der dreiwertigen Lanthanoidkationen verglichen mit Al^{3+} , welcher das Zentralmetall in die Lage versetzt, seine formale Koordinationszahl zu erhöhen. Dadurch wird die koordinative Wechselwirkung zwischen Seltenerdmetall und einer dritten Methylgruppe ermöglicht, was in einem η^3 -gebundenen Übergangszustand mit drei verbrückenden $\text{Y-C}_{\mu\text{-Me}}$ -Einheiten resultiert.



Schema 43: Vergleich der unterschiedlichen Mechanismen für den Austauschprozeß terminaler und verbrückender Methylgruppen im Tetramethylaluminatkomplex **43** und dem Al_2Me_6 -Dimermolekül.

Unter der Annahme eines η^3 -gebundenen Übergangszustandes wird die im Vergleich mit Al_2Me_6 hohe Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger plausibel. Um ein solches Koordinationsmuster mit sehr hohem sterischen Anspruch am Metallzentrum zu erreichen ist es notwendig, den Bißwinkel des Dimethylsilyl-verbrückten Bis(benzindenyl)-Liganden eventuell aufzuweiten und so die Anbindung der dritten Methylgruppe an das Yttrium-Kation zu ermöglichen. Diese Argumentation erklärt des weiteren die NMR-spektroskopische Beobachtung gemittelter Alkylsignale im Falle der Lanthanocen-Aluminatkomplexe auch bei tiefen Temperaturen ($-90\text{ }^\circ\text{C}$). Aufgrund des signifikant größeren Kationenradius des dreiwertigen Lanthans ist der energetische Aufwand zur Aufweitung der

Koordinationsphäre und Ermöglichung einer Ankoordination der dritten Alkylgruppe stark reduziert. Somit ergeben sich für diese Komplexe erhöhte Ratenkonstanten.

Zur Stützung des postulierten Austauschmechanismus können zwei weitere Argumente angeführt werden:

- ein reduzierter Kationenradius des Seltenerdmetalls sollte geringere Austauschraten hervorrufen, was für Scandocen-Komplexe beobachtet werden kann [177].
- Wie in Kapitel C3.3.2 ausführlichst dargestellt, ist es uns gelungen, einen organometallischen Lanthanoidkomplex zu generieren, in welchem ein η^3 -gebundenes $[\text{AlEt}_4]^-$ -Fragment enthalten ist.

Für die Komplexklasse der Lanthanoidocen-Tetraalkylaluminatate kann daher geschlußfolgert werden, daß eine Erhöhung der Koordinationszahl unter relativ geringem Energieaufwand möglich ist. Dies kann sich in der Ankoordination eines Substratmoleküls und dessen bevorzugter katalytischer Transformation äußern.

2.2 Strukturanalytische Charakterisierung

Im Falle der Tetraalkylaluminat-Komplexe **34**, **40b** und **43** war es möglich Röntgenstrukturanalysen anzufertigen. Wie nicht anders erwartet, besitzen die beiden *ansa*-Lanthanoidocen-Komplexe $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}(\text{AlEt}_4)$ **40b** und $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2\text{Y}(\text{AlMe}_4)$ **43** die aus den Eduktkomplexen **31a** und **33** bekannte C_2 -Symmetrie des Ligandgerüsts: ein weiterer Beweis für einen fehlenden Epimerisierungsprozeß.

Da die strukturellen Parameter der Verbindung **43** bereits von *Eppinger* diskutiert wurden, sollen an dieser Stelle aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den noch folgenden Molekülstrukturen lediglich die wichtigsten Daten nochmals angeführt werden (Abb. 26, Tab. 14a und 14b). Abweichungen in der Koordinationsgeometrie des *ansa*-Ligandenrückgrats des Aluminatkomplexes **43** verglichen mit der Eduktverbindung **33** liegen im Bereich experimenteller Fehlergrenzen. Der mittlere Y-Cp-Abstand liegt bei 2.664 Å (Yttrocensilylamid **33**: 2.666 Å), der Cp-Y-Cp-Winkel ist mit 122.75(1)°

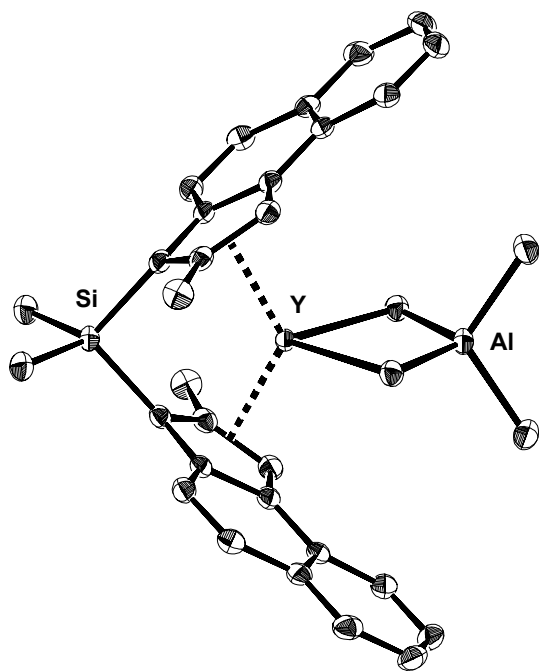


Abb. 26: ORTEP-Plot der Festkörperstruktur des Komplexes **43**.

verglichen mit dem entsprechenden Wert in **33** ($124.3(2)^\circ$) leicht aufgeweitet. Lediglich die für das Aluminat gefundenen Y-C(Cp)-Abstände ($2.566(6)$ - $2.745(6)$ Å) sind gegenüber der Eduktverbindung ($2.609(3)$ - $2.719(4)$ Å) geringfügig asymmetrischer. Die drei im Molekül vorhandenen „Schweratome“ Y, Si und Al befinden sich nahezu exakt auf der C_2 -Achse des Moleküls ($\text{Si-Y-Al} = 179.8(1)^\circ$). Der aus der η^2 -Koordination des Tetramethylaluminat-Fragments an das Yttriumzentrum resultierende Y- $C_{\mu\text{-Me}}$ -Al- $C_{\mu\text{-Me}}$ -Vierring ist mit einem Torsionswinkel von $-0.1(2)^\circ$ nahezu planar.

Tab. 14a: Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Lanthanoidocen-Tetraalkylaluminatkomplexe **34**, **40b** und **43**.

Komplex	$(C_5Me_5)_2Y(AlEt_4)$ (34)	$Me_2Si(2-MeInd)_2Y(AlEt_4)$ (40b)	$Me_2Si(2-MeBenzInd)_2Y(AlMe_4)$ (43)
Y-Cp(range)	2.645(3) – 2.693(3)	2.5845 – 2.7442	2.566(6) – 2.745(6)
Y-C _{g1}	2.381 – 2.384	2.3718	2.367(4)
Y-C _{g2}	2.377 – 2.390	2.3750	2.361(2)
Y-C _{μ-R}	2.622(4) / 2.607(5)	2.5356 / 2.5481	2.540(6)
Y...Al	3.172	3.0400	3.069(1)
Y-Si	---	3.3645	3.377(1)
Al-C _{μ-R}	2.074(5) / 2.087(4)	2.0914 / 2.0944	2.085(6)
Al-C _{R, term}	2.016(5) / 2.002(5)	1.9844 / 2.0417	1.979(6)

Ein allgemeiner Vergleich der strukturellen Parameter organometallischer Verbindungen mit elektronen-defizitären „2-Elektronen-3-Zentren“-verbrückenden Alkylgruppen zeigt zwei wesentliche Bindungsmerkmale (Tabelle 15):

- die Bindungslängen der Metall-Kohlenstoff-Brücken sind gegenüber konventionellen Metall-Kohlenstoff σ -Bindungen deutlich elongiert.
- der Metall-Kohlenstoff-Metall-Winkel ist relativ spitz.

Tab.14b: Ausgewählte Bindungswinkel [°] und intramolekulare Abstände [Å] der Lanthanoidocen Tetraalkylaluminatkomplexe **34**, **40b** und **43**.

Komplex	(C ₅ Me ₅) ₂ Y(AlEt ₄) (34)	Me ₂ Si(2-MeInd) ₂ Y(AlEt ₄) (40b)	Me ₂ Si(2-MeBenzInd) ₂ Y(AlMe ₄) (43)
C _{g1} – Y – C _{g2}	134.0	124.77	124.3(2)
C _{ipso} – Si – C _{ipso}	---	98.87	98.9(3)
Y – C _{μ-R} – Al	84.1(2) / 84.2(2)	81.23 / 81.48	82.5(2)
C _{μ-R} – Y – C _{μ-R}	81.2(1)	85.43	84.7(2)
C _{μ-R} – Al – C _{μ-R}	109.7(2)	110.95	110.3(3)
C _{R,ter.} – Al – C _{R,ter.}	110.0(2)	111.40	113.3(3)
Al – Y – Si	---	175.32	179.8(1)
Torsionswinkel			
C _{μ-R} – Y – C _{μ-R} - Al	-6.01(15)	6.37	-0.1(2)

Das Al₂Me₆-Molekül weist eine Al-C _{μ -Me}-Bindungslänge von 2.142(2) Å auf, wohingegen die terminale Bindungslänge Al-C_{Me, terminal} bei 1.952(4) Å liegt. Der Al-C _{μ -Me}-Al- Winkel liegt bei 75.7(1)° [44;335-337]. Die für den Ytrocen-Tetramethylaluminat-Komplex **43** gefundenen Werte sind mit diesen durchaus vergleichbar: 2.085(6) Å für die verbrückende Al-C _{μ -Me}-Bindung sowie 82.5(2)° für den entsprechenden Y-C _{μ -Me}-Al-Winkel. Verglichen mit einer terminalen Y-C σ -Bindung (Cp*₂YMe(THF) [338]: Y-C_{Me} = 2.44(2) Å) ist die Bindungslänge der verbrückenden Y-C _{μ -Me}-Einheit mit 2.540(6) Å signifikant elongiert.

Tab. 15: Vergleich struktureller Parameter ausgewählter organometallischer Verbindungen mit elektronendefizitären „2-Elektronen-3-Zentren“-verbrückenden Methylgruppen sowie $(\text{Cp}^*)_2\text{YMe}(\text{THF})$.

Verbindung	$d(\text{M} - \text{C}_{\mu\text{-Me}})$ [Å]	$d(\text{M} - \text{C}_{\text{Me,term}})$ [Å]	$\angle \text{M} - \text{C}_{\mu\text{-Me}} - \text{M}$ [deg]
$[\text{Be}(\mu\text{-Me})_2]_n$ [26a]	1.93	--- ^{a)}	66.0
$[\text{Mg}(\mu\text{-Me})_2]_n$ [26b]	2.24	--- ^{a)}	77.2
$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]$ [26c]	2.124(2)	1.952(4)	75.7(1)
$\text{Mg}[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]_2$ [26d]	2.21	1.96	77.7
$\text{Y}[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]_3$ [24]	Y: 2.505(7)–2.514(8) Al: 2.055 – 2.092	1.958 – 1.972	83.11 – 83.58
$(\text{Cp})_2\text{Y}[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]$ [18]	Y: 2.58(4) Al: 2.10(1)	1.98	80.8
$[(\text{Cp}^*)_2\text{Y}(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2(\mu\text{-Me})]_2$ [21]	Y: 2.65(2) – 2.67(2) Al: 2.07(3) – 2.07(2)	1.98(3) – 2.02(2)	176(1) – 177(1)
$(\text{Cp}^*)_2\text{YMe}(\text{THF})$ [27]	--- ^{b)}	2.44(2)	--- ^{b)}

^{a)} keine terminalen Methylgruppen im Molekül vorhanden; ^{b)} keine verbrückenden Methylgruppen im Molekül vorhanden;

Ein eingehender Vergleich der strukturellen Unterschiede zwischen den in Tabelle 14 und 15 aufgelisteten Ytrocenkomplexen erlaubt Rückschlüsse auf den Einfluß der verschiedenen Ligandentypen auf die elektronischen Eigenschaften des Seltenerdzentrams. So werden beispielsweise in der Reihenfolge $[(\text{Cp}^*)_2\text{Y}(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2(\mu\text{-Me})]_2$ [179] > $(\text{Cp}^*)_2\text{Y}(\mu\text{-Et})_2\text{AlEt}_2$ **34** > $(\text{Cp})_2\text{Y}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$ [177] > $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2\text{Y}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$ **43** > $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}(\mu\text{-Et})_2\text{AlEt}_2$ **40b** die Y-C_{μ-R}-Bindungen kürzer. Diese Abnahme in den Bindungslängen wird für die Komplexe **40b** und **43** auf eine Verringerung der Lewis-Acidität des Lanthanoidzentrams aufgrund der schlechter ausgeprägten π-Donoreigenschaften der ankoordinierten Bis(indenyl)- bzw. Bis(benzindenyl)liganden zurückgeführt. Somit bestätigen sich hier die aus der Zunahme der Kopplungskonstanten im NMR-Experiment gemachten Vermutungen. Der signifikante Anstieg der Bindungslänge im zweikernigen Komplex $[(\text{Cp}^*)_2\text{Y}(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2(\mu\text{-Me})]_2$

hingegen ist einerseits auf den andersgearteten Bindungsmodus und andererseits auf den hohen sterischen Anspruch des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zurückzuführen. In der Reihenfolge $(\text{Cp})_2\text{Y}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$ [177] > $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}(\mu\text{-Et})_2\text{AlEt}_2$ **40b** > $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2\text{Y}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$ **43** > $(\text{Cp}^*)_2\text{Y}(\mu\text{-Et})_2\text{AlEt}_2$ **34** > $[(\text{Cp}^*)_2\text{Y}(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2(\mu\text{-Me})]_2$ [179] findet eine Verkürzung der Al-C_{μ-R}-Bindung in genau konträrer Richtung zum sterischen Anspruch des Ligandsystems.

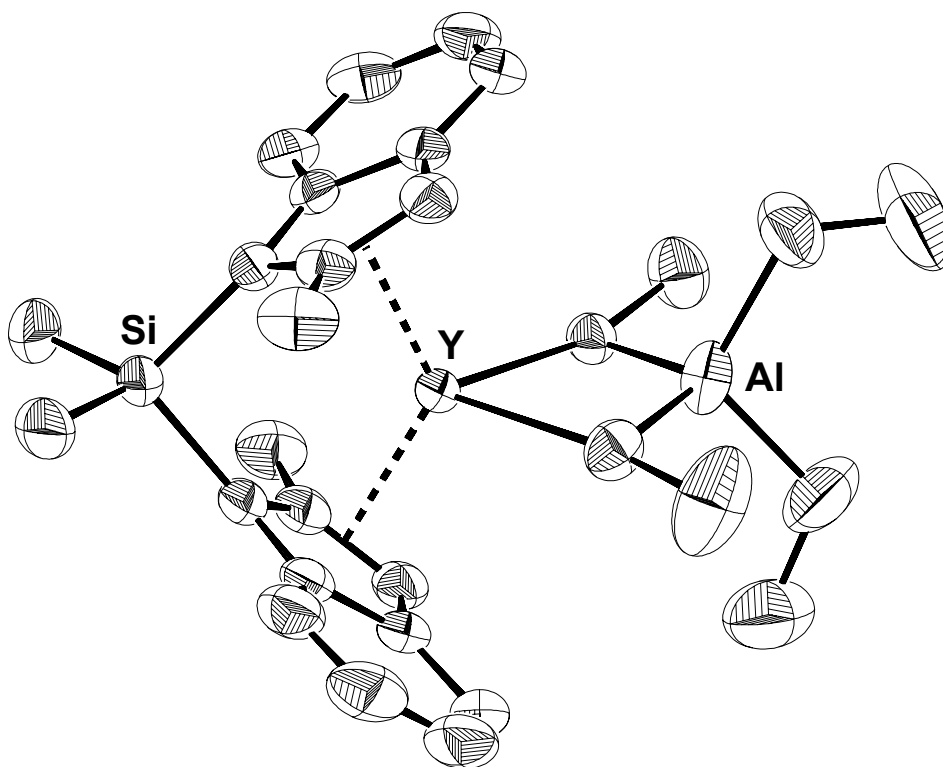


Abb. 27: ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Yttrocen Tetraethylaluminatkomplexes $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{Y}(\text{AlEt}_4)$ (**40b**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Der Bis(indenyl) Tetraethylaluminatkomplex $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}(\text{AlEt}_4)$ (**40b**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die C_2 -Symmetrie des *ansa*-Liganden bleibt während der Umsetzung des Silylamidkomplexes mit dem Alkylierungsmittel AlEt_3 vollständig erhalten. Die Koordinationsgeometrie zeigt keinerlei unerwartete Besonderheiten (Abb. 27). Der Y-Cp-Abstand liegt mit 2.5845-2.7442 Å im erwarteten Bereich. Ebenso verhält es sich mit den entsprechenden Bindungswinkeln mit Werten, welche denen im Bis(benzindenyl)-Komplex **43** gefundenen gleichen. So liegt der Cp-Y-Cp-Winkel bei 124.8° und der *ansa*-Brückenwinkel $C_{\text{ipso}}\text{-Si-C}_{\text{ipso}}$ bei 98.87°.

Interessantere strukturelle Parameter finden sich bei genauerer Betrachtung der Ankoordination des Tetraethylaluminat-Liganden $[\text{AlEt}_4]$ an das dreiwertige Yttriumzentrum. Die den Aluminatliganden betreffenden Bindungsparameter entsprechen weitgehend den in den Tetramethylaluminat-Verbindungen gefundenen. So beträgt der Abstand $\text{Y-C}_{\mu\text{-R}}$ in **40b** 2.5356 bzw. 2.5481 Å. Die verbrückenden $\text{Al-C}_{\mu\text{-R}}$ -Bindungen (2.0914 Å / 2.0944 Å) sind verglichen mit der terminalen Bindung Al-C_R (1.9844 Å / 2.0417 Å) elongiert. Im Gegensatz zum Bis(benzindenyl)-Komplex liegen die drei „Schweratome“ jedoch nicht mehr exakt auf der zugehörigen C_2 -Achse, sondern sind, angezeigt durch einen Si-Y-Al -Winkel von 175.32° , leicht aus der Ebene verkippt. Der durch die konventionelle η^2 -Koordinations des Tetraethylaluminat-Fragments an das Seltenerdzentrum erzeugte Vierring zeigt ebenfalls eine leichte Abweichung von der idealen Planarität ($\text{C}_{\mu\text{-R}}\text{-Y-C}_{\mu\text{-R}}\text{-Al} = 6.37^\circ$). Diese Resultate können zwanglos auf den höheren sterischen Anspruch des $[\text{AlEt}_4]$ -Fragments zurückgeführt werden, welcher Wechselwirkungen mit der Bis(indenyl)-Ligandensphäre impliziert.

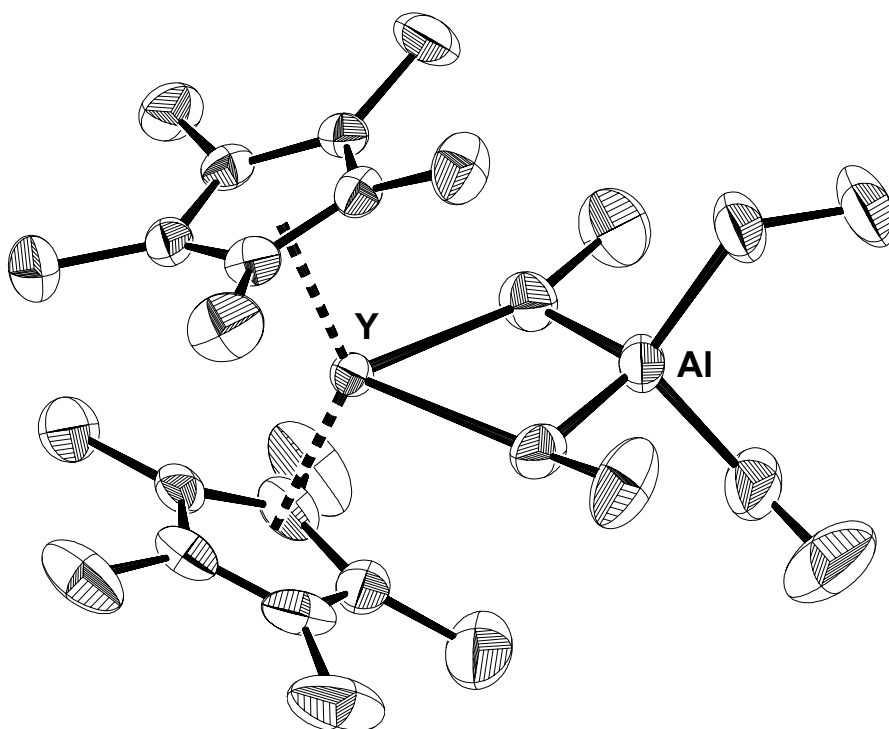


Abb. 28: ORTEP-Darstellung einer der drei in der Elementarzelle anwesenden Moleküle der Festkörperstruktur des Komplexes $(\text{Cp}^*)_2\text{Y}(\text{AlEt}_4)$ (**34**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden.

Ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten wird für den in Abbildung 28 gezeigten Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Komplex $(\text{Cp}^*)_2\text{Y}(\text{AlEt}_4)$ **34** beobachtet, welcher in der triklinen Raumgruppe *PI* kristallisiert. Die Verbindung ist isostrukturell mit dem bereits von *Evans* synthetisierten und beschriebenen Samarocen $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\text{AlEt}_4)$ [175].

Für diese beiden Aluminatkomplexe finden sich drei unabhängige und in ihren strukturellen Parametern leicht differierende Moleküle in der Elementarzelle. Diese Unterschiedlichkeit äußert sich in verschiedenen Cp^* -Rotationsgeometrien. Um hohe sterische Repulsionen aufgrund der Größe des Alkylaluminates zu unterbinden, sind die Ethylgruppen der $[\text{AlEt}_4]^-$ -Einheit in energieminimierender Weise um die Cp^* -Ringsysteme angeordnet. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit den für andere Lanthanoidocen-Tetramethylaluminat-Verbindungen gefundenen Resultaten, bei welchen zur Vermeidung hoher sterischer Wechselwirkungen ein Wechsel zwischen mononuklearer und zweikerniger Struktur beobachtet werden kann (siehe oben) [179].

Beide dynamischen Effekte sind auf eine labile Koordination der Alkylaluminatliganden an das Zentralmetall zurückzuführen, hervorgerufen durch den hohen sterischen Anspruch des Cp^* -Liganden. Dieser erlaubt beispielsweise keinen engen Kontakt der beiden im Molekül anwesenden Metallkationen. Die entsprechenden Abstände $\text{Ln}\cdots\text{Al}$ sind, verglichen mit den Komplexen **40b** und **43**, um bis zu 0.2 Å elongiert (siehe Tab. 14a,b und 16). Im Gegensatz zu den strukturell ebenfalls charakterisierten Komplexen $(\text{Cp}^*)_2\text{Ln}(\text{AlMe}_4)$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}$) zeigt Verbindung **34** keine zweikernige Struktur mit linear verbrückenden Alkylgruppen. Auch dieses gegensätzliche Verhalten ist auf den sterischen Einfluß des Tetraethylaluminatliganden zu reduzieren. Wie aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen bereits vermutet wurde, unterbindet ein *ansa*-verbrücktes Ligandsystem oder ein höheres Alkylaluminat-Fragment die Komplexdimerisierung.

In **34** ist das Tetraethylaluminat-Fragment im klassischen η^2 -Modus an die $(\text{Cp}^*)_2\text{Y}$ -Metalloceneinheit koordiniert (Abb. 28). Die Bindungsparameter des Ytrocen-Moleküls liegen alle im erwarteten Bereich. Die Y-Cp-Abstände liegen zwischen 2.645(3) Å und 2.693(3) Å, der Cp-Y-Cp-Winkel beträgt 134.0° und die beiden metallverbrückenden Kohlenstoffe liegen nahezu exakt in der Winkelhalbierenden der durch die beiden Cp^* -Liganden aufgespannten Ebenen. Die Y-C_{μ-R}-Abstände sind mit 2.607(5) bis 2.622(4) Å länger als vergleichbare Bindungen in Tetramethylaluminat-Komplexen. Wie nicht anders zu erwarten, können die das Aluminium involvierenden Bindungslängen in zwei

Kategorien unterteilt werden. Einerseits verbrückende Ethylgruppen ($\text{Al-C}_{\mu\text{-R}} = 2.074(5)\text{-}2.087(4)$ Å) und andererseits terminal gebundene Alkylfragmente ($\text{Al-C}_{\text{R,terminal}} = 2.002(5)\text{-}2.016(5)$ Å) mit deutlich verkürzten Metall-Kohlenstoff-Abständen. Ähnliche strukturelle Parameter sind in der Literatur für vergleichbare Lanthanoidocen-Komplexe verzeichnet (siehe Tab. 16).

Tab. 16: Bindungsparameter literaturbekannter Lanthanoidocen Tetraalkylaluminatkomplexe. Bindungslängen in [Å], -winkel in [°].

Komplex	$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{AlEt}_4)^{\text{a)}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Y}(\text{AlMe}_4)^{\text{b)}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}(\text{AlMe}_4)^{\text{c)}$
Ln-Cp(range)	2.712(2)	2.58 – 2.70	2.570(29) – 2.673(28)
Ln-C_{μ-R}	2.662(4)	2.57(2) / 2.60(2)	2.562(18) / 2.609(23)
Ln ••• Al	3.248	3.056(6)	3.014(6)
Al-C_{μ-R}	2.106(5)	2.08(2) / 2.11(2)	2.096(18) / 2.165(22)
Al-C_{R, term}	2.032(6)	1.90(3) / 1.97(1)	1.991(24) / 2.014(25)
C_{g1} – Ln – C_{g2}	134.2	---	133.1
Ln – C_{μ-R} – Al	85.03	---	80.0(6)
C_{μ-R} – Ln – C_{μ-R}	80.40	84.5(6)	87.1(6)
C_{μ-R} – Al – C_{μ-R}	109.3(2)	112(1)	113.3(8)

a) Lit. [175]; b) Lit. [172]; c) Lit. [177]

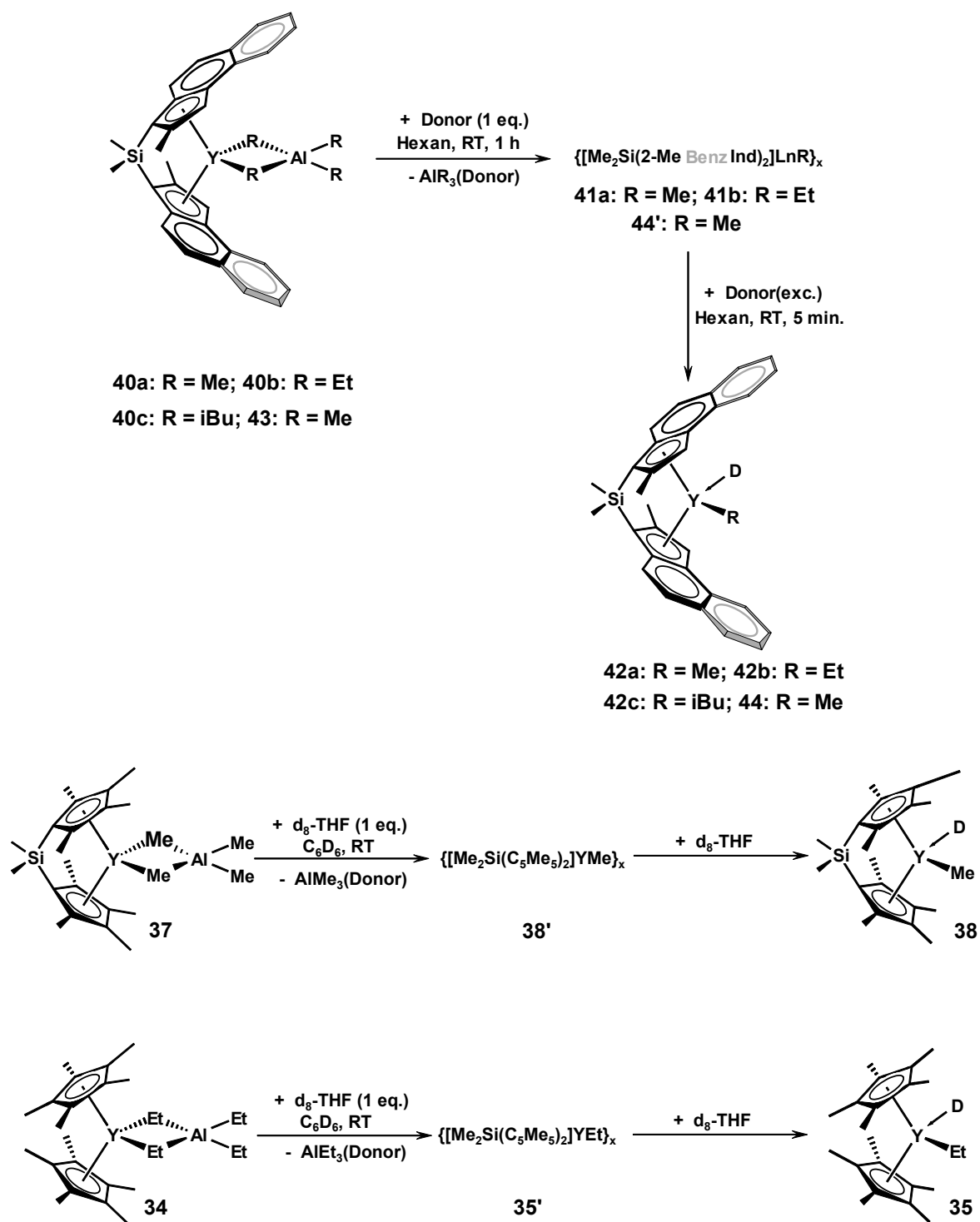
Der durch die η^2 -Koordination des Aluminatliganden an das Seltenerdzentrum gebildete Vierring zeigt wie in Verbindung **40b** eine Abweichung von der idealen Planarität ($\text{C}_{\mu\text{-R}}\text{-Y-C}_{\mu\text{-R}}\text{-Al} = -6.01(15)^\circ$), was wiederum auf sterische Wechselwirkungen der drei koordinierten Liganden untereinander zurückzuführen sein dürfte.

3. Donorinduzierte Aluminatspaltung zur Generierung von Lanthanoidocen-Alkylkomplexen

3.1 Synthese und spektroskopische Charakterisierung

Terminale Alkylkomplexe der Lanthanoidocene werden auf konventionelle Weise meist durch salzmetathetische Umsetzung der Metallocen-Halogenide mit lithiierten Alkylverbindungen wie MeLi dargestellt [135,278,283,320-322]. Ein anderer synthetischer Zugang zu dieser Komplexklasse wurde allerdings bereits vor geraumer Zeit durch die Arbeitsgruppe um *Lappert* etabliert. Wie dieser am Beispiel einer dreiwertigen Scandocenverbindung zeigen konnte, ist es möglich einen Tetramethylaluminat-Komplex mittels Zusatz geringer Mengen eines Donors wie Tetrahydrofuran unter Freisetzung von $\text{AlMe}_3 \cdot (\text{Donor})$ in den korrespondierenden Methylkomplex zu überführen [178]. Unverständlicherweise hat diese sog. „Donorinduzierte Aluminatspaltung“ bis dato nur wenig Verwendung in der Organometallchemie der Lanthanoiden gefunden, obwohl somit ein eleganter, weil einfacher und vor allem salzfreier Zugang zu der katalytisch wie synthetisch wichtigen Substanzklasse der Lanthanoidocen-Alkylkomplexe zur Verfügung steht.

Die Umsetzung der Tetraalkylaluminatkomplexe **40a,b** und **43** in *n*-Hexan (Schema 44) mit einem Äquivalent des Donors Tetrahydrofuran führt zur augenblicklichen Bildung eines in aromatischen wie auch aliphatischen Lösungsmitteln vollständig unlöslichen Niederschlags, welcher im Falle des Tetraethylaluminats **40b** tief rot gefärbt ist. Dieser Niederschlag wird der Bildung der donorfreien Lanthanoidocen-Alkylkomplexe **41a,41b** und **44'** zugeschrieben, welche aufgrund starker sterischer Untersättigung am Metallzentrum Oligomerisierungsreaktionen unter Bildung verbrückender Alkylfunktionen eingehen. Der Zusatz eines Überschusses an *Lewis*-basischem Reagenz THF resultiert in der vollständigen Auflösung dieses Niederschlags unter Bildung blaßgelb gefärbter Reaktionsmischungen. Dabei handelt es sich um die avisierten terminalen Alkylkomplexe $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{YMe}(\text{THF})$ (**42a**), $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{YEt}(\text{THF})$ (**42b**) und $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2\text{YMe}(\text{THF})$ (**44**) der Seltenerdmetallocene mit koordiniertem Donormolekül THF.



Schema 44: Synthese donorfreier und terminaler, donorkoordinierter Alkylkomplexe der Lanthanoidocene mittels donorinduzierter Aluminatspaltung.

Die donorinduzierte Spaltung der Tetraalkylaluminatkomplexe **34**, **37** und **40c** zu den entsprechenden Alkylkomplexen $(\text{Cp}^*)_2\text{YEt}(\text{THF})$ (**35**), $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^*)_2\text{YMe}(\text{THF})$ (**38**) und $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{YiBu}(\text{THF})$ (**42c**) wurden lediglich im NMR-Experiment durch Zusatz geringer Mengen deuterierten Tetrahydrofurans THF- d_8 in Deuterobenzol C_6D_6 durchgeführt. Auch hier ist bei Zugabe der *Lewis*-Base zunächst eine Trübung der Reaktionslösung, zurückzuführen auf die Bildung der donorfreen Alkylkomplexe zu beobachten, welcher aufgrund des Überschusses an Donorreagenz nach wenigen Minuten in Lösung geht.

Mittels dieser sog. donorinduzierten Aluminatspaltung ist es erstmals gelungen, auch höhere Alkylderivate *ansa*-verbrückter Lanthanoidocene darzustellen. Bei Verwendung größerer Metallkationen wie dem dreiwertigen Lanthan ist diese Reaktion nicht sauber durchführbar. Das nach 24stündiger Reaktionszeit isolierbare Produkt enthält weiterhin erhebliche Anteile nichtreagierten Alkylaluminat-Komplexes.

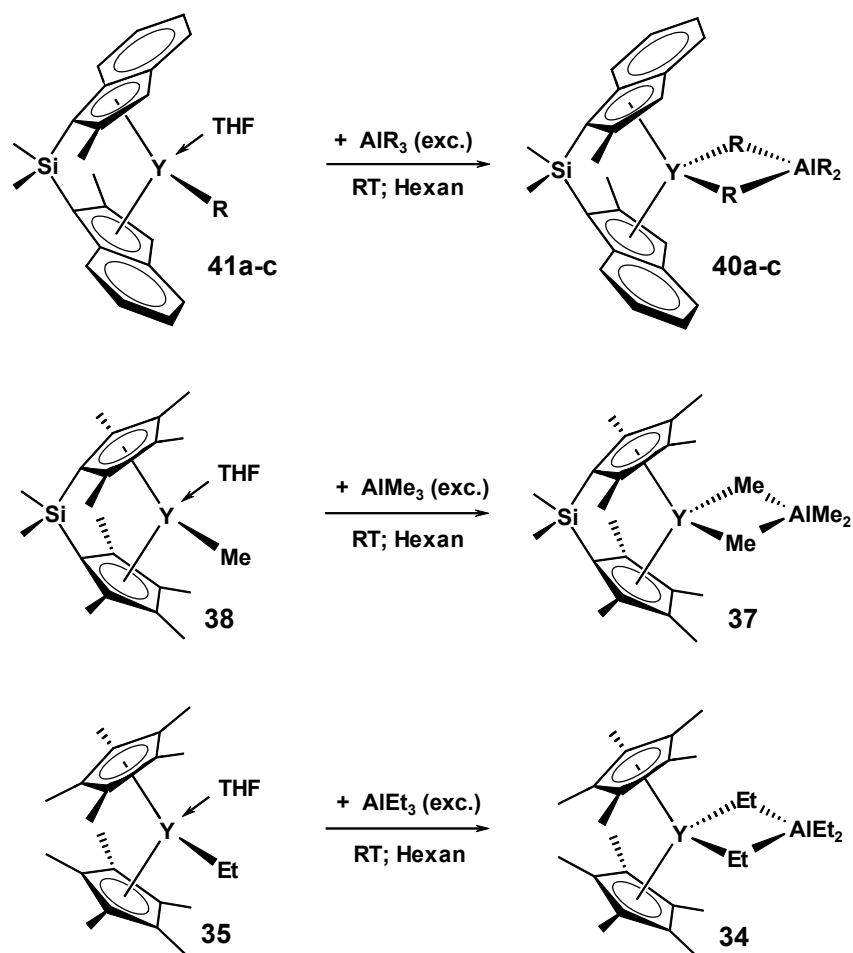
Das mechanistische Szenario für diese Reaktion wird folgendermaßen postuliert: der Zusatz einer starken *Lewis*-Base wie beispielsweise Tetrahydrofuran resultiert in der Ankoordination an eines der beiden im Tetraalkylaluminat-Molekül anwesenden sauren Metallatome. Wie in früheren Untersuchungen gezeigt werden konnte, besitzt das Aluminiumkation verglichen mit allen dreiwertigen Lanthanoiden jeweils die höhere Acidität [331-333]. Somit koordiniert sich die *Lewis*-Base bevorzugt bzw. bei äquimolarem Zusatz ausnahmslos an das acidere Aluminiumzentrum des Tetraalkylaluminat-Fragments. Es resultiert der donorfrie Metalloccen-Alkylkomplex, welcher Di- bzw. Oligomerisierungsreaktionen eingeht, sowie als Nebenprodukt das abdissoziierte, donorkoordinierte Trialkylaluminum-Reagenz $\text{AlR}_3 \cdot (\text{Donor})$. Bei Zusatz eines Überschusses an *Lewis*-Base können auch die weniger aciden Seltenerdzentren basisch abgesättigt werden, was in einer Deoligomerisierung und Auflösung des schwerlöslichen Niederschlags unter Bildung definierter, mononuklearer Lanthanoidocen-Alkylkomplexe führt.

Die von diesem Szenario abweichenden Ergebnisse bei Umsetzung der Lanthanocen-Tetraalkylaluminat ist womöglich auf den erheblich größeren Kationenradius und/oder schwächere *Lewis*-Acidität des Zentralmetalls zurückzuführen. Aufgrund der sterisch untersättigten Koordinationssphäre des Moleküls kann ein Angriff des basischen Spaltungsreagenz an das Metall erfolgen, ohne notwendigerweise eine Dissoziation des

Tetraalkylaluminat-Fragments unter Bildung des terminalen Alkylkomplexes zu erzwingen.

Interessanterweise ist diese donorinduzierte Aluminatspaltung ein reversibler Prozeß. Der Zusatz eines Überschusses an Trialkylaluminium-Reagenz zu einer Suspension des donorfreien als auch einer Lösung des mononuklearen THF-kordinierten Alkylkomplexes in *n*-Hexan führt zur Rückbildung der entsprechenden Tetraalkylaluminat-Verbindungen.

Das Reaktionssystem Lanthanoidocen-Aluminat/Alkyl dürfte sich daher als sehr gut geeignet erweisen zur Modellierung des bis dato nur unzureichend verstandenen Aktivierungsprozesses von Übergangsmetallkomplexen mit Methylaluminoxan (MAO) zur Generierung polymerisationsaktiver Spezies. Bezüglich dieser Thematik wird auf Kapitel A2 verwiesen.



Schema 45: Reversibilität der donorinduzierten Aluminatspaltung durch Zusatz eines Überschusses an Trialkylaluminiumreagenz AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Bu}$).

Aufgrund der Unlöslichkeit der donorfreen Metalloccenalkylkomplexe in aliphatischen als auch aromatischen Solventien war für diese Systeme eine NMR-spektroskopische Untersuchung nicht möglich. Nach Überführung der unlöslichen Niederschläge in die terminalen, donorkoordinierten Alkylkomplexe gelang eine vollständige Charakterisierung mittels Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie. Die mikroanalytischen C- und H-Werte bestätigen die sowohl für die donor-freien, oligomeren als auch terminalen, donorkoordinierten Alkylkomplexe gemachten Annahmen bezüglich ihrer Zusammensetzung.

Wesentlich interessantere Eigenschaften dieser neuen Komplexklasse lassen sich aus der NMR-spektroskopischen Untersuchung ableiten. Im Gegensatz zu den von *Eppinger* getroffenen Aussagen bezüglich der Spaltung des Bis(benzindenyl)ytrocen-Komplexes **43** [161] ist auch bei Zusatz eines Überschusses an Spaltungsreagenz THF im Falle der C₂-symmetrischen Tetraalkylaluminatkomplexe **40a-c** und **43** keine Epimerisierung des Ligandgerüsts zu beobachten. Im ¹H NMR-Spektrum sind nur die Signale des C₂-symmetrischen Bis(indenyl)- bzw. Bis(benzindenyl)-Liganden zu detektieren. Lediglich Verbindung **40a** (Me₂Si(2-Me-Ind)₂Y(AlMe₄)) zeigt nach Umsetzung in THF über einen Zeitraum von 24 h die untergeordnete Bildung des *meso*-Isomers neben der avisierten *rac*-Form des terminalen Methylkomplexes **42a**.

Die Signale der metallgebundenen Alkylgruppen finden sich im Bereich von -0.21 bis -1.70 ppm. Wie bereits für die Protonensignale der verbrückenden Alkylfragmente der Aluminatkomplexe diskutiert, ist auch im Falle der terminalen Metalloccenalkyle ein signifikanter Hochfeldshift bei Anwesenheit von Bis(indenyl)- und Bis(benzindenyl)-Liganden, verglichen mit literaturbekannten Bis(cyclopentadienyl)-Systemen, zu detektieren (siehe Tab. 17). Dieses Verhalten wird auf die geometrische Nähe der Alkylprotonen zu den aromatischen Ligandsystemen zurückgeführt.

Aufgrund der in der terminalen Isobutylverbindung **44** auftretenden asymmetrischen Induktion werden für die seltenerdgebundene -CH₂- Funktion zwei stark differierende NMR-spektroskopische Verschiebungen gleicher Intensität detektiert ($\delta(-\text{CH}_2-) = -1.06 / -1.46$ ppm). Desweiteren ist ein charakteristisches Triplettssignal bei 3.22 ppm zu beobachten, welches auf die Bildung der Ytrocen-Hydridspezies **48a** durch β -Hydrideliminierung unter Abspaltung von Isobuten zurückzuführen ist (siehe Kap. E7.1.2).

Die $^2J_{Y,H}$ -Kopplungskonstanten liegen mit 1.97-3.50 Hz im erwarteten Bereich. Verglichen mit den terminalen Methylkomplexen **38**, **42a** und **44** sind sowohl für die terminalen Ethylverbindungen **35** und **42b** als auch den literaturbekannten, zweikernigen Komplex $(Cp)_2Y(\mu-Me)_2Y(Cp)_2$ [178] signifikant größere Kopplungskonstanten zu beobachten. Dieses Verhalten wird bezüglich der neu synthetisierten Ethylderivate **35** und **42b** auf den unterschiedlichen elektronischen Einfluß der höheren Alkylreste auf die Methylengruppe zurückgeführt, was zu einer CH-Bindungsschwächung und damit einhergehenden stärkeren Kopplungsaufspaltung bei Wechselwirkung mit dem Seltenerdzentrum führt. Im Falle des zweikernigen, literaturbekannten Komplexes ist prinzipiell eine identische Argumentation möglich, wobei hier die CH-Bindungsschwächung durch eine Hyperkonjugation der Methylgruppe aufgrund der Dimerbildung hervorgerufen wird.

Tab. 17: 1H NMR-spektroskopische Verschiebungen und Kopplungskonstanten terminal metallgebundener Alkylgruppen verglichen mit literaturbekannten Ytrocenalkylkomplexen.

Verbindung	Y – CH ₂ / Y – CH ₃ [ppm]	$^2J_{Y,H}$ [Hz]
(C ₅ Me ₃) ₂ YEt(THF) (35)	-0.21	3.21
Me ₂ Si(C ₅ Me ₄) ₂ YMe(THF) (38)	-0.80	1.97
Me ₂ Si(2-MeInd) ₂ YMe(THF) (42a)	-1.42	2.20
Me ₂ Si(2-MeInd) ₂ YEt(THF) (42b)	-1.10	3.50
Me ₂ Si(2-MeInd) ₂ Y <i>i</i> Bu(THF) (42c)	-1.06 / -1.46	--- ^{a)}
Me ₂ Si(2-MeBenzInd) ₂ YMe(THF) (44)	-1.70	2.48
(C ₅ Me ₅) ₂ YMe(THF) ^{b)}	-0.66	2.30
(C ₅ Me ₅) ₂ ScMe ^{c)}	0.07	--- ^{d)}
[(C ₅ H ₅) ₂ YMe] ₂ ^{e)}	10.81 ^{f)}	3.60

a) Kopplungskonstante nicht ermittelbar; b) [338]; c) [339]; d) Kopplungen zu Scandiumzentren nicht möglich; e) [178]; f) in Literatur lediglich τ -Wert angegeben

3.2 Röntgenstrukturanalyse von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2\text{YMe}(\text{THF})$

Nach Abkühlung einer Lösung des terminalen Methylkomplexes $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2\text{YMe}(\text{THF})$ (**44**) auf $-45\text{ }^\circ\text{C}$ war es möglich, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu isolieren. Der donorkoordinierte Bis(benzindenyl)ytrocen Methylkomplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C_2/c . Wie aus den Daten der NMR-Spektroskopie bereits zu vermutet war, tritt während der donorinduzierten Aluminatspaltung mit Tetrahydrofuran keine Epimerisierung des C_2 -symmetrischen Ligandgerüsts auf. Bei der in Abbildung 29 gezeigten Struktur handelt es sich um die *rac*-Form des Seltenerdmetalocenkomplexes **44**.

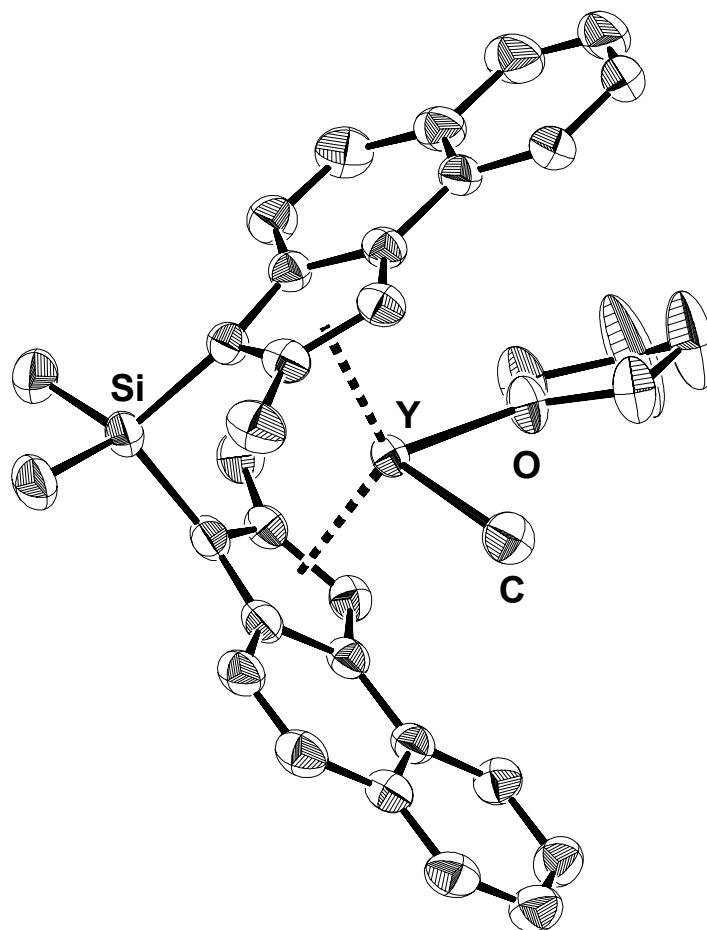


Abb. 29: ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des terminalen, donorkoordinierten Ytrocen-Komplexes $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2\text{YMe}(\text{THF})$ (**44**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Das Molekül besitzt die typische Metallocenstruktur mit einem C_{ipso}-Si-C_{ipso}-Winkel von 100.0(1)°. Der terminale Y-C_{Me}-Bindungsabstand beträgt 2.382(3) Å, was verglichen mit literaturbekannten Verbindungen leicht verkürzt ist (Tab. 18). Diese Bindungskontraktion wird auf den Einfluß des Bis(benzindenyl)-Liganden zurückgeführt. Alle anderen Bindungslängen des Komplexes **44** liegen im erwarteten Bereich. Der Abstand des koordinierten THF-Donors zum Yttriumzentrum liegt bei Y-O_{THF} = 2.321(2) Å und die mittlere Y-Cp-Bindungslänge bei 2.400 / 2.397 Å.

Tab. 18: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Komplex **44** verglichen mit literaturbekannten donorkoordinierten Lanthanoidocen-Methylkomplexen.

Komplex	44	(C ₅ Me ₅) ₂ YMe(THF) ^{a)}	(C ₅ H ₅) ₂ YbMe(THF) ^{b)}
Ln – CH ₃	2.382(3)	2.44(2)	2.362(11)
Ln – O	2.321(2)	2.379(8)	2.311(6)
Ln – Cp(Bereich)	2.626(3) – 2.751(3)	2.61(6) – 2.72(2)	2.55(1) – 2.62(1)
Ln – C _g	2.400 / 2.397	2.382	2.367
Ln···Si	3.408	---	---
Cp – Ln – Cp	122.7	137.0(3)	143.7
CH ₃ – Ln – O	91.0(1)	90.3(4)	94.1(3)
C _{ipso} – Si – C _{ipso}	100.0(1)	---	---

a) Lit. [338]; b) Lit. [340]

Der geringe Cp-Y-Cp-Winkel von 122.7° erklärt sich aufgrund der Verbrückung der Benzindenylsysteme. Die relativ kleinen C_{Methyl}-Y-O_{THF}-Winkel in **44** (91.0(1)°) und Cp*₂YMe(THF) (90.3(4)°) resultieren aus der vergleichsweise sterisch überladenen äußeren Koordinationssphäre.

Ein Vergleich der den Bis(benzindenyl)-Liganden betreffenden Bindungsparameter mit den Eduktverbindungen Me₂Si(2-Me-BenzInd)₂Y(AlMe₄) (**43**) und Me₂Si(2-Me-BenzInd)₂YN(SiHMe₂)₂ (**33**) zeigt keine signifikanten Abweichungen.

4. Gemischte Tetraalkylaluminat-Derivate der *ansa*-Lanthanoidocenkomplexe

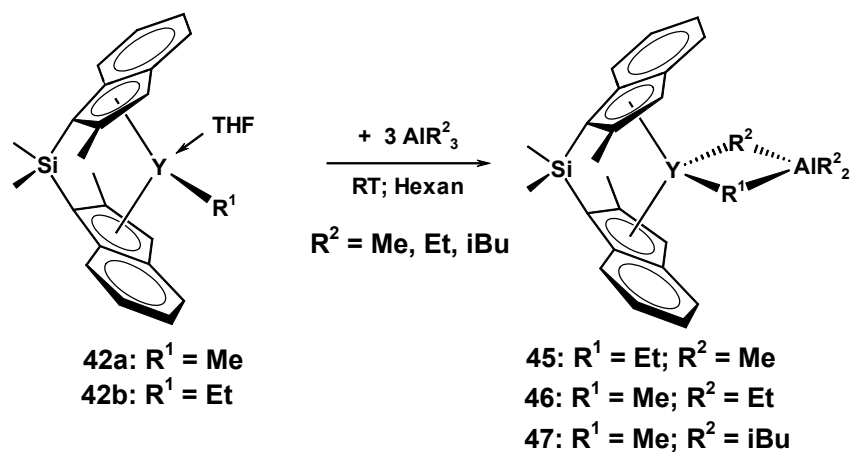
4.1 Synthese und Charakterisierung

4.1.1 Synthese mittels reversibler Aluminatspaltung

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits angedeutet, ist es möglich die sog. donorinduzierte Aluminatspaltung zur Erzeugung terminaler Alkylkomplexe der Lanthanoidocene reversibel ablaufen zu lassen, d.h. bei Zusatz eines Überschusses an Trialkylaluminiumreagenz AlR_3 bildet sich der entsprechende Tetraalkylaluminatkomplex zurück (Schema 46). Somit ist es nicht nur möglich, die zugrundeliegenden homoleptischen Aluminatkomplexe $(\text{CpR})_2\text{Y}(\text{AlR}_4)$ wieder zu erzeugen; vielmehr gestattet diese Reaktionsreversibilität die Generierung gemischter Tetraalkylaluminat-Komplexe $(\text{CpR})_2\text{Y}[(\mu\text{-R}^1)(\mu\text{-R}^2)\text{AlR}^1_2]$ und die erstmalige Möglichkeit der Untersuchung derartiger Systeme bezüglich Struktur und Reaktivität. Von besonderem Interesse war in diesem Zusammenhang eine Evaluierung der Bindungsstärke unterschiedlich großer Alkylreste an das Seltenerdzentrum im Hinblick auf mögliche Aussagen bezüglich der Aktivität solcher Verbindungen in der Polymerisationskatalyse und der Möglichkeit des Analogieschlusses auf die benachbarten, wenig verstandenen Gruppe 4-Katalysatorsysteme.

Die Umsetzung des terminalen Methylkomplexes $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{YMe}(\text{THF})$ (**42a**) mit einem Überschuß an AlEt_3 in *n*-Hexan liefert in nahezu quantitativer Ausbeute den gemischten Monomethyl-Triethylaluminatkomplex $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}[(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Et})\text{AlEt}_2]$ (**46**). Das gleiche Reaktionsverhalten wird für die Umsetzung des terminalen Ethylkomplexes $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{YEt}(\text{THF})$ (**42b**) mit AlMe_3 beobachtet. Auch hier kann nach kurzer Reaktionszeit das entsprechende Monoethyl-Trimethyl-Derivat $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}[(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Et})\text{AlMe}_2]$ (**45**) isoliert werden. Der korrespondierende Monomethyl-Triisobutylaluminat-Komplex $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}[(\mu\text{-Me})(\mu\text{-}i\text{Bu})\text{Al}i\text{Bu}_2]$ (**47**) hingegen kann auch nach 72ständiger Reaktionszeit nur in sehr mäßiger Ausbeute synthetisiert werden, weshalb im Falle dieses Komplexes die Charakterisierung lediglich mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt werden konnte. Dieses reduzierte Reaktivitätsverhalten dürfte auf den erhöhten sterischen Anspruch des Alkylierungsreagenz $\text{Al}i\text{Bu}_3$ zurückzuführen

sein, wodurch der Angriff auf das Yttriumzentrum des Methylkomplexes erschwert wird. In allen drei untersuchten Fällen kann sowohl der donorfreie, oligomere als auch der terminale, donorkoordinierte Lanthanoidocen-Alkylkomplex zur Reaktion gebracht werden.



Schema 46: Synthese gemischter Tetraalkylaluminat-Lanthanoidocenkomplexe durch Umsetzung terminaler Alkylkomplexe mit Überschuss Alkylierungsreagenz AlR_3 ($\text{R} = \text{Me, Et, iBu}$).

4.1.2 Rigidität der verbrückenden Alkylfunktionen

Die für die Verbindungen **45** und **46** durchgeführten Elementaranalysen stimmen gut mit der Annahme einer Bildung gemischter Tetraalkylaluminat-Komplexe überein. Die ^1H NMR-Spektroskopie offenbart einige sehr interessante Eigenschaften dieser neuen Substanzklasse (vgl. Tab. 19). Aufgrund der räumlichen Nähe der verbrückenden, lanthanoidgebundenen Alkylgruppen zu dem aromatischen Ligandsystem kann ein signifikanter Hochfeldshift der entsprechenden Protonensignale um bis zu 1 ppm, verglichen mit terminal Aluminium-koordinierten Alkylgruppen, detektiert werden. In allen drei dargestellten Verbindungen kann nur ein Produkt identifiziert werden, wobei die aus dem Eduktkomplex stammende Alkylgruppe verbrückend in das heterobimetallische Molekül eingebaut wird. Aufgrund der sterischen Gegebenheiten und der damit einhergehenden Notwendigkeit hoher Aktivierungsenthalpien und -energien ist ein Austausch verbrückender und terminal gebundener Alkylgruppen bei Raumtemperatur nicht feststellbar.

Tab. 19: Vergleich der ^1H NMR-spektroskopischen Daten der Alkylaluminat- bzw. Alkylfragmente der Komplexe **40a,b**, **42a,b** und **45-47**. Alle Verschiebungen sind in ppm angegeben.

Komplex	$\delta(\text{Y-CH}_3\text{-Al})$	$\delta(\text{Y-CH}_2\text{-Al})$
LY(AlMe ₄) (40a)	-1.32	---
LY(AlEt ₄) (40b)	---	-1.02/-2.08
LYMe(THF) (42a)	-1.42	---
LYEt(THF) (42b)	---	-1.10
LY <i>i</i> Bu(THF) (42c)	---	-1.06 / -1.46
LY[(μ -Me)(μ -Et)AlMe ₂] (45)	-1.31	-1.36
LY[(μ -Me)(μ -Et)AlEt ₂] (46)	-1.38	-0.95/-1.05/-2.10/-2.25
LY[(μ -Me)(μ - <i>i</i> Bu)Al <i>i</i> Bu ₂] (47)	-1.36	-1.30/-1.88

L: Me₂Si(2-Me-Ind)₂

Als besonders komplex und aufschlußreich erscheint der Bereich der metallverbrückenden Alkylgruppen im Protonen-NMR-Spektrum. Wie aus Tabelle 19 zu ersehen, treten in Abhängigkeit von der Art des koordinierten Aluminatliganden für die Y-CH₂-Al-Funktion eine unterschiedliche Zahl von Signalen auf. Im Falle des sehr kompakten (μ -Me)(μ -Et)AlMe₂-Fragments kann ein Quartett bei -1.36 ppm detektiert werden, was in etwa dem Mittelwert der für das homoleptische Tetraethylaluminat Me₂Si(2-Me-Ind)₂Y(AlEt₄) **40b** gefundenen zwei Signale der Ethylgruppe entspricht.

Wesentlich komplexer erscheint das NMR-Spektrum des Monomethyl-Triethylkomplexes **46**. Hier finden sich für die verbrückende CH₂-Einheit vier gut zu differenzierende Multipletts im Bereich zwischen -0.95 und -2.25. Bei weiterer Erhöhung des sterischen Anspruchs des Aluminatliganden in Komplex **47** (Monomethyl-Triisobutylaluminat-Ligand) reduziert sich die Anzahl der zugehörigen Signale auf zwei.

Darüberhinaus finden sich in den Verbindungen **46** und **47** je zwei Dubletts, die der verbrückenden Methylgruppe zuzuordnen sind, sich in ihrer chemischen Verschiebung jedoch nur marginal unterscheiden (**46**: $\Delta\delta(\text{CH}_3) = 0.008$ ppm = 3.2 Hz; **47**: $\Delta\delta(\text{CH}_3) = 0.033$ ppm = 13.3 Hz).

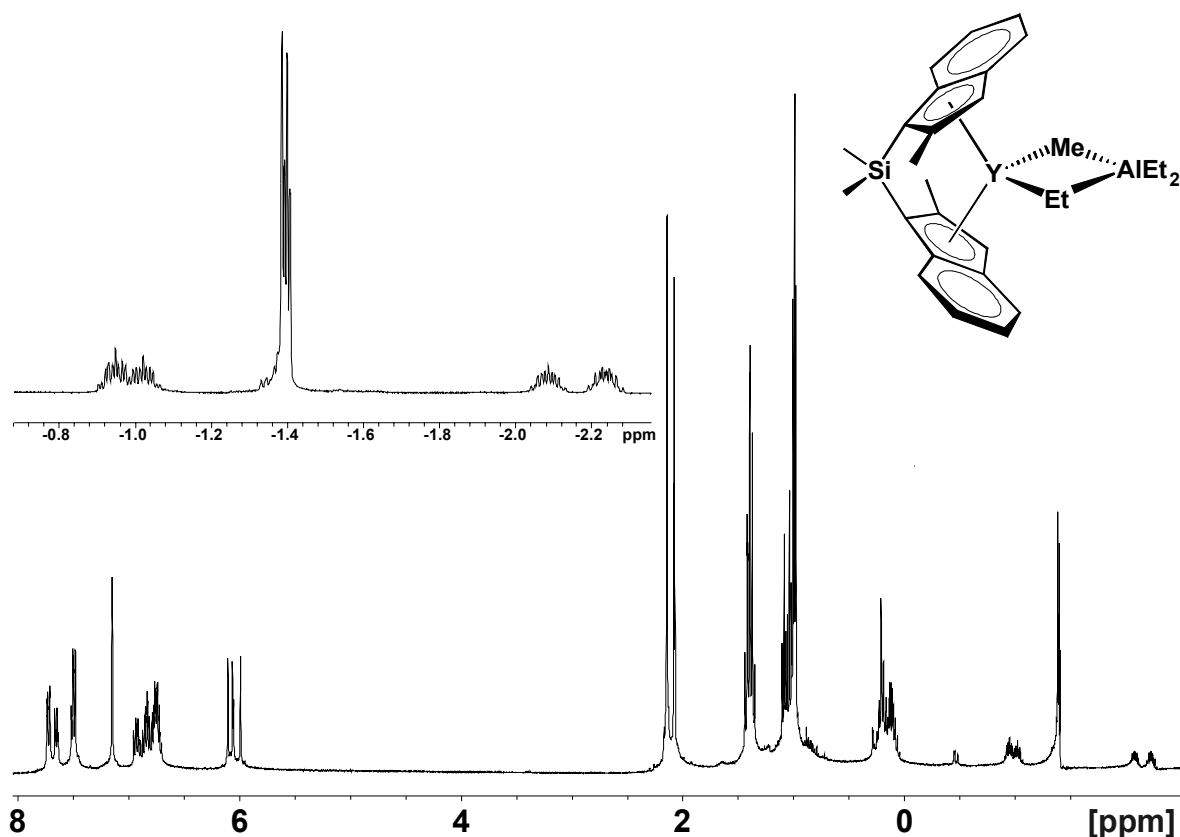
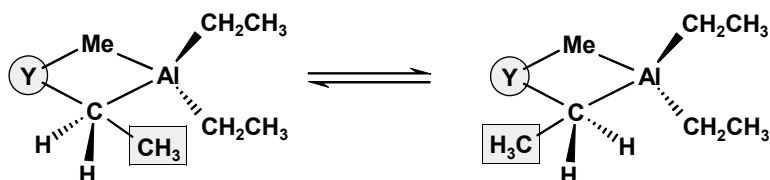


Abb. 30: ^1H NMR-Spektrum des gemischten Tetraalkylaluminatkomplexes $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}[(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Et})\text{AlEt}_2]$ (**46**). Der Bereich der metallverbrückenden Alkylprotonen ist der besseren Übersichtlichkeit halber vergrößert dargestellt.

Wie bei der Diskussion der NMR-analytischen Untersuchung der homoleptischen Metallocen-Tetraalkylaluminatkomplexe bereits angedeutet, findet sich eine derartige Differenzierung der verbrückenden CH_2 -Fragmente ebenfalls bei den Verbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}(\text{AlEt}_4)$ (**40b**) und $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}(\text{Al}i\text{Bu}_4)$ (**40c**). Dies wird auf eine rigide, d.h. bei Raumtemperatur nichtdynamische Ankoordination des Alkylaluminat-Liganden an das Seltenerdzentrum zurückgeführt. Somit ergeben sich, je nach Orientierung der Ethyl- CH_3 -Gruppe zwei zueinander isomere Verbindungen und somit unterschiedliche chemische Umgebungen für die betrachteten Methylenprotonen, die bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch unterscheidbar sind (Schema 47). Gleiches gilt für die gemischten Aluminatkomplexe **46** (Abb. 30) und **47**. Aus dieser Sichtweise ergeben sich auch zwanglos die zwei unterscheidbaren, jeweils als Dublett auftretenden Signale der verbrückenden Methylgruppen. Diese sind je einer der beiden isomeren Konfigurationen zuzuordnen.

Das Nicht-Auftreten dieses Phänomens im Falle der Monoethyl-Trimethylaluminat-Verbindung **45** wird auf den reduzierten Raumanpruch der terminal Al-koordinierten Methylgruppen zurückgeführt. Die Ratenkonstanten des Isomerisierungsmechanismus sind soweit erhöht, daß der Prozeß auf der NMR-Zeitskala nicht aufgelöst werden kann und im Protonenspektrum lediglich gemittelte Signale erscheinen.



Schema 47: Isomeriemöglichkeiten des Monomethyl-Triethylaluminatliganden in Komplex **46**.

Unter der Annahme zweier nur langsam austauschender Isomere wird auch die weitere Aufspaltung der Methylenprotonen in je zwei Multipletts, im gesamten also vier Signale, im Falle des Monomethyl-Triethylkomplex **46** plausibel. Aufgrund der verschiedenen an den Methylenkohlenstoff gebundenen Nachbarliganden sind die Protonen als zueinander diastereotop zu betrachten, was eine spektroskopische Unterscheidbarkeit im Kernresonanz-Experiment bewirkt. Bei Erhöhung der Meßtemperatur bis auf +100°C ist eine Koaleszenz der Methylensignale bei -0.95 / -1.05 ppm sowie -2.10 / -2.25 ppm des gemischten Aluminatkomplexes **46** zu beobachten, was für einen Anstieg in den Ratenkonstanten des Austauschprozesses spricht.

Abschließend betrachtet zeigt sich somit der Koordinationsmodus der Aluminatliganden an das Seltenerdzentrum in Abhängigkeit von der Größe des Alkylrestes als sehr differenziert. Tendenziell scheint ein hoher Alkylrest wesentlich labiler an das Metallzentrum gebunden, was signifikante Auswirkungen auf die Reaktivität und katalytische Aktivität haben sollte. Eingehendere Hinweise dürfen aus den Ergebnissen der donorinduzierten Spaltung dieser Aluminatkomplexe erwartet werden.

4.2 Röntgenstrukturanalyse von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{Y}(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Et})\text{AlEt}_2$

Durch Abkühlung einer *n*-Hexan-Lösung der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Et})\text{AlEt}_2$ (**46**) auf -45°C ist es gelungen, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu isolieren (siehe Abb. 31). Wie die strukturelle Charakterisierung gezeigt hat, kristallisiert der Komplex in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die C_2 -Symmetrie des *ansa*-verhenkelten Bis(indenyl)-Liganden ist nach den zahlreichen Manipulationen zur Generierung des gemischten Lanthanoidocen-Aluminats vollständig erhalten geblieben. Ein Vergleich der Bindungsparameter des Ligandgerüsts von Produkt **46** mit dem eng verwandten Tetraethylaluminat **40b** sowie dem Silylamidkomplex $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (**31a**) zeigt keine signifikanten Veränderungen. So liegt der Cp-Y-Cp-Winkel im gemischten Aluminat bei 124.89° (**40b**: 124.8° ; **31a**: $123.14(2)^\circ$), der Bißwinkel des verhenkelten Liganden $C_{\text{ipso}}\text{-Si-C}_{\text{ipso}}$ bei 99.29° (**40b**: 98.87° ; **31a**: $100.9(1)^\circ$).

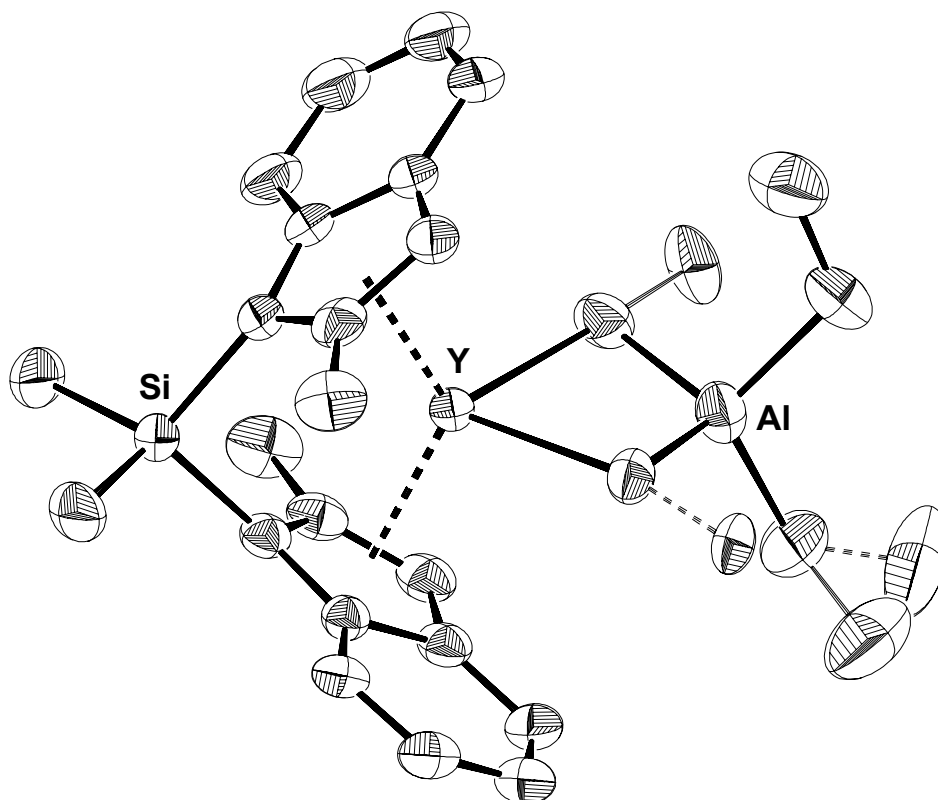


Abb. 31: ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Komplexes $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Et})\text{AlEt}_2$ (**46**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Aufgrund der Möglichkeit des Angriffs des Alkylierungsmittels AlEt_3 an den terminalen Metallocen-Methylkomplex $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-Ind})_2\text{YMe}(\text{THF})$ (**42a**) von zwei Seiten ergeben sich zwei potentielle Möglichkeiten der Positionierung der verbrückenden Ethylgruppe. Dementsprechend finden sich in der Festkörperstruktur des Komplexes Elektronendichten eines verbrückenden Ethylfragments an beiden Positionen in einem Verhältnis von 60:40. Die Annahme der Bildung des gemischten Aluminatkomplexes aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen findet somit Bestätigung.

Tab. 20: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] des Komplexes $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-Ind})_2\text{Y}(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Et})\text{AlEt}_2$ (**46**).

Bindungsabstände [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
Y – Al	3.0466	Cp – Y – Cp	124.89
Y – Si	3.3676	$\text{C}_{\mu\text{-R}} - \text{Y} - \text{C}_{\mu\text{-R}}$	85.49
Y – $\text{C}_{\mu\text{-R}}$	2.5547 / 2.5452	Y – $\text{C}_{\mu\text{-R}} - \text{Al}$	80.98 / 81.41
Y – Cp	2.3661 / 2.3833	$\text{C}_{\mu\text{-R}} - \text{Al} - \text{C}_{\mu\text{-R}}$	110.81
Y – Cp(Bereich)	2.5810-2.7492	Si – Y – Al	173.98
Al – $\text{C}_{\mu\text{-R}}$	2.1081 / 2.0970	$\text{C}_{\text{ipso}} - \text{Si} - \text{C}_{\text{ipso}}$	99.29
Al – $\text{C}_{\text{R,terminal}}$	1.9862 / 1.9991	Torsionswinkel	
		$\text{C}_{\mu\text{-R}} - \text{Y} - \text{C}_{\mu\text{-R}} - \text{Al}$	7.63

Die Analyse der strukturellen Parameter (vgl. Tab. 20) des koordinierten Monomethyl-Triethylaluminat-Liganden zeigen im Vergleich mit verwandten Komplexen keine signifikanten Abweichungen. Die Abstände der verbrückenden Alkyleinheit von den beiden Metallen liegen mit $\text{Y-C}_{\mu\text{-R}} = 2.5547 / 2.5452 \text{ \AA}$ (**40b**: 2.5356 / 2.5481 \AA) und $\text{Al-C}_{\mu\text{-R}} = 2.1081 / 2.0907 \text{ \AA}$ (**40b**: 2.0914 / 2.0944 \AA) im erwarteten Bereich. Die terminal Al-gebundenen Ethylgruppen sind mit 1.9862 \AA und 1.9991 \AA signifikant verkürzt. Der $\text{Y}\cdots\text{Al}$ -Abstand liegt bei 3.0466 \AA (**40b**: 3.0400 \AA), was auf keine bindenden, metallischen Wechselwirkungen hindeutet. Die Koordination des verhenkelten Bis(indenyl)-Liganden an das Metallzentrum erfolgt mit einem Winkel Cp-Y-Cp von 124.89° (**40b**: 124.8° ; **31a**: $123.14(2)^\circ$). Der Torsionswinkel des durch die konventionelle η^2 -Koordination gebildeten $\text{C}_{\mu\text{-R}}\text{-Y-C}_{\mu\text{-R}}\text{-Al}$ -Vierrings ist mit 7.63° (**40b**: 6.37°) noch als nahezu planar zu betrachten.

Die Abweichung des Si-Y-Al-Winkels aus idealer Linearität ist mit 173.98° (**40b**: 175.32°) nicht signifikant.

Zusammenfassend betrachtet beweist die Röntgenstrukturanalyse des Aluminatkomplexes **46** die rigide Koordination des gemischten Alkylaluminatliganden, wodurch die aus dem Edukt stammende Methylgruppe in der verbrückenden Position des heterobimetallischen Systems verbleibt.

4.3 Donorinduzierte Aluminatspaltung

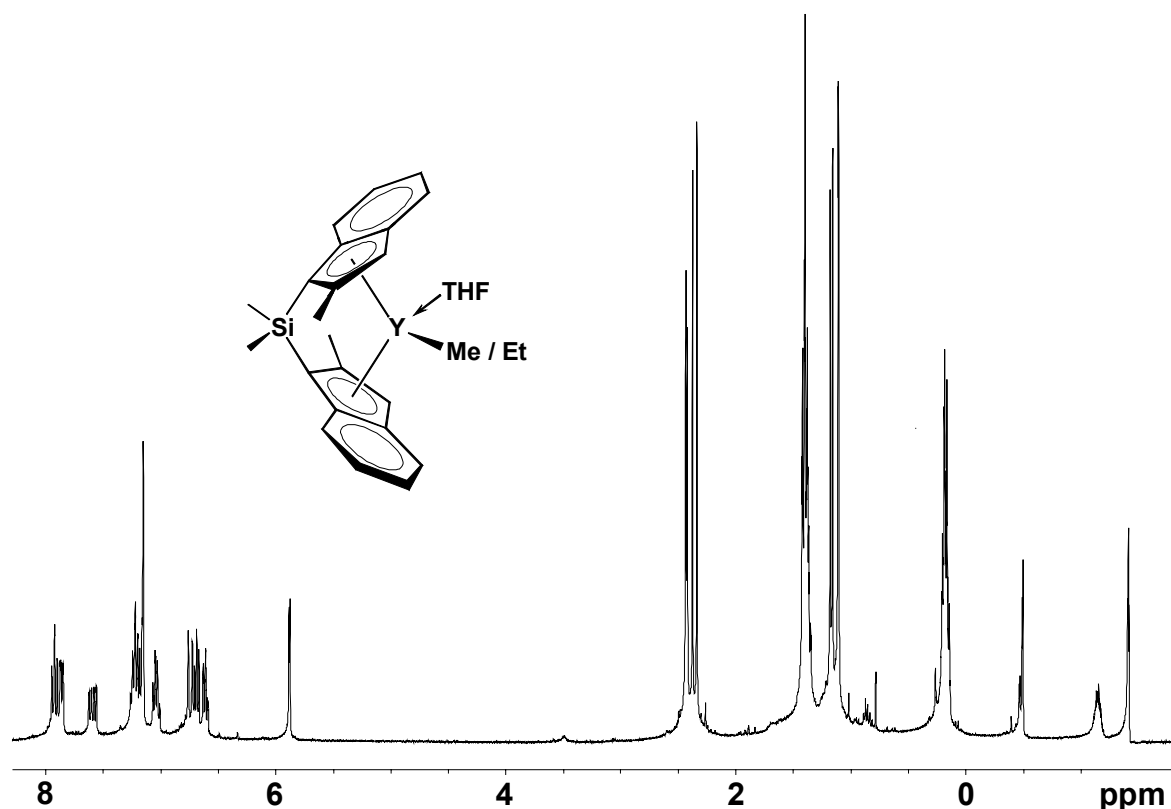


Abb. 32: ^1H NMR-Spektrum der donorinduzierten Spaltung des gemischten Monoethyl-Trimethylaluminat-Metalloccens **45**. Das Verhältnis Methyl-/Ethylverbindung liegt nach Integration der entsprechenden Protonensignale bei ca. 1:1.

Wie für die homoleptischen Metalloccenaluminat-Komplexe bereits gezeigt, ist es möglich Tetraalkylaluminat durch Zusatz donierender Reagenzien wie Tetrahydrofuran in die

entsprechenden terminalen Alkylkomplexe unter gleichzeitiger Abspaltung von Trialkylaluminium-Reagenz zu derivatisieren. Die Anwendung dieser Syntheseroute auf die gemischten Tetraalkylaluminat sollte Aufschluß geben über die Bindungsstärke der unterschiedlichen Alkylreste an das Seltenerdzentrum, was insbesondere Bedeutung hat für die Bewertung der Aktivitäten derartiger und verwandter Komplexsysteme in der Polymerisationskatalyse. Die Umsetzung einer Lösung der Komplexe **45-47** mit d_8 -THF in deuteriertem Benzol resultiert in der sofortigen Abspaltung von Trialkylaluminium unter gleichzeitiger Bildung der terminalen Alkylmetallocene (siehe Abb. 32).

Im Falle der gemischten Methyl-/Ethylaluminat-Komplexe **45** und **46** bilden sich die terminalen Methyl- bzw. Ethylverbindungen **40a,b** in einem Verhältnis von nahezu 1:1, eine klar bevorzugte Bildung einer der beiden Alkylsysteme ist nicht detektierbar. Die Bindungsstärken der verbrückenden Methyl- bzw. Ethylliganden an das Lanthanoidmetall sind in etwa identisch. Bei der Umsetzung des Monomethyl-Triisobutyl-Aluminatkomplexes mit deuteriertem Tetrahydrofuran hingegen ergibt sich ein deutlich anderes Reaktivitätsmuster (siehe Abb. 33). Nach Spaltung in C_6D_6 sind beide terminalen Komplexe detektierbar, wobei das Methylmetallocen **40a** gegenüber dem Isobutylderivat **40c** mit einem Verhältnis von 8:1 klar dominiert. Dies kann als klarer Hinweis auf eine wesentlich stabilere Koordination des Methyliganden an das Lanthanoidzentrum gewertet werden, was zu einer bevorzugten Abspaltung von Triisobutylaluminium, $Al(iBu)_3$, unter Bildung des terminalen Methylderivats $Me_2Si(2-Me-Ind)_2YMe(THF)$ **40a** führt.

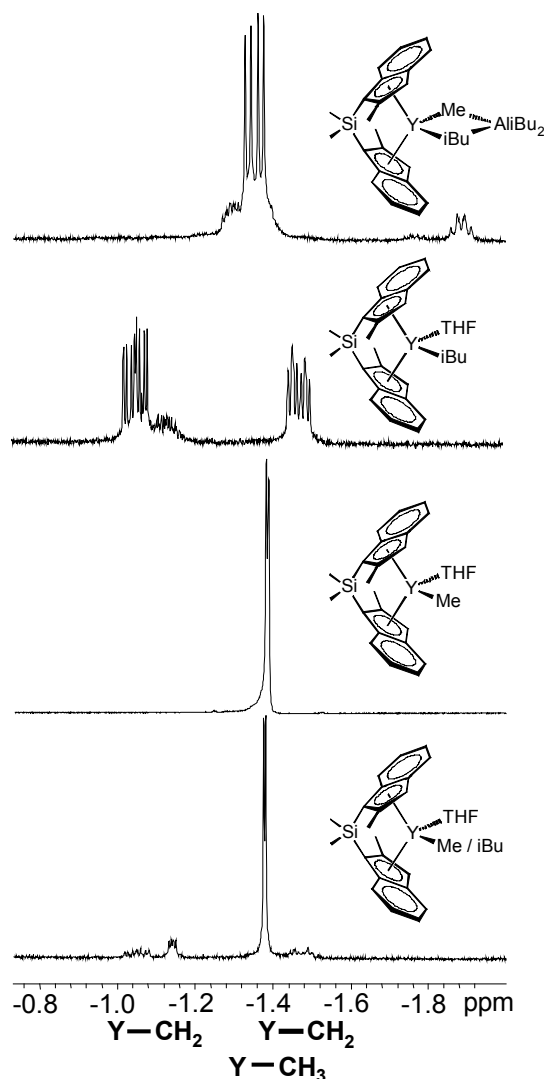


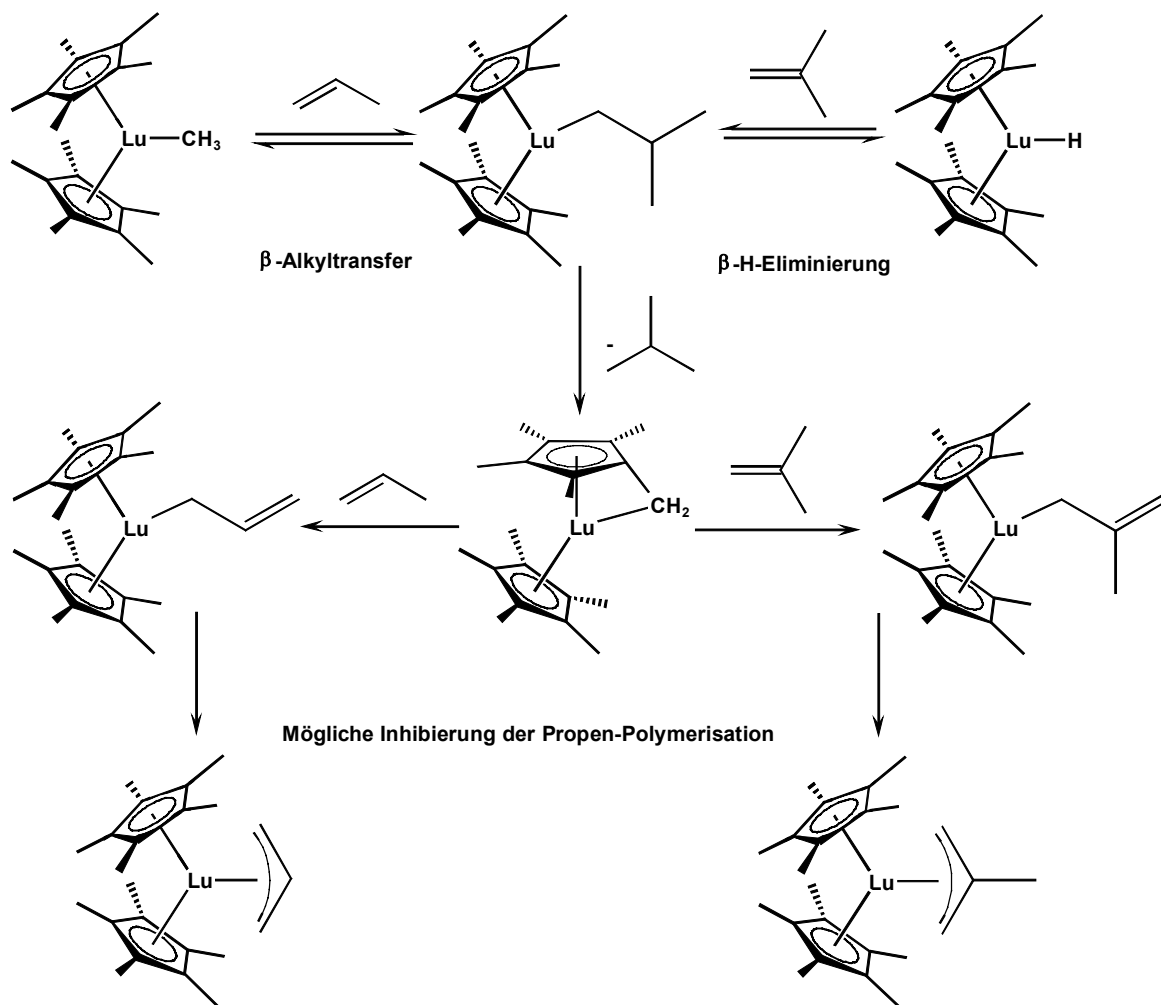
Abb. 33: Metall-Alkylregion der 1H NMR-Spektren der für die donorinduzierte Spaltung des gemischten Aluminatkomplexes **47** relevanten Verbindungen.

5. Das „Erweiterte Lanthanoidenmodell“

5.1 Das Lanthanoidenmodell nach *Watson*

Auf der Suche nach einem geeigneten Modellsystem zur Klärung der mechanistischen Fragestellungen der d^4 -Übergangsmetall-katalysierten Olefinpolymerisation wurde in den 80er Jahren von *Watson* das sogenannte „Lanthanoidenmodell“ etabliert (Schema 48) [341-344]. Es wurde sehr schnell deutlich, daß sich die Seltenerdmetallocene aufgrund ihrer guten Synthetisierbarkeit und „speziellen“ katalytischen Aktivität als Modellsysteme hervorragend eignen. Dementsprechend ist es gelungen, eine Vielzahl in der klassischen Olefinpolymerisations-Katalyse nur intermediär auftretender Spezies zu isolieren und strukturell zu charakterisieren.

So gelang beispielsweise die Synthese terminaler Isobutyl-Lanthanoidocenkomplexe, anhand derer so wichtige Reaktionstypen wie die β -Hydrid-Eliminierung sowie der β -Alkyltransfer reaktionsmechanistisch und kinetisch studiert werden konnten. Diese beiden Reaktionen werden als hauptverantwortlich für den Abbruch und somit die Limitierung der Polymerkettenlänge in der Olefinpolymerisation angesehen [100]. Desweiteren konnte gezeigt werden, daß aufgrund der Bildung sehr stabiler Allylkomplexe der Seltenerdmetallocene eine Propenpolymerisation mit lanthanoidbasierten Katalysatoren nicht bzw. nur in sehr mäßigem Umfang möglich ist. Keine detaillierten Anhaltspunkte indessen liefert das Lanthanoidenmodell bezüglich der Aktivierungsprozesse bei Zusatz von Cokatalysatoren wie Methylaluminoxan (MAO) zu Übergangsmetallocen-Komplexen. Von da ausgehend stellt sich somit die Frage, inwieweit die Klasse der Seltenerdmetallocene auch in Hinblick auf diesen für die Olefinpolymerisation elementaren Schritt, der Bildung der katalyseaktiven Spezies, Hinweise bezüglich Art und Weise der ablaufenden Prozesse liefern kann.



Schema 48: Das „Lanthanoidenmodell“ zur Klärung der Abbruchreaktionen in der metallkatalysierten Olefinpolymerisation sowie der Inhibierung der Propenpolymerisation bei Lanthanoidocenkatalyse nach *Watson*.

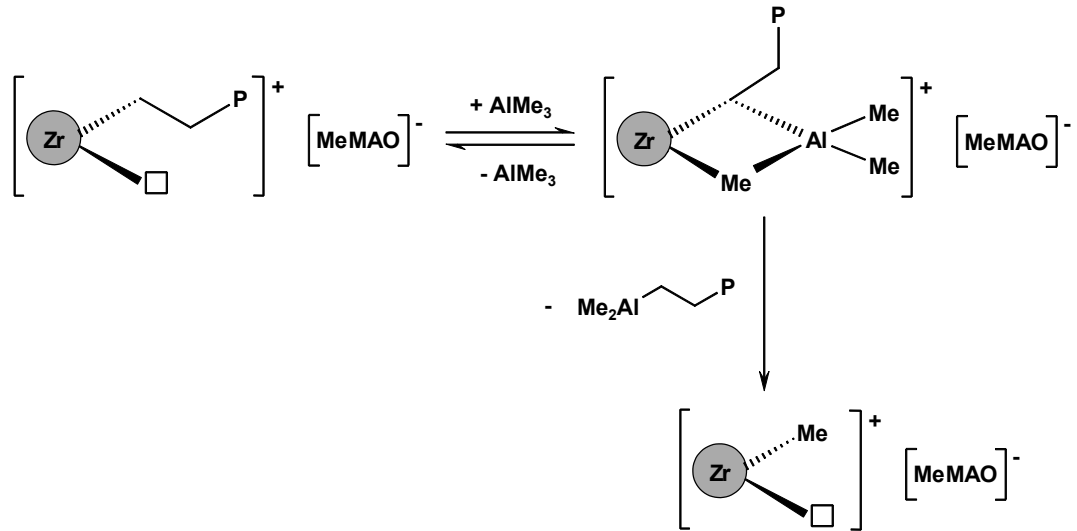
5.2 Die Erweiterung des Lanthanoidenmodells

Wie anhand ausführlicher Experimente gezeigt werden konnte, ist die donorinduzierte Spaltung von Tetraalkylaluminatderivaten der Lanthanoidocenkompexe zur Erzeugung terminaler Alkylverbindungen reversibler Natur, d.h. bei Anwesenheit eines Überschusses an Trialkylaluminium-Reagenz (Cokatalysator) ist die Bildung heterobimetallischer Derivate begünstigt. Übertragen auf die Olefinpolymerisationskatalyse mit d^4 -

Übergangsmetallen ist deshalb der Einsatz großer Cokatalysatormengen dahingehend kontraproduktiv, als das die Wahrscheinlichkeit der Bildung bzw. der Anteil gebildeter Aluminatverbindungen mit der Menge eingesetzten Alkylierungsreagenz ansteigt. Aufgrund der hohen sterischen Absättigung des Metallzentrums im Falle der Aluminatkoordination nimmt die katalytische Aktivität des Metallocens dementsprechend signifikant ab, was sich negativ auf die Ratenkonstanten des Prozesses auswirkt. Derartige Phänomene wurden von *Bochmann* und *Tritto* bereits beschrieben (siehe Einleitung) [4,75-81].

Die donorinduzierte Spaltung gemischter Tetraalkylaluminat-Lanthanoidocene zeigt nun, daß ein direkter Zusammenhang zwischen Größe des koordinierten Alkylrestes und seiner Bindungsstärke besteht: mit steigendem sterischen Anspruch des Alkylrestes wird die Metall-Kohlenstoffbindung labiler. Dies dürfte in erster Linie auf die hohe sterische Hinderung der großen Alkylreste mit der Ligandperipherie des Metallocengerüsts und in untergeordnetem Maße auf sekundäre, also agostische Wechselwirkungen alkyliischer Protonen mit dem Lanthanoidenzentrum zurückzuführen sein [344]. Übertragen auf potentielle Anwendungen in der Polymerisationskatalyse ist es deshalb vorteilhaft, zur Aktivierung des Komplexsystems auf langkettige Alkylierungsreagenzien wie $Al\text{i}Bu_3$ oder $Al\text{n}Oct_3$ zurückzugreifen. Die so erzeugte labile M-C-Bindung senkt die Olefininsertionsbarriere signifikant ab, was zu einer erleichterten Ankoordination des zu insertierenden Monomers führt.

Die Reversibilität der Alkylaluminatspaltung bzw. die Möglichkeit der Ankoordination von Alkylaluminiumreagenzien an ein Metallocenmolekül mit wachsender Polymerkette führt zur Bildung eines katalytisch inaktiven Tetraalkylaluminat-Derivates. Die durchgeführten Untersuchungen bezüglich der donorinduzierten Spaltung solcher gemischten Aluminatkomplexe haben gezeigt, daß bevorzugt der labil gebundene höhere Alkylrest (d.h. die Polymerkette) unter Bildung eines terminalen Lanthanoidocen-Alkylkomplexes abspaltet, somit ein Alkylkettentransfer auf das Alkylierungsreagenz AlR_3 stattfindet (vgl. Schema 49). Diese potentielle Möglichkeit des Kettenabbruchs, insbesondere bei hohen Cokatalysator-Konzentrationen, stellt eine Möglichkeit der Limitierung des Molekulargewichts in Olefin-Polymerisationsreaktionen dar.



Schema 49: Kettenabbruch-Reaktion in der *Ziegler-Natta*-Polymerisationskatalyse von Olefinen durch Alkylaluminium-induzierten Alkylkettentransfer.

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß die Klasse der Lanthanoidocenkomplexe nicht nur zur mechanistischen Aufklärung wichtiger Schritte der *Ziegler-Natta*-Polymerisationskatalyse dient. Vielmehr scheint es auch möglich zu sein, die vor Beginn des Katalysezyklus ablaufenden Aktivierungs- und Deaktivierungsprozesse in diesen Systemen zu modellieren.

6. Hydridderivate der Lanthanoidocen-Komplexe

6.1 Anwendungspotential von Lanthanoidocen-Hydridderivaten

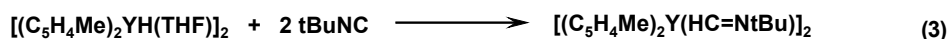
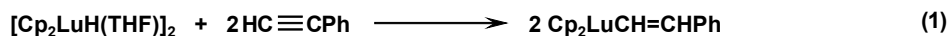
Das enorme Interesse an Hydridderivaten der *d*-Übergangsmetalle zeigt sich in der enormen Zahl an Publikationen und Übersichtsartikeln bezüglich der Synthese, Struktur und Reaktivität derartiger Systeme [345-349]. Im Vergleich dazu nimmt die Chemie der Lanthanoid-Hydridkomplexe eine sehr bescheidene Position ein. Dies allerdings zu unrecht; denn wie bereits angedeutet, besitzen neben den Alkyl- insbesondere die Hydridderivate der Seltenerdmetalloccen-Komplexe eine breitgefächerte Chemie und vor allem ein sehr hohes katalytisches Potential.

6.1.1 Stöchiometrische Reaktionen

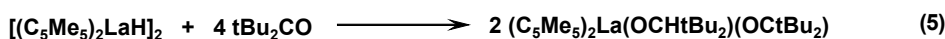
Bei den stöchiometrischen Reaktionen hydridischer Lanthanoidocen-Komplexe sind zwei wichtige Umsetzungen zu nennen. Einerseits die Addition ungesättigter Moleküle und andererseits Metathesereaktionen von σ -Bindungen.

Die Addition des Ln-H-Fragments an α -olefinische Substrate wird aufgrund der Relevanz in Polymerisationsreaktionen untersucht. So insertieren beispielsweise die Olefine Ethen und Propen [350] sowie eine Reihe substituierter Styrole $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{NMe}_2, \text{CF}_3$) [132,351] in die Sc-H-Bindung des Komplexes $[(\text{Cp}^*)_2\text{ScH}]_n$ unter Bildung der entsprechenden Lanthanoid-Alkylkomplexe. Im Gegensatz dazu reagieren die Metallocene $[(\text{Cp}^*)_2\text{LnH}]_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ [136], Sm [116,140,244]) mit zwei Äquivalenten eines terminalen Alkens unter Bildung der thermodynamisch sehr stabilen und deshalb katalytisch inerten η^3 -Allylkomplexe. Ein ähnliches Reaktionsverhalten wird bei der Umsetzung hydridischer Verbindungen mit konjugierten Dienen beobachtet [140]. Das Scandiumhydrid *meso*- $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_3\text{-}3\text{-}t\text{Bu})_2\text{ScH}]_2$ reagiert mit 1,4-Butadien, 1,4-Pentadien, 2-Methyl-1,4-Pentadien und 3-Methyl-1,4-Pentadien zu den entsprechenden Allylkomplexen ab, welche ebenso durch Umsetzung des Hydrids mit Methylencyclopropan, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien und 1,4-Hexadien erhalten werden können [352].

Daneben wurde über Additionsreaktionen von Lanthanoidhydriden an Dreifachbindungen enthaltende Substrate berichtet [353-355]. Die Umsetzung des Lutetiumkomplexes $[(Cp)_2Lu(THF)H]_2$ mit Phenylacetylen (Gl. 1) ergibt den Alkenylkomplex $(Cp)_2LuCH=CHPh$ [356], wohingegen sich die Addition von Nitrilen (Gl. 2) [357,358] und Isonitrilen (Gl. 3) [359,360] in der Bildung von Alkylidenamido- bzw. *N*-Alkylformimidokomplexen äußert.



Reaktionen von Seltenerdhydriden mit Aldehyden (Gl. 4) und Ketonen (Gl. 5) haben nur ein geringes Interesse erweckt [361,362], obwohl auf diese Weise sehr elegant eine Vielzahl interessanter Alkoxid-Derivate synthetisch zugänglich gemacht werden kann.

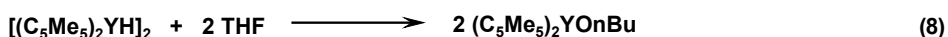
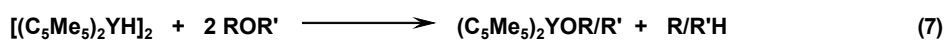
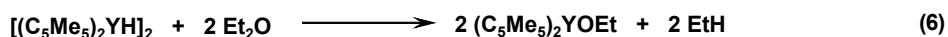


Neben dieser hohen Tendenz zur Bildung von Additionsprodukten zeigen Lanthanoidhydride eine hohe Reaktivität gegenüber einer Reihe verschiedenster A-B σ -Bindungen, welche dissoziativ gespalten und in die Seltenerdderivate [Ln]-A (oder [Ln]-B) unter Freisetzung von B-H (bzw. A-H) überführt werden können. Der Mechanismus dieser σ -Bindungsmetathese wird einem formalen $2s+2s$ Prozeß zugeschrieben, welcher über einen viergliedrigen Übergangszustand abläuft [363-366].

Die Umsetzung mit Wasser oder Alkoholen führt zur Bildung von Hydroxiden bzw. Alkoxiden [367,368], wohingegen organische Halogenide RX unter Bildung der Lanthanoidhalogenide gespalten werden. Mittels einer dieser Reaktionen, der Iodonolyse der Ln-H-Bindung war es möglich, die Bindungsenthalpie derselben quantitativ zu verifizieren, welche in Abhängigkeit vom eingesetzten Metallzentrum im Bereich zwischen 52.4 (Sm) und 66.7 (Lu) kcal/mol liegen [369].

Eine Metathesereaktion unter Bindungsspaltung ist selbst für die recht stabilen C-O-Etherbindungen möglich. So wird die Ethoxidverbindung $(Cp^*)_2LnOEt$ (Ln = Lu, Sm, Y, La, Ce) durch Spaltung des Diethylethers erhalten (Gl. 6) [107,143,370,371].

Asymmetrisch substituierte Dialkylether ROR' werden mittels [(Cp*)₂LnH]₂ unter Bildung eines Gemisches aus (Cp*)₂LnOR und (Cp*)₂LnOR' gespalten (Gl. 7) [372]. Die molare Zusammensetzung hängt stark von der Art der Alkylsubstituenten ab, wobei ein Anstieg im sterischen Anspruch der Reste R bzw. R' die Reaktionsgeschwindigkeit stark absenkt, was mechanistisch betrachtet für eine primär ablaufende Bildung des Adduktes (Cp*)₂LnH(ROR') spricht. Cyclische Ether wie Tetrahydrofuran werden bevorzugt von hydridischen Komplexen unter Ringöffnung und Bildung des Butoxidderivats gespalten (Gl. 8) [107,143,370-372].



Darüberhinaus besitzen Lanthanoidocenydrate die Fähigkeit der CH-Aktivierung, was sich beispielsweise in einem sehr leichten H/D-Austausch sowohl bei aliphatischen als auch aromatischen Verbindungen äußert [373].

6.1.2 Katalytische Reaktionen

Da in der Einleitung die katalytischen Eigenschaften lanthanoidbasierter Komplexe bereits eingehend besprochen wurden und sich die hydridischen Derivate prinzipiell nur durch meist höhere Aktivitäten in den entsprechenden Reaktionen auszeichnen, soll an dieser Stelle lediglich kurz die Anwendungsbreite dieser Verbindungsklasse in der Homogenen Katalyse nachgezeichnet werden. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang die bereits im vorangegangenen Kapitel angesprochene Möglichkeit der CH-Aktivierung und damit einhergehend ein leichter H/D-Austausch, was heute zur Generierung teil- oder perdeuterierter Reagenzien, beispielsweise für die NMR-Spektroskopie oder mechanistische Untersuchungen, Bedeutung besitzt [373,374].

Terminale Alkene können mit Hilfe hydridischer Lanthanoidocene in *cis*- und *trans*-2-Alkene überführt werden [375,376], α,ω -Diolefine erfahren eine Cyclisierung [352,353], wohingegen hochgespanntes Methylencyclopropan und -butan durch Scandiumhydride in der inversen Reaktion katalytisch zu den nichtkonjugierten, terminalen Dienen geöffnet wird [351].

Die Bis(cyclopentadienyl)-Lanthanoidocenhydride $[\text{Cp}^*_2\text{SmH}]_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{YH}(\text{THF})$ sind seit längerer Zeit als sehr effektive Katalysatoren für die Hydrierung von $\text{C}\equiv\text{C}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen bekannt [110,377]. Der Mechanismus der 1-Hexen-Hydrierung mit dem Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{LnH}]_2$ läuft über die Insertion des Olefins in die Ln-H-Bindung, gefolgt von einer hydrolytischen Abspaltung des Aliphaten mittels molekularen Wasserstoffs unter gleichzeitiger Katalysator-Regenerierung ab [138]. Die Aktivität dieser Reaktion ist umgekehrt proportional zur Größe des Seltenerdzentrum (Lu > Sm > Nd > La).

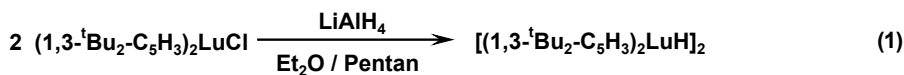
Die Anwendungsbreite der Lanthanoidocenhydride in der Polymerisationskatalyse beschränkt sich nicht auf einfache α -Olefine [129,137,138], daneben können ebenfalls sehr effektiv Alkine [379], 1,5-Hexadien [380], Methylcyclopropan [381] sowie polare Monomere wie Methylmethacrylat verknüpft werden [147].

Neben den bereits genannten industriell bedeutsamen Produkten sind natürlich eine Vielzahl spezieller organischer Verbindungen, welche im Labormaßstab von Bedeutung sind, über Seltenerd-Hydridkomplexe zugänglich. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang beispielsweise die Hydrocyclisierung von Dienen [382], die Hydrosilylierung von Alkenen [383,123], die Cyclisierung von Aminoolefinen [115,134], die Dehalogenierung organischer Halogenide [384,385] sowie die Hydroborierung von Olefinen [127,386].

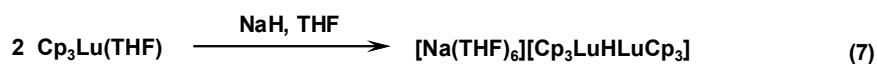
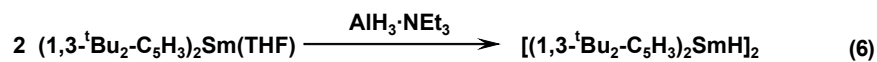
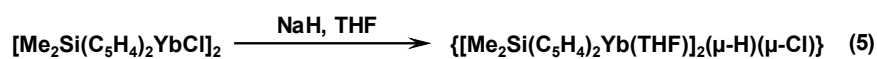
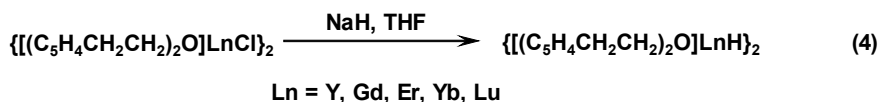
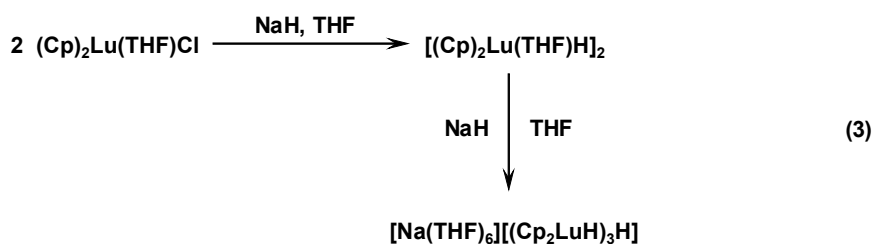
6.2 Syntheserouten von Lanthanoidocen-Hydridkomplexen

6.2.1 Umsetzung von Halogenidkomplexen mit MAlH_4 (M = Li, Na) oder NaH

Die Reaktionen von Übergangsmetall-Halogenverbindungen mit MBH_4 (M = Alkalimetall) stellen einen klassischen synthetischen Zugang zu Hydridderivaten dar. Im Falle der *f*-Elementhydride hingegen ist dieser Weg aufgrund der Stabilität der zunächst gebildeten Borhydridkomplexe nicht gangbar. Eine notwendige BH_3 -Eliminierung läuft nicht ab. Heterometallische Aluminiumhydride hingegen setzen AlH_3 leichter frei, weshalb einige Lanthanoidocen-Hydride durch Umsetzung der Chloridvorstufen mit LiAlH_4 oder NaAlH_4 dargestellt werden können (Gl. 1 und 2) [387-389].



Auf ähnliche Weise gelingt die Darstellung der Hydridderivate durch Umsetzung der Chloridkomplexe mit Natriumhydrid im Donorlösungsmittel THF. Dabei bildet sich im Falle der Lutetiumverbindung $(\text{Cp})_2\text{LuCl}(\text{THF})$ das donorkoordinierte Hydridprodukt $[(\text{Cp})_2\text{LuH}(\text{THF})]_2$, welches bei Umsetzung mit einem Überschuß an Natriumhydrid in den in Gleichung 3 gezeigten At-Komplex überführt werden kann [356,390,391]. Die Reaktion der Lanthanoidocen-Chloridderivate $\{[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]\text{LnCl}\}_2$ (Ln = Y, Gd, Er, Yb, Lu) mit NaH ergibt die donorfreen, dimeren Hydridkomplexe (Gl. 4) [355].



Interessanterweise läßt sich das *ansa*-Ytterbocenchlorid $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{YbCl}]_2$ auch durch Umsetzung mit Überschuß NaH nicht vollständig hydrieren, es bildet sich der gemischte Hydrido-/Chlorokomplex $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Yb}(\text{THF})]_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\}$ (Gl. 5) [367]. Eine Untersuchung der Oxidationsreaktion des zweiwertigen Samarocenkomplexes $(1,3\text{-}^t\text{Bu}\text{-C}_5\text{H}_3)_2\text{Sm}(\text{THF})$ hat gezeigt, daß der Prozeß intermediär über eine Sm(III) Aluminiumhydrid-Spezies abläuft (Gl. 6) [389]. Die Reaktion des Tris-Cp-

Lutetiumsystem $\text{Cp}_3\text{Lu}(\text{THF})$ mit NaH zum Anion $[\text{Cp}_3\text{LuHLuCp}_3]^-$ ist aufgrund der hohen Bildungstendenz derartiger „At-Komplexe“ nicht anders zu erwarten [391] (Gl. 7).

6.2.2 β -H Eliminierungsreaktionen von Lanthanoid-Alkylkomplexen

Die β -Hydrideliminierung ist bei Lanthanoidalkylkomplexen von hoher Bedeutung (siehe Kapitel E5.1), obwohl sie weitaus weniger bevorzugt abläuft als bei den klassischen d -Übergangsmetallen. Thermodynamische Untersuchungen haben gezeigt, daß die β -H-Eliminierung weitaus endothermer abläuft als bei mittleren oder späten Übergangsmetallen [392]. Während *tert.*-Butylkomplexe der d -Übergangsmetalle aufgrund ihrer hohen Instabilität in bezug auf die β -Hydrideliminierung sehr selten sind, können derartige Lanthanoidkomplexe wesentlich einfacher synthetisiert und isoliert werden. Bezüglich der Stabilität alkyliischer Lanthanoidverbindungen ist eindeutig eine Abhängigkeit von der Kationengröße und somit der sterischen Untersättigung des Zentralmetalls feststellbar [393].

So zerfällt der Lutetiumkomplex $(\text{Cp})_2\text{Lu}t\text{Bu}(\text{THF})$ in Toluol erst bei 75°C in den Hydridkomplex, wohingegen bei den Yttrium- bzw. Erbiumkomplexen bereits bei Raumtemperatur thermische Zersetzungsreaktionen zu beobachten sind. Die Ausbeuten bei diesen Reaktionen sind meist nur mäßig, daneben ist vielfach die Bildung einer Reihe von Nebenprodukten zu verzeichnen.

Eine entscheidende Rolle spielt das verwendete Solvens. So sind die Ausbeuten der β -H-Eliminierungen bei Verwendung des starken Donorlösungsmittels THF wesentlich geringer als bei Einsatz von Diethylether, da in letzterem Falle die Koordinationssphäre des Zentralmetalls wegen der geringeren Bindungsstärke von Et_2O leichter untersättigt werden kann, was die Eliminierungsreaktion erst ermöglicht [40].

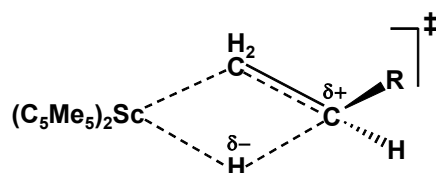
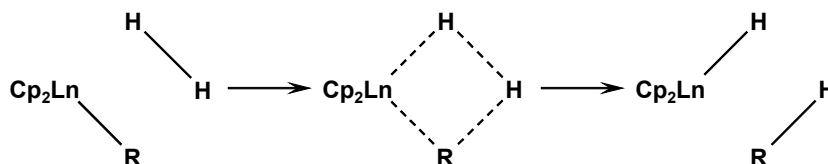


Abb. 34: Viergliedriger Übergangszustand für die β -Hydrid-Eliminierungsreaktion.

Die Umsetzung von Scandiumalkyl-Komplexen der allgemeinen Formel $(\text{Cp}^*)_2\text{ScCH}_2\text{CH}_2\text{R}$ mit 2-Butin resultiert in der Bildung des Alkenylprodukts $(\text{Cp}^*)_2\text{ScC}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{H}$, was nur durch die Addition des Alkins an den Scandium-Hydridkomplex entstanden sein kann. Diese Reaktion erlaubte genaue Messungen der Ratenkonstanten und Aktivierungsparameter. Die so ermittelten Werte korrelieren sehr gut mit dem mechanistischen Szenario eines viergliedrigen Übergangszustands mit partiell positiver Ladung auf dem β -Kohlenstoffatom (Abb. 34); der Wasserstoff wird nach diesem Szenario als Hydridion H^- auf das Lanthanoidmetall übertragen und ermöglicht somit den Bruch der Sc-C-Bindung [132].

6.2.3 Hydrogenolyse von Lanthanoid-Alkylkomplexen

Die Hydrogenolyse von Alkylkomplexen der Lanthanoiden mittels molekularem Wasserstoff ist mit Abstand die meistverwendete Darstellungsmethode für Seltenerd-Hydridverbindungen. Diese Reaktion, ein Spezialfall der oben angesprochenen σ -Bindungsmetathese, wurde sowohl experimentell als auch theoretisch eingehend behandelt [363-366]. Es wird allgemein angenommen, daß der Reaktionsmechanismus über einen viergliedrigen Übergangszustand verläuft (Schema 50).



Schema 50: Mechanismus der Hydrogenolyse alkyliischer Lanthanoidkomplexe mittels σ -Bindungsmetathese.

Wie bereits für die β -H-Eliminierungsreaktionen diskutiert, üben die Größe bzw. der sterische Anspruch von Zentralmetall, Ligandgerüst und Alkylrest sowie das verwendete Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsablauf aus [322,340].

Neben der klassischen Hydrogenolyse mit Hilfe molekularen Wasserstoffs ist es auch möglich, Phenylsilan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}_3$ als latenten Hydriddonor zur Erzeugung hydridischer Lanthanoidocenkomplexe einzusetzen [394]. So ist es *Okuda et al.* gelungen, den donor-

funktionalisierten Halbsandwichkomplex $(C_5Me_4SiMe_2NCMe_2R)Ln(CH_2SiMe_3)(THF)$ ($Ln = Lu, Yb$) durch Umsetzung mit $PhSiH_3$ in die Hydridverbindung zu überführen [395].

6.3 Strukturelle Eigenschaften von Lanthanoidocen-Hydridkomplexen

Obwohl die mononuklearen Komplexe $(Cp^*)_2LnH(THF)$ durch Lösen des donorfreen Dimers $[(Cp^*)_2LnH]_2$ in Tetrahydrofuran erhältlich sind [139,350,354,374], konnte keines dieser Systeme kristallographisch verifiziert werden. Daß eine mononukleare Struktur vorliegt, beweist das 1H NMR-Spektrum des Yttrocenhydrids $(Cp^*)_2YH(THF)$. Das metallgebundene Hydrid taucht als Dublett mit einer Kopplungskonstante $^1J_{Y,H}$ von 81.74 Hz auf, was auf die Anwesenheit nur eines Yttriumkations in Nachbarschaft des Hydridliganden hindeutet.

Dimere Komplexe, in welchen jedes Lanthanoidmetall von zwei verbrückend angeordneten Hydriden und zwei Cp-basierten Ligandsystemen umgeben ist, stellen das meistgefundene Strukturmotiv auf diesem Gebiet der Seltenerdchemie dar (Abb. 35) [111,131,174,396,397]. Theoretisch betrachtet sind unter der Annahme einer Dimerisierung zwei verschiedene strukturelle Anordnungen denkbar: ein symmetrisch aufgebautes Molekül **A** mit zwei metallverbrückenden Hydridliganden sowie ein unsymmetrisches System **B**, in welchem lediglich ein Wasserstoffatom verbrückend wirkt [129,396].

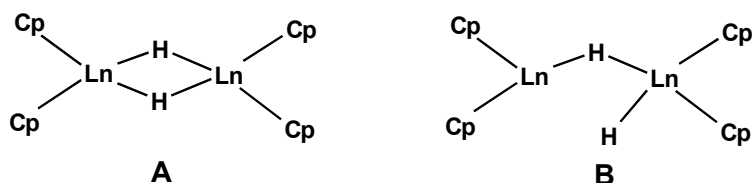


Abb. 35: Mögliche Struktur motive dimerer Lanthanoidocen-Hydridkomplexe.

Eine Unterscheidung zwischen den beiden Verknüpfungsmotiven ist neben der Röntgenstrukturanalyse bei Yttrocenkomplexen auch mit Hilfe der 1H NMR-Spektroskopie

möglich [341]. Die symmetrische Struktur **A** zeichnet sich für Yttriumverbindungen im ^1H NMR-Spektrum durch die Anwesenheit nur eines Triplets aus. Das Strukturmotiv **B** hingegen weist in der Kernresonanzspektroskopie zwei Signale der metallgebundenen Hydridliganden auf. Die strukturanalytische Charakterisierung zeigt im Falle des symmetrischen Systems **A** Ln-H-Bindungen nahezu identischer Länge, wohingegen im unsymmetrischen Dimer **B** drei unterschiedliche Ln-H-Abstände zu erwarten sind.

Die bis dato untersuchten Hydridkomplexe besitzen zum größten Teil die symmetrisch gebaute Struktur **A** mit zwei metallverbrückenden Hydridliganden.

Für Hydridkomponenten der allgemeinen Formel $[\text{R}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_{4-x}\text{R}'_x)(\text{C}_5\text{H}_{4-x}\text{R}''_x)\text{LnH}]_2$ mit *ansa*-verbrückten Cp-Liganden wird aufgrund der weiter geöffneten Koordinationssphäre verglichen mit konventionellen Komplexen $[(\text{Cp}^*)_2\text{LnH}]_2$ eine gesteigerte Reaktivität erwartet. Allerdings beobachtet man bei derartigen *ansa*-Lanthanoidocenydriden einen Wechsel in der Ligandkoordination: der dialkylsilyl-verbrückte Ligand ist nicht mehr an ein Metall gebunden, sondern wirkt in den dimeren Hydridkomplexen nunmehr metallverbrückend, was erhebliche Auswirkungen auf die geometrischen Parameter des Ligandenrückgrats hat [354,378,398].

Neben den strukturell gut charakterisierten dimeren Hydridverbindungen treten vereinzelt trimere Komplexe in Erscheinung, von welchen das Yttrocen $[(\text{C}_5\text{H}_3\text{-1,3-Me}_2)_2\text{YH}]_3$ sowie $[(\text{Cp})_2\text{LuH}]_3$ röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnten. In beiden Molekülen wurden jeweils η^2 -verbrückende Hydride detektiert [399].

6.4 Bis(indenyl)lanthanoidocen-Hydridkomplexe

Aufgrund der Anwendungsbreite hydridischer Lanthanoidocen-Komplexe ist es von hohem Interesse, die über die sog. „Erweiterte Silylamidroute“ erstmalig zugänglichen *ansa*-verbrückten Bis(indenyl)lanthanoidocen-Silylamidkomplexe [211,212] in die entsprechenden Hydridverbindungen umzuwandeln.

Inspiziert durch die Möglichkeit der Abspaltung des Bis(dimethylsilyl)amid-Fragments $[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ durch Trialkylaluminiumreagenzien AlR_3 ($\text{R} = \text{Me, Et, } i\text{Bu}$) unter

Erzeugung alkylischer Derivate stellte sich die Frage, inwieweit es möglich wäre weitere verwandte Transformationen unter Ausnutzung der hohen Bildungstendenz der Al-N-Bindung zu etablieren.

Wie im folgenden gezeigt wird, haben sich zwei Syntheserouten als für die Darstellung hydridischer Derivate sehr geeignet erwiesen:

- Diisobutylaluminiumhydrid- (DIBAH) initiiertes Austausch des bdsa-Liganden
- Donorinduzierte Spaltung des Tetraisobutylaluminat-Komplexes

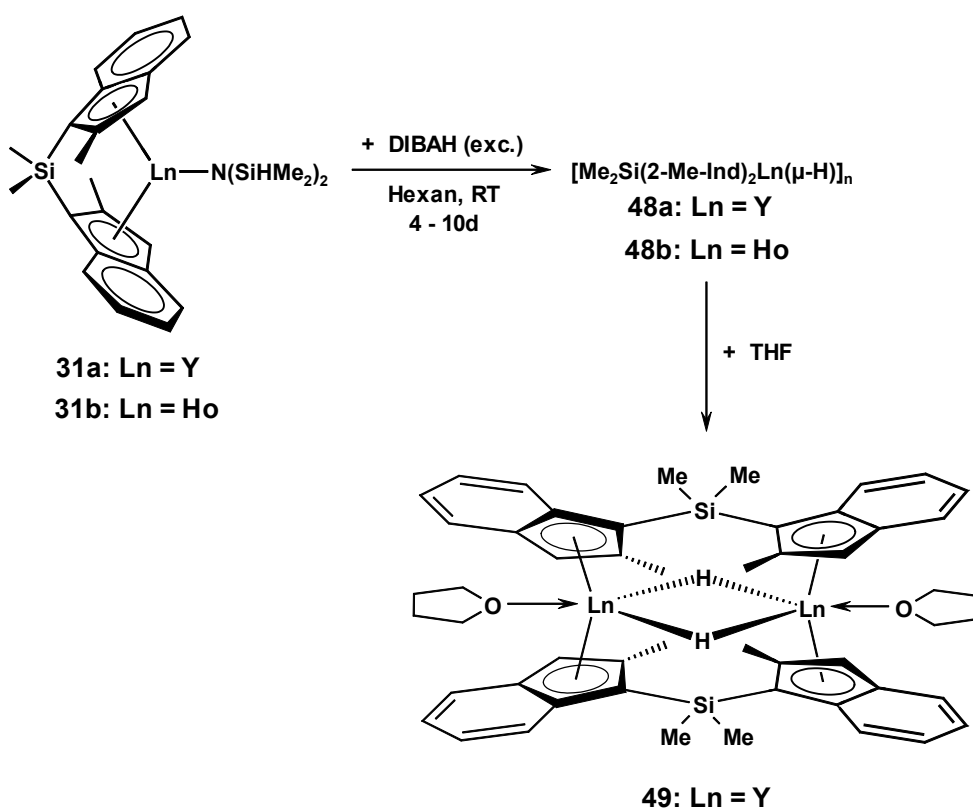
6.4.1 DIBAH-initiiertes Silylamid-/Hydrid-Austausch

Der Zusatz eines Überschusses an Diisobutylaluminium (DIBAH) zu einer *n*-Hexan-Suspension der *ansa*-Lanthanoidocen-Silylamidkomplexe $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Ln-N}(\text{SiHMe}_2)_2$ (**31a**: Ln = Y; **31b**: Ln = Ho) führt zu einer augenblicklichen Auflösung des Niederschlags unter Entstehung einer gelborangen Reaktionsmischung. Nach einigen Minuten ist in beiden Fällen eine Trübung der Lösung zu beobachten, welche sich innerhalb einiger Stunden weiter verstärkt und letztendlich in einem dicken gelbweißen (Y-Komplex) bzw. braungelben (Ho-Komplex) Niederschlag resultiert.

Nach einer Reaktionszeit von 4 (Y) bzw. 10 Tagen (Ho) kann der Hydridkomplex $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{LnH}]_n$ (**48a**: Ln = Y; **48b**: Ln = Ho) in mäßigen bis guten Ausbeuten isoliert werden. In beiden Fällen ist das Produkt sowohl in aliphatischen als auch aromatischen Solventien unlöslich. Elementaranalyse (kein Stickstoff gefunden) als auch IR-Spektroskopie (Abwesenheit der für die Eduktkomplexe **31a,b** charakteristischen SiH-Banden) bestätigen die Annahme eines Austausches der Bis(dimethylsilyl)amid-Funktion gegen einen Hydridliganden. NMR-Spektren konnten aufgrund der Unlöslichkeit der Komplexe nicht aufgenommen werden. Bei Zusatz geringer Mengen donierender Reagenzien wie Tetrahydrofuran ist ein sofortiges Auflösen des Niederschlags unter Bildung der dimeren Spezies zu beobachten (Schema 51).

Mechanistisch konnte diese vollständig neue Syntheseroute zur Generierung hydridischer Lanthanoidocenkomplexe bis dato nicht aufgeklärt werden. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit des Hydrierungsreagenz DIBAH mit homoleptischen Trialkylaluminium-Verbindungen dürfte der erste Schritt in der Ankoordination des Aluminiumalkyls an das Seltenerdzentrum unter Bildung einer Adduktverbindung bestehen (Schema 52). Ein

solches Intermediat konnte analytisch nicht gefaßt werden. Der Zusatz nur eines Äquivalents DIBAH zu einer Suspension des Metallocens in *n*-Hexan resultiert in der Bildung des Hydridkomplexes neben nichtumgesetztem Lanthanoidocen-Silylamid. Wie Untersuchungen an dem Lanthanokomplex $[(C_6H_5)_4C_5H]_2LaN(SiHMe_2)_2$ (**26**) gezeigt haben, bildet sich bei Zugabe von zwei Äquivalenten DIBAH der entsprechende Hydrido-Triisobutylaluminat-Komplex $[(C_6H_5)_4C_5H]_2La(\mu-H)(\mu-iBu)Al(iBu)_2$ (**50**); der Reaktionsablauf ist somit analog der Darstellung homoleptischer Lanthanoidocen-Tetraalkylaluminat.

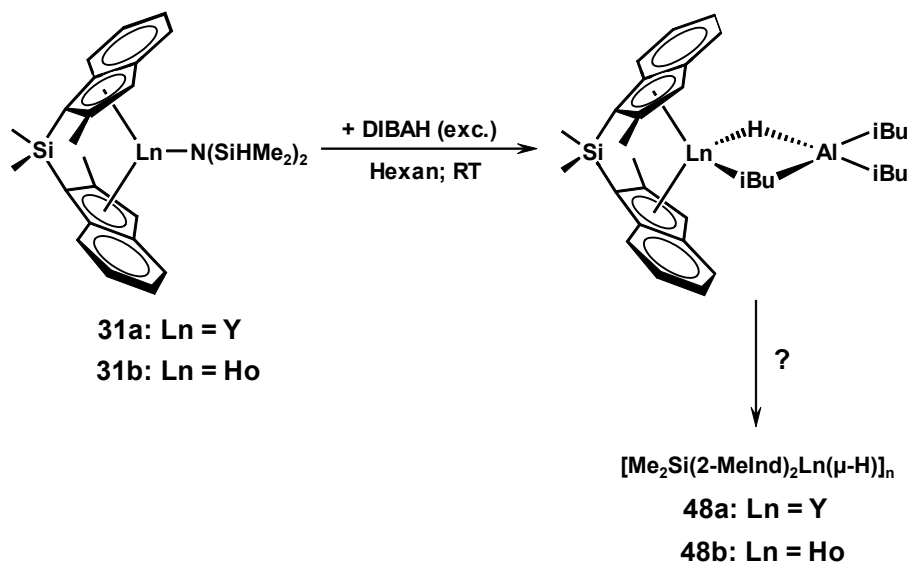


Schema 51: Synthese hydridischer *ansa*-Lanthanoidocen-Komplexe mittels DIBAH-initiiertem Silylamid-/Hydrid-Austausch (Ln = Y, Ho).

Die Position des Hydridfragments konnte aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen ermittelt werden. Das Auftreten eines sehr breiten Singulett (Nachbarschaft des Lanthankations) bei 5.19 ppm (Tiefeldshift um über 2 ppm verglichen mit freiem DIBAH [$\delta(\text{Al-H}) = 3.05$ ppm]) ist in guter Übereinstimmung mit der Annahme einer metallverbrückenden Stellung des Wasserstoffs. Bei Zusatz des Donorlösungsmittels THF

kann dieser Komplex mittels donorinduzierter Aluminatspaltung in das entsprechende Hydrid **51** überführt werden.

Worin die treibende Kraft der Spaltung des DIBAH-Aluminats im Falle der freiwillig ablaufenden Reaktion der bdsa-Komplexe **31a,b** in die Hydridderivate **48a,b** hingegen liegt, ist ungeklärt.



Schema 52: Postulierter Ablauf der DIBAH-initiierten Generierung der Lanthanoidocen-Komplexe $[\text{Me}_2\text{Si(2-Me-Ind)}_2\text{LnH}]_n$ (**48a,b**) über ein Aluminat-Intermediat.

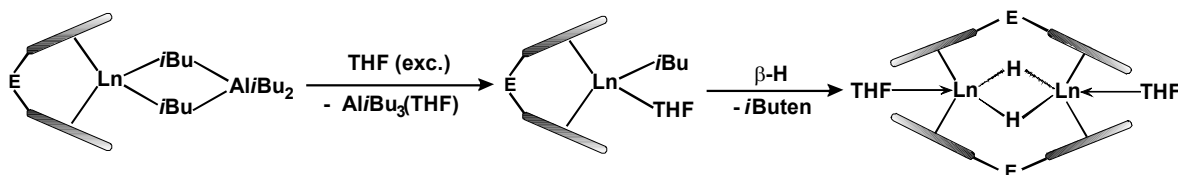
Eine Übertragung dieser Syntheseroute auf andere Lanthanoidocen-Komplexe ist nicht möglich. Selbst geringste Veränderungen in der Ligandensphäre oder dem Zentralmetall, beispielsweise der Austausch Yttrium gegen das etwas kleinere Lutetium, unterbinden den hydridbildenden Aluminat-Spaltungsschritt. Der Ersatz des dreiwertigen Yttriums gegen Holmium mit nahezu identischem Kationenradius [400] führt bereits zu deutlich verlängerten Reaktionszeiten und Einbußen in der Produktausbeute.

Somit scheint die DIBAH-initiierte Hydridbildung einen bemerkenswerten Sonderfall der organometallischen Lanthanoidchemie darzustellen, mit erheblichen Restriktionen bezüglich der Sterik und Elektronik des Metallocenmoleküls.

6.4.2 Donorinduzierte Spaltung von Tetraisobutylaluminat-Komplexen

Mit Hilfe eines NMR-Experimentes konnte gezeigt werden, daß der mittels donorinduzierter Spaltung des Tetraisobutylaluminat-Komplexes $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}(\text{Al}i\text{Bu}_4)$ (**40c**) gebildete terminale Alkylkomplex $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}i\text{Bu}(\text{THF})$ (**42c**) instabil bezüglich der Abspaltung von Isobuten und der Bildung des entsprechenden Hydridkomplexes ist (Schema 53). Führt man diese Reaktion mit einem leichten Überschuß (2 eq.) an THF in *n*-Hexan durch, fällt aus der gelblichen Lösung nach 1-2 min. ein dicker gelblich-weißer Feststoff aus, welcher nach Abtrennung durch Zentrifugation und Trocknung am Ölpumpenvakuum als THF-Addukt des Hydridderivats **48a** des eingesetzten Lanthanoidocens identifiziert werden konnte. Der Niederschlag ist identisch dem Produkt des DIBAH-initiierten Silylamid-/Hydrid-Austausches.

Mechanistisch betrachtet ist diese Syntheseroute durchaus plausibel [392,393]: der terminale Alkylkomplex **42c** ist instabil bezüglich einer β -Hydrid-Eliminierung unter Bildung der Hydridverbindung **48a**.



Schema 53: Synthese hydridischer Lanthanoidocen-Komplexe mittels donorinduzierter Aluminatspaltung und anschließender β -Hydrideliminierung.

Das Hydridderivat bildet sich hierbei innerhalb einiger Stunden in guten Ausbeuten (NMR-Experiment). Dabei besteht eine Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von der Menge eingesetzten Donorlösungsmittels THF. Die Anwesenheit möglichst geringer Mengen THF begünstigt die Hydridbildung, da unter diesen Bedingungen die Entstehung eines donorfreien und somit koordinativ untersättigten Yttriumzentrums bevorzugt abläuft [393], eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Bildung eines viergliedrigen, die β -H-Eliminierung einleitenden Übergangszustandes.

Die β -Hydrideliminierung an Lanthanoidocen-Alkylkomplexen ist bekanntermaßen stark abhängig von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der untersuchten Metall-/Ligandkombinationen sowie den Reaktionsbedingungen (insbesondere Lösungsmittel und

Temperatur). Doch dürfte in diesem Falle die Limitierung nicht derart restriktiv sein wie im Falle des DIBAH-initiierten bdsa-/Hydrid-Austausches.

Eine Übertragung dieser Syntheseroute zur Generierung hydridischer Seltenerdmetallocene auf andere Systeme dürfte mit wesentlich geringeren Problemen behaftet sein. Allgemein betrachtet müsste die donorinduzierte Spaltung von Tetraisobutylaluminat-Komplexen mit äquimolaren Mengen Spaltungsreagenz THF zunächst das sterisch untersättigte (weil donorfreie), terminale Isobutylderivat erzeugen, welches innerhalb kürzester Zeit unter Isobuten-Abspaltung den zugehörigen Hydridkomplex erzeugen sollte.

6.4.3 NMR-spektroskopische Charakterisierung

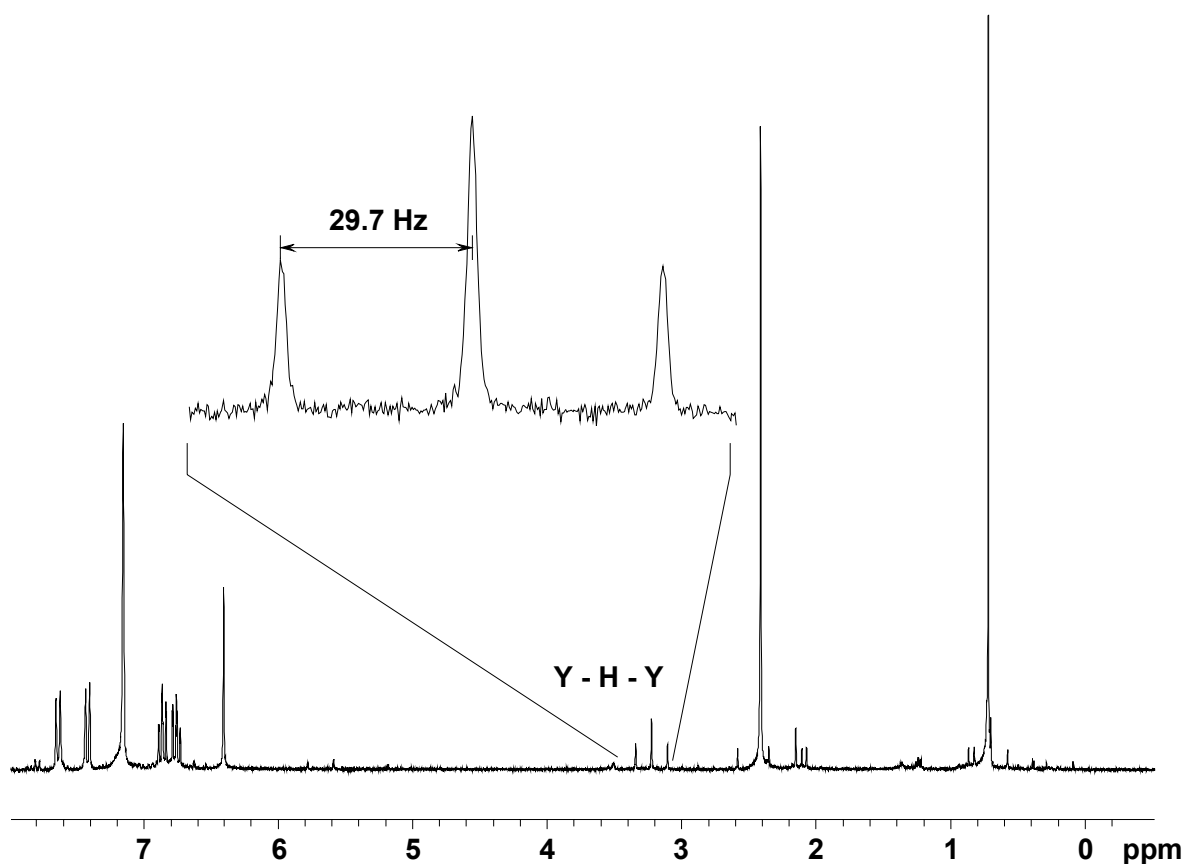


Abb. 36: ^1H NMR-Spektrum des Ytrocen-Hydridkomplexes $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{YH}(d_8\text{-THF})]_2$ (**48a**). Die gut ausgeprägte Tripletstruktur des Hydridsignals weist auf eine symmetrische Dimerstruktur mit verbrückenden Wasserstoffen hin.

Die mittels DIHAB-initiierte Hydridbildung generierten, donorfreien Komplexe $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{LnH}]_n$ (**48a**: Ln = Y; **48b**: Ln = Ho) können durch Zusatz geringer Mengen

Donorlösungsmittels THF in Lösung gebracht werden und somit einer eingehenden NMR-spektroskopischen Charakterisierung unterzogen werden. Aufgrund der Anwesenheit des stark paramagnetischen Holmiumzentrums in **48b** konnten von diesem Komplex keine interpretierbaren Spektren erhalten werden. Die ^1H NMR-Spektroskopie des diamagnetischen Yttrocenhydrids **48a** verläuft hingegen problemlos und bestätigt die aus der Elementaranalyse postulierte Konstitution des Moleküls (Abb. 36).

Der C_2 -symmetrische Ligand ist intakt, eine Epimerisierung nicht feststellbar. Der metallgebundene Wasserstoff kann bei 3.22 ppm detektiert werden. Die Tripletstruktur des Signals mit einer Kopplungskonstante $^1J_{\text{Y,H}} = 29.7$ Hz weist auf die Anwesenheit zweier Yttriumkationen in direkter Nachbarschaft zum Hydridliganden hin [401]. Strukturell betrachtet scheint der Komplex ein μ^2 -hydridverbrücktes Dimer darzustellen, wobei das Auftreten nur eines Hydridsignals auf eine symmetrische Verknüpfung hinweist.

6.4.4 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}(\mu\text{-H})(\text{THF})]_2$

Nach Zusatz geringer Mengen Tetrahydrofurans zu einer Suspension des donorfreen Hydridkomplexes **48a** in Benzol ist ein Auflösen des Niederschlags zu beobachten. Nach dreitägiger Lagerung bei Raumtemperatur konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle isoliert werden.

Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P21/c$. Die mittels ^1H NMR-Spektroskopie postulierte dimere Struktur kann bestätigt werden (Abb. 37). Die Yttriumgebundenen Hydridliganden sind asymmetrisch verbrückend zwischen zwei Metallzentren angeordnet, wobei die Y-H-Abstände mit 2.08(3) und 2.13(3) Å im erwarteten Bereich liegen (siehe Tab. 21), ebenso wie die $\text{Y}\cdots\text{Y}$ -Abstände (**48a**: 3.6524(4) Å).

Der durch die μ^2 -Verbrückung gebildete Y-H-Y-H-Vierring ist mit einem Torsionswinkel von $0.0(14)^\circ$ nahezu perfekt planar. Wie die H-Ln-H- und Ln-H-Ln-Winkel der $\text{Ln}(\mu\text{-H})_2\text{Ln}$ -Fragmente der in Tabelle 21 aufgelisteten Komplexe zeigen, reagiert die Form des gebildeten Trapezes sehr sensitiv auf Veränderungen in der Größe des zentralen Metallkations infolge repulsiver Metall-Metall-Wechselwirkungen.

Tab. 21: Ausgewählte Bindungsparameter hydridischer *ansa*-Lanthanoidocenkomplexe im Vergleich mit dem strukturanalytisch charakterisierten Bis(indenyl)-Hydrid **48a**.

	Ln = Y (48a)	Ln = Sm ([51])	Ln = Lu ([53])
Bindungslängen [Å]			
Ln(1)···Ln(1a)	3.6524(4)	3.762(1)	3.390(1)
Ln – Cp(1)	2.481(1)	2.46	---
Ln – Cp(2)	2.447(2)	2.48	---
Ln – Cp(Bereich)	2.657(3) – 2.810(4)	---	2.551(4) – 2.608(4)
Ln – H(1)	2.08(3)	1.91	2.16(4)
Ln – H(1a)	2.13(3)	2.15	2.13(4)
Bindungswinkel [°]			
Cp(1) – Ln – Cp(2)	127.52(5)	132.4	132.1
H(1) – Ln – H(1a)	59(1)	39	75(2)
Ln(1) – H – Ln(1a)	121(2)	141	105(2)

Lit. [404]: [Et₂Si(C₅H₄)(C₅H₂-3,4-Me₂)Lu(μ-H)]₂; Lit. [402]: [Me₂Si(C₅H₃-3-SiMe₃)₂Sm(μ-H)(THF)]₂

Wie aus den strukturanalytischen Untersuchungen anderer *ansa*-verbrückter Lanthanoidocen-Hydride zu erwarten war [367,402-404], ist auch im Falle von **48a** ein Wechsel in der Koordination des Dimethylsilyl-verbrückten Bis(indenyl)-Liganden zu verzeichnen. Ebenso wie die Hydridfragmente wirkt der *ansa*-Ligand im Hydridkomplex metallverbrückend, ist somit nicht mehr „η²“ an ein, sondern „η¹“ an zwei Yttriumzentren koordiniert. Ein Vergleich mit den analog aufgebauten Komplexen [Me₂Si(C₅H₄)₂Yb(μ-Cl)]₂ [403], [Me₂Si(C₅H₄)₂Yb]₂(μ-H)(μ-Cl) [367], [Et₂Si(C₅H₄)(C₅H₂-3,4-Me₂)Lu(μ-H)]₂ [404], [Et₂Si(C₅H₄)(C₅H₂-3,4-Me₂)Lu]₂(μ-H)(μ-Et) [404] und [Me₂Si(C₅H₃-3-SiMe₃)₂Sm(μ-H)(THF)]₂ [402] zeigt, daß dieses metallverbrückende Strukturmotiv insbesondere dann bevorzugt wird, wenn an das Seltenerdzentrum sehr kleine Liganden wie Hydrid bzw. Chlorid in Verbindung mit sterisch anspruchsvollen Cp-Liganden koordiniert sind. Als Folge dieses Koordinationswechsels besitzt der Hydridkomplex **48a** D_{2h}-Symmetrie. Desweiteren weitet sich der Bißwinkel des verhenkelten Liganden signifikant von 100.9(1)° im Eduktkomplex **31a** auf 115.31(13)° im Hydridderivat **48a** auf.

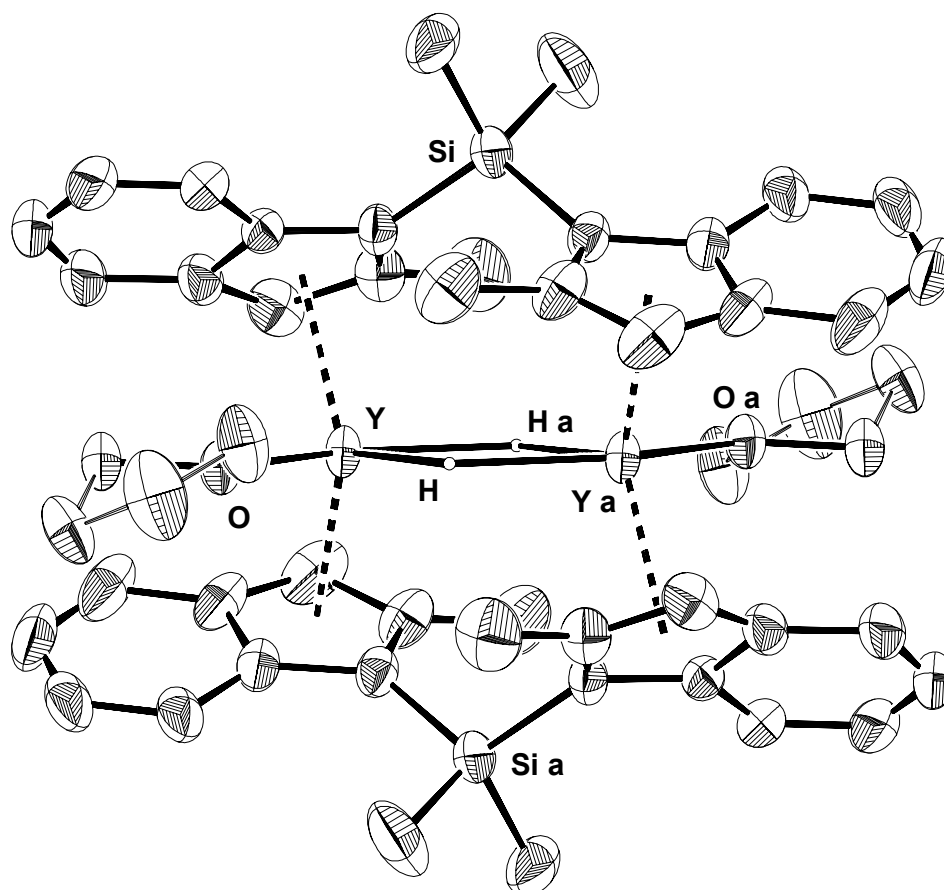


Abb. 37: ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Yttrocenhydrid-Komplexes $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}(\mu\text{-H})(\text{THF})_2]$ (**48a**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Mit Ausnahme der verbrückenden Hydride sind alle Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

7. Schlußbetrachtung

Aufgrund der vielfältigen Reaktivität und hohen katalytischen Aktivität stellen Hydridderivate der Lanthanoidocen-Komplexe das ultimative Zielsystem in der organometallischen Seltenerdchemie dar. Ausgehend von den über die „Erweiterte Silylamidroute“ zugänglichen *ansa*-Bis(indenyl)metallocen-Silylamiden [211,212] ist es uns gelungen, diese mit Hilfe zweier verschiedener Syntheserouten zu Hydridverbindungen zu derivatisieren. Der sehr elegante Austausch des Bis(dimethylsilyl)amid-Fragments gegen einen Hydrid-Rest durch Umsetzung mit Überschuß Diisobutylaluminiumhydrid ist sehr einfach handhabbar, besitzt allerdings den Nachteil einer extremen Limitierung bezüglich der einsetzbaren Metall-/Ligand-Kombinationen und ist somit nicht allgemein in der Lanthanoidocenchemie einsetzbar. Der Mechanismus der Hydridbildung ist nicht geklärt.

Eine noch vielversprechendere Variante liegt womöglich in der donorinduzierter Spaltung der gut synthetisierbaren Tetraisobutylaluminat-Komplexe. Mechanistisch betrachtet bildet sich der Hydridkomplex hierbei aus dem primär entstehenden terminalen Isobutyl-Lanthanoidocen durch β -Hydrideliminierung. Aufgrund der Neigung höherer Alkylverbindungen der Seltenen Erden zur spontanen Olefinabspaltung dürfte diese Art der Reaktionsführung allgemeiner anwendbar sein.

Auch im Falle der *ansa*-verbrückten Bis(indenyl)-Derivate beobachtet man die für hydridische Komplexe typischen Strukturmerkmale. Es bilden sich zweikernige Moleküle mit μ^2 -verbrückenden Hydridliganden und ungewöhnlicher, metallverbrückender Koordinationsweise des *ansa*-Liganden, welche von der konventionellen, „metallocentypischen“ Bindungsart signifikant abweicht.

F

Halbsandwich-
Lanthanoid-Komplexe

1. Syntheserouten und Anwendungspotential

Das enorme Interesse an der Organolanthanoidchemie in den vergangenen Jahren gründete sich zum größten Teil auf der Verwendung von Lanthanoidocen-Komplexen. Ungeachtet dessen wurde und wird bis heute der Verbindungsklasse der Mono(cyclopentadienyl)-Verbindungen der Seltenen Erden nur sehr wenig Beachtung entgegengebracht, obwohl deren besondere Eignung in Homo- und Copolymerisationsprozessen bekannt ist. So kann Styrol mit Hilfe des Mono-Cp*-Komplexes $(C_5Me_5)La[CH(SiMe_3)_2]_2(THF)$ zu einem Kunststoff mittleren Polymerisationsgrades ($M_n = 1.5-1.8 \cdot 10^4$) und sehr enger Molmassenverteilung ($M_w/M_n = 1.5-1.8$) verknüpft werden (vgl. Abb. 38). Ebenso gelingt mit diesem Komplex die sehr anspruchsvolle Polymerisation des polaren Monomers Acrylnitril [405]. Binäre, dreiwertige Organolanthanoid-Komplexe wie $(C_5H_5)LnCl_2(THF) / AlR_3$ eignen sich in guter Weise für die Copolymerisation von 1,3-Butadien und Isopren, unter Bildung eines Kautschuks mit einem *cis*-1,4-Gehalt von über 98% bei sehr hohen Aktivitäten [406].

Aufgrund der erhöhten sterischen wie auch elektronischen Untersättigung der Koordinationssphäre des Seltenerdmetalls ist die beobachtete hohe katalytische Aktivität nicht weiter verwunderlich.

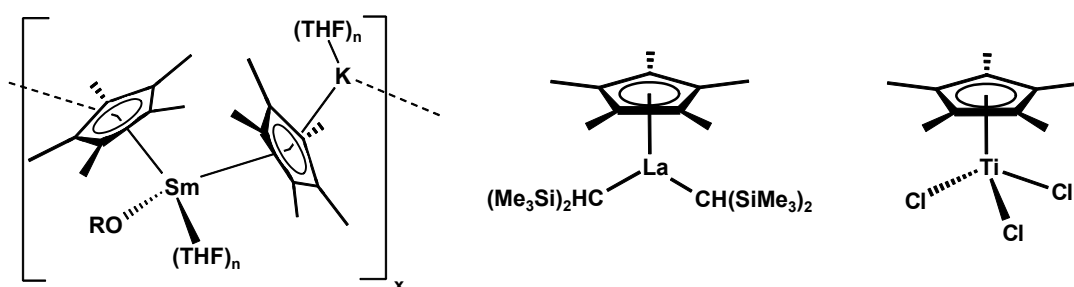
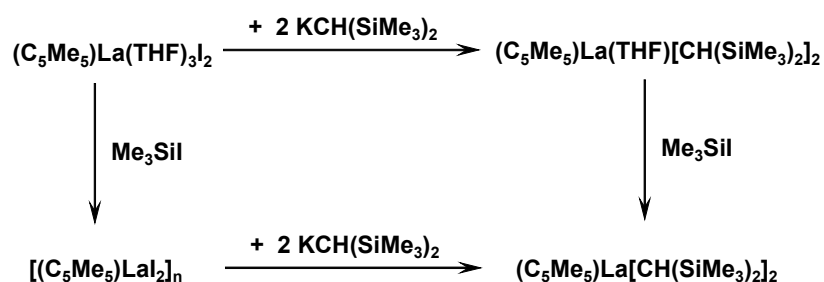


Abb. 38: Polymerisationsaktive Mono-Cp*-Halbsandwichkomplexe früher Übergangsmetalle.

Mono-Cp*-Komplexe, insbesondere der größeren Lanthanoidkationen, sind aufgrund ihrer Tendenz zum Verlust koordinierter Donorsolventien, zur erhöhten At-Komplexbildung sowie der hohen Stabilität der Bis-Cp*-Verbindungen eher selten. So sind einige anionische Alkylderivate des Mono-Cp*-Lutetiums wie $[Li(TMEDA)_2][(C_5Me_5)LuMe_3]$ [407] und $[Li(TMEDA)_2][(C_5Me_5)Lu^tBu_2Cl]$ [408] bereits lange Zeit bekannt, wohingegen

einfach gebaute Neutral-Komplexe, z. B. $(C_5H_5)NdCl_2(THF)$, $(C_5R_5)YbCl(THF)_2$ ($R = H, Me$) und $(C_5H_4-tBu)LuCl_2(THF)$ erst kürzlich synthetisiert und strukturell charakterisiert werden konnten [409]. Der synthetische Zugang zu derartigen Mono(cyclopentadienyl)-Komplexen der Seltenen Erden beruht größtenteils auf nichtchlorierten Vorstufenverbindungen, um die oben angesprochenen At-Komplexierungen so weit als möglich zu vermeiden. Aus diesem Grunde haben in der Vergangenheit insbesondere Triflate, Iodide und Alkoxide der Seltenen Erden Anwendung gefunden. Die Reaktion des Lu-Triflats $Lu(OSO_2CF_3)_3$ mit NaC_5H_5 beispielsweise ergibt das kristallographisch charakterisierte $(C_5H_5)Lu(OSO_2CF_3)_2(THF)_3$ [410]. Der Bis(alkyl)-Komplex $(C_5H_5)Lu(CH_2SiMe_3)_2(THF)_3$ kann durch weitere Umsetzung mit dem Lithiumsalz $LiCH_2SiMe_3$ dargestellt werden.

Eine gute Precursor-Verbindung zur Darstellung vieler Mono-Cp*-Derivate stellt das durch Umsetzung von $LnI_3(THF)_3$ mit $K(C_5Me_5)$ in THF synthetisierbare $(C_5Me_5)LnI_2(THF)_3$ ($Ln = La, Ce$) dar (Schema 54) [411]. Denn im Gegensatz zu den in THF nur mäßig löslichen Chloriden $LnCl_3$, welche die Bildung der Bis-Cp*-Derivate bzw. die Entstehung komplexer Mischungen aus Mono- und Bis-Cp*-Verbindungen vorantreiben, werden derartige synthetische Probleme bei Verwendung der Iodidvorstufen effektiv umgangen. Aufgrund der die Koordinationssphäre des Metalls stabilisierenden, großen Iodid-Anionen wird die At-Komplexierungstendenz stark zurückgedrängt.



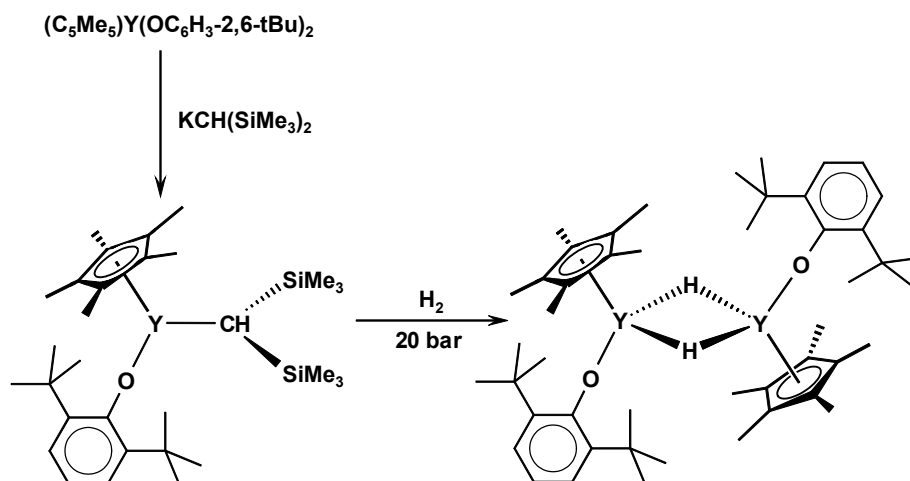
Schema 54: Syntheschema zur Darstellung eines donorfreien Mono-Cp*-Alkylkomplexes.

Ausgehend von dieser Vorstufe kann über salzmetathetische Umsetzung der donorfreie Alkylkomplex $(C_5Me_5)La[CH(SiMe_3)_2]_2$ über zwei verschiedene Wege hergestellt werden [412], wobei das ankoordinierte THF jeweils durch das Ether-Spaltungsreagenz Me_3SiI entfernt wird (Schema 54). Sowohl donorfreier als auch THF-koordinierter Alkylkomplex sind strukturell charakterisiert [412]. Die sterische und elektronische Untersättigung

beweisen die sekundären, agostischen Wechselwirkungen der Ligandwasserstoffatome mit dem Seltenerdzentrum.

Die vorgestellten Mono-Cp*-Komplexe mit koordinierten Lappertalkylen können zwanglos weiter derivatisiert werden durch Umsetzung mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}]\text{BPh}_4$ unter Bildung des zwitterionischen Alkylkomplexes $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{La}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]^+\text{BPh}_4^-$ [413]. Dieser kann mittels THF irreversibel in die kationische Verbindung bzw. das solvensgetrennte Ionenpaar $\{(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{La}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_3\}^+\text{BPh}_4^-$ überführt werden.

Eine weitere Syntheseroute unter Vermeidung chlorierter Vorstufenverbindungen wurde erstmals von *Lappert* durch Verwendung homoleptischer Aryloxidkomplexe zur Synthese der Tris(silylalkyl)derivate $\text{Ln}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ in die Lanthanoidchemie eingeführt [327]. Diese Aryloxide haben sich auch für die Synthese der Halbsandwichkomplexe als geeignet erwiesen. So können durch Umsetzung der Aryloxide $\text{Ln}(\text{OC}_6\text{H}_3-2,6-t\text{Bu})_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ce}$) mit $\text{K}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ die Komplexe $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ln}(\text{OC}_6\text{H}_3-2,6-t\text{Bu})_2$ dargestellt werden [159], von welchen ausgehend wiederum *Lappert*-Alkylderivate synthetisierbar sind. Dabei kann im Falle des Yttriums selektiv durch Umsetzung mit nur einem Äquivalent $\text{KCH}(\text{SiMe}_3)_2$ der gemischte Aryloxid-/Alkylkomplex $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Y}(\text{OC}_6\text{H}_3-2,6-t\text{Bu})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ dargestellt werden (Schema 55).



Schema 55: Synthese des gemischten Aryloxid-/Hydrid-Halbsandwichkomplexes *trans*- $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Y}(\text{OC}_6\text{H}_3-2,6-t\text{Bu})(\mu\text{-H})_2]$ durch Salzmetathese und Aufpressen von Wasserstoff.

Das Aufpressen von Wasserstoff unter 20 bar Druck resultiert in der Hydrogenolyse des Alkylrestes und Entstehung der Mono-Hydridspezies *trans*-[(C₅Me₅)Y(OC₆H₃-2,6-*t*Bu)(μ-H)]₂. Wie NMR-spektroskopische Untersuchungen gezeigt haben, besitzt dieser Hydridkomplex dieselbe dimere Struktur, wie sie auch für eine Vielzahl klassischer Lanthanoidocen-Hydride gefunden wird. Im Gegensatz zu diesen resultiert der Zusatz eines Donorlösungsmittels im Falle des Halbsandwichkomplexes nicht in der Spaltung des verbrückten Dimers unter Bildung einer mononuklearen Spezies [399]. Auch die Reaktivität gegenüber zahlreichen Reagenzien ist andersgeartet als bei den Bis-Cp*-Verbindungen. Nur eine der beiden Hydrid-Fragmente ist in der Lage, olefinische Substrate in die Y-H-Bindung zu insertieren. Die Umsetzung mit terminalen Olefinen H₂C=CHR resultiert in der Bildung des dimeren Komplexes *trans*-[(C₅Me₅)Y(OC₆H₃-2,6-*t*Bu)]₂(μ-H)(μ-CH₂CH₂R), ohne daß Anzeichen für die Bildung der sehr stabilen Allylspezies gefunden werden konnten [414].

Andere Routen zur Generierung von Mono-Cp*-Komplexen waren weitaus weniger erfolgreich. So führt der Versuch einer Eliminierungsreaktion, also der Umsetzung des Lanthanoidamids Ln[N(SiMe₃)₂]₃ (Ln = Y, La, Ce) als auch des -alkyls Ln[CH(SiMe₃)₂]₃ (Ln = La, Ce) mit protoniertem C₅Me₅H zur Bildung eines Gemisches aus Mono- und Bis-substituiertem Komplex [296]. Die Protolyse des Alkyls Y(*o*-C₆H₄CH₂NMe₂)₃ hingegen ist erfolgreicher, da die Einführung eines zweiten Cp*-Liganden aufgrund des hohen sterischen Anspruchs des Phenyl-substituierten Alkylfragments verhindert wird. Diese Synthesestrategie konnte nicht auf die größeren Lanthanoidkationen Ce und La übertragen werden [415].

Im Gegensatz zur Chemie der (C₅Me₅)LnR₂-Komplexe (Ln = La, Ce) gestaltet sich die Synthese der analogen Lutetium-Systeme entgegen der Erwartung (sehr kleiner Kationenradius) als ausgesprochen diffizil [416]. So kann der gemischte Alkylkomplex (C₅Me₅)Lu[CH(SiMe₃)₂](CH₂SiMe₃), ausgehend von LuCl₃(THF)₃, über vier Reaktionsschritte in nur mäßigen Ausbeuten dargestellt werden. Das System (C₅Me₅)Lu[CH(SiMe₃)₂]₂ kann, wohl aufgrund sterischer Restriktionen, nicht synthetisiert werden [417,418].

2. Mono-Cp*-Bis[bis(dimethylsilyl)amid]-Lanthanoid(III)-Komplexe

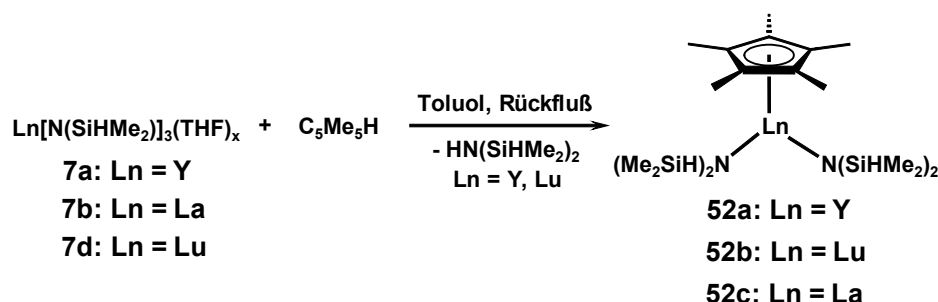
Aufgrund des hohen katalytischen Potentials der Mono-Cp*-Verbindungen, insbesondere in der Copolymerisationskatalyse, sollte die Eignung der Bis(dimethylsilyl)amide der dreiwertigen Seltenerden, $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$, für die Darstellung derartiger Halbsandwich-Komplexe evaluiert werden.

2.1 Synthese nach der „Erweiterten Silylamidroute“

Wie bereits von *Görlitzer* gezeigt werden konnte [149], resultiert die Umsetzung des Yttrium-Bis(dimethylsilyl)amid-Komplexes $\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ (**7a**) mit nur einem Äquivalent Pentamethylcyclopentadien (C_5Me_5)H in Toluol unter Refluxbedingungen in der Entstehung des Mono-Cp*-Bis(silylamid)-Komplexes $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$ (**52a**) in guten Ausbeuten und hohen Reinheiten (vgl. Schema 56). Die Synthese des analogen Lutetium-Komplexes **52b** ausgehend von Vorstufe **7b**, mit leicht reduziertem Kationenradius des Zentralmetalls, benötigt einen Überschuss des CH-aciden Liganden und verschärfte Reflux-Bedingungen. Trotz des eingesetzten Cp*H-Überschusses können auch NMR-spektroskopisch keine Spuren des Bis-Cp*-Systems nachgewiesen werden. In dieser Kombination eines sterisch sehr anspruchsvollen Liganden in Verbindung mit dem kleinsten Seltenerdmetall stößt die „Erweiterte Silylamidroute“ bezüglich der Darstellung klassischer Metallocene somit an ihre Grenzen. Zur Synthese der an dieser Stelle angestrebten Mono-Cp*-Verbindungen hingegen ist deren Eignung als hervorragend einzustufen, der Lutetiumkomplex $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Lu}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$ (**52b**) ist in hohen Ausbeuten als kristallines Produkt isolierbar.

Probleme treten auf bei Verwendung großer Lanthanoidkationen. So ist es bisher nicht gelungen, das entsprechende Lanthanderivat **52c** selektiv herzustellen. Die Umsetzung des La(III)-Silylamids **7b** mit einem Äquivalent des protonierten Liganden (C_5Me_5)H resultiert stets in der Bildung eines Gemisches bestehend aus nicht-umgesetztem **7b**, dem Mono-

sowie dem Bis-Cp*-Komplex, wobei der Anteil des klassischen Metallocens $(C_5Me_5)_2Ln(N(SiHMe_2)_2)$ (**25b**) den der Halbsandwichverbindung **52c** deutlich übersteigt.



Schema 56: Synthese der donorfreien Mono(pentamethylcyclopentadienyl)-Lanthanoidkomplexe $(C_5Me_5)Ln[N(SiHMe_2)_2]$ (Ln = Y: **52a**; Ln = Lu: **52b**) nach der „Erweiterten Silylamidroute“.

2.2 Charakterisierung der Mono-Cp*-Lanthanoid-Komplexe

Die Komplexe **52a,b** wurden eingehend mittels Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Während der Synthese verlieren die Komplexe das koordinierte Donormolekül Tetrahydrofuran, was auf den größeren Platzbedarf des Cp*-Liganden am Metallzentrum zurückzuführen ist. Interessant erscheinen die Daten der IR-Spektroskopie. Eindeutig ist jeweils eine agostisch gebundene (**52a**: 1833 cm^{-1} ; **52b**: 1820 cm^{-1}) von einer nicht wechselwirkenden SiH-Funktion zu unterscheiden (**52a**: 2066 cm^{-1} ; **52b**: 2069 cm^{-1}).

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten entsprechen den Erwartungen (Tab. 22). Allerdings ist im Gegensatz zur IR-Spektroskopie nur ein Signal für die SiH-Fragmente zu detektieren. Diese liegen mit 4.49 (**52a**) und 4.59 (**52b**) ppm im für agostische Silylprotonen typischen Bereich [211,212]. Die monoagostische $\beta\text{-SiH}\cdots\text{Ln}$ -Wechselwirkung scheint nur im Festkörper aufzutreten. In Lösung dürfte ein Austausch der agostisch gebundenen mit nicht-wechselwirkenden SiH-Protonen derart schnell ablaufen, daß eine Auflösung des Prozesses, d.h. eine Unterscheidung der unterschiedlich koordinierten Wasserstoffe auf der NMR-Zeitskala nicht möglich ist. Auch ein NMR-Experiment bei -90°C erbrachte nicht die erhoffte Dekoaleszenz der Signale.

Tab. 22: Ausgewählte IR- und ^1H NMR-spektroskopische Daten der Mono-Cp*-Komplexe $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}$: **52a**; $\text{Ln} = \text{Lu}$: **52b**). IR-Schwingungen sind in Wellenzahlen [cm^{-1}], NMR-spektroskopische Verschiebungen in [ppm] angegeben.

Signal	$(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$ (52a)	$(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Lu}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$ (52b)
IR: $\nu(\text{SiH}[\text{agostisch}])$	1833	1820
IR: $\nu(\text{SiH})$	2066	2069
NMR: $\delta(\text{SiH})$	4.49	4.59

Die IR-spektroskopischen Daten zugrundelegend stellt sich die Frage, auf welche Art der monoagostische Bindungsmodus am Seltenerdzentrum verwirklicht ist. Prinzipiell sind zwei verschiedene Koordinationsmoden möglich:

- eine „echte“ β -SiH monoagostische Wechselwirkung der beiden Bis(dimethylsilyl)amid-Liganden mit dem Lanthanoidkation, d.h. die Ankoordination je einer SiH-Funktion des Silylamids an das Metall (Abb. 59, Typ **A**)
- zwei verschieden gebundene bdsa-Fragmente, das erste in diagostischer Weise (bekannt aus den *ansa*-Lanthanoidocen-Derivaten) über beide SiH-Protonen, das zweite nicht-wechselwirkend an das Seltenerdzentrum koordiniert (Abb. 59, Typ **B**).

Ohne eine röntgenstrukturanalytische Charakterisierung eines dieser Komplexe ist es schwierig zu entscheiden, welches Strukturmotiv verwirklicht wird. Sterische bzw. energetische Überlegungen sprechen für eine Bevorzugung des Strukturtyps **A**, also einer Bis-monoagostischen Wechselwirkung der SiH-Protonen mit dem Seltenerdzentrum. Diese Annahme gründet sich auf zwei Überlegungen:

- Die zur Bildung einer β -SiH-diagostischen Bindung eines Bis(dimethylsilyl)amid-Fragments an das Metallzentrum notwendige, drastische Aufweitung des Si-N-Si-Winkels (homoleptische bdsa-Amide (**7a-d**): $\beta \approx 128.3^\circ$ [168]; diagostische *ansa*-Lanthanoidocen-Silylamide (**29b**, **31a**, **33**): $\beta \approx 156.1^\circ$ [211,212]) ist wahrscheinlich mit einem höheren Energieaufwand verbunden, was die Ausbildung einer monoagostischen Wechselwirkung bevorzugt. Letztere entsteht durch Verkipfung des bdsa-Fragments in Richtung des Metallzentrums und damit einhergehender Asymmetrisierung der Ln-N-Si-Winkel (α und γ in Abb. 59).

- Durch Bildung einer Bis-monoagostischen Wechselwirkung entsteht ein sehr symmetrisches Molekül mit gleichmäßiger koordinativer Absättigung des Metallzentrums. Im Falle der Diagostik ist zu befürchten, daß das Lanthanoidkation auf Seiten der agostisch koordinierten Gruppe sterisch übersättigt, auf Seiten des nicht-wechselwirkenden Silylamids hingegen untersättigt ist.

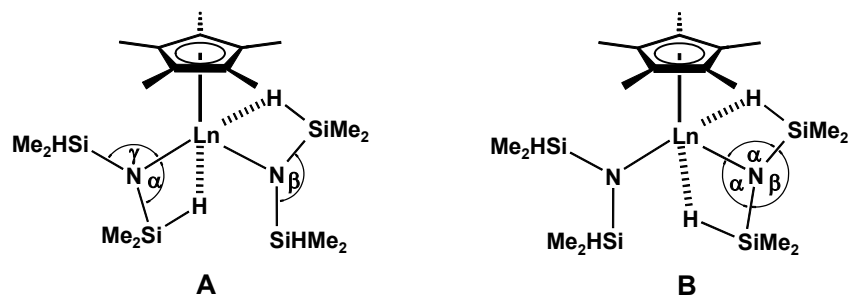


Abb. 59: Mögliche Koordinationstypen der im IR-Spektrum beobachteten „monoagostischen“ Wechselwirkung silylischer Protonen mit dem Seltenerdzentrum. Typ **A**: „echte“ Monoagostik; Typ **B**: Diagostische und nicht-wechselwirkende bdsa-Fragmente in einem Molekül.

Bestätigung werden diese Überlegungen erst durch die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse finden, was aufgrund der hohen Kristallisationstendenz dieser Komplexklasse in absehbarer Zeit möglich sein sollte.

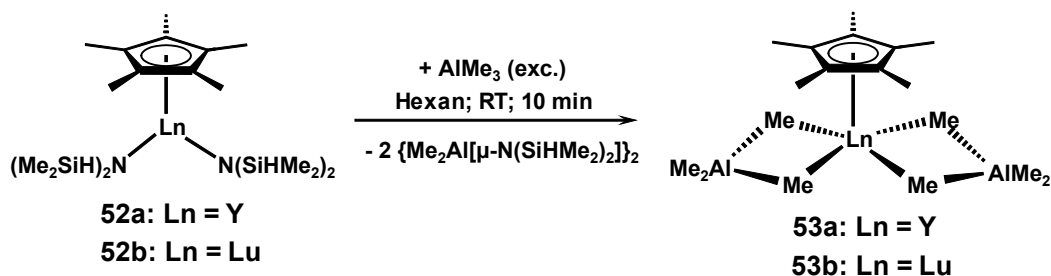
3. Mono-Cp*-Bis(tetramethylaluminat)-Derivate

Auch im Falle der Halbsandwich-Lanthanoidkomplexe ist es sinnvoll, die beiden am Metallzentrum koordinierten Bis(dimethylsilyl)amid-Liganden zum Zwecke der Reaktivitätssteigerung weiteren Derivatisierungsreaktionen zu unterziehen. Die gute Synthetisierbarkeit sowohl der homoleptischen, peralkylierten Aluminatderivate als auch der Lanthanoidocen-Tetraalkylaluminatkomplexe läßt es sinnvoll erscheinen, die strukturelle „Zwischenstufe“, die Halbsandwichmetallocene, zunächst denselben Derivatisierungs-Reaktionen zu unterziehen.

3.1 Synthese und Charakterisierung von Halbsandwich-Bis(tetramethylaluminat)-Komplexen

Die Umsetzung der über die „Erweiterte Silylamidroute“ synthetisierten Mono-Cp*-Bis(bdsa)-Komplexe $(C_5Me_5)Ln[N(SiHMe_2)_2]_2$ (**52a**: $Ln = Y$; **52b**: $Ln = Lu$) mit einem Überschuß an Alkylierungsreagenz $AlMe_3$ in *n*-Hexan bei Raumtemperatur führt innerhalb weniger Minuten zur Bildung der entsprechenden Mono-Cp*-Bis(tetramethylaluminat)-Verbindungen $(C_5Me_5)Ln[(\mu-Me)_2AlMe_2]_2$ (**53a**: $Ln = Y$; **53b**: $Ln = Lu$) in guten bis sehr guten Ausbeuten (siehe Schema 57). Aufgrund der hohen Kristallisationstendenz der Aluminatsysteme ist eine Isolierung und Reinigung mittels Kristallisation bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ sehr gut möglich. Die treibende Kraft der Reaktion liegt auch hier in der Bildung des Nebenprodukts $[Me_2Al-N(SiHMe_2)_2]_2$, welches aufgrund seiner hohen Löslichkeit bei der Kristallisation der Produktkomplexe **53a,b** nicht ausgefällt wird.

Gelingt die Synthese und Isolierung der Tetramethylaluminatderivate noch sehr gut, so treten bei dem Versuch der Koordination höherer Alkylaluminatreste Probleme auf. NMR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Dissoziation der bdsa-Liganden unter gleichzeitiger Anbindung der Aluminatliganden wie erwartet vonstatten geht, doch ist die Löslichkeit dieser Komplexe derart hoch, daß eine Abtrennung mittels Kristallisation auch nach mehrmaligen Versuchen nicht gelungen ist.



Schema 57: Synthese der Halbsandwich-Bis(tetramethylaluminat)-Komplexe $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ln}[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]_2$ (**53a**: Ln = Y; **53b**: Ln = Lu) durch Umsetzung der Silylamidverbindungen **52a,b** mit überschüssigem Trimethylaluminium AlMe_3 .

Sowohl die Werte aus der Elementaranalyse als auch die aufgenommenen IR-Spektren (keine SiH-Streckschwingung detektierbar) der Komplexe **53a,b** sprechen für einen kompletten Ersatz der Bis(dimethylsilyl)amid-Reste gegen Tetramethylaluminat-Liganden am Seltenerdzentrum.

Im ^1H NMR-Spektrum sind lediglich zwei Singulets zu detektieren, die den im Molekül vorhandenen Methylgruppen des Cp-Rings sowie des Aluminatfragments zuzuordnen sind. Im Gegensatz zu den Tetramethylaluminat-Derivaten der *ansa*-Ytrocenkomplexe **37**, **40a** und **43** finden sich für die zwei unterschiedlich koordinierten Methylgruppen des Aluminats (terminal Al- und verbrückend bimetallisch Y-/Al-gebunden) nur gemittelte Signale bei -0.33 (**53a**) bzw. -0.18 (**53b**) ppm, was für einen sehr schnell ablaufenden Austausch terminaler mit verbrückend koordinierten Methylgruppen spricht. Ist dieser Prozeß im Falle der Metallocenkomplexe aufgrund sterischer Restriktionen so weit verlangsamt, daß eine Auflösung auf der NMR-Zeitskala möglich ist, erlaubt die reduzierte Ligandensphäre der Halbsandwich-Bis(tetramethylaluminat) einen starken Anstieg der zugehörigen Ratenkonstanten. Der Austauschprozeß kann auch bei Abkühlung auf -90 °C nicht eingefroren werden.

3.3 Röntgenstrukturanalyse von $(C_5Me_5)Lu[(\mu-Me)_2AlMe_2]_2$

Aufgrund der hohen Kristallisationstendenz der Tetramethylaluminat-Komplexe war es möglich, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu isolieren. Der Mono-Cp*-Bis(tetramethylaluminat)-Komplex des Lutetiums, $(C_5Me_5)Lu[(\mu-Me)_2AlMe_2]_2$ (**53b**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Das Zentralmetall Lutetium ist verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei der (C_5Me_5) -Ring η^5 -gebunden an der apikalen Position des Moleküls sitzt (Abb. 40).

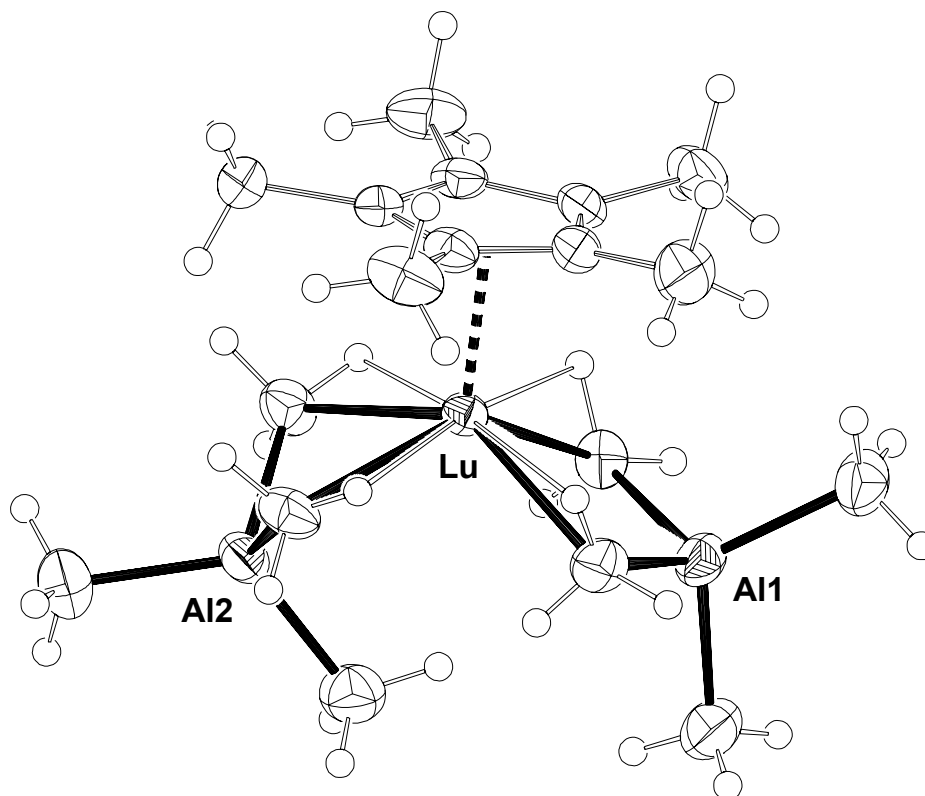


Abb. 40: ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Mono-Cp*-Bis(tetramethylaluminat)-Komplexes $(C_5Me_5)Lu[(\mu-Me)_2AlMe_2]_2$ (**53b**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Die mittleren Lu-Cp-Bindungslängen liegen, verglichen mit dem Yttrocen(tetraethylaluminat) $(C_5Me_5)_2Y(AlEt_4)$ (**34**) nach Korrektur der unterschiedlichen Kationenradien und unter Einbeziehung der verschiedenen Koordinationszahlen mit 2.566(3)-2.603(3) Å im erwarteten Bereich (**34**: 2.645(3)-2.693(3) Å). Die beiden an das Lutetium-Zentrum gebundenen Aluminatliganden weisen die klassische metall-

verbrückende η^2 -Koordination auf. Zur sterischen Absättigung des aciden Metallzentrums treten vier α -CH-agostische Wechselwirkungen der verbrückenden Methylprotonen mit dem Seltenerdzentrum in Erscheinung, wodurch sich die formale Koordinationszahl von sieben auf elf erhöht.

Tab. 23: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] des Bis(tetramethylaluminat)-Komplexes $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Lu}[(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]_2$ (**53b**).

Bindungslängen [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
Lu – Cp(range)	2.566(3) – 2.603(3)	C$_{\mu\text{-Me}}$ – Lu – C$_{\mu\text{-Me}}$ (Al1)	84.36(11)
Lu\cdotsAl1	3.0613(9)	C$_{\mu\text{-Me}}$ – Lu – C$_{\mu\text{-Me}}$ (Al2)	80.02(11)
Lu\cdotsAl2	2.9137(9)	Al1 – Lu – Al2	112.01(2)
Lu – C$_{\mu\text{-Me}}$(Al1)	2.501(3) / 2.509(3)	Lu – C$_{\mu\text{-Me}}$ – Al1	83.29(11) / 83.27(11)
Lu – C$_{\mu\text{-Me}}$(Al2)	2.597(3) / 2.572(3)	Lu – C$_{\mu\text{-Me}}$ – Al2	76.41(11) / 76.97(11)
Al1 – C$_{\mu\text{-Me}}$	2.082(3) / 2.072(3)		
Al2 – C$_{\mu\text{-Me}}$	2.065(3) / 2.067(4)	Torsionswinkel [$^\circ$]	
Al1 – C$_{\text{Me, terminal}}$	1.962(3) / 1.972(3)	Lu – C$_{\mu\text{-Me}}$ – Al1 – C$_{\mu\text{-Me}}$	6.42(10)
Al2 – C$_{\text{Me, terminal}}$	1.959(3) / 1.963(3)	Lu – C$_{\mu\text{-Me}}$ – Al2 – C$_{\mu\text{-Me}}$	28.33(10)

Interessanterweise sind die beiden η^2 -koordinierten Tetramethylaluminat strukturell betrachtet sehr verschieden. Am auffälligsten ist die signifikante Abweichung eines Aluminat-Liganden (Al2) von der konventionellen planaren Koordinationsweise vergleichbarer Verbindungen [164-166,169]. Für den Mono-Cp*-Komplex **53b** findet sich ein „normaler“ Torsionswinkel $\text{C}_{\mu\text{-Me}}\text{-Lu-C}_{\mu\text{-Me}}\text{-Al}$ von $6.42(10)^\circ$ sowie ein signifikant verzerrter von $28.33(10)^\circ$. Durch diese Abweichung aus der Planarität ist der $\text{Lu}\cdots\text{Al}(2)$ -Abstand um ca. 0.15 \AA verkürzt. Auswirkungen dieser ungewöhnlichen Koordination ergeben sich auch für die Bindungslängen der verbrückenden Kohlenstoffe zum Zentralmetall. Die $\text{Lu-C}_{\mu\text{-Me}}$ -Bindungen des Al(2)-Fragments sind um ca. 0.08 \AA verkürzt ($\text{Lu-C}_{\mu\text{-Me}}(1) = 2.501(3) / 2.509(3) \text{ \AA}$; $\text{Lu-C}_{\mu\text{-Me}} = 2.597(3) / 2.572(3) \text{ \AA}$). Weitere geometrische Parameter des Lutetiumkomplexes **53b** sind in Tabelle 23 aufgelistet.

Über die Ursachen der signifikanten Abweichung von der idealen Planarität der durch η^2 -Anbindung hervorgerufenen Vierring-Koordination kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Einerseits wäre eine Abknickung aus rein sterischen Gründen aufgrund ungünstiger Wechselwirkungen des ausladenden Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden mit dem Aluminat-Fragment denkbar, andererseits könnten auch elektronische Wechselwirkungen des stark aciden Seltenerdmetalls mit dem basischen Tetramethylaluminat dieses Phänomen bewirken. Eine endgültige Klärung ist wahrscheinlich mittels computergestützter theoretischer Modellierungen des Gesamtsystems möglich.

4. Schlußbetrachtung

Die „Erweiterte Silylamidroute“ kann im Falle der kleinen Seltenerd-kationen selektiv für den Austausch nur eines Pentamethylcyclopentadien-Liganden am Metallzentrum eingesetzt werden. Die verbleibenden zwei Bis(dimethylsilyl)amid-Liganden der resultierenden Mono-Cp*-Halbsandwichverbindungen zeigen im IR-Spektrum eine ausgeprägte β -SiH-monoagostische Wechselwirkung, welche strukturell noch nicht vollständig aufgeklärt werden konnte.

Analog den Lanthanoidocen-Komplexen ist es auch im Falle der Halbsandwich-Verbindungen möglich, die bdsa-Liganden durch Umsetzung mit Alkylierungsreagenz Trimethylaluminium vollständig unter Bildung der entsprechenden Bis(tetramethylaluminat)-Derivate abzuspalten. Der röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Lutetiumkomplex zeigt unterschiedliche Koordinationsweisen der beiden Aluminatfragmente. Findet sich für solche Verbindungen im Regelfall eine η^2 -Koordination mit nahezu planarem Vierringmotiv, so ist in dem hier untersuchten Fall eine signifikante Abweichung aus idealer Planarität festzustellen.

Ausgehend von diesen neu synthetisierten Komplexen bieten sich für zukünftige Arbeiten zahlreiche Derivatisierungsmöglichkeiten an. Mittels donorinduzierter Aluminatspaltung sollte es beispielsweise möglich sein, terminale Mono-Cp*-Dimethylsysteme zu generieren. Interessant dürften sich auch Untersuchungen bezüglich der erstmaligen Darstellung der entsprechenden Dihydridkomplexe gestalten.

G

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitstechnik

Aufgrund der extremen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit organometallischer Verbindungen der Seltenerdmetalle bestand eine Aufgabe der vorliegenden Arbeit darin, konsequent die Inertgas- und *Glove-Box*-Technik einzusetzen. Nur durch die kompromißlose Kombination dieser Techniken und der Verwendung chemisch reiner Edukte und Lösungsmittel ist ein sinnvolles und effektives Arbeiten möglich.

1.1 Inertgastechnik

Alle metallorganischen und organischen Reaktionen wurden, soweit es bei den organischen Umsetzungen sinnvoll war, unter Schutzgas durchgeführt (Schlenkrohrtechnik). Als Schutzgas diente dabei Argon (Schweißargon 4.6), welches ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt wurde. Die organischen Verbindungen wurden ausnahmslos unter Inertgas gelagert, damit Kontaminationen mit Luft und Feuchtigkeit vermieden wurden. Für die organischen Synthesen wurden, falls notwendig, getrocknete Lösungsmittel verwendet. Geschlossene Apparaturen waren über quecksilberfreie Überdruckventile der Fa. *NORMAG* über einen mit Schlauchschellen befestigten Schlauch gesichert. Die Vakuumlíne konnte über ein Zweiwegesystem entweder mit Argon befüllt oder mittels der angeschlossenen Öldrehschieberpumpe unter Vakuum (ca. $1 \cdot 10^{-2}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ mbar) gesetzt werden. Zur Trocknung der Verbindungen wurde teilweise eine Hochvakuumanlage (Endvakuum: $5 \cdot 10^{-5}$ mbar) verwendet.

1.2 *Glove-Box*-Technik

Aufgrund der extremen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von Lanthanoid-Verbindungen wurden diese Substanzen in einer *Glove-Box* der Fa. *MBraun* (Arbeitsgas: Schweißargon) gehandhabt und in dem integrierten Kúhlschrank bei -45°C gelagert. Umsetzungen fanden in zuvor mehrere Stunden bei 180°C ausgeheizten und in heißem Zustand in die *Glove-Box* eingeschleusten Glasgeräten statt. War es notwendig, Reaktionen bei erhöhter Temperatur durchzuführen, so wurden die Edukte in der *Glove-Box* in eine

„Öfele-Birne“ eingewogen, mit dem Lösungsmittel versetzt und nach dem Ausschleusen Schliffett-frei refluxiert.

1.3 Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden durch mehrtägiges Rückflußkochen in klassischen Umlaufapparaturen, bestehend aus 2L-Kolben mit Kupferwendel-Kühler, über den jeweiligen Trockenmitteln getrocknet, sofort nach der Destillation unter Inertgas abgefüllt und in die *Glove-Box* eingeschleust. Für die Lösungsmittel *n*-Hexan und Toluol wurde alternativ auch ein von *Grubbs* et al. beschriebenes Verfahren angewandt [419]. Dabei wird das Solvens nacheinander durch zwei mit aktiviertem Aluminiumoxid bzw. BTS-Katalysator (BASF AG) beschickte Säulen gepreßt.

Auch die für die NMR-Spektroskopie verwendeten deuterierten Lösungsmittel (C_6D_6 , Toluol- d_8 , THF- d_8) wurden nach Bedarf mit den entsprechenden Methoden getrocknet und in der *Glove-Box* in fettfreien Glasgefäßen aufbewahrt.

Lösungsmittel	Trocknungsmittel
Tetrahydrofuran (THF)	1. $LiAlH_4$; 2. Na/K + Benzophenon
<i>n</i> -Hexan	Na/K + Benzophenon oder <i>Grubbs</i>
Toluol	Na/K + Benzophenon oder <i>Grubbs</i>
Mesitylen	Na/K + Benzophenon

Tab. 24: Aufstellung der Trocknungsmethoden für die verwendeten Lösungsmittel

2. Charakterisierung der Verbindungen

2.1 NMR-Spektroskopie

Für die NMR-Messungen einschließlich Hoch- und Tieftemperatur-Studien standen ein *Bruker DPX 400*-Spektrometer (^1H : 400.13 MHz; ^{13}C : 100.85 MHz) sowie ein *FT-JEOL JNM-GX-400* (^1H : 399.80 MHz; ^{13}C : 100.51 MHz) zur Verfügung. Die verwendeten Messparameter und Pulsprogramme sind die mit der Gerätesoftware standardmäßig gelieferten, falls es nicht anders angemerkt wurde. Die chemischen Verschiebungen werden als δ -Werte in ppm angegeben. Als interner Standard bei ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen wurde das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels verwendet (C_6D_6 : 7.15 / 128.00; CD_3 -Gruppe in Toluol- d_8 : 2.03 / 20.4; THF- d_8 : 3.58 / 67.4). Als deuterierte Lösungsmittel für die Kernresonanzspektroskopie wurden *Uvasole* der Fa. *Merck* sowie Produkte der Fa. *Deutero GmbH* verwendet. Für die Multiplizitäten der einzelnen Signale gelten folgende Abkürzungen: s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; q, Quartett; sp, Septett; m, Multipllett; br, breite Signalform.

NMR-spektroskopische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen

Die Messungen wurden auf dem *Bruker DPX-400* Spektrometer, ausgestattet mit einer regelbaren Temperatureinheit, durchgeführt. Zur Messung der Temperaturreihen wurden mit einem Teflon-Ventil verschlossene Druck-NMR-Röhrchen verwendet. Als Lösungsmittel dienten: C_6D_6 , Toluol- d_8 und THF- d_8 . Die Messungen wurden in folgenden Temperaturbereichen durchgeführt: 5°C-105°C (C_6D_6), -95°C-100°C (Toluol- d_8) und 0°C-60°C (THF- d_8). In diesen Bereichen wurde die Temperatur stufenweise um 10 K erhöht, im Bereich von ± 20 K um die Koaleszenztemperatur in 5 K Schritten. Die thermische Zersetzung der Komplexe betrug weniger als 5% (auf Basis der NMR-Genauigkeit).

Zur Bestimmung der Ratenkonstanten k durch Linienformanalyse [420] wurden die im ^1H -NMR Spektrum sehr gut detektierbaren Signale der SiH-Funktionen des Silylsubstituenten am Indenyl-Liganden (Ytterbocen(II)-Komplexe **15-18**) verwendet. Aus diesen nicht-koppelnden, aber ungleichmäßig populierte Spinsystemen konnten die Ratenkonstanten mit der Methode von *Shanan-Atidi / Bar-Eli* und *Piette-Anderson* [239,240] angenähert

werden. Es ist gut belegt, daß diese Näherungsverfahren weniger anfällig gegenüber systematischen Fehlern sind als computergestützte Linienformanalysen, weshalb sie (für nichtkoppelnde Systeme) zu verlässlicheren Daten führen [421]. Der Fehler der Linien-Halbwertsbreiten beträgt $\Delta\nu_{1/2} < 1$ Hz, der Fehler der Linienabstände $\Delta\nu < 0.2$ Hz. Die Proben temperatur wurde mit einer Genauigkeit von $\Delta T = \pm 1$ K eingehalten. Der nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelte maximale Fehler von ΔG^\ddagger war geringer (0.5 %) als die Abweichung der Grenzgeraden von der Ausgleichsgerade. Daher wurden die Fehler von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger aus der Grenzgeraden bestimmt. Der relativ größere Fehler von ΔS^\ddagger ist durch die Methode der Auswertung bedingt.

2.2 IR-Spektroskopie

Die Messungen wurden mit einem IR-Spektrometer *1650 FTIR* der Fa. *Perkin-Elmer* durchgeführt. Die größtenteils luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in der *Glove-Box* als Nujolverreibungen zwischen CsI-Platten präpariert. Das verwendete Nujol (hochreines Paraffinöl) wurde vor Gebrauch 8 d über Molekularsieb 4 Å gerührt, abwechselnd entgast, mit Argon gesättigt und in der *Glove-Box* aufbewahrt. Die Lage der Banden wird in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Die Intensitätsangaben der Absorption werden wie folgt abgekürzt: w, schwach; m, mittel; s, stark; vs, sehr stark; sh, Schulter.

2.3 Elementaranalyse

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte der Proben wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts durchgeführt (Leitung: *M. Barth*). Die luftempfindlichen Verbindungen wurden dazu in der *Glove-Box* in Zinnschiffchen eingewogen und in einer Glasschleuse zur Analyse gebracht. Die Bestimmung der Elementaranalysen mit starken Carbid- und Nitrid-Bildnern wie z.B. Silicium ist deutlich erschwert und ergibt nicht immer reproduzierbare Ergebnisse [423-425].

2.4 Röntgenstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle wurden aus gesättigten Lösungen bei Raumtemperatur oder durch Abkühlen auf -45°C im Kühlschrank der *Glove-Box* erhalten. Die Präparation der Kristalle erfolgte mit Hilfe von perfluoriertem Polyether in der *Glove-Box* in Glaskapillaren, die anschließend zur gasdichten Versiegelung abgeschmolzen wurden. Durchgeführt wurden die Strukturanalysen im Strukturchemischen Laboratorium des Lehrstuhls (Leitung: E. Herdtweck) von den Herren Dipl.-Chem. Peter Sirsch, Dr. Maxim Tafipolsky und Dr. Wolfgang Scherer. Die Aufnahme des Datensatzes erfolgte durch STOE Image-Plate-Detecting-System (IPDS) [426] und ENRAF-NONIUS Kappa CCD-Diffraktometer mit Drehanode (Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Zur Strukturlösung wurden Direkte Methoden und Differenz-Fourier-Techniken angewendet. Die Wasserstoff-Atomlagen wurden - soweit nicht gefunden - in idealer Geometrie berechnet und in die Rechnung der Strukturfaktoren einbezogen. Anormale Dispersion [427] und Atomfaktoren für Neutralatome [428] wurden berücksichtigt. Die vollständigen Angaben zu Meßparametern und kristallographischen Daten finden sich im Tabellenanhang am Ende dieses Abschnitts. Dabei sind die R -Werte wie folgt definiert:

$$R = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|}$$

$$R_w = \left[\frac{\sum w (|F_0| - |F_c|)^2}{\sum w |F_0|^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

mit: $w = [\sigma^2(F_0)]^{-1}$

Alle Rechnungen wurden auf einer DEC-Alpha 3000 durchgeführt. Zur Strukturlösung und -darstellung wurden die Programme „SIR-92“ [429], „SHELXL-93“ [430], „PLATON-92“ [430] bzw. „PLUTON-92“ [431] verwendet.

3. Kommerziell erhältliche Reagenzien

Name der Verbindung	CAS-Nr.	Firma	Bestell-Nr.
Bis(trimethylsilyl)-kaliumamid (95%)	[40949-94-8]	Aldrich	32,467-1
<i>n</i> -Butyllithium (2.5M in Hexanfraktion)	[109-72-8]	Aldrich	23,070-7
Chlordimethylsilan (98%)	[1066-35-9]	Aldrich	14,420-7
Chlordiphenylsilan (97%)	[1631-83-0]	Aldrich	40,349-0
Dichlordimethylsilan (99%)	[75-78-5]	Aldrich	44,027-2
Diiodethan (99%)	[624-73-7]	Aldrich	D12,280-7
Diisobutylaluminiumhydrid (1M in Hexanfraktion)	[1191-15-7]	Aldrich	19,030-6
1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (99%)	[999-97-3]	Aldrich	37,921-1
Holmium(III)chlorid, wasserfrei	[10138-62-2]	Aldrich	45,090-1
Inden (technisch 90%+)	[95-13-6]	Aldrich	I-280-0
Kaliumhydrid (35 Gew.-% in Mineralöl)	[7693-26-7]	Aldrich	21,581-3
Lanthan(III)chlorid, wasserfrei	[10099-58-8]	STREM	93-5708
Lutetium(III)chlorid, wasserfrei	[10099-66-8]	Aldrich	45,096-0
Mesitylen (97%)	[108-67-8]	Aldrich	14,086-4
<i>N</i> -Methylimidazol (99%)	[616-47-7]	Aldrich	33,609-2
2-Methylinden (98%)	[2177-47-1]	Aldrich	44,943-1
Pentamethylcyclopentadien (95%)	[4045-44-7]	Aldrich	21,402-7
1,2,3,4-Tetramethyl-1,3-cyclopentadien (85%)	[4249-10-9]	Aldrich	42,447-1
1,1,3,3-Tetramethyldisilazan	[15933-59-2]	Aldrich	13,924-6
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin (TMEDA)	[110-18-9]	Aldrich	41,101-9
Triethylaluminium (1M in Hexanfraktion)	[97-93-8]	Aldrich	25,717-6
Triisobutylaluminium (1M in Hexanfraktion)	[100-99-2]	Aldrich	42,379-3
Trimethylaluminium (97%)	[75-24-1]	Aldrich	25,722-2
Ytterbium, Hackspäne	[7440-64-4]	Acros	31803-0050
Yttrium(III)chlorid, wasserfrei	[10361-92-9]	STREM	93-3935

4. Arbeitsvorschriften

4.1 Vorstufen und Liganden

4.1.1 Literaturpräparate

Organische Vorstufen

Alle organischen Edukte wurden - sofern sie mit metallorganischen Reagentien oder Lanthanoid-Verbindungen in Berührung kamen - vor der Verwendung sorgfältig von Wasserspuren befreit. Die analytischen Daten der synthetisierten Verbindungen entsprachen den in der Literatur angegebenen.

- 1) **Chlorsilane** wurden über Kaliumcarbonat gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu verzeichnen war, und aus diesem Kolben über eine 10cm-Vigreux-Kolonne bei Normaldruck (Chlordiphenylsilan: Vakuumdestillation) und unter Argon-Schutzgas als farblose Flüssigkeiten abdestilliert. Im Destillationssumpf bleiben die Siloxane zurück und werden verworfen. Zur Lagerung von chlorierten Silanen ist die Verwendung von Silicium-freiem Schlifffett (Typ *Glisseal*, Fa. *Borer-Chemie*) empfehlenswert.
- 2) Da analysenreines **Inden** hundertmal so teuer ist wie technisches Inden, wurde die technische Ware (90 %) gereinigt. Dazu wurde das Inden im Ölpumpenvakuum als farblose Flüssigkeit von einem gelben Öl destillativ abgetrennt und in der Kühltruhe eingelagert.
- 3) **2-Methylinden** ist synthetisch nur sehr schwer zugänglich. Aus diesem Grunde wurde auf die bei der Fa. *Aldrich* kommerziell erhältliche Ware zurückgegriffen. Der Kohlenwasserstoff konnte ohne weitere Aufreinigung synthetisch eingesetzt werden.

- 4) **Silylamine** wurden aufgrund ihrer Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit in der *Glove-Box* gelagert und abgewogen. Eine weitere Reinigung der käuflichen Produkte war nicht nötig.
- 5) **1,2,3,4-Tetramethyl-1,3-cyclopentadien** ist über die Syntheseroute von *Marks* [432] zugänglich. In der Praxis erweist sich diese als nur schwer zu beherrschen. Das kommerziell erhältliche Tetramethylcyclopentadien besteht aus einer Mischung aller drei Isomere, was für den weiteren synthetischen Gang jedoch bedeutungslos ist. Das Edukt kann ohne weitere Aufreinigung in der Synthese eingesetzt werden.
- 6) **1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien** wurde aus Zeit- und Kostengründen nicht synthetisiert, vielmehr konnte auf das relativ preiswerte käufliche Produkt zurückgegriffen werden. Eine Reinigung des Pentamethylcyclopentadiens ist nicht notwendig.

Metallalkyle und -amide

- 1) Die **Lithiumsalze** von Inden, 2-Methylinden und Tetramethyldisilazan wurden durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium bei -78°C in *n*-Hexan und anschließender Vakuumtrocknung als analysenreine weiße bzw. leicht gelbliche Pulver erhalten. Vor allem die Lithiumsalze der C-H-aciden Kohlenwasserstoffe sind pyrophore Feststoffe; geringste Verunreinigungen färben die Substanzen rötlich bis braun.
- 2) **Kaliumhydrid** wurde als Dispersion in Mineralöl bezogen. Das reine Hydrid wird daraus durch mehrfaches Waschen mit *n*-Hexan gewonnen. Die Wäschen wurden durchgeführt, bis das zurückbleibende Hydrid hellgrau war und die Waschfraktion keine Färbung mehr aufwies.
- 3) Das **Kaliumsalz des Tetramethylcyclopentadiens** wurde durch Umsetzung des C-H-aciden Kohlenwasserstoffs mit Kaliumhydrid in THF bei Raumtemperatur erhalten. Nach 12stündiger Reaktionszeit kann das Produkt nach Trockenziehen als

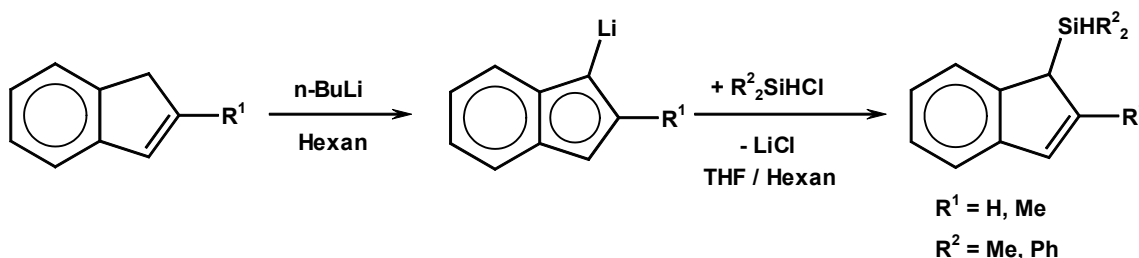
bräunliches Pulver isoliert werden. Zur weiteren Reinigung wird das Salz mit Toluol und THF gewaschen und im Vakuum getrocknet.

- 4) Das kommerziell erhältliche, 95%ige **Kaliumbis(trimethylsilyl)amid** kann mittels Sublimation im Vakuum als weißes, analysenreines Pulver erhalten werden.

4.1.2 Cyclopentadien- und Indenverbindungen

Funktionalisierte Indene

Allgemeine Darstellungsvorschrift für 1,2-funktionalisierte Indene



Eine Lösung des entsprechenden Lithiumsalzes in THF (50 mL THF pro 10 mmol Li-Salz) wird bei -78°C mit 1.1 Äquivalenten des Chlorsilans versetzt und anschließend eine Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann auf Raumtemperatur erwärmt und 14h gerührt, bevor die flüchtigen Anteile im Vakuum entfernt werden. Der Rückstand wird in *n*-Hexan suspendiert (50 mL pro mmol Produkt) und 30 min. refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lithiumchlorid mittels *Whatman*-Filtration über eine Kanüle abgetrennt. Das reine Produkt wird nach dem Entfernen des organischen Lösungsmittels im Vakuum erhalten.

1-Dimethylsilylinden (11) 1-(Me₂SiH)-C₉H₇

Edukte: 20 mmol (2.44 g) Lithiumindenyl C₉H₇⁻Li⁺
22 mmol (2.081 g) Chlordimethylsilan Me₂SiHCl

Produkt: 16.6 mmol **11** (2.90 g, 83%), gelbliches Öl

IR (Substanz, cm⁻¹): 3051 s, 3015 m, 2959 s, 2901 m, 2120 vs (Si-H), 1938 w, 1900 w, 1833 w, 1789 w, 1722 w, 1626 w, 1605 w, 1580 w, 1459 s, 1251 s, 1028 s, 980 m, 934 m, 886 vs, 860 s, 837 s, 801 s, 766 vs, 675 m, 600 w, 564 m, 540 m, 455 s, 420 w.

¹H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 7.42 (dd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 1H, Indenyl); 7.40 (dd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 1H, Indenyl); 7.21 („t“, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, Indenyl); 7.15 („t“, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 1H, Indenyl); 6.85 (dd, ³J_{H,H} = 5.2 Hz, 1H, Indenyl); 6.45 (dd, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 1H, Indenyl); 4.09 (dsp, ¹J_{Si,H} = 189 Hz, ³J_{H,H} = 3.4 Hz, ³J_{H,H} = 1.0 Hz, 1H, SiH); 3.36 (d, ³J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, Indenyl); -0.15 (d, ³J_{H,H} = 3.6 Hz, 3H, SiMe_I); -0.25 (d, ³J_{H,H} = 3.6 Hz, 3H, SiMe_{II}).

Elementaranalyse für C₁₁H₁₄Si (174.32 g·mol⁻¹): ber.: C, 75.71; H, 8.09
gef.: C, 76.26, H, 8.20

1-Diphenylsilylinden (12) 1[(C₆H₅)₂SiH]-C₉H₇

Edukte: 22 mmol (2.68 g) Lithiumindenyl C₉H₇⁻Li⁺
25 mmol (5.73 g) Chlordiphenylsilan (C₆H₅)₂SiHCl

Produkt: 15.8 mmol **12** (4.73 g, 72%), gelber öliger Feststoff

IR (Nujol, cm⁻¹): 2166 s (SiH), 1586 w, 1188 w, 1117 m, 1030 w, 1021 m, 970 w, 926 w, 880 w, 811 s, 775 m, 730 m, 718 w, 697 s, 542 w, 493 s.

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): δ 7.38-6.60 (m, 16H, Indenyl und Phenyl); 4.91 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.3$ Hz, 1H, Indenyl); 3.91 (br s, SiH, 1H).

Elementaranalyse für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Si}$ ($298.459 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 84.51; H, 6.08
gef.: C, 83.21; H, 5.97

1-Dimethylsilyl-2-methylinden (13) 1-(Me_2SiH)-2-Me- C_9H_6

Edukte: 2.34 mmol (319 mg) 2-Methylindenyl Lithiumsalz $\text{C}_{10}\text{H}_{10}^-\text{Li}^+$
2.50 mmol (236 mg) Chlordimethylsilan Me_2SiHCl

Produkt: 1.23 mmol **13** (232 mg, 53%), gelbes Öl

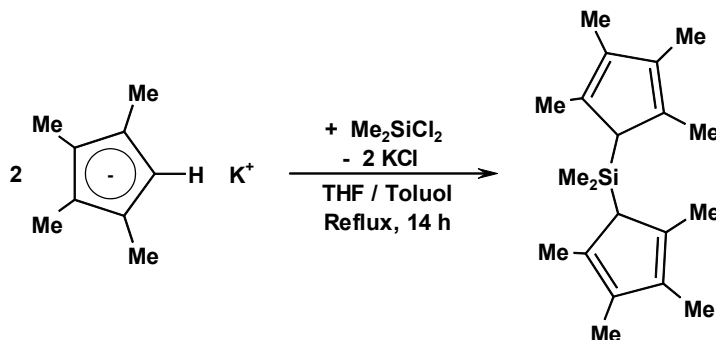
IR (Substanz, cm^{-1}): 3063 s, 3052 s, 3013 m, 2960 s, 2908 s, 2855 w, 2734 w, 2120 vs (SiH), 1932 w, 1896 w, 1794 w, 1680 w, 1593 m, 1567 w, 1457 s, 1447 s, 1379 w, 1300 m, 1250 s, 1220 m, 1194 m, 1153 w, 1120 w, 1100 w, 1051 s, 1012 s, 930 m, 889 vs, 782 s, 750 vs, 730 m, 714 s, 683 w, 647 s, 630 m, 602 m, 566 m, 477 m, 455 s, 424 w.

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): δ 7.34 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 1H, Indenyl); 7.32 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1H, Indenyl); 7.21 („t“, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1H, Indenyl); 7.11 („dt“, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1H, Indenyl); 6.46 (s, 1H, Indenyl); 4.25 (dsp, $^1J_{\text{Si,H}} = 190$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 3.60$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1H, SiH); 3.14 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1H, Indenyl); 2.00 (s, 3H, Indenyl-Me); -0.08 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz, 3H, SiMe_I); -0.35 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz, 3H, SiMe_{II}).

Elementaranalyse für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Si}$ ($188.340 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 76.52; H, 8.56
gef.: C, 75.16; H, 8.84

Bis(cyclopentadien)-/Bis(inden)liganden

Bis(1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien)dimethylsilan (28) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^{\text{H}})_2$



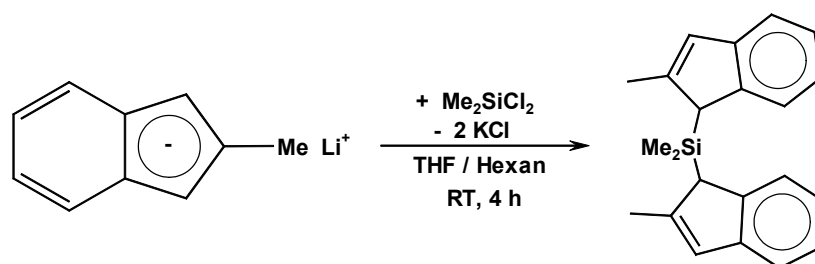
In der *Glove-Box* wird das Cyclopentadienyl-Kaliumsalz in einer THF/Toluol-Mischung (THF/Toluol = 1:1; 1 mL pro mmol Kaliumsalz) gelöst und das Dichlordimethylsilan als Lösung in Toluol (0.5 mL pro mmol Chlorsilan) bei -78°C langsam zugetropft. Die leicht braune Lösung wird aufgetaut und bei Raumtemperatur 1h gerührt, 14h refluxiert und im Anschluß daran trockengezogen. Der braune Rückstand wird in *n*-Hexan (2 mL pro mmol Produkt) suspendiert, das entstandene Kaliumchlorid mittels Filtration abgetrennt und das klare braune Filtrat bei -45°C kristallisiert. Das Produkt kann nach 7d als grünbrauner, öliger Feststoff isoliert werden.

Edukte: 60 mmol (9.618 g) Kaliumtetramethylcyclopentadienyl KCp^{H}
 30 mmol (3.872 g) Dichlordimethylsilan Cl_2SiMe_2
 in 70 mL THF / 70 mL Toluol

Produkt: 27 mmol **28** (8.11 g, 45%), braun-grüner öliger Feststoff

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): δ 3.13 (br s, 2H, Cp-H); 1.96 (s, 12H, Cp-Me_I); 1.83 (s, 12H, Cp-Me_{II}); -0.21 (s, 6H, SiMe₂).

Bis(2-Methylinden)dimethylsilan (30) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-C}_9\text{H}_6)_2$



In der *Glove-Box* wird das 2-Methylindenyl-Lithium in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und *n*-Hexan (THF/*n*-Hexan = 1:1; 2 mL pro mmol Lithiumsalz) gelöst. Das Dichlordimethylsilan wird als Lösung in *n*-Hexan (0.5 mL pro mmol Chlorsilan) bei -78°C unter starkem Rühren langsam zugetropft, aufgetaut und bei Raumtemperatur 1h gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung 14h refluxiert, nach Abkühlen trockengezogen und der braune Rückstand mit Toluol extrahiert (1mL pro mmol Produkt). Nach Entfernen der Salzurückstände mittels *Whatman*-Filtration wird die klare, braune Toluolfraction bei -45°C zur Kristallisation gebracht. Das Produkt **30** wird als amorpher, grüner Feststoff isoliert, welcher sich bei Trocknung am Ölpumpenvakuum immer weiter aufhellt.

Edukte: 20 mmol (2.72 g) 2-Methylindenyl Lithiumsalz $2\text{-Me-C}_9\text{H}_6\text{Li}^+$
 10 mmol (1.29 g) Dichlordimethylsilan Cl_2SiMe_2
 Kristallisation aus 10 mL Toluol

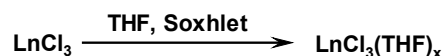
Produkt: 16.6 mmol **30** (5.25 g, 83%), hellgrünes Pulver

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): δ 7.50 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2H, Indenyl); 7.38 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2H, Indenyl); 7.25 („t“, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 2H, Indenyl); 7.11 („t“, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 2H, Indenyl); 6.50 (s, 2H, Indenyl); 3.60 (s, 2H, Indenyl); 1.88 (s, 6H, Indenyl-Me); -0.38 (s, 6H, SiMe_2).

Die Liganden **Tetraphenylcyclopentadien 27** sowie das *ansa*-verbrückte **Bis(2-methyl[4,5]benzoiden)dimethylsilan 32** wurden von *J. Eppinger* als analysenreine Pulver zur Verfügung gestellt.

4.1.3 THF-Addukte der Lanthanoidhalogenide

Allgemeine Darstellungsvorschrift für Lanthanoid(III)chlorid-THF-Addukte



Eine Extraktionshülse wird in der *Glove-Box* zu 2/3 mit dem Lanthanoid(III)chlorid gefüllt (ca. 10g) und anschließend in einem *Soxhlet*-Extraktor platziert. Dieser wird außerhalb der *Glove-Box* im Argon-Gegenstrom auf einen 150 mL THF enthaltenden Rundkolben gesteckt und mit einem Intensiv-Rückflußkühler versehen. Das Lösungsmittel wird zum Rückfluß erhitzt und die Extraktion so lange durchgeführt, bis nur noch der unlösliche, oxychloridhaltige Rückstand in der Extraktionshülse verbleibt. Nachdem das überschüssige Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt wurde, bleibt das pulvrige THF-Addukt zurück, dessen Gehalt an koordiniertem Donorsolvent elementaranalytisch bestimmt wird. Die Ausbeuten sind beim Einsatz reiner Lanthanoid(III)chloride nahezu quantitativ.

Yttrium(III)chlorid-THF-Addukt (5a) $\text{YCl}_3(\text{THF})_{3,5}$

Weißes Pulver, 3.5 THF pro Yttrium(III)-Kation

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Cl}_3\text{O}_{3,5}\text{Y}$ (447.640)

ber.: C, 37.56; H, 6.30

gef.: C, 37.23; H, 6.37

Lanthan(III)chlorid-THF-Addukt (5b) $\text{LaCl}_3(\text{THF})_{1,25}$

Weißes Pulver, 1.25 THF pro Lanthan(III)-Kation

Elementaranalyse für $C_5H_{10}Cl_3LaO_{1.25}$ (336.380) ber.: C, 17.85; H, 3.00
 gef.: C, 17.15; H, 2.78

Holmium(III)chlorid-THF-Addukt (5c) $HoCl_3(THF)_{2.75}$

Rosafarbenes Pulver, 2.75 THF pro Holmium(III)-Kation

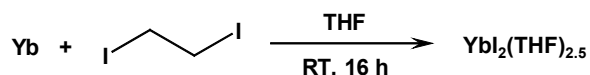
Elementaranalyse für $C_{11}H_{22}Cl_3HoO_{2.75}$ (469.581) ber.: C, 28.14; H, 4.72
 gef.: C, 27.67; H, 4.56

Lutetium(III)chlorid-THF-Addukt (5d) $LuCl_3(THF)_3$

Weißes Pulver, 3.0 THF pro Lutetium(III)-Kation

Elementaranalyse für $C_{12}H_{24}Cl_3LuO_3$ (497.650) ber.: C, 28.96; H, 4.86
 gef.: C, 29.09; H, 4.95

Darstellungsvorschrift für das Ytterbium(II)iodid-THF-Addukt (6) $YbI_2(THF)_{2.5}$



In der *Glove-Box* werden 2.076 g Ytterbium-Metallspäne (12 mmol) in 75 mL THF gegeben. Unter starkem Rühren und weitgehendem Ausschluß von Lichteinfall wird eine Lösung von 1.69 g (6 mmol) des gereinigten Diiodethan in 75 mL THF langsam zugegeben. Nach ca. 2 h ist eine erste hellgelbe Färbung des Reaktionsansatzes zu erkennen. Die Mischung wird weitere 16 h gerührt, woraufhin eine graugrüne Suspension resultiert. Nach Filtration und Entfernen der löslichen Bestandteile im Ölpumpenvakuum resultiert ein leuchtendgelbes Pulver des Yb(II)iodid-THF-Adduktes. Der unlösliche, graue Rückstand nichtumgesetzten Ytterbium-Metalls kann ohne Probleme weiterverarbeitet werden. Der Gehalt an koordiniertem THF wurde elementaranalytisch zu 2.5 THF pro Yb(II)-Kation bestimmt.

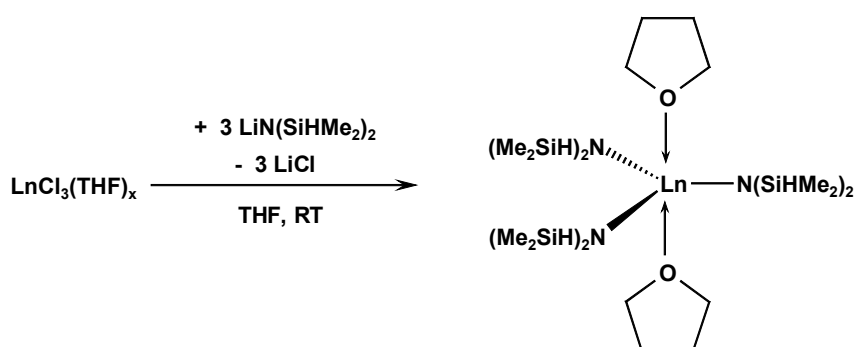
Edukte: 12 mmol (2.076 g) Ytterbium-Hackspäne
 6 mmol (1.69 g) Diiodethan C₂H₄I₂
 in 150 mL THF

Produkt: 5.90 mmol **6** (3.37 g, 98%), leuchtendgelbes Pulver

Elementaranalyse für C₁₀H₂₀I₂O_{2.5}Yb (607.106 g·mol⁻¹) ber.: C, 19.78; H, 3.32; I, 41.80
 gef.: C, 18.54; H, 3.10; I, 42.81

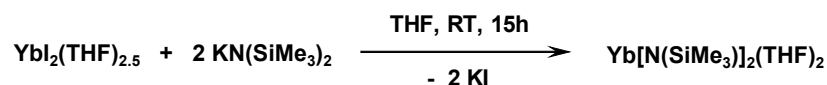
4.1.4 Silylamido-Komplexe der Lanthanoiden

Darstellungsvorschrift für Tris[bis(dimethylsilyl)amido]lanthanoid(III)-Komplexe



Wie in der Literatur beschrieben, werden die Lanthanoid(III)chlorid-THF-Addukte LnCl₃(THF)_x (**5a-d**) mit 2.9 Äquivalenten des Lithiumbis(dimethylsilyl)amids (**4**) in Tetrahydrofuran umgesetzt. Auf diese Weise werden die Bis(dimethylsilyl)amide von Yttrium (**7a**), Lanthan (**7b**), Holmium (**7c**) und Lutetium (**7d**) dargestellt. Zur Reindarstellung können die bdsa-Amide aus *n*-Hexan hervorragend umkristallisiert werden.

Darstellungsvorschrift für Bis[bis(trimethylsilyl)amido]ytterbium(II) (8)



In einer *Glove-Box* wird das Ytterbium(II)iodid in THF suspendiert (5 mL THF pro 1 mmol $\text{YbI}_2(\text{THF})_{2.5}$) und unter Rühren eine Lösung von 1.8 Äquivalenten des Silylamid-Kaliumsalzes in THF (3 mL pro mmol $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$) zugegeben. Die anfangs gelbweiße Suspension färbt sich während der Zugabe kurzzeitig blau, um nach einigen Sekunden hellbraun zu werden. Nach 15stündiger Reaktionszeit werden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der zurückbleibende rotbraune Feststoff wird in *n*-Hexan aufgenommen (5 mL pro mmol Produkt) und das nicht-lösliche Kaliumiodid mittels Zentrifugation entfernt. Die überstehende rote Hexan-Fraktion wird zur Kristallisation auf -45°C im Kühlschrank abgekühlt. Nach kurzer Zeit (2-4 Std.) kann das Produkt als roter mikrokristalliner Feststoff isoliert werden.

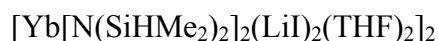
Edukte: 4 mmol (2.428 g) $\text{YbI}_2(\text{THF})_{2.5}$ (**6**)
 7.2 mmol (1.436 g) $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**)
 Kristallisation aus *n*-Hexan

Produkt: 3.13 mmol **8** (2.04 g, 87%), orangerotes Pulver

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): δ 3.60 (br s, 8H, THF_I); 1.29 (br s, 8H, THF_{II}); 0.39 (s, 36H, SiMe_3).

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4\text{Yb}$ ($638.027 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 33.02; H, 7.62; N, 4.81
 gef.: C, 34.37; H, 7.62; N, 3.78

Darstellungsvorschrift für Ytterbium(II)-Bis(dimethylsilyl)amid-At-Komplex (9)



Zu einer Suspension von $\text{YbI}_2(\text{thf})_2$ (0.621 g, 1.00 mmol) in 10 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemperatur unter Rühren 1.9eq. $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ (0.265 g, 1.9 mmol) zugegeben und weitere 18 h gerührt. Innerhalb weniger Minuten ist eine Farbänderung von gelb nach orange zu beobachten. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wird ein in Aliphaten als auch Aromaten lösliches, orangefarbenes Pulver erhalten (Ausbeute ca. 90%). Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan bei -45°C kann das Produkt **9** in guten Ausbeuten (406 mg, 69%) isoliert werden.

Edukte: 1 mmol (621 mg) $\text{YbI}_2(\text{THF})_{2.5}$ (**6**)
1.9 mmol (265 mg) $\text{LiN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (**4**)
Kristallisation aus *n*-Hexan

Produkt: 0.69 mmol **10** (406 g, 69%), oranges Pulver

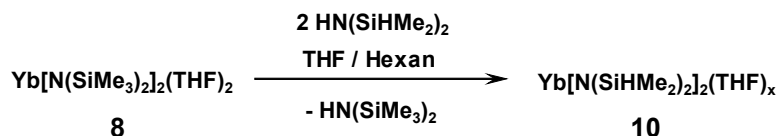
IR (Nujol, cm^{-1}): 2028 m (Si-H), 1300 w, 1231 m, 1044 m, 896 s, 838 m, 764 w.

$^1\text{H-NMR}$ (d_8 -Toluol, 25°C): [ppm] $\delta = 5.16$ (s, 4 H, Si-H), 3.60 (s, 8 H, THF_I), 1.20 (s, 8 H, THF_{II}), 0.45 (s, 24 H, SiH-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_8 -Toluol, 25°C): [ppm] $\delta = 65.9$ (s, THF_I), 22.0 (s, THF_{II}), 1.1 (m, SiH-C₃).

Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{YbN}_2\text{O}_2\text{Si}_4$ ($581.920 \text{ g mol}^{-1}$): ber.: C, 33.02; H, 7.62; N, 4.81.
gef.: C, 30.8; H, 7.1; N, 4.7.

Darstellungsvorschrift für Bis[bis(dimethylsilyl)amido]ytterbium(II) (10)



In einer *Glove-Box* wird das Bis(trimethylsilyl)amid des zweiwertigen Ytterbiums, $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ (**8**) in THF gelöst (10 mL THF pro mmol **8**). Unter Rühren wird ein leichter Überschuß einer THF-Lösung des Tetramethyldisilazans $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (**3**) (1 mL THF pro mmol **3**) langsam zugetropft. Nach einigen Minuten ist eine Aufhellung der Reaktionsmischung von rot nach dunkelgelb zu beobachten. Der Ansatz wird weitere 16 h gerührt und im Anschluß alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein orangefarbenes Öl, welches nach Lösen in geringen Mengen *n*-Hexan (2 mL pro mmol Produkt) bei -45°C zur Kristallisation gebracht werden kann. Das Produkt **10** kann nach Trocknung am Vakuum als orangefarbenes Pulver in guten Ausbeuten isoliert werden.

Edukte: 3 mmol (1.914 g) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ (**8**)
 7 mmol (933 mg) $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (**3**)
 Kristallisation aus *n*-Hexan

Produkt: 2.01 mmol **10** (1.10 g, 67%), oranges Pulver

IR (Nujol, cm^{-1}): 2058 s, 1923 (sh) m (Si-H), 1462 s, 1377 s, 1244 s, 1033 s, 896 s, 837 s, 789 m, 736 m, 722 w, 681 w, 628 w.

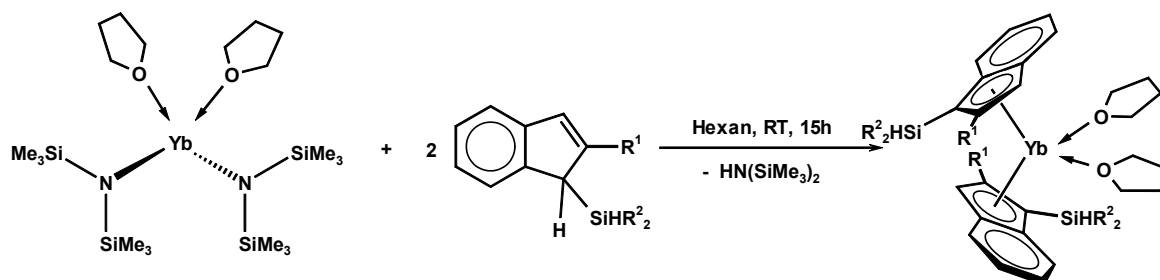
^1H NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 4.99 (s, 4H, SiH); 3.87 (br s, ca. 4H, THF_I); 1.55 (br s, ca. 4H, THF_{II}); 0.43 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.7$ Hz, 24H, SiMe).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 65.9 (s, THF_I); 22.0 (s, THF_{II}); 1.1 (s, SiMe).

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{1.5}\text{Si}_4\text{Yb}$ ($545.866 \text{ g mol}^{-1}$): ber.: C, 30.80; H, 7.38; N, 5.13
 gef.: C, 30.29; H, 7.05; N, 4.56

4.2 Bis(indenyl)ytterbocen(II)-Komplexe

Allgemeine Darstellungsvorschrift für Bis(indenyl)ytterbocen(II)-Komplexe



In einer *Glove-Box* wird das Bis(trimethylsilyl)amid des zweiwertigen Ytterbiums, $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_2$ **8** in *n*-Hexan gelöst (15 mL pro 1 mmol Eduktverbindung **8**). Zwei Äquivalente des in *n*-Hexan gelösten (2-3 mL pro 1 mmol Indenligand) Indenliganden **11-14** werden unter Rühren langsam zutropft. Die anfangs orangene Lösung färbt sich innerhalb weniger Minuten tief rot. Bei Entstehung eines öligen roten Niederschlags wird dieser durch Zugabe geringer Mengen Donorlösungsmittels THF (ca. 1 mL) wieder in Lösung gebracht. Nach ca. 3h wird der Reaktionsansatz zentrifugiert, wobei eine geringe Menge (< 5%) eines dunkelbraunen, nicht-löslichen Rückstandes abgetrennt werden kann. Um die Produktisolierung zu erleichtern, wird das Lösungsmittelvolumen am Ölpumpenvakuum auf ca. 50% reduziert. Die überstehende, blutrote Lösung wird bei -45°C im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Nach 1-2 Tagen können die Ytterbocen(II)-Komplexe als tiefrote, kristalline Produkte isoliert werden. Obwohl aus einer Reihe der Kristallisationsansätze wohlgeformte Einkristalle isoliert werden konnten, war es aufgrund des sofortigen Auflösens derselben bei Erwärmung nicht möglich, eine Röntgenstrukturanalyse dieser Metallocenkomplexe durchzuführen.

Bis(1-Dimethylsilyl-indenyl)-bis(tetrahydrofurano) Ytterbium(II) (15a)



Edukte: 1.00 mmol (638 mg) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_2$ **8**
 2.00 mmol (349 mg) $[1-(\text{SiHMe}_2)\text{-C}_9\text{H}_7]$ **11**
 15 mL *n*-Hexan

Produkt: 0.75 mmol **15a** (500 mg, 75%), tiefrote Nadeln

IR (Nujol, cm⁻¹): 2081 s (SiH), 1244 m, 1156 m, 1027 m, 968 m, 878 m, 722 s, 661 w.

¹H-NMR (C₆D₆, 25°C): *Hauptprodukt* (67%): δ 7.59 (dd, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 2H, Indenyl), 7.36 (dd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 2H, Indenyl), 6.69 (m, 2H, Indenyl), 6.81 (m, 2H, Indenyl), 6.28 (m, 2H, Indenyl), 5.14 (sp, ³J_{H,H} = 3.7 Hz, 2H SiH), 2.99 (s, 8H, THF_I), 1.24 (s, 8H, THF_{II}), 0.71 (d, ³J_{H,H} = 3.5 Hz, 3H, SiMe_I), 0.54 (d, ³J_{H,H} = 3.5 Hz, 3H, SiMe_{II}).

Nebenprodukt (33%): δ 7.64 (dd, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2H, Indenyl), 7.33 (dd, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, Indenyl), 6.88 (m, 2H Indenyl), 6.80 (m, 2H Indenyl), 6.33 (dd, 2H, Indenyl), 4.94 (sp, ³J_{H,H} = 4.0 Hz, 2H, SiH), 2.99 (s, 8H, THF_I), 1.24 (s, 8H, THF_{II}), 0.51 (d, ³J_{H,H} = 3.3 Hz, 3H, SiMe_I), 0.44 (s, ³J_{H,H} = 3.3 Hz, 3H, SiMe_{II}).

¹³C NMR (C₆D₆, 25 °C): δ 134.9, 131.8, 127.3, 121.9, 118.4, 99.7, 97.6, 69.4, 25.3, 1.3, -1.2, -2.5.

Elementaranalyse für C₃₀H₄₂O₂Si₂Yb (663.872 g·mol⁻¹): ber.: C, 54.28; H, 6.38
gef.: C, 53.50; H, 6.36

Bis(1-Dimethylsilyl-indenyl)-(tetramethylethylendiamino) Ytterbium(II) (15c)

[1-(SiHMe₂-C₉H₆)₂Yb(TMEDA)]

Synthese: Vor Zugabe des Indenliganden **11** wird dem in Hexan gelösten Eduktkomplex **8** ein Überschuß des Donorlösungsmittels TMEDA zugesetzt. Aufgrund der höheren Basizität und donierenden Eigenschaften des Amin-Stickstoffs wird der THF-Donor am Produktmetalloccen durch das TMEDA ersetzt.

Edukte: 1.00 mmol (638 mg) Yb[N(SiMe₃)₂]₂(THF)₂ **8**
2.00 mmol (260 mg) [1-(SiHMe₂)-C₉H₇] **11**
15 mL *n*-Hexan / 1mL TMEDA

Produkt: 0.75 mmol **15b** (402 mg, 75%), tiefrote Nadeln

IR (Nujol, cm^{-1}): 2092 m (Si-H), 2083 m (Si-H), 1324 s, 1242 m, 1210 m, 1048 m, 1026 m, 1004 m, 968 s, 870 s, 830 m, 790 m, 662 m, 430 m.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): *Hauptprodukt* (60%): δ 7.90 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 2H, Indenyl), 7.56 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$, 2H, Indenyl), 7.09 (m, 2H, Indenyl), 6.60 (dd, 2H, Indenyl), 6.27 (dd, 2H, Indenyl), 5.03 (sp, $^3J_{\text{H,H}} = 3.7$ Hz, 2H, SiH), 1.51 (m, 16H, TMEDA), 0.48 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz, 3H, SiMe_I), 0.41 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz, 3H, SiMe_{II}).

Nebenprodukt (40%): δ 7.78 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 2H, Indenyl), 7.43 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 2H, Indenyl), 7.29 (m, 2H, Indenyl), 6.95 (m, 2H, Indenyl), 6.13 (m, 2H, Indenyl), 5.22 (sp, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz, 2H, SiH), 1.51 (m, 16H, TMEDA), 0.64 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz, 3H, SiMe_I), 0.51 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz, 3H, SiMe_{II}).

Elementaranalyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Yb}$ ($535.866 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 52.89; H, 6.66; N, 4.41
gef.: C, 52.34; H, 6.71; N, 4.23

Bis(1-Diphenylsilyl-indenyl)-bis(tetrahydrofurano) Ytterbium(II) (16)

$[\text{1-(SiHPh}_2\text{)-C}_9\text{H}_6\text{]}_2\text{Yb(THF)}_2$

Edukte: 1.00 mmol (638 mg) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ **8**
2.00 mmol (596 mg) $[\text{1-(SiHPh}_2\text{)-C}_9\text{H}_7]$ **12**
15 mL *n*-Hexan / 1 mL THF

Produkt: 0.82 mmol **16** (748 mg, 82%), tiefrote Nadeln

IR (Nujol, cm^{-1}): 2111 s (SiH), 1105 m, 1028 m, 812 m, 798 m, 557 w, 488 m, 450 w, 433 w.

¹H-NMR (C₆D₆, 25°C): Hauptprodukt (60%): δ 7.83 (dd, 2H, Indenyl), 7.79 (dd, 2H, Indenyl), 7.55-7.30 (m, 2H, Indenyl), 7.25-6.90 (m, 20H, Phenyl), 6.81 („t“, ³J_{H,H} = 7.4, 7.1 Hz, 4H, Indenyl), 6.35 (dd, 2H, Indenyl), 6.02 (s, 2H, SiH), 2.88 (s, 8H, THF_I), 1.19 (s, 8H, THF_{II}).

Nebenprodukt (40%): δ 7.76 (dd, 2H, Indenyl), 7.61 (dd, 2H, Indenyl), 7.55-7.30 (m, 2H, Indenyl), 7.25-6.90 (m, 20H, Phenyl), 6.70 („t“, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 6.9 Hz, 4H, Indenyl), 6.30 (dd, 2H, Indenyl), 5.88 (s, 2H, SiH), 2.88 (s, 8H, THF_I), 1.19 (s, 8H, THF_{II}).

Elementaranalyse für C₅₀H₅₀O₂Si₂Yb (912.155 g·mol⁻¹): ber.: C, 65.84; H, 5.52
gef.: C, 64.46; H, 5.49

Bis(2-Methyl-indenyl)-bis(tetrahydrofurano) Ytterbium(II) (17)

(2-Me-C₉H₆)₂Yb(THF)₂

Edukte: 1.00 mmol (638 mg) Yb[N(SiMe₃)₂]₂(THF)₂ **8**
2.00 mmol (260 mg) [2-Me-C₉H₆] **13**
15 mL *n*-Hexan / 1mL THF

Produkt: 0.88 mmol **17** (528 mg, 88%), tiefrote Nadeln

IR (Nujol, cm⁻¹): 1169 m, 1026 s, 999 m, 922 m, 875 s, 770 s, 735 s, 625 m, 452 m.

¹H-NMR (C₆D₆, 25°C): δ 7.44 (m, 4H, Indenyl), 6.85 (m, 4H, Indenyl), 5.94 (s, 4, Indenyl), 3.00 (s, 8H, THF_I), 2.52 (s, 6H, -CH₃), 1.22 (s, 8H, THF_{II}).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 25°C): δ 128.8 / 127.8 / 120.0 / 117.3 / 96.5 (Indenyl), 69.6 (THF_I), 25.3 (THF_{II}), 16.2 (Me-Indenyl).

Elementaranalyse für C₂₈H₃₄O₂Yb (599.789 g·mol⁻¹): ber.: C, 58.43; H, 5.95
gef.: C, 56.68; H, 5.94

Bis(1-Dimethylsilyl 2-Methyl-indenyl)-bis(tetrahydrofurano) Ytterbium(II) (18)

[1-(SiHMe₂)-2-Me-C₉H₅]₂Yb(THF)₂

Edukte: 1.00 mmol (638 mg) Yb[N(SiMe₃)₂]₂(THF)₂ **8**
2.00 mmol (377 mg) [1-(SiHMe₂)-2-Me-C₉H₆] **14**
15 mL *n*-Hexan / 1 mL THF

Produkt: 0.75 mmol **18** (260 mg, 38%), tiefrote Nadeln

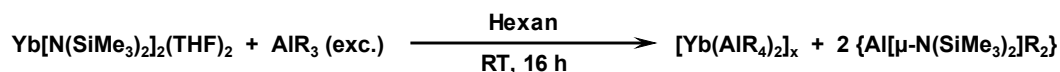
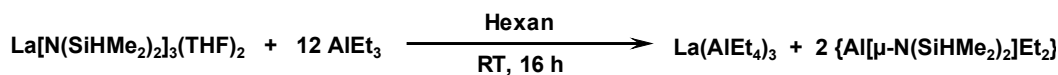
IR (Nujol, cm⁻¹): 2103 s (SiH); 1279 s, 1246m, 1034 m, 883 s, 833 m, 759 s, 669 w, 647 w, 487 w.

¹H-NMR (C₆D₆, 25°C): *Isomer I* (50 %): δ 7.6-7.4 (m, Indenyl), 6.9-6.7 (m, Indenyl), 6.18 (s, 2H, Indenyl), 4.98 (sp, ³J_{H,H} = 3.7 Hz, 2H, SiH), 3.05 (s, 8H, THF_I), 2.64 (s, 6H, Me-Indenyl), 1.28 (s, 8H, THF_{II}), 0.5-0.3 (m, 12H, SiMe₂).

Isomer II (50 %): δ 7.6-7.4 (m, Indenyl), 6.9-6.7 (m, Indenyl), 6.30 (s, 2H, Indenyl), 4.91 (sp, ³J_{H,H} = 4.0 Hz, 2H, SiH), 3.05 (s, 8H, THF_I), 2.68 (s, 6H, Me-Indenyl), 1.28 (s, 8H, THF_{II}), 0.5-0.3 (m, 12H, SiMe₂).

Elementaranalyse für C₃₂H₄₆O₂Si₂Yb (691.925 g·mol⁻¹): ber.: C, 55.55; H, 6.70
gef.: C, 55.03; H, 6.62

4.3 Peralkylierte Lanthanoid(II)/(III)-Aluminat-Komplexe



Tris(tetraethylaluminato) Lanthan(III) (19) $\text{La}(\text{AlEt}_2)_3$

Synthese: In der Glovebox wird das Bis(dimethylsilyl)amid des dreiwertigen Lanthans $\text{La}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ (**7b**) in *n*-Hexan gelöst (ca. 10 mL pro mmol **7b**). Unter Rühren wird ein hoher Überschuß des Alkylierungsmittels AlEt_3 (3 mmol pro mmol **7b**) zugesetzt. Eine optische Veränderung ist nicht beobachtbar. Nach 15stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung zur Entfernung etwaiger unlöslicher Nebenprodukte zentrifugiert und die überstehende Hexanlösung bei -45°C zur Kristallisation gebracht. Nach einigen Wochen kann das Produkt als farblose tafelförmige Kristalle in mittleren Ausbeuten isoliert werden.

Edukte: 1.0 mmol (680 mg) $\text{La}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ **8**
 12 mmol AlEt_3 (12 mL 1M in Hexanfraktion)
 Reaktionszeit: 15 h

Produkt: 0.48 mmol (273 mg, 48%) **19**, farblose Plättchen

IR (Nujol, cm^{-1}): 1408 m, 1189 m, 1096 m, 978 s, 945 s, 722 s, 651 s, 589 s, 550 m, 501 m, 467 w.

^1H NMR (C_6D_6 , 25°C): 2.78 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$); 0.18 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz; 2H, $-\text{CH}_2-$).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 25°C): 10.99 ($-\text{CH}_3$); 6.71 ($-\text{CH}_2-$).

Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{Al}_3\text{La}$ ($568.594\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 50.70; H, 10.64
 gef.: C, 51.29; H, 10.85

Bis(tetramethylaluminato) Ytterbium(II) (21) $[\text{Yb}(\text{AlMe}_4)_2]_x$

Synthese: In der Glovebox wird das Bis(trimethylsilyl)amid des zweiwertigen Ytterbiums, $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ **8** in *n*-Hexan gelöst (ca. 10 mL pro mmol **8**). Unter Rühren wird ein hoher Überschuß (ca. 8 Äquivalente) des Alkylierungsreagenz AlMe_3 unter Rühren zugegeben. Die anfangs orangene Lösung färbt sich innerhalb weniger Sekunden leicht gelb unter gleichzeitiger Bildung eines Niederschlags. Nach 2stündiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird das leicht gelbe Produkt **21** mittels Zentrifugation abgetrennt. Aufgrund der Unlöslichkeit des Ytterbium(II)-Tetramethylaluminats in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln wird der Niederschlag durch mehrmaliges Waschen mit *n*-Hexan von Spuren des Nebenprodukts $\text{Me}_2\text{Al-N}(\text{SiMe}_3)_2$ gereinigt. Nach Trocknung des Produktes am Ölpumpenvakuum wird der Komplex als leicht gelbliches, an der Luft pyrophores Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Edukte: 0.5 mmol (319 mg) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ **8**
8 mmol (288 mg) AlMe_3
Reaktionszeit: 2 h

Produkt: 0.46 mmol (160 mg, 92%) **21**, gelbes Pulver

IR (Nujol, cm^{-1}): 1210 m, 1172 w, 1053 m, 702 s, 614 m, 590 w, 528 w.

Elementaranalyse für $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Al}_2\text{Yb}$ ($347.282 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 27.67; H, 6.97
gef.: C, 27.15; H, 6.60.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Synthese höherer Yb(II)-Tetraalkylaluminat

Das Bis(trimethylsilyl)amid des zweiwertigen Ytterbiums, $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ **8** wird in *n*-Hexan gelöst (ca. 10 mL pro mmol **8**). Unter Rühren wird ein hoher Überschuß (ca. 8 Äquivalente) einer 1molaren Hexan-Lösung des Trialkylaluminium-Reagenz AlR_3 (R = Et, *i*Bu) zugesetzt. Die zu Beginn orangene Lösung verblaßt innerhalb kurzer Zeit (5-30 min)

nach Zugabe des Alkylierungsmittels. Es bilden sich gelb gefärbte Reaktionsmischungen. Nach der jeweils angegebenen Reaktionszeit wird der Ansatz zur Abtrennung geringfügiger Mengen dunkelbraunen Zersetzungsproduktes zentrifugiert. Der Überstand wird am Ölpumpenvakuum eingeengt und im Kühlschrank bei -45°C zur Kristallisation gebracht. Die Yb(II)-Tetraalkylaluminat-Komplexe können als gelbe, kristalline Produkte isoliert werden.

Bis(tetraethylaluminato) Ytterbium(II) (22) $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)_2]_x$

Edukte: 0.5 mmol (319 mg) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ **8**
8 mmol AlEt_3 (8 mL 1M in Hexanfraktion)
Reaktionszeit: 2 h

Produkt: (160 mg, 69%) **22**, hellgelbe, nadelartige Kristalle

IR (Nujol, cm^{-1}): 1170 w, 946 m, 653 s, 523 w.

^1H NMR (C_6D_6 , 25°C): 1.28 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$); 0.09 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 25°C): 10.99 ($-\text{CH}_3$); 6.71 ($-\text{CH}_2-$).

Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{Al}_2\text{Yb}$ ($459.496 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 41.82; H, 8.77
gef.: C, 43.73; H, 9.21

Bis(tetraisobutylaluminato) Ytterbium(II) (23) $[\text{Yb}(\text{Al}i\text{Bu}_4)_2]_x$

Edukte: 0.5 mmol (319 mg) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ **8**
8 mmol $\text{Al}i\text{Bu}_3$ (8 mL 1M in Hexanfraktion)
Reaktionszeit: 16 h

Produkt: 0.31 mmol (210 mg, 61%) **23**, dunkelgelbe plättchenförmige Kristalle

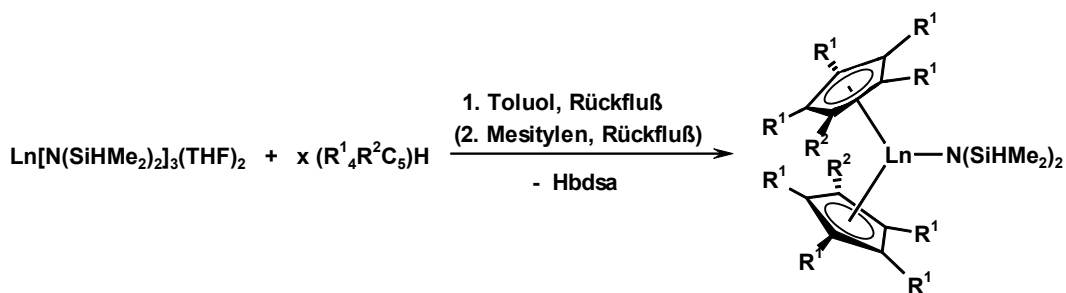
IR (Nujol, cm⁻¹): 2725 m, 1158 w, 1066 w, 674 m.

¹H NMR (C₆D₆, 25°C): 1.95 (sp, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, 1H, -CH-); 1.13 (d, ³J_{H,H} = 4.2 Hz, 6H, -CH₃); 0.43 (d, ³J_{H,H} = 4.7 Hz, 2H, -CH₂-).

¹³C NMR (C₆D₆, 25°C): 29.82 (-CH₂); 28.94 (-CH-); 28.29 (-CH₃).

Elementaranalyse für C₃₂H₇₂Al₂Yb (683.925 g·mol⁻¹): ber.: C, 56.20; H, 10.61
gef.: C, 54.75; H, 10.48

4.4 Sterisch überfrachtete Lanthanoidocen-Silylamidkomplexe

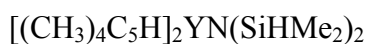


Allgemeine Darstellungsvorschrift für unverhenkelte Lanthanoidocen-Komplexe nach der „Erweiterten Silylamidroute“

In der *Glove-Box* werden in einer Öfelebirne das Bis(dimethylsilyl)amid des dreiwertigen Seltenerdmetalls, $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ (**7a**: $\text{Ln} = \text{Y}$; **7b**: $\text{Ln} = \text{La}$) sowie die angegebenen Äquivalente an substituiertem Cyclopentadien-Liganden in Toluol gelöst (20 mL pro mmol Silylamid). Die Reaktionsmischung wird die angegebene Zeit refluxiert und nach Abkühlen das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Im Falle des sterisch überfrachteten Liganden Tetraphenylcyclopentadien **27** wird der Rückstand in Mesitylen (20 mL pro mmol Silylamid) aufgenommen und erneut refluxiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der resultierende Feststoff in Substanz bei 200°C unter Vakuum weiter umgesetzt.

Die resultierenden, leicht gelb gefärbten Feststoffe werden mit *n*-Hexan sowie Toluol fraktioniert extrahiert und im Kühlschrank bei -45°C gelagert. Nach einigen Tagen können die entsprechenden Lanthanoidocen-Silylamide als kristalline Feststoffe isoliert werden.

[Bis(dimethylsilylamido)]-bis(η^5 -tetramethylcyclopentadienyl)yttrium(III) (**24**)



Edukte: 5.00 mmol (3.150 g) $\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_3$ **7a**
 10.00 mmol (1.222 g) $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{H}]\text{H}$ (Cp^*H)
 Reaktionsbed.: 18 h Rückfluß in Toluol

Produkt: 3.91 mmol **24** (1.815 g, 78%), farblose Tafeln

IR (Nujol, cm^{-1}): 2043 m (Si-H), 1823 (Si-H_{agostic}), 1729 w, 1677 w, 1244 s, 1086 s, 1022 s, 905 s, 840 s, 785 s, 758 s, 684 m, 620 m, 416 w.

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 5.94 (s, 2H, Cp-H), 3.94 (okt, $^3J_{\text{H,H}} \approx ^3J_{\text{Y,H}} = 2.7$ Hz, 2H, SiHMe₂), 1.99 (s, 12H, Cp-CH₃), 1.95 (s, 12H, Cp-CH₃), 0.30 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.0$ Hz, 12H, SiH(CH₃)₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 121.4, 118.0, 112.8 (Cp), 13.0 (Cp-CH₃), 11.9 (Cp-CH₃), 3.7 (SiH(CH₃)₂).

Elementaranalyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{NSi}_2\text{Y}$ ($463.643 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 56.99; H, 8.70; N, 3.02
gef.: C, 55.40; H, 8.63; N, 2.75

[Bis(dimethylsilylamido)]-bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)yttrium(III) (25)

$[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5]_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$

Edukte: 1.50 mmol (945 mg) $\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_3$ **7a**
4.50 mmol (613 mg) $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{H}$ (Cp*H)
Reaktionsbed.: 24 h Rückfluß in Toluol

Produkt: 1.15 mmol **25** (563 mg, 76%), farblose Tafeln

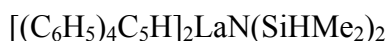
IR (Nujol, cm^{-1}): 2057 m (Si-H); 1827 s (Si-H_{agostic}), 1722 w, 1244 s, 1021 s, 908 s, 866 s, 840 s, 788 m, 758 m, 680 w, 591 w, 407 w.

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 4.07 (okt, $^3J_{\text{H,H}} \approx ^3J_{\text{Y,H}} = 2.7$ Hz, 2H, SiHMe₂), 1.97 (s, 30H, Cp-CH₃), 0.35 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.0$ Hz, 12H, SiH(CH₃)₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 119.2 (Cp), 11.8 (Cp-CH₃), 4.47 (SiH(CH₃)₂).

Elementaranalyse für $C_{24}H_{44}NSi_2Y$ ($491.697 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 58.63; H, 9.02; N, 2.85
gef.: C, 56.66; H, 9.11; N, 2.28

[Bis(dimethylsilylamido)]-bis(η^5 -tetraphenylcyclopentadienyl)lanthan(III) (26)



Edukte: 1.00 mmol (680 mg) $La[N(SiHMe_2)_2]_3(THF)_3$ **7b**
2.00 mmol (741 mg) $[(C_6H_5)_4C_5H]H$ **27**
Reaktionsbed.: 24 h Rückfluß in Toluol
24 h Rückfluß in Mesitylen
6h in Substanz bei 200°C unter Ölpumpenvakuum

Produkt: 0.78 mmol **25** (788 mg, 78%), leicht gelbliche Tafeln

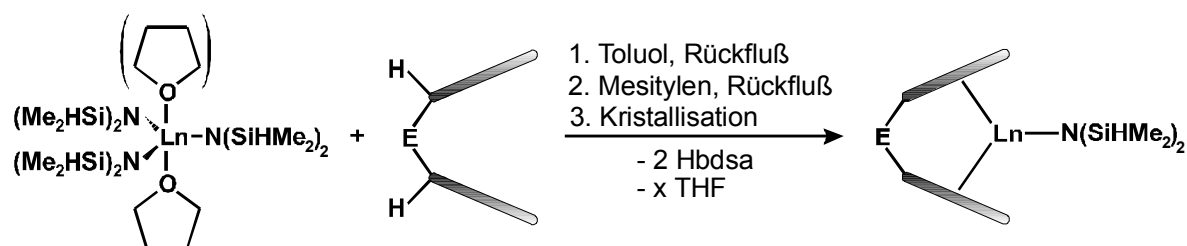
IR (Nujol, cm^{-1}): 2068 m (Si-H), 1841 m (Si-H_{agostic}), 1596 s, 1246 s, 1155 w, 1073 m, 1028 s, 904 s, 840 m, 788 s, 758 s, 728 s, 695 s, 633 w, 546 w, 530 w, 464 w.

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 7.41-6.75 (m, 48H, Cp-(C_6H_5)₄), 4.58 (sp, $^3J_{H,H} = 2.7$ Hz, 2H, SiHMe₂), 2.10 (s, 2H, Cp-H), 0.06 (d, $^3J_{H,H} = 2.7$ Hz, 12H, SiH(CH₃)₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 136.4 / 136.2 / 132.1 / 131.7 / 130.1 / 129.2 / 128.9 / 127.8 / 126.7 / 126.4 / 125.6 / 115.0, 2.96 (NSiMe).

Elementaranalyse für $C_{64}H_{56}LaNSi_2$ ($1010.213 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 73.72; H, 5.59; N, 1.38
gef.: C, 73.86; H, 5.63; N, 0.98

4.5 Literaturbekannte *ansa*-Lanthanoidocen-Silylamidkomplexe



Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von ansa-Metalloenamiden

In einer *Glove-Box* wird das Lanthanoidsilylamid $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ (**7a-d**) und die äquimolare Menge des entsprechenden *ansa*-Liganden (**28**, **30**, **32**) in eine Öfele-Birne eingewogen und in Toluol (20 mL pro mmol Ln-Silylamid) gelöst, die angegebene Zeit refluxiert und im Ölpumpenvakuum trockengezogen. Im Falle der Bis(indenyl)liganden **30** und **32** wird der Rückstand in Mesitylen (10 mL pro mmol Ln-silylamid) aufgenommen und ein weiteres Mal refluxiert. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an der HV-Apparatur bei 10^{-5} mbar getrocknet wurde, wird das resultierende Pulver (farblos im Falle von **29a,b**, dunkelgelb bis braun in den sonstigen Fällen) mit *n*-Hexan und Toluol fraktioniert extrahiert. Die *n*-Hexan-Fraktion, welche die Zersetzungsprodukte enthält, kann verworfen werden. Die *n*-Hexan/Toluol- und Toluol-Fractionen werden bei -45°C im Kühlschrank gelagert, woraufhin sich die reinen *ansa*-Metalloenamide als Kristalle abscheiden.

[Bis(dimethylsilyl)amido][η^5 : η^5 -bis(2,3,4,5-tetramethyl-1-cyclopentadienyl)dimethylsilan] Yttrium(III) (29a) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^{\text{H}})_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$

Edukte: 1.00 mmol (630 mg) $\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_3$ **7a**
1.00 mmol (301 mg) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^{\text{H}})_2$ **28**
Reaktionsbed.: 15 h Rückfluß in Toluol

Produkt: 0.82 mmol **29a** (462 mg, 82%), farblose Quader

¹H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 4.00 (dsp, ¹J_{Y,H} = 2.9 Hz, ¹J_{Si,H} = 147 Hz, ³J_{H,H} = 2.7 Hz, 2H, SiH); 2.06 (s, 12H, Cp^{''}-Me_I); 1.95 (s, 12H, Cp^{''}-Me_{II}); 0.97 (s, 6H, SiMe_{Brücke}); 0.24 (d, ³J_{H,H} = 2.5 Hz, 12H, NSiMe).

[Bis(dimethylsilyl)amido][η⁵:η⁵-bis(2,3,4,5-tetramethyl-1-cyclopentadienyl)dimethylsilan] Lanthan(III) (29b) Me₂Si(Cp^{''})₂LaN(SiHMe₂)₂

Edukte: 1.00 mmol (680 mg) La[N(SiHMe₂)₂]₃(THF)₃ **7b**

1.00 mmol (301 mg) Me₂Si(Cp^{''}H)₂ **28**

Reaktionsbed.: 15 h Rückfluß in Toluol

Produkt: 0.96 mmol **29b** (547 mg, 96%), farblose Quader

¹H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 4.18 (m, 2H, SiH); 2.18 (s, 12H, Cp^{''}-Me_I); 1.95 (s, 12H, Cp^{''}-Me_{II}); 0.95 (s, 6H, SiMe_{Brücke}); 0.19 (d, ³J_{H,H} = 2.5 Hz, 12H, NSiMe).

rac-[Bis(dimethylsilyl)amido][η⁵:η⁵-bis(2-methylinden-1-yl)dimethylsilan] Yttrium(III) (31a) rac-[Me₂Si(2-Me-Ind)₂YN(SiHMe₂)₂]

Edukte: 1.00 mmol (630 mg) Y[N(SiHMe₂)₂]₃(THF)₃ **7a**

1.00 mmol (317 mg) Me₂Si(2-MeIndH)₂ **30**

Reaktionsbed.: 15 h Rückfluß in Toluol

3 h Rückfluß in Mesitylen

Produkt: 0.45 mmol **31a** (241 mg, 45%), zitronengelbe Quader

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): δ 7.87 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2H, Indenyl); 7.38 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, Indenyl); 6.91 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2H Indenyl); 6.84 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 2H, Indenyl); 6.15 (s, 2H, Indenyl); 2.98 (dsp; $^1J_{\text{Y,H}} = 4.6$ Hz, $^1J_{\text{Si,H}} = 142$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 2H, SiH); 2.39 (s, 6H, Indenyl-Me); 1.10 (s, 6H, SiMe_{Brücke}); 0.067 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 6H, NSiMe_I); 0.034 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 6H, NSiMe_{II}).

rac-[Bis(dimethylsilyl)amido][η^5 : η^5 -bis(2-methylinden-1-yl)dimethylsilan]

Holmium(III) (31b) *rac*-[Me₂Si(2-Me-Ind)₂HoN(SiHMe₂)₂]

Edukte: 2.00 mmol (1.412 g) Ho[N(SiHMe₂)₂]₃(THF)₃ **7c**

2.00 mmol (633 mg) Me₂Si(2-MeIndH)₂ **30**

Reaktionsbed.: 15 h Rückfluß in Toluol

3 h Rückfluß in Mesitylen

Produkt: 0.94 mmol **31b** (575 mg, 47%), hellbraune Quader

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): keine Signale detektierbar!

Elementaranalyse für C₂₆H₃₆HoNSi₃ (611.765 g·mol⁻¹): ber.: C, 51.05; H, 5.93; N, 2.29

gef.: C, 50.31; H, 7.13; N, 2.33

rac-[Bis(dimethylsilyl)amido][η^5 : η^5 -bis(2-methyl-4,5-benzoinden-1-yl)dimethylsilan]

Yttrium(III) (33) *rac*-[Me₂Si(2-Me-BenzInd)₂YN(SiHMe₂)₂]

Edukte: 1.00 mmol (630 mg) Y[N(SiHMe₂)₂]₃(THF)₃ **7a**

1.00 mmol (417 mg) Me₂Si(2-MeBenzIndH)₂ **32**

Reaktionsbed.: 20 h Rückfluß in Toluol

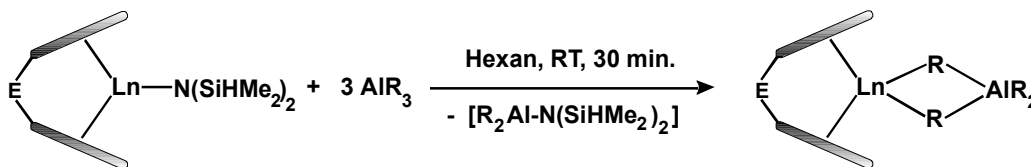
15 h Rückfluß in Mesitylen

Produkt: 0.68 mmol **31** (432 mg, 68%), hellbraune Tafeln

¹H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 7.95 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2H, Indenyl); 7.93 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2H, Indenyl); 7.61 (dd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 2H, Indenyl); 7.27 – 7.18 (m, 6H, Indenyl); 6.72 (s, 2H, Indenyl); 2.65 (dsp, ¹J_{Y,H} = 4.8 Hz, ¹J_{Si,H} = 133 Hz, ³J_{H,H} = 2.5 Hz, 2H, SiH); 2.56 (s, 6H, Indenyl-Me); 1.15 (s, 6H, SiMe_{Brücke}); -0.033 (d, ³J_{H,H} = 2.5 Hz, 6H, NSiMe_I); -0.87 (d, ³J_{H,H} = 2.5 Hz, 6H, NSiMe_{II}).

4.6 Tetraalkylaluminatkomplexe der Lanthanoidocen-Komplexe

Allgemeine Darstellungsvorschrift für Lanthanoidocen-Tetraalkylaluminat-Komplexe

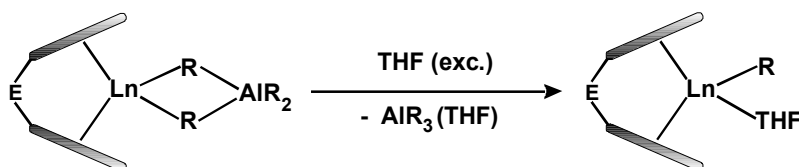


In der *Glove-Box* wird der Lanthanoidocen-Bis(dimethylsilyl)amid-Komplex in *n*-Hexan suspendiert (15 mL pro mmol Metallocen). Zu dieser Suspension werden ca. 3 Äquivalente des Trialkylaluminium-Reagenzes AlR_3 ($\text{R} = \text{Me, Et, } i\text{Bu}$) unter Rühren langsam zugetropft. Innerhalb kurzer Zeit (1-10 min, in Abhängigkeit von der Größe des Alkylrestes R) löst sich das Metallocen-Silylamid vollständig auf. Im Falle der Tetramethylaluminat-Komplexe ist nach einigen Stunden das Ausfallen des Produktes zu beobachten, welches durch Zusatz von Toluol wieder in Lösung gebracht werden kann (ca. 5 mL). Nach einer Reaktionszeit von 16h wird die Lösung zur Abtrennung etwaig gebildeter, unlöslicher Zersetzungsprodukte zentrifugiert. Der Überstand wird am Ölpumpenvakuum auf ca. 50% des Lösungsmittelvolumens reduziert. In einer Vielzahl der Ansätze fällt dabei bereits das Produkt als Niederschlag aus. Die Produkte werden mittels Kristallisation bei -45°C in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für Donor-freie Lanthanoidocen-Alkylkomplexe mittels donorinduzierter Aluminatspaltung

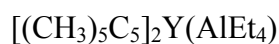
In der *Glove-Box* wird das Lanthanoidocen-Tetraalkylaluminat in *n*-Hexan gelöst (10-20 mL pro mmol Aluminat) und unter Rühren eine äquimolare Menge des Donorlösungsmittels Tetrahydrofuran zugesetzt. Der Reaktionsfortschritt kann an der sofortigen Bildung eines in Aromaten und Aliphaten unlöslichen Niederschlags verfolgt werden. Nach ca. 30 min. wird das Produkt mittels Zentrifugation abgetrennt und zur Reinigung 2-3 mal mit je 5 mL *n*-Hexan gewaschen. Die Produkte werden nach Trocknung am Ölpumpenvakuum als pulverförmige Feststoffe in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für terminale Lanthanoidocen-Alkylkomplexe mittels donorinduzierter Aluminatspaltung



In der *Glove-Box* wird das Lanthanoidocen Tetraalkylaluminat in *n*-Hexan gelöst (10-20 mL pro mmol Aluminat) und unter Rühren ein Überschuß des Donorlösungsmittels Tetrahydrofuran zugetropft (ca. 1 mL pro mmol Aluminat). Der bei der Zugabe gebildete Niederschlag des donorfreien Alkylkomplexes geht nach einigen Minuten vollständig in Lösung. Das Produkt kann nach Entfernen überschüssigen Donorlösungsmittels durch Einengen am Ölpumpenvakuum mittels Kristallisation bei -45°C isoliert werden. In Abhängigkeit von der Größe des Lanthanoid-kordinierten Alkylrestes werden kristalline bis amorphe Feststoffe in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten.

[η^5 : η^5 -Bis(pentamethylcyclopentadienyl)]/[tetraethylaluminato] Yttrium(III) (34)



Edukte: 0.73 mmol (360 mg) $\text{Cp}^*_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (**25a**)
2.19 mmol AlEt_3 (2.20 mL 1M in Hexanfraktion)

Produkt: 0.55 mmol **34** (279 mg, 76%), farblose Nadeln

IR (Nujol, cm^{-1}): 1308 m, 1169 w, 1020 w, 953 s, 848 w, 654 s, 623 m, 592 w, 539 m, 461 m.

^1H NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 1.84 (s, 30H, Cp-Me); 1.62 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 12H, Al-CH₂-CH₃); -0.06 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 8H, Al-CH₂-CH₃).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 120.1 (s, Cp-C); 11.6 (s, Cp-Me); 11.5 (s, Al-CH₂-CH₃); 8.7 (brs, Al-CH₂-CH₃).

Elementaranalyse für $C_{28}H_{50}AlY$ ($502.591 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 66.91; H, 10.02
gef.: C, 65.55; H, 10.03

$[\eta^5: \eta^5\text{-Bis(pentamethylcyclopentadienyl)]\text{-Ethyl Yttrium(III)}$ (35)

$[(CH_3)_5C_5]_2YEt(THF)$

Synthese: Die donorinduzierte Aluminatspaltung zur Synthese des Lanthanoidocen-Ethylkomplexes wurde im NMR-Rohr durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden einige Tropfen deuterierten Tetrahydrofurans zu einer Lösung des Tetraethylaluminat-Komplexes **25a** in C_6D_6 gegeben.

1H NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 2.00 (s, 30H, Cp-Me); 1.62 (dt, $^3J_{H,H} = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J_{Y,H} = 1.25 \text{ Hz}$, 3H, Y-CH₂-CH₃); -0.21 (dq, $^3J_{H,H} = 7.9 \text{ Hz}$, $^2J_{Y,H} = 3.21 \text{ Hz}$, 2H, Y-CH₂-CH₃).

$[\eta^5: \eta^5\text{-Bis(pentamethylcyclopentadienyl)]\text{[tetraethylaluminato] Lanthanum(III)}$ (36)

$[(CH_3)_5C_5]_2La(AlEt_4)$

Edukte: 1.00 mmol (541 mg) Cp*₂LaN(SiHMe₂)₂ (**25b**)
3.00 mmol AlEt₃ (3.00 mL 1M in Hexanfraktion)

Produkt: 0.97 mmol **36** (537 mg, 97%), farbloser, mikrokristalliner Niederschlag

IR (Nujol, cm^{-1}): 2709 vs (CH_{agostic}), 1170 w, 1076 w, 1018 w, 957 s, 918 s, 848 m, 618 s, 590 m, 561 w.

1H NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 1.87 (s, 30H, Cp-Me); 1.61 (brs, Al-CH₂-CH₃); 0.07 (brs, Al-CH₂-CH₃).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 122.3 (s, Cp-C); 12.0 (s, Al-CH₂-CH₃); 11.2 (s, Cp-Me); 2.5 (brs, Al-CH₂-CH₃).

Elementaranalyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{AlLa}$ ($552.595 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 60.86; H, 9.12
gef.: C, 59.77; H, 9.12

[η^5 : η^5 -Bis(2,3,4,5-tetramethyl-1-cyclopentadienyl)dimethylsilan][tetramethylaluminato]
Yttrium(III) (**37**) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^{\text{t}})_2\text{Y}(\text{AlMe}_4)$

Edukte: 0.50 mmol (260 mg) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^{\text{t}})_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (**29a**)
1.50 mmol (108 mg) AlMe_3

Produkt: 0.45 mmol **37** (212 mg, 89%), farblose Nadeln

IR (Nujol): 1309 m, 1177 w, 1010 m, 843 m, 801 m, 670 w, 617 m, 551 m, 439 m.

^1H NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 1.83 (s, 24H, Cp^t-Me); 0.85 (s, 6H, Si-CH₃); -0.42 (s, 6H, Al-Me_{terminal}); -0.61 (d, $^2J_{\text{Y,H}} = 5.5 \text{ Hz}$, 6H, Y-Me-Al).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 127.5 (s, Cp-C); 122.6 (s, Cp-C); 102.8 (s, Cp_{ipso}); 14.2 (s, Cp-Me_i); 11.7 (s, Cp-Me_{II}); 4.1 (Si-Me); -7.1 (brs, Al-Me).

Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{AlSiY}$ ($474.570 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 60.74; H, 8.92
gef.: C, 60.03; H, 8.92

[η^5 : η^5 -Bis(2,3,4,5-tetramethyl-1-cyclopentadienyl)dimethylsilan]methyl

Yttrium(III) (38) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^{\text{''}})_2\text{YMe}(\text{THF})$

Synthese: Die donorinduzierte Aluminatspaltung zur Synthese des Lanthanoidocen-Ethylkomplexes wurde im NMR-Rohr durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden einige Tropfen deuterierten Tetrahydrofurans zu einer Lösung des Tetramethylaluminat-Komplexes **37** in C_6D_6 gegeben.

^1H NMR (C_6D_6 , 25°C): 4.05 (s, t'', $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Hz, 4H, THF_I); 2.26 (s, 6H, $\text{Cp}^{\text{''}}\text{-Me}_\text{I}$); 2.19 (s, 6H, $\text{Cp}^{\text{''}}\text{-Me}_\text{II}$); 2.15 (s, 6H, $\text{Cp}^{\text{''}}\text{-Me}_\text{III}$); 1.66 (s, 6H, $\text{Cp}^{\text{''}}\text{-Me}_\text{IV}$); 1.04 (s, 3H, Si-Me_I); 1.00 (s, t'', $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Hz, 4H, THF_II); 0.96 (s, 3H, Si-Me_II); -0.80 (d, $^2J_{\text{Y,H}} = 1.97$ Hz, 3H, Y-CH_3).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 25°C): 124.4 / 123.5 / 123.2 / 119.0 / 101.7 (Cp-C); 70.1 (THF_I); 25.1 (THF_II); 14.9 / 14.5 / 12.2 / 11.0 ($\text{Cp}^{\text{''}}\text{-Me}$); 4.9 / 4.6 (Si-CH_3); Y-Me nicht detektierbar.

[η^5 : η^5 -Bis(2,3,4,5-tetramethyl-1-cyclopentadienyl)dimethylsilan][tetramethylaluminato]

Lanthan(III) (39a) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^{\text{''}})_2\text{La}(\text{AlMe}_4)$

Edukte: 0.50 mmol (285 mg) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^{\text{''}})_2\text{LaN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (**29b**)
1.50 mmol (108 mg) AlMe_3

Produkt: 0.23 mmol **39a** (120 mg, 46%), farblose Nadeln

IR (Nujol, cm^{-1}): 1312 m, 1169 w, 1016 m, 839 m, 810 m, 673 w, 617 m, 548 m, 454 m.

^1H NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 1.89 (s, 12H, $\text{Cp}^{\text{''}}\text{-Me}_\text{I}$); 1.86 (s, 12H, $\text{Cp}^{\text{''}}\text{-Me}_\text{II}$); 0.83 (s, 6H, Si-CH_3); -0.36 (s, 12H, Al-CH_3).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 129.2 (s, Cp^{I}); 126.5 (s, Cp^{II}); 106.1 (s, $\alpha\text{-C}$); 14.2 (s, $\text{Cp}^{\text{I}}\text{-Me}_I$); 11.3 (s, $\text{Cp}^{\text{I}}\text{-Me}_{II}$); 4.22 (s, Si-CH_3); 1.70 (br s, Al-CH_3).

Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{AlLaSi}$ ($524.574 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 54.95; H, 8.07
gef.: C, 55.02; H, 8.38

$[\eta^5: \eta^5\text{-Bis(2,3,4,5-tetramethyl-1-cyclopentadienyl)dimethylsilan}][\text{tetraethylaluminato}]$
Lanthan(III) (**39b**) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^{\text{I}})_2\text{La}(\text{AlEt}_4)$

Edukte: 0.50 mmol (285 mg) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^{\text{I}})_2\text{LaN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (**29b**)
1.50 mmol AlEt_3 (1.50 mL 1M in Hexanfraktion)

Produkt: 0.43 mmol **39b** (250 mg, 86%), amorpher, weißer Niederschlag

IR (Nujol, cm^{-1}): 1312 s, 1258 s, 981m, 837 m, 812 m, 764 w, 647 m, 651 w, 457 s.

^1H NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 1.99 (s, 12H, $\text{Cp}^{\text{I}}\text{-Me}_I$); 1.86 (s, 12H $\text{Cp}^{\text{I}}\text{-Me}_{II}$); 1.28 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7 \text{ Hz}$, 12H, $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 0.86 (s, 6H; Si-CH_3); 0.06 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7 \text{ Hz}$, 8H, $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 129.1 (s, Cp^{I}); 127.0 (s, Cp^{II}); 107.6 (s, $\alpha\text{-C}$); 14.4 (s, $\text{Cp}^{\text{I}}\text{-Me}_I$); 11.6 ($\text{Cp}^{\text{I}}\text{-Me}_{II}$); 8.3 (br s, $\text{Al-CH}_2\text{-}$); 4.2 (s, Si-CH_3); 2.4 (s, $\text{Al-CH}_2\text{-CH}_3$).

Elementaranalyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{AlLaSi}$ ($580.681 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 57.92; H, 8.68
gef.: C, 56.91; H, 9.30

***[η^5 : η^5 -Bis(2,3,4,5-tetramethyl-1-cyclopentadienyl)dimethylsilan]
[tetraisobutylaluminato] Lanthan(III) (39c) Me₂Si(Cp^{''})₂La(AlⁱBu₄)***

Edukte: 0.50 mmol (285 mg) Me₂Si(Cp^{''})₂LaN(SiHMe₂)₂ (**29b**)
1.50 mmol AlⁱBu₃ (1.50 mL 1M in Hexanfraktion)

Produkt: 0.31 mmol **39c** (212 mg, 61%), amorpher, weißer Niederschlag

IR (Nujol, cm⁻¹): 1312 s, 1258 s, 1159 m, 1061 w, 1013 w, 919 w, 837 m, 812 s, 764 w, 675 s, 456 s.

¹H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 2.12 (m, 4H, AlⁱBu₄); 2.04 (s, 12H, Cp^{''}-Me_I); 1.98 (s, 12H, Cp^{''}-Me_{II}); 1.21 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 24H, AlⁱBu₄); 0.87 (s, 6H, Si-CH₃); 0.03 (d, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 8H, AlⁱBu₄).

¹³C NMR (C₆D₆, 25°C): δ 129.80 (s, Cp^{''}_I); 127.5 (s, Cp^{''}_{II}); 108.0 (s, α -C); 29.2 (s, AlⁱBu₄); 28.9 (br s, AlⁱBu₄); 14.6 (s, Cp^{''}-Me_I); 12.1 (s, Cp^{''}-Me_{II}); 4.2 (s, Si-CH₃); 2.5 (s, AlⁱBu₄).

Elementaranalyse für C₃₆H₆₆AlLaSi (692.895 g·mol⁻¹): ber.: C, 62.40; H, 9.60
gef.: C, 61.44; H, 10.50

***rac-[η^5 : η^5 -Bis(2-methylinden-1-yl)dimethylsilan][tetramethylaluminato]
Yttrium(III) (40a) rac-Me₂Si(2-Me-Ind)₂Y(AlMe₄)***

Edukte: 1.45 mmol (779 mg) Me₂Si(2-Me-C₉H₅)₂YN(SiHMe₂)₂ (**31a**)
4.35 mmol (314 mg) AlMe₃

Produkt: 1.41 mmol **40a** (690 mg, 97%), zitronengelbe Tafeln

rac Isomer: δ 7.90 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 1H, Indenyl); 7.83 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 1H, Indenyl); 7.58 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 1H, Indenyl); 7.22 („t“, 1H, Indenyl); 7.11 („t“, 1H, Indenyl); 7.00 („t“, 1H, Indenyl); 6.70 (s, 1H, Indenyl); 6.66 („t“, 1H, Indenyl); 6.57 („t“, 1H, Indenyl); 5.85 (s, 1H, Indenyl); 3.56 (s, 4H, THF_I); 2.40 (s, 3H, Indenyl-Me_I); 2.34 (s, 3H, Indenyl-Me_{II}); 1.40 (s, 4H, THF_{II}); 1.15 (s, 3H, Si-Me_I); 1.09 (s, 3H, Si-Me_{II}); -1.42 (d, $^2J_{\text{Y,H}} = 2.2$ Hz, 3H, Y-Me).

^{13}C NMR (C₆D₆, 25°C): 137.2 / 134.7 / 132.6 / 131.3 / 130.7 / 130.2 / 124.1 / 123.9 / 121.9 / 121.7 / 121.4 / 120.1 / 119.5 / 109.3 / 107.2 / 107.1 / 92.3 / 92.1 (s, Indenyl-C); .67.9 (brs, THF); 24.4 (brs, THF); 18.3 / 18.2 (s, Indenyl-Me); 3.6 / 3.5 (Si-Me); -8.6 (brs, Y-Me).

Elementaranalyse für C₂₇H₃₃OSiY (490.549 g·mol⁻¹): ber.: C, 66.11; H, 6.78
gef.: C, 65.23; H, 6.01

rac-[η^5 : η^5 -Bis(2-methylinden-1-yl)dimethylsilan][tetraethylaluminato]
Yttrium(III) (40b) *rac*-Me₂Si(2-Me-Ind)₂Y(AlEt₄)

Edukte: 1.00 mmol (536 mg) Me₂Si(2-Me-C₉H₅)₂YN(SiHMe₂)₂ (31a)
3.00 mmol AlEt₃ (3.00 mL 1M in Hexanfraktion)

Produkt: 0.99 mmol 40b (540 mg, 99%), hellgelbe Tafeln

IR (Nujol, cm⁻¹): 1305 s, 1271 s, 1154 m, 1035 w, 965 w, 834 m, 806 m, 786 w, 765 w, 743 s, 690 w, 646 m, 568 w, 483 w, 448 s.

^1H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 7.72 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$ Hz, 2H, Indenyl); 7.50 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 2H, Indenyl); 6.85 („t“, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Hz, 2H, Indenyl); 6.77 („t“, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, 2H, Indenyl); 6.06 (s, 2H, Indenyl); 2.15 (s, 6H, Indenyl-Me); 1.42 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 6H, -CH₂-Me_{terminal}); 1.08 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, 6H, -CH₂-Me_{bridging}); 0.99 (s, 6H, Si-Me); 0.20 (q,

$^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 4H, -CH₂-terminal); -1.02 (m, 2H, -CH₂-bridging(I)); -2.08 (m, 2H, -CH₂-bridging (II)).

^{13}C NMR (C₆D₆, 25°C): δ 135.8 / 132.0 / 130.1 / 124.2 / 124.1 / 122.8 / 121.9 / 110.9 / 93.6 (s, Indenyl-C); 17.6 (s, Indenyl-Me); 11.4 (s, -CH₂-CH₃ (I)); 11.2 (s, -CH₂-CH₃ (II)); 2.87 (s, Si-Me); 0.09 (br s, -CH₂-).

Elementaranalyse für C₃₀H₄₂AlSiY (546.636 g·mol⁻¹): ber.: C, 65.92; H, 7.74
gef.: C, 63.85; H, 7.77

rac-[η^5 : η^5 -Bis(2-methylinden-1-yl)dimethylsilan]ethyl

Yttrium(III) Tetrahydrofuran Adduct (42b) *rac*-Me₂Si(2-Me-Ind)₂YEt(THF)

Edukte: 0.99 mmol (540 mg) Me₂Si(2-Me-C₉H₅)₂Y[μ -Et₂AlEt₂] (40b)
1mL Tetrahydrofuran

Produkt: 0.61 mmol 42b (310 mg, 61%), hellgelber, amorpher Niederschlag

IR (Nujol, cm⁻¹): 1343 s, 1304 m, 1270 m, 1247 m, 1151 w, 1036 m, 1005 m, 856 w, 833 s, 806 s, 775 s, 683 m, 645 m, 571 w, 484 w, 445 s, 433 s.

^1H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 7.92 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1H, Indenyl); 7.90 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 1H, Indenyl); 7.59 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 1H, Indenyl); 7.26 (m, 2H, Indenyl); 7.07 (m, 1H, Indenyl); 6.79 (s, 1H, Indenyl); 6.68 (m, 1H, Indenyl); 6.61 (m, 1H, Indenyl); 5.82 (s, 1H, Indenyl); 2.90 (br s, 2H, THF_I); 2.70 (br s, 2H, THF_{II}); 2.45 (s, 3H; Indenyl-Me_I); 2.34 (s, 3H, Indenyl-Me_{II}); 1.41 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^2J_{\text{Y,H}} = 1.6$ Hz, 3H, Y-CH₂-CH₃); 1.17 (s, 3H, Si-Me_I); 1.11 (s, 3H, Si-Me_{II}); 0.90 (m, 4H, THF III); -1.10 (m, $^2J_{\text{Y,H}} = 3.5$ Hz, 2H, Y-CH₂-CH₃).

Elementaranalyse für C₂₈H₃₅OSiY (504.576 g·mol⁻¹): ber.: C, 66.65; H, 6.99
gef.: C, 65.83; H, 7.26

rac-[η^5 : η^5 -Bis(2-methylinden-1-yl)dimethylsilan][tetraisobutylaluminato]

*Yttrium(III) (40c) rac-Me₂Si(2-Me-Ind)₂Y(Al*i*Bu₄)*

Edukte: 0.50 mmol (268 mg) Me₂Si(2-Me-C₉H₅)₂YN(SiHMe₂)₂ (**31a**)

1.50 mmol AlⁱBu₃ (1.5 mL 1M in Hexanfraktion)

Produkt: 0.26 mmol **40c** (170 mg, 52%), gelber, amorpher Niederschlag

IR (Nujol, cm⁻¹): 1411 m, 1312 m, 1271 m, 1252 m, 1210 w, 1156 w, 1063 w, 1036 w, 941 w, 834 m, 807 s, 764 w, 744 s, 674 s, 613 w, 565 w, 543 w, 484 w, 447 s, 433 m.

¹H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 7.73 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2H, Indenyl); 7.56 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, Indenyl); 6.91 (dd, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H, Indenyl); 6.75 (dd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 2H, Indenyl); 6.34 (s, 2H, Indenyl); 2.20 (s, 6H, Indenyl-CH₃); 2.01 (m, 2H, Al*i*Bu₄); 1.29 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 12H, Al*i*Bu₄); 0.99 (s, 6H, Si-CH₃); 0.94 (dd, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 12H, Al*i*Bu₄); 0.25 (m, 4H, Al*i*Bu₄); 0.09 (m, 2H, Al*i*Bu₄); -1.39 (m, 2H, Al*i*Bu₄); -1.75 (m, 2H, Al*i*Bu₄).

¹³C NMR (C₆D₆, 25°C): δ 135.4 / 131.9 / 130.3 / 128.3 / 124.3 / 123.7 / 122.3 / 110.9 / 94.4 (s, Indenyl-C); 30.3 / 29.6 / 28.8 / 28.7 / 28.4 / 27.9 / 27.4 (s, Isobutyl-C); 18.0 (s, Indenyl-Me); 2.7 (s, Si-Me); Y-CH₂ nicht detektierbar.

Elenentaranalyse für C₃₈H₅₈AlSiY (658.850 g·mol⁻¹): ber.: C, 69.27; H, 8.87

gef.: C, 67.50; H, 9.40

rac-[η^5 : η^5 -Bis(2-methylinden-1-yl)dimethylsilan]isobutyl

*Yttrium(III) Tetrahydrofuran Adduct (42c) rac-Me₂Si(2-Me-Ind)₂Y*i*Bu(THF)*

Synthese: Die donorinduzierte Aluminatspaltung zur Synthese des Lanthanoidocen-Isobutylkomplexes wurde im NMR-Rohr durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden einige

Tropfen deuterierten Tetrahydrofurans zu einer Lösung des Tetraisobutylaluminat-Komplexes **40c** in C₆D₆ gegeben.

¹H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 7.91 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1H, Indenyl); 7.83 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 1H, Indenyl); 7.49 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 1H, Indenyl); 7.26 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1H, Indenyl); 7.23 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 1H, Indenyl); 7.02 (t, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H, Indenyl); 6.79 (s, 1H, Indenyl); 6.70 (t, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H, Indenyl); 6.63 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 1H, Indenyl); 5.84 (s, 1H, Indenyl); 2.41 (s, 3H, Indenyl-Me_I); 2.32 (s, 3H, Indenyl-Me_{II}); 2.00 (m, 2H, Y-CH₂-CH(CH₃)₂); 1.15 (s, 3H, Si-Me_I); 1.12 (d, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 3H, Y-CH₂-CH(CH₃)₂); 1.09 (s, 3H, Si-Me_{II}); 1.03 (d, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 3H, Y-CH₂-CH(CH₃)₂); -1.06 (m, 1H, Y-CH₂-CH(CH₃)₂); -1.46 (m, 1H, Y-CH₂-CH(CH₃)₂).

***rac*-[η⁵: η⁵-Bis(2-methyl-4,5-benzinden-1-yl)dimethylsilan][tetramethylaluminato] Yttrium(III) (**43**)** *rac*-Me₂Si(2-Me-BenzInd)₂Y(AlMe₄)

Edukte: 0.54 mmol (343 mg) Me₂Si(2-Me-BenzInd)₂YN(SiHMe₂)₂ (**33**)
1.62 mmol (117 mg) AlMe₃

Produkt: 0.51 mmol **43** (303 mg, 95%), zitronengelbe Tafeln

IR (Nujol, cm⁻¹): 1345 s, 1305 m, 1282 w, 1255 m, 1213 w, 1155 m, 1097 m, 1039 m, 1024 m, 943 w, 918 w, 894 w, 832 w, 814 s, 770 m, 740 m, 682 w, 509 w, 470 m, 430 w.

¹H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 7.99 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2H, Benzindenyl); 7.70 (d, ³J_{H,H} = 9.2 Hz, 2H, Benzindenyl); 7.57 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2H, Benzindenyl); 7.41 (dt, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, Benzindenyl); 7.25 (dt, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 2H, Benzindenyl); 7.12 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2H, Benzindenyl); 6.53 (s, 2H, Benzindenyl); 2.23 (s, 6H, Indenyl-Me); 1.05 (s, 6H, Si-Me); -0.79 (s, 6H, Al-Me_{terminal}); -1.54 (d, ²J_{Y,H} = 5.7 Hz, 3H, Al-Me-Y).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 132.5 / 130.1 / 129.1 / 128.7 / 127.9 / 126.6 / 125.5 / 124.5 / 123.5 / 123.3 / 122.5 / 111.0 / 99.9 (s, Benzindenyl-C); 17.4 (s, Indenyl-Me); 6.1 (d, $^1J_{\text{Y,C}}$ = 15.3 Hz, Al-Me-Y); 2.6 (s, Si-Me); -7.4 (br s, Al-Me_{terminal}).

Elementaranalyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{AlSiY}$ ($590.648 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 69.14; H, 6.48
gef.: C, 69.04; H, 7.57

rac-[η^5 : η^5 -Bis(2-methyl-4,5-benzoinden-1-yl)dimethylsilanmethyl
Yttrium(III) Tetrahydrofuran Adduct (44) *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2\text{YMe}(\text{THF})$]

Edukte: 0.39 mmol (233 mg) $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2\text{Y}[\mu\text{-Me}_2\text{AlMe}_2]$ (43)
1.62 mmol (117 mg) AlMe_3

Produkt: 0.34 mmol 44 (200 mg, 87%), hellgelbe Tafeln

IR (Nujol, cm^{-1}): 1352 s, 1279 m, 1245 w, 1153 w, 1095 w, 1006 m, 834 w, 802 s, 764 s, 681 m, 644 w, 507 w, 470 m, 428 m.

^1H NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 7.98-7.80 (m, 8H, Benzindenyl); 7.46-6.98 (m, 5H, Benzindenyl); 6.38 (s, 1H, Benzindenyl); 2.53 (s, 3H, Indenyl-Me_I); 2.46 (s, 3H, Indenyl-Me_{II}); 2.36 (m, 2H, THF_I); 1.41 (m, 2H, THF_{II}); 1.20 (s, 3H, Si-Me_I); 1.14 (s, 3H, Si-Me_{II}); 0.42 (m, 4H, THF_{III}); -1.70 (s, 3H, Y-Me).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 25°C): δ 131.6 / 131.4 / 131.2 / 130.3 / 130.0 / 129.6 / 129.4 / 129.3 / 128.7 / 127.2 / 126.8 / 126.1 / 126.0 / 125.9 / 125.7 / 124.5 / 124.2 / 124.0 / 123.8 / 123.3 / 122.1 / 120.5 / 110.1 / 107.4 / 97.6 / 97.3 (s, Benzindenyl-C); 70.5 (s, THF_I); 24.1 (s, THF_{II}); 18.4, 18.2 (Indenyl-CH₃); 3.5, 3.1 (s, Si-CH₃); Y-CH₃ nicht detektierbar.

Elementaranalyse für $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{OSiY}$ ($590.668 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 71.17; H, 6.31
gef.: C, 71.35; H, 6.27

4.7 Gemischte Tetraalkylaluminat-Komplexe der *ansa*-Lanthanoidocen-Komplexe



rac-[η^5 : η^5 -Bis(2-methylinden-1-yl)dimethylsilan][ethyltrimethylaluminato]
Yttrium(III) (**45**) *rac*-Me₂Si(2-Me-Ind)₂Y(μ -Et, μ -MeAlMe₂)

Edukte: 0.61 mmol (266 mg) Me₂Si(2-MeInd)₂YEt(THF) (**42b**)
0.61 mmol (44 mg) AlMe₃

Produkt: 0.54 mmol **45** (272 mg, 88%), hellgelbe Tafeln

IR (Nujol, cm⁻¹): 1410 m, 1348 s, 1253 m, 1177 w, 1035 w, 1000 w, 834 m, 806 m, 711 s, 690 s, 646 w, 614 w, 568 w, 485 w, 442 s.

¹H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 7.63 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 2H, Indenyl); 7.47 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, Indenyl); 6.90 (t, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, Indenyl); 6.71 (t, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 2H, Indenyl); 6.00 (s, 2H, Indenyl); 2.07 (s, 6H, Indenyl-Me); 1.36 (t, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 3H, Y-CH₂-CH₃); 0.98 (s, 6H, Si-Me); -0.47 (s, 6H, Al-Me); -1.31 (d, ²J_{Y,H} = 5.9 Hz, 3H, Y-CH₃-Al); -1.36 (q, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 2H, Y-CH₂(CH₃)-Al).

¹³C NMR (C₆D₆, 25°C): δ 136.4 / 131.5 / 130.3 / 128.6 / 124.1 / 123.9 / 122.3 / 111.7 / 91.4 (s, Indenyl-C); 17.6 (s, Indenyl-Me); 10.4 (s, Y-CH₂-CH₃); 7.25 (d, ¹J_{Y,C} = 14.5 Hz, Y-Me-Al); 5.9 (m, Y-CH₂(CH₃)-Al); 2.9 (s, Si-Me); -7.7 (br s, Al-Me).

Elementaranalyse für C₂₇H₃₆AlSiY (504.555 g·mol⁻¹): ber.: C, 64.27; H, 7.19
gef.: C, 63.83; H, 7.51

***rac*-[η^5 : η^5 -Bis(2-methylinden-1-yl)dimethylsilan][triethylmethylaluminato]**

Yttrium(III) (46) *rac*-Me₂Si(2-Me-Ind)₂Y(μ -Et, μ -MeAlEt₂)

Edukte: 0.60 mmol (250 mg) Me₂Si(2-MeInd)₂YMe(THF) (**42a**)

0.60 mmol AlEt₃ (0.6 mL 1M in Hexanfraktion)

Produkt: 0.52 mmol **46** (275 mg, 86%), hellgelbe Tafeln

IR (Nujol, cm⁻¹): 1410 m, 1348 s, 1253 m, 1177 w, 1035 w, 1000 w, 834 m, 806 m, 711 s, 690 s, 646 w, 614 w, 568 w, 485 w, 442 s.

¹H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 7.73 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H, Indenyl); 7.66 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 1H, Indenyl); 7.51 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1H, Indenyl); 7.50 (d, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 1H, Indenyl); 6.91 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1H, Indenyl); 6.80 (m, 3H, Indenyl); 6.04 (m, 2H, Indenyl); 2.16 (s, Indenyl-Me, 3H); 2.08 (s, Indenyl-Me, 3H); 1.39 (t, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, Al-CH₂-CH₃, 6H); 1.04 (q, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, Y-CH₂-CH₃, 6H); 1.00 (s, Si-Me, 3H); 0.97 (s, Si-Me, 3H); 0.19 (q, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, Al-CH₂-CH₃, 4H); -0.98 (m, Y-CH₂(CH₃)-Al, 1H); -1.38 (d, ²J_{Y,H} = 5.7 Hz, Y-CH₃-Al, 3H); -2.12 (m, Y-CH₂(CH₃)-Al, 1H).

¹³C NMR (C₆D₆, 25°C): δ 136.4 / 131.5 / 130.3 / 128.6 / 124.1 / 123.9 / 122.3 / 111.7 / 91.4 (s, Indenyl-C); 17.6 (s, Indenyl-Me); 10.4 (s, Y-CH₂-CH₃); 7.25 (d, ¹J_{Y,C} = 14.5 Hz, Y-Me-Al); 6.3 (m, Y-CH₂(CH₃)-Al); 2.9 (s, Si-Me); -10.9 (br s, Al-(CH₂)).

Elementaranalyse für C₂₉H₄₀AlSiY (532.609 g·mol⁻¹): ber.: C, 65.40; H, 7.57

gef.: C, 64.60; H, 8.30

***rac*-[η^5 : η^5 -Bis(2-methylinden-1-yl)dimethylsilan][triethylmethylaluminato]**

Yttrium(III) (47) *rac*-Me₂Si(2-Me-Ind)₂Y(μ -*i*Bu, μ -MeAl*i*Bu₂)

¹H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 7.68 (m, 2H, Indenyl); 7.56 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, Indenyl); 6.90 (m, 2H, Indenyl); 7.53 (m, 2H, Indenyl); 6.22 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H, Indenyl); 6.09 (s,

1H, Indenyl); 2.19 (s, 6H, Indenyl-Me); 2.01 (m, 2H, Al-CH₂CH(CH₃)₂); 1.25 (m, 12H, Al-CH₂CH(CH₃)₂); 1.00 (s, 6H, Si-Me); 0.87 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 6H, Y-CH₂CH(CH₃)₂); 0.18 (m, 4H, Al-CH₂CH(CH₃)₂); -1.30 (m, 1H, Y-CH₂CH(CH₃)₂); -1.36 (dd, 2×²J_{Y,H} = 5.9 Hz, 3H, Y-Me-Al); -1.88 (m, 1H, Y-CH₂CH(CH₃)₂).

¹H NMR-Experiment zur Donor-induzierten Spaltung der Komplexe 45, 46 and 47.

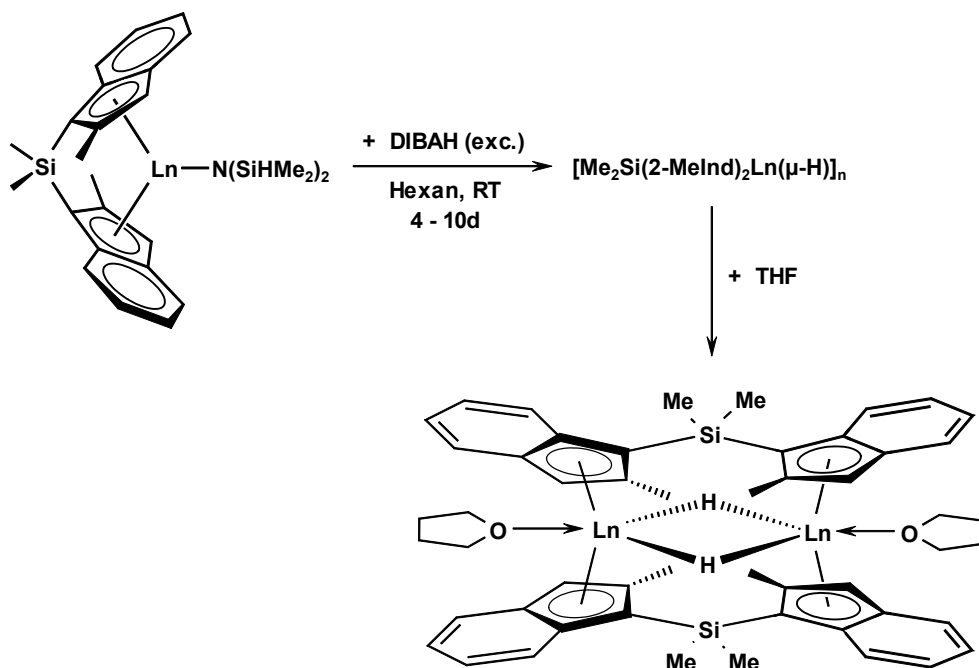
Terminaler Lanthanoidocen Methylkomplex 42a:

¹H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 7.90 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H, Indenyl); 7.85 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H, Indenyl); 7.60 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H, Indenyl); 7.22 (m, 1H, Indenyl); 7.11 (m, 1H, Indenyl); 7.01 (m, 1H, Indenyl); 6.72 (s, 1H, Indenyl); 6.66 (m, 1H, Indenyl); 6.59 (m, 1H, Indenyl); 5.88 (s, 1H, Indenyl); 2.43 (s, 3H, Indenyl-Me_I); 2.37 (s, 3H, Indenyl-Me_{II}); 1.17 (s, 3H, Si-Me_I); 1.10 (s, 3H, Si-Me_{II}); -1.41 (d, ²J_{Y,H} = 2.2 Hz, 3H, Y-Me).

Terminaler Lanthanoidocen Ethylkomplex 42b:

¹H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 7.92 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 1H, Indenyl); 7.90 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 1H, Indenyl); 7.56 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H, Indenyl); 7.20 (m, 2H, Indenyl); 7.04 (m, 1H, Indenyl); 6.77 (s, 1H, Indenyl); 6.68 (m, 1H, Indenyl); 6.61 (m, 1H, Indenyl); 5.87 (s, 1H, Indenyl); 2.42 (s, 3H; Indenyl-Me_I); 2.33 (s, 3H, Indenyl-Me_{II}); 1.40 (dt, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, ²J_{Y,H} = 1.6 Hz, 3H, Y-CH₂-CH₃); 1.18 (s, 3H, Si-Me_I); 1.11 (s, 3H, Si-Me_{II}); -1.15 (m, ²J_{Y,H} = 3.5 Hz, 2H, Y-CH₂-CH₃).

4.8 DIBAH-initiierte Lanthanoidocen-Hydridgenerierung



In einer *Glove-Box* wird der *ansa*-Lanthanoidocenkomplex $\text{Me}_2\text{Si(2-Me-Ind)}_2\text{LnN(SiHMe}_2)_2$ (**31a,b**) in *n*-Hexan suspendiert (10 mL pro mmol Komplex) und drei Äquivalente Diisobutylaluminiumhydrid (1M in Hexanfraktion) unter Rühren zugegeben. Die zu Anfang gelbe Suspension löst sich sofort unter Aufhellung nach hellgelb auf. Nach einigen Minuten ist die beginnende Ausfällung eines blaßgelben bis hellbraunen Feststoffes zu beobachten. Die Reaktionsmischung wird weitere 4-10 d gerührt; im Anschluß daran wird der Niederschlag mittels Zentrifugation abgetrennt und der Rückstand drei mal mit *n*-Hexan gewaschen (5 mL pro mmol Produkt). Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum kann der Hydridkomplex in mäßigen bis guten Ausbeuten als blaßgelbes (**48a**) bzw. orangebraunes (**48b**) Pulver isoliert werden.

Das in aliphatischen und aromatischen Solventien unlösliche Produkt kann durch Zusatz geringer Mengen Tetrahydrofurans in Lösung gebracht werden. Das entsprechende Donoraddukt ist mittels Kristallisation aus Toluol gut isolierbar.

rac-[η^5 : η^5 -Bis(2-methylinden-1-yl)dimethylsilan]hydrido Yttrium(III) (48a)

[Me₂Si(2-Me-Ind)₂YH]₂

Edukte: 0.30 mmol (161 mg) Me₂Si(2-Me-Ind)₂YN(SiHMe₂)₂ (**31a**)

0.9 mmol DIBAH (0.9 mL 1M in Hexanfraktion)

Reaktionszeit: 4 d

Produkt: 0.72 mmol **48a** (292 mg, 72%), blaßgelbes Pulver

IR (NuJol, cm⁻¹): 1351 s, 1276 s, 1201 s, 1036 m, 874 m, 834 m, 806 m, 773 m, 737 s, 641 w, 461 w, 427 m.

Elementaranalyse für C₂₂H₂₃SiY (404.416 g·mol⁻¹): ber.: C, 65.34; H, 5.73
gef.: C, 64.50; H, 6.20

rac-[η^5 : η^5 -Bis(2-methylinden-1-yl)dimethylsilan]hydrido

Yttrium(III) Tetrahydrofuran Adduct (49)

[Me₂Si(2-Me-Ind)₂YH(THF)]₂

¹H NMR (C₆D₆, 25°C): δ 7.66 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, Indenyl), 7.54 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2H, Indenyl), 6.81 (dd, 2× ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H, Indenyl), 6.72 (dd, 2× ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, Indenyl), 6.52 (s, 2H, Indenyl), 3.22 (t, ¹J_{Y,H} = 29.7 Hz, 1H, Y-H-Y), 2.45 (s, 6H, Indenyl-CH₃), 0.71 (s, 6H, Si(CH₃)₂).

¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 25°C): δ 140.3 / 124.0 / 123.6 / 122.8 / 121.4 / 120.9 / 120.1 / 106.6 / 105.4 (s, Indenyl-C's), 19.2 (s, Indenyl-CH₃), 4.2 (s, Si(CH₃)₂)

rac-[η^5 : η^5 -Bis(2-methylinden-1-yl)dimethylsilan]hydrido Holmium(III) (48b)



Edukte: 0.42 mmol (258 mg) Me₂Si(2-Me-Ind)₂HoN(SiHMe₂)₂ (**31b**)

1.26 mmol DIBAH (1.26 mL 1M in Hexanfraktion)

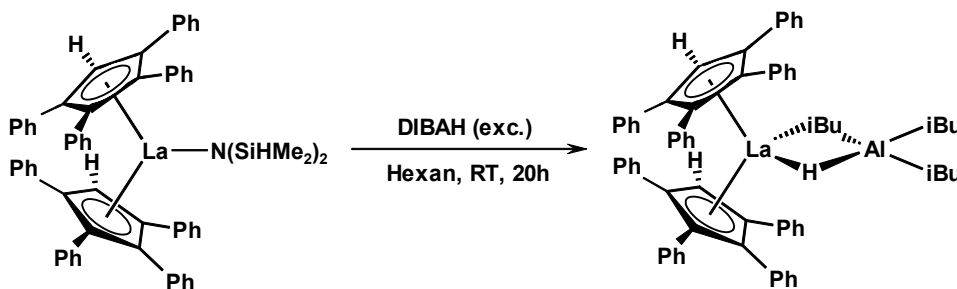
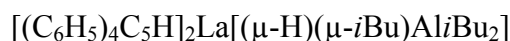
Reaktionszeit: 10 d

Produkt: 0.19 mmol **48b** (93 mg, 46%), braungelbes Pulver

IR (Nujol, cm⁻¹): 1483 s, 1377 s, 1276 m, 1204 s, 1037 m, 886 m, 834 m, 806 m, 774 m, 737 m, 642 w, 460 w, 442 w, 424 m.

Elementaranalyse für C₂₂H₂₃HoSi (480.440 g·mol⁻¹): ber.: C, 55.00; H, 4.83
gef.: C, 53.68; H, 4.59

rac-[η^5 : η^5 -Bis(Tetraphenyl-pentamethylcyclopentadienyl)(hydrido-triisobutylaluminato) Lanthan(III) (50)



Synthese: Bei dem Versuch der Synthese eines Lanthanocen-Hydridkomplexes nach der oben beschriebenen Route ist nach Zugabe der 3 Äquivalente DIBAH zunächst die Auflösung der Suspension unter Bildung einer klaren gelben Lösung zu beobachten. Nach ca. 2 Std. beginnt die Ausfällung eines gelblichen Feststoffes. Das nach Beendigung der 20stündigen Reaktionszeit durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum erhaltene gelbliche Pulver stellt nicht den erwarteten Hydridkomplex dar, wie die eingehende Charakterisierung ergeben hat.

Edukte: 0.5 mmol (505 mg) $[(C_6H_5)_4C_5H]_2LaN(SiHMe_2)_2$ (**26**)
1.5 mmol DIBAH (1.5 mL 1M in Hexanfraktion)
Reaktionszeit: 20 h

Produkt: 0.29 mmol **50** (315 mg, 58%), gelbliches Pulver

IR (Nujol, cm^{-1}): 1596 w, 1537 m, 1309 m, 1154 w, 1054 s, 908 m, 804 w, 784 w, 747 s, 696 s, 632 w, 549 w.

1H NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 7.27 – 6.84 (m, 42H, Cp-H und Phenyl-H); 5.19 (br s, 1H, La-H); 2.17 (sp, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 3H -CH-(DIBAH)); 1.23 (d, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 18H, -CH₃ (DIBAH)); 0.30 (d, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 6H, -CH₂- (DIBAH)).

^{13}C NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 135.8 / 135.2 / 131.9 / 130.1 / 129.8 / 127.2 / 126.7 / 115.5; 28.5 (DIBAH); 27.4 (DIBAH); 22.8 (DIBAH).

Elementaranalyse für $C_{70}H_{70}AlLa$ (1077.215 g·mol⁻¹): ber.: C, 78.05; H, 6.35
gef.: C, 75.89; H, 6.11

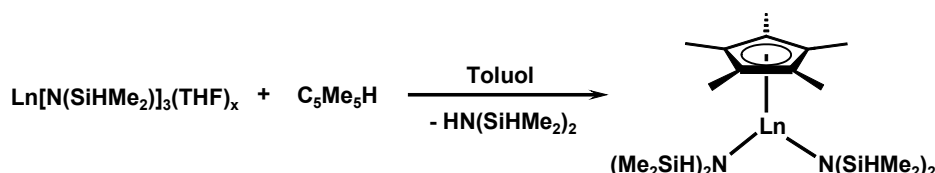
***rac*-[η^5 : η^5 -Bis(Tetraphenyl-pentamethylcyclopentadienyl)hydrido Lanthan(III)] (**51**)**
 $[(C_6H_5)_4C_5H]_2LaH(THF)$

Synthese: Der Lanthanocen-Hydridkomplex wurde mittels donorinduzierter Aluminatspaltung im NMR-Rohr dargestellt. Hierzu wurde der Aluminatkomplex **50** in der *Glove-Box* in C_6D_6 gelöst und die Reaktionsmischung mit einigen Tropfen THF-*d*₈ versetzt. Eine optische Veränderung ist nicht zu beobachten.

1H NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 7.33-6.83 (m, 42H, Cp-H und Phenyl); 5.36 (br s, 1H, La – H); 2.16 (sp, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 3H, (DIBAH·THF)); 1.22 (d, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 18H, (DIBAH·THF)); 0.26 (d, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 6H, (DIBAH·THF)).

4.9 Silylamid- und Aluminatderivate von Mono-Cp*-Lanthanoid-Komplexen

Allgemeine Darstellungsvorschrift für Mono-Cp* Lanthanoid-Bis(silylamid)-Komplexe



In einer *Glove-Box* wird das Bis(dimethylsilyl)amid des dreiwertigen Lanthanoidmetalls **7a-c** in Toluol gelöst (10 mL Toluol pro mmol Ln-bdsa) und eine Lösung der angegebenen Menge Pentamethylcyclopentadiens (10 mL Toluol pro mmol Cp*H) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren die angegebene Zeit unter Rückfluß gekocht und die flüchtigen Bestandteile nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum entfernt. Der leicht gelbliche, ölige Rückstand wird in *n*-Hexan gelöst (2-3 mL pro mmol Produkt), unlösliche Zersetzungsprodukte mittels Zentrifugation entfernt und der klare Überstand bei -45°C zur Kristallisation gebracht. Die Produkte **52a,b** können nach einigen Tagen als farblose Tafeln isoliert werden. Im Falle des großen Lanthans ist eine selektive Darstellung des Mono-Cp*-Komplexes nicht möglich. Es wird jeweils ein Produktgemisch aus Mono- und Bis-Cp*-Derivat erhalten.

Mono(pentamethylcyclopentadienyl)-bis(bis(dimethylsilyl)amido Yttrium(III) (52a)



Edukte: 6.00 mmol (3.781 g) $\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ **7a**

9.00 mmol (1.226 g) $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{H}$

Reaktionsbedingungen: 17 h Rückfluß in Toluol

Kristallisation aus *n*-Hexan

Produkt: 2.35 mmol **52a** (1.15 g, 40%), farblose Tafeln

IR (Nujol, cm^{-1}): 2066 s (SiH), 1833 m (SiH_{agostic}), 1737 w, 1247 vs, 1035 s, 900 vs, 840 s, 788 m, 765 m, 646 w, 623 w, 602 w, 410 w.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): δ 4.49 (dsp, $^3J_{\text{H,H}} = 2.8$ Hz, 4H, SiH); 2.13 (s, 15H, Cp-Me); 0.25 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.8$ Hz, 24H, NSiMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): δ 119.9 (Cp-C), 11.4 (Cp-Me), 3.1 (NSiMe).

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{Si}_4\text{Y}$ (488.802 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 44.23; H, 8.87; N, 5.73
gef.: C, 46.50; H, 8.97; N, 4.71

Mono(pentamethylcyclopentadienyl)-bis(bis(dimethylsilyl)amido Lutetium(III) (52b)
 $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5]\text{Lu}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$

Edukte: 7.00 mmol (5.013 g) $\text{Lu}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ **7c**
21.00 mmol (2.861 g) $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{H}$
Reaktionsbedingungen: 70 h Rückfluß in Toluol
Kristallisation aus *n*-Hexan

Produkt: 2.8 mmol **52b** (1.60 g, 40%), farblose Tafeln

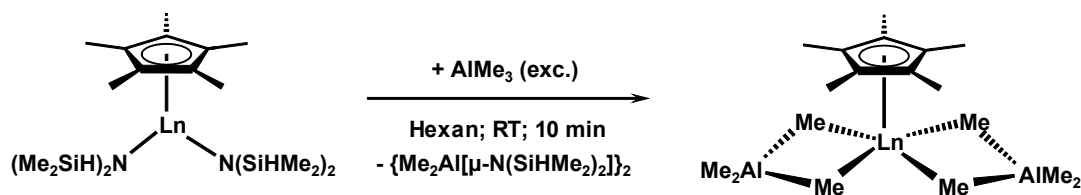
IR (Nujol, cm^{-1}): 2069 vs (SiH), 1820 s (SiH_{agostic}), 1732 m, 1460 vs, 1377 s, 1246 s, 1044 vs, 900 vs, 841 s, 790 s, 765 s, 721 m, 646 w, 623 w, 603 w, 409 w.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): δ 4.59 (sp, $^3J_{\text{H,H}} = 3.0$ Hz, 4H, SiH); 2.15 (s, 15H, Cp-Me); 0.26 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.0$ Hz, 24H, NSiMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): δ 119.3 (Cp-C), 11.4 (Cp-Me), 3.0 (NSiMe).

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{Si}_4\text{Lu}$ (577.761 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 37.61; H, 7.54; N, 4.87
gef.: C, 39.48; H, 7.70; N, 4.08

Darstellungsvorschrift der Mono-Cp* Lanthanoid-Bis(tetramethylaluminat)-Komplexe



In einer *Glove-Box* wird der Mono-Cp* Bis(Silylamid)-Komplex **52a,b** in *n*-Hexan gelöst (10 mL *n*-Hexan pro mmol Komplex) und ein Überschuß des Alkylierungsreagenz AlMe₃ (ca. 8 eq.) zugesetzt, wobei keine optische Veränderung der Reaktionsmischung zu beobachten ist. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur 1-2 h gerührt. Zur Entfernung unlöslicher Zersetzungsprodukte wird die leicht trübe Lösung zentrifugiert. Der klare farblose Überstand wird zur Produktisolierung bei -45°C im Kühlschrank gelagert. Nach einigen Tagen ist die Bildung klarer, farbloser Kristalle **53a,b** zu beobachten.

Mono(pentamethylcyclopentadienyl)-bis(tetramethylaluminato) Yttrium(III) (53a)



Edukte: 1.00 mmol (489 mg) $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5]\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$ **52a**
8.00 mmol (577 mg) AlMe₃

Produkt: 0.78 mmol **53a** (310 mg, 78%), farblose Quader

IR (Nujol, cm⁻¹): 1462 vs, 1377 vs, 1258 w, 1233 w, 1193 m, 1022 w, 916 m, 857 m, 720 s, 580 m, 506 m, 469 w.

¹H-NMR (C₆D₆, 25°C): δ 1.72 (s, 15H, Cp-Me); -0.33 (s, 24H, AlMe).

¹³C-NMR (C₆D₆, 25°C): δ 122.3 (Cp-C), 11.8 (Cp-Me), 0.13 (br s, AlMe).

Elementaranalyse für C₁₈H₃₉Al₂Y (398.376 g·mol⁻¹): ber.: C, 54.27; H, 9.87
gef.: C, 52.76; H, 10.35

Mono(pentamethylcyclopentadienyl)-bis(tetramethylaluminato) Lutetium(III) (53b)



Edukte: 0.87 mmol (500 mg) $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5]\text{Lu}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$ **52b**
6.9 mmol (501 mg) AlMe_3

Produkt: 0.62 mmol **53b** (300 mg, 71%), farblose Quader

IR (Nujol, cm^{-1}): 1462 vs, 1377 vs, 1258 w, 1237 m, 1213 m, 1193 m, 1023 w, 913 w, 855 m, 721 s, 579 m, 499 w, 458 w.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): δ 1.75 (s, 15H, Cp-Me); -0.18 (s, 24H, AlMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): δ 120.9 (Cp-C), 11.8 (Cp-Me), 1.49 (br s, AlMe).

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{Al}_2\text{Lu}$ ($484.440 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C, 42.36; H, 6.22
gef.: C, 41.29; H, 6.12

5. Tabellenanhang

Tabelle 25: Kristallographische Daten und Zusammenfassung der Meß- und Verfeinerungsparameter von $[\text{Yb}(\text{bdsa})_2(\text{LiI})_2(\text{THF})_2]_2$ (9)

<i>Kristalldaten</i>		
Empirische Formel	$\text{C}_{32}\text{H}_{88}\text{I}_4\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_8\text{Yb}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$	
Formelmasse	1771.33	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P1$	
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 10.864(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 101.762(5)^\circ$
	$b = 15.958(5) \text{ \AA}$	$\beta = 97.037(5)^\circ$
	$c = 27.451(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 104.696(5)^\circ$
Zellvolumen	$4430(3) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.328 g/cm^3	
F_{000}	1712	
Absorptionskoeffizient	3.626 mm^{-1}	
<i>Datensammlung</i>		
Temperatur	293K	
Wellenlänge	0.71073 \AA , Mo- K_α	
Meßbereich	$2.2^\circ \leq \theta \leq 26.4^\circ$	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 12$; $-19 \leq k \leq 19$; $-34 \leq l \leq 34$	
Gemessene Reflexe	25204	
Unabhängige Reflexe	17093	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	13305	
<i>Verfeinerung</i>		
Daten, verfeinerte Parameter	17093, 411	
R_1	0.0504	
wR_2	0.1557	
Goodness-of-fit in F^2	1.04	
Shift/Error (maximal und durchschnittlich)	0.00 und 0.00	
Restelektronendichte ρ_{\min} und ρ_{\max}	-0.92 und $1.14 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 26: Kristallographische Daten und Zusammenfassung der Meß- und Verfeinerungsparameter von $\text{La}(\text{AlEt}_4)_3$ (19)

<i>Kristalldaten</i>		
Empirische Formel	$\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{Al}_3\text{La}$	
Formelmasse	568.570	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P21/n$	
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 14.3700(17) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.4660(11) \text{ \AA}$	$\beta = 90.717(10)^\circ$
	$c = 39.054(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$6434.3(14) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1.174 g/cm^3	
F_{000}	2400	
Absorptionskoeffizient	1.174 mm^{-1}	
<i>Datensammlung</i>		
Temperatur	293K	
Wellenlänge	0.71073 \AA , Mo- K_α	
Meßbereich	$3.0^\circ \leq \theta \leq 23.3^\circ$	
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$; $-12 \leq k \leq 12$; $-43 \leq l \leq 43$	
Gemessene Reflexe	13340	
Unabhängige Reflexe	7888	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	6071	
<i>Verfeinerung</i>		
Daten, verfeinerte Parameter	7888, 529	
R_1	0.1327	
wR_2	0.2824	
Goodness-of-fit in F^2	1.20	
Shift/Error (maximal und durchschnittlich)	0.87 und 0.02	
Restelektronendichte ρ_{\min} und ρ_{\max}	-1.90 und $2.57 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 27: Kristallographische Daten und Zusammenfassung der Meß- und Verfeinerungsparameter von $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)_2]_x$ (**22**)

<i>Kristalldaten</i>		
Empirische Formel	$\text{C}_{32}\text{H}_{80}\text{Al}_4\text{Yb}$	
Formelmasse	918.96	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	$P\bar{3}2$	
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 11.7410(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.7410(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 27.3370(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	$3263.56(5) \text{ \AA}^3$	
Z	3	
Dichte (berechnet)	1.403 g/cm^3	
F_{000}	1392	
Absorptionskoeffizient	4.37 mm^{-1}	
<i>Datensammlung</i>		
Temperatur	243K	
Wellenlänge	0.71073 \AA , Mo- K_α	
Meßbereich	$3.0^\circ \leq \theta \leq 27.47^\circ$	
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$; $-15 \leq k \leq 15$; $-35 \leq l \leq 35$	
Gemessene Reflexe	57267	
Unabhängige Reflexe	9872	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	9750	
<i>Verfeinerung</i>		
Daten, verfeinerte Parameter	9872, 407	
R_1	0.0248	
wR_2	0.0595	
Goodness-of-fit in F^2	1.079	
Shift/Error (maximal und durchschnittlich)	0.004 und 0.000	
Restelektronendichte ρ_{\min} und ρ_{\max}	-0.835 und $0.080 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 28: Kristallographische Daten und Zusammenfassung der Meß- und Verfeinerungsparameter von $(\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H})_2\text{LaN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (**26**)

<i>Kristalldaten</i>		
Empirische Formel	$\text{C}_{62}\text{H}_{56}\text{LaNSi}_2$	
Formelmasse	1010.17	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P1$	
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 14.772(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 100.26(5)^\circ$
	$b = 17.382(5) \text{ \AA}$	$\beta = 92.78(5)^\circ$
	$c = 22.091(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 103.34(5)^\circ$
Zellvolumen	$5407(3) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.241 g/cm^3	
F_{000}	2080	
Absorptionskoeffizient	0.9 mm^{-1}	
<i>Datensammlung</i>		
Temperatur	173K	
Wellenlänge	0.71073 \AA , Mo- K_α	
Meßbereich	$2.0^\circ \leq \theta \leq 25.4^\circ$	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 12$; $-19 \leq k \leq 19$; $-34 \leq l \leq 34$	
Gemessene Reflexe	62669	
Unabhängige Reflexe	19792	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	17480	
<i>Verfeinerung</i>		
Daten, verfeinerte Parameter	19792, 1201	
R_1	0.0517	
wR_2	0.1194	
Goodness-of-fit in F^2	1.14	
Shift/Error (maximal und durchschnittlich)	0.00 und 0.00	
Restelektronendichte ρ_{\min} und ρ_{\max}	-1.20 und $2.32 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 29: Kristallographische Daten und Zusammenfassung der Meß- und Verfeinerungsparameter von Cp*₂Y(AlEt₄) (**34**)

<i>Kristalldaten</i>		
Empirische Formel	C ₂₈ H ₅₀ AlY	
Formelmasse	502.57	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P1</i>	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 15.1480(2) Å	α = 65.5990(10)°
	b = 17.6900(2) Å	β = 74.9630(10)°
	c = 19.0760(2) Å	γ = 66.8660(10)°
Zellvolumen	4251.94(10) Å ³	
Z	6	
Dichte (berechnet)	1.178 g/cm ³	
<i>F</i> ₀₀₀	1620	
Absorptionskoeffizient	2.1 mm ⁻¹	
<i>Datensammlung</i>		
Temperatur	173K	
Wellenlänge	0.71073 Å, Mo-K _α	
Meßbereich	2.1° ≤ θ ≤ 27.3°	
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19; -21 ≤ k ≤ 16; -24 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	29781	
Unabhängige Reflexe	17275	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	13423	
<i>Verfeinerung</i>		
Daten, verfeinerte Parameter	17275, 847	
<i>R</i> ₁	0.0468	
<i>wR</i> ₂	0.1096	
Goodness-of-fit in <i>F</i> ²	1.04	
Shift/Error (maximal und durchschnittlich)	0.00 und 0.00	
Restelektronendichte ρ _{min} und ρ _{max}	-0.41 und 0.54 e·Å ⁻³	

Tabelle 30: Kristallographische Daten und Zusammenfassung der Meß- und Verfeinerungsparameter von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}(\text{AlEt}_4)$ (**40b**).

<i>Kristalldaten</i>		
Empirische Formel	$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{AlSiY}$	
Formelmasse	536.54	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 16.5884(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.7036(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 24.9727(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$5676.81(7) \text{ \AA}^3$	
<i>Z</i>	8	
Dichte (berechnet)	1.255 g/cm^3	
F_{000}	2224	
Absorptionskoeffizient	2.1 mm^{-1}	
<i>Datensammlung</i>		
Temperatur	193K	
Wellenlänge	0.71073 \AA , Mo- K_α	
Meßbereich	$2.0^\circ \leq \theta \leq 26.4^\circ$	
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 20$; $-17 \leq k \leq 17$; $-31 \leq l \leq 31$	
Gemessene Reflexe	76339	
Unabhängige Reflexe	5664	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5027	
<i>Verfeinerung</i>		
Daten, verfeinerte Parameter	5664, 298	
R_1	0.0586	
wR_2	0.1615	
Goodness-of-fit in F^2	1.193	
Shift/Error (maximal und durchschnittlich)	0.00 und 0.00	
Restelektronendichte ρ_{\min} und ρ_{\max}	-1.10 und $2.54 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 31: Kristallographische Daten und Zusammenfassung der Meß- und Verfeinerungsparameter von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzInd})_2\text{YMe}(\text{THF})$ (**44**)

<i>Kristalldaten</i>		
Empirische Formel	$\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{OSiY}$	
Formelmasse	590.65	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 20.1158(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.6560(1) \text{ \AA}$	$\beta = 95.3600^\circ$
	$c = 32.5662(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$7602.40(9) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1.032 g/cm^3	
F_{000}	2464	
Absorptionskoeffizient	1.6 mm^{-1}	
<i>Datensammlung</i>		
Temperatur	193K	
Wellenlänge	0.71073 \AA , Mo- K_α	
Meßbereich	$2.1^\circ \leq \theta \leq 27.4^\circ$	
Indexbereich	$-25 \leq h \leq 25$; $-12 \leq k \leq 15$; $-42 \leq l \leq 42$	
Gemessene Reflexe	66668	
Unabhängige Reflexe	8565	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	7605	
<i>Verfeinerung</i>		
Daten, verfeinerte Parameter	8565, 343	
R_1	0.0463	
wR_2	0.1275	
Goodness-of-fit in F^2	1.11	
Shift/Error (maximal und durchschnittlich)	0.00 und 0.00	
Restelektronendichte ρ_{\min} und ρ_{\max}	-0.45 und $0.44 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 32: Kristallographische Daten und Zusammenfassung der Meß- und Verfeinerungsparameter von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{Y}(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Et})\text{AlEt}_2$ (**46**)

<i>Kristalldaten</i>		
Empirische Formel	$\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{AlSiY}$	
Formelmasse	532.59	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$Pbca$	
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 16.2681(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.000^\circ$
	$b = 13.8952(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90.000^\circ$
	$c = 24.5341(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.000^\circ$
Zellvolumen	$5545.90(7) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Dichte (berechnet)	$1.2756(1) \text{ g/cm}^3$	
F_{000}	2240	
Absorptionskoeffizient	3.626 mm^{-1}	
<i>Datensammlung</i>		
Temperatur	193K	
Wellenlänge	0.71073 \AA , Mo- K_α	
Meßbereich	$2.08^\circ \leq \theta \leq 26.38^\circ$	
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 20$; $-17 \leq k \leq 17$; $-30 \leq l \leq 30$	
Gemessene Reflexe	73918	
Unabhängige Reflexe	5679	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3542	
<i>Verfeinerung</i>		
Daten, verfeinerte Parameter	5679, 309	
R_1	0.0344	
wR_2	0.0848	
Goodness-of-fit in F^2	0.864	
Shift/Error (maximal und durchschnittlich)	0.00 und 0.00	
Restelektronendichte ρ_{\min} und ρ_{\max}	-0.511 und $1.138 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 33: Kristallographische Daten und Zusammenfassung der Meß- und Verfeinerungsparameter von $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{YH}(\text{THF})_2]$ (**49**)

<i>Kristalldaten</i>		
Empirische Formel	$\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{O}_2\text{Si}_2\text{Y}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$	
Formelmasse	1109.23	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P21/c$	
Dimensionen der Elementarzelle	$a = 11.7875(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.0396(3) \text{ \AA}$	$\beta = 104.2053(12)^\circ$
	$c = 16.8378(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2701.31(10) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.364 g/cm^3	
F_{000}	1160	
Absorptionskoeffizient	2.2 mm^{-1}	
<i>Datensammlung</i>		
Temperatur	293K	
Wellenlänge	0.71073 \AA , Mo- K_α	
Meßbereich	$2.3^\circ \leq \theta \leq 26.4^\circ$	
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$; $-16 \leq k \leq 17$; $-18 \leq l \leq 21$	
Gemessene Reflexe	22770	
Unabhängige Reflexe	5131	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3682	
<i>Verfeinerung</i>		
Daten, verfeinerte Parameter	5131, 336	
R_1	0.0413	
wR_2	0.0950	
Goodness-of-fit in F^2	1.04	
Shift/Error (maximal und durchschnittlich)	0.00 und 0.00	
Restelektronendichte ρ_{\min} und ρ_{\max}	-0.42 und $0.46 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 34: Kristallographische Daten und Zusammenfassung der Meß- und Verfeinerungsparameter von Cp*Lu(AlMe₄)₂ (**53b**)

<i>Kristalldaten</i>		
Empirische Formel	C ₁₈ H ₃₉ Al ₂ Lu	
Formelmasse	484.42	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Dimensionen der Elementarzelle	a = 17.2295(1) Å	α = 90°
	b = 14.3690(1) Å	β = 90°
	c = 17.9638(1) Å	γ = 90°
Zellvolumen	4447.31(5) Å ³	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1.447 g/cm ³	
<i>F</i> ₀₀₀	1952	
Absorptionskoeffizient	4.513 mm ⁻¹	
<i>Datensammlung</i>		
Temperatur	173K	
Wellenlänge	0.71073 Å, Mo-K _α	
Meßbereich	2.2° ≤ θ ≤ 25.4°	
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20; -16 ≤ k ≤ 17; -21 ≤ l ≤ 20	
Gemessene Reflexe	48726	
Unabhängige Reflexe	4063	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	3617	
<i>Verfeinerung</i>		
Daten, verfeinerte Parameter	4063, 247	
<i>R</i> ₁	0.0208	
<i>wR</i> ₂	0.0499	
Goodness-of-fit in <i>F</i> ²	1.14	
Shift/Error (maximal und durchschnittlich)	0.01 und 0.00	
Restelektronendichte ρ _{min} und ρ _{max}	-0.96 und 0.84 e·Å ⁻³	

H

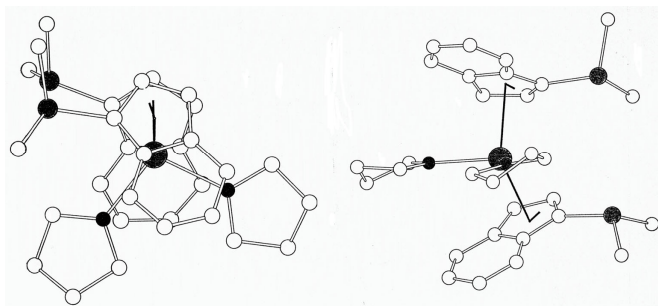
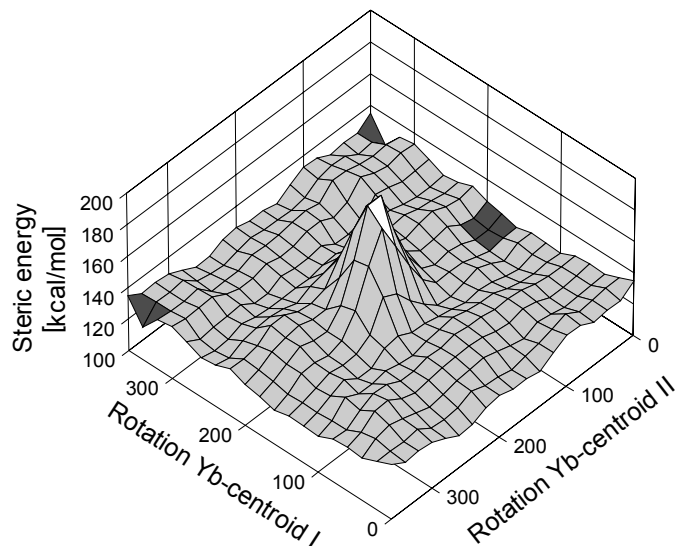
Zusammenfassung

In der industriell sehr bedeutsamen *Ziegler-Natta*-Polymerisationskatalyse werden Alkylaluminat-Derivate als wichtige Intermediate auf dem Wege der Entstehung katalytisch aktiver Spezies als auch im Polymerisationsgeschehen diskutiert. Da Alkylaluminium-Komplexe der Gruppe 4-Übergangsmetalle sehr schwer isolierbar sind, ist insbesondere das Zusammenspiel von Metallkomplex und aluminiumbasiertem Cokatalysator (MAO oder Trialkylaluminium-Reagenz) nicht oder nur unzureichend mechanistisch aufgeklärt. Alkylaluminium- als auch Alkylderivate der Lanthanoidmetalle zeigen nun eine wesentlich höhere Stabilität, sind daher strukturell leichter zugänglich und somit potentielle Modellkomplexe für korrespondierende Zirkonium-Systeme.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag auf dem Gebiet der Synthese und strukturellen Charakterisierung zwei- und dreiwertiger Alkylaluminatkomplexe der Seltenerdmetalle sowie deren weiterer Verwendung als reaktive Intermediate zur Darstellung katalytisch relevanter Alkyl- und Hydridderivate von Lanthanoidocen-Komplexen.

Bis(indenyl)ytterbocen(II)-Komplexe

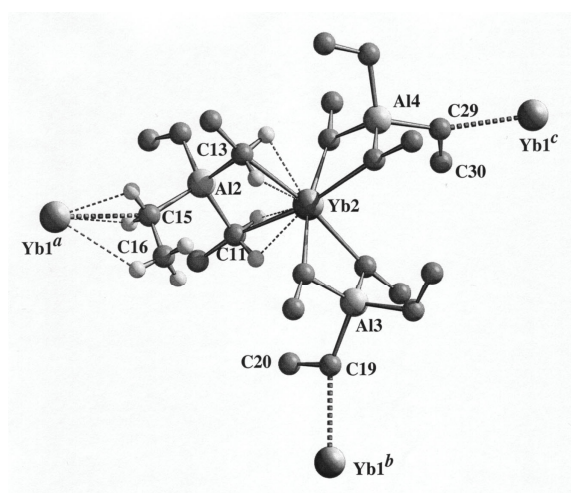
Die in unserem Arbeitskreis entwickelte und mittlerweile etablierte „Erweiterte Silylamidroute“ zur Darstellung *ansa*-verbrückter Bis(indenyl)- und Bis(benzindenyl)-Lanthanoidocen-Komplexe eignet sich auch in hervorragender Weise zur Generierung unverbrückter 1,2-funktionalisierter Bis(indenyl)-Verbindungen des zweiwertigen Ytterbiums. Die so dargestellten Komplexe bilden jeweils zwei Isomere, im NMR-Experiment unterscheidbare Verbindungen aus. Bei erhöhter Temperatur ist ein



ausgeprägtes dynamisches Verhalten dieser Isomere zu beobachten. Dynamische NMR-Techniken sowie molekulartheoretische Modellierungen (MM2-Kraftfeldrechnungen) favorisieren einen Isomerisierungsprozeß, der aus einer gehinderten Rotation einer der beiden koordinierten Indenyl-Liganden um die Yb-Cp-Bindungsachse resultiert und eingeleitet wird durch eine dissoziative Abspaltung des am Metallzentrum koordinierten Donormoleküls. Ein vergleichbarer Prozeß wird der einzigartigen Polymerisationswirkung – Darstellung von Elastomer-Polypropylen – des sog. „Waymouth-Katalysators“, einem unverbrückten Bis(indenyl)zirkonocen-Komplex, zugrundegelegt.

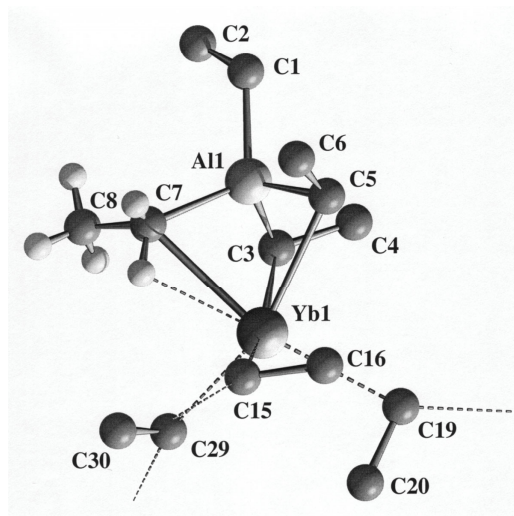
Peralkylierte Tetraalkylaluminat-Komplexe der zwei- und dreiwertigen Seltenerdmetalle

Homogene Ziegler-Natta-Katalysatoren werden meist unter Zuhilfenahme aluminiumorganischer Reagenzien in die polymerisationsaktive Spezies überführt. Die Umsetzung



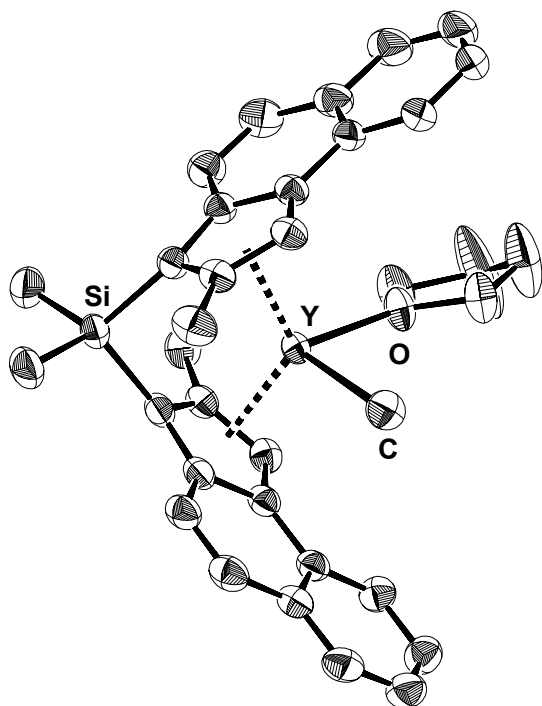
sowohl zwei- als auch dreiwertiger (Silyl)amid-Komplexe der Seltenerdmetalle mit Überschuß an Alkylierungsreagenz AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Bu}$) liefert die peralkylierten Aluminatderivate, wobei zwei der dargestellten Tetraethylaluminat-Komplexe strukturell charakterisiert werden konnten. Dabei weist der entsprechende Lanthan-Komplex $\text{La}(\text{AlEt}_4)_3$ die bekannte η^2 -Koordination des Alkylaluminium-

Liganden an das Seltenerdzentrum auf. Der zweiwertige Ytterbium-Komplex $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)_2]_x$ hingegen stellt ein kompliziert gebautes, 3-dimensionales Netzwerk dar, welches formal betrachtet aus „anionischen“ $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)_3]^-$ - sowie „kationischen“ $[\text{Yb}(\text{AlEt}_4)]^+$ -Fragmenten aufgebaut ist. Im „anionischen“ Teil sind die Tetraalkylaluminat-Liganden in η^2 -Weise an das Metall koordiniert. Das „kationische“ Fragment hingegen weist eine sehr ungewöhnliche η^3 -Koordination mit sehr kurzem $\text{Yb}(\text{II})\cdots\text{Al}$ -Abstand auf. Die Verknüpfung der beiden



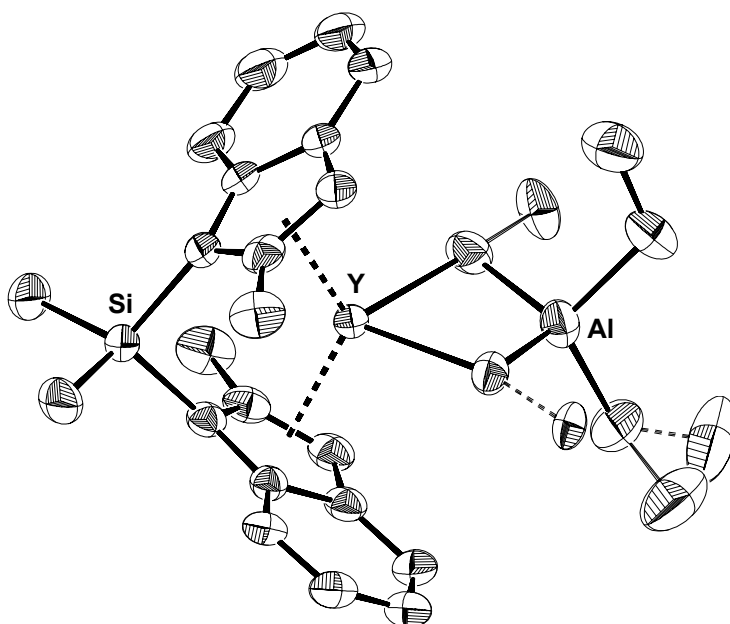
Fragmente erfolgt über alkyllische η^1 -Brücken sowie eine Vielzahl α - als auch β -agostischer Wechselwirkungen mit dem Yb(II)-Zentrum zur sterischen wie elektronischen Absättigung des Seltenerdmetalls. Diese hohe strukturelle Vielfalt dürfte sich sehr nahe an der „Realität“ aktiver *Ziegler-Natta*-Katalysator bewegen.

Lanthanoidocen-Alkylaluminatkomplexe als reaktive Intermediate

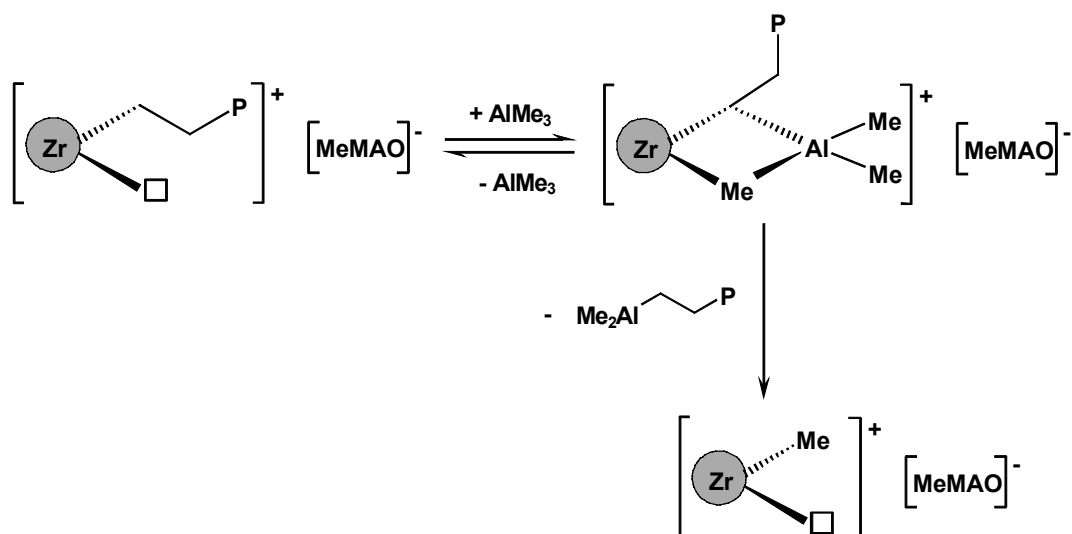


Bei der Umsetzung von Lanthanoidocen-Silylamidkomplexen mit einem Überschuß an Trialkylaluminiumreagenz AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Bu}$) bilden sich in guten bis sehr guten Ausbeuten Tetraalkylaluminat-Derivate. Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung dieser Verbindungsklasse beweist sowohl im Falle der Tetramethyl- als auch der Tetraethylaluminat-Komplexe die planare η^2 -Koordination an das Seltenerdzentrum. Der Zusatz eines donierenden Reagenz wie THF führt zur Abspaltung von Trialkylaluminium und der Bildung der terminalen

Lanthanoidocen-Alkylkomplexe, wobei keine Epimerisierungs-Reaktion im Falle der C_2 -symmetrischen Verbindungen zu beobachten ist. Bei äquimolarem Donorzusatz bilden sich die unlöslichen, donorfreen di- oder oligomer aufgebauten Metallocen-Alkylkomplexe, welche bei weiterem Zusatz an Lewis-basischem Reagenz in die löslichen, mononuklearen Derivate überführt werden können. Diese donorinduzierte Aluminatspal-



tung stellt einen reversiblen Prozeß dar, d.h. bei Zusatz an Alkylierungsreagenz AlR_3 im Überschuß bilden sich die Lanthanoidocen-Tetraalkylaluminat-Komplexe zurück. Auf diese Weise ist es erstmals gelungen, gemischte Tetraalkylaluminat-Derivate der Seltenerdmetallocene zu generieren. Die synthetische, NMR-spektroskopische als auch röntgenstrukturanalytische Untersuchung dieser neuen Komplexklasse erbrachte einige sehr interessante Ergebnisse. So bleibt die vor AlR_3 -Zusatz an das Seltenerdzentrum koordinierte Alkylfunktion im Aluminatkomplex heterobimetallisch verbrückend koordiniert. Ein Austausch verbrückender und terminaler Alkylgruppen ist bei Raumtemperatur nicht beobachtbar. Bei Zusatz donierender Reagenzien wie THF wird eine AlR_3 -Abspaltung unter Lanthanoidocen-Alkylbildung initiiert, wobei jeweils bevorzugt die niedrigere Alkylfunktion am Seltenerdzentrum verbleibt. Auf Basis dieser Ergebnisse konnte das sog. „Lanthanoidenmodell“ zur Klärung des mechanistischen Ablaufs der Olefin-Polymerisationskatalyse erweitert werden, bezüglich der im Katalysesystem ablaufenden Aktivierungs- und Desaktivierungsprozesse im Zusammenspiel mit kokatalytisch wirksamen Alkylaluminium-Reagenzien.

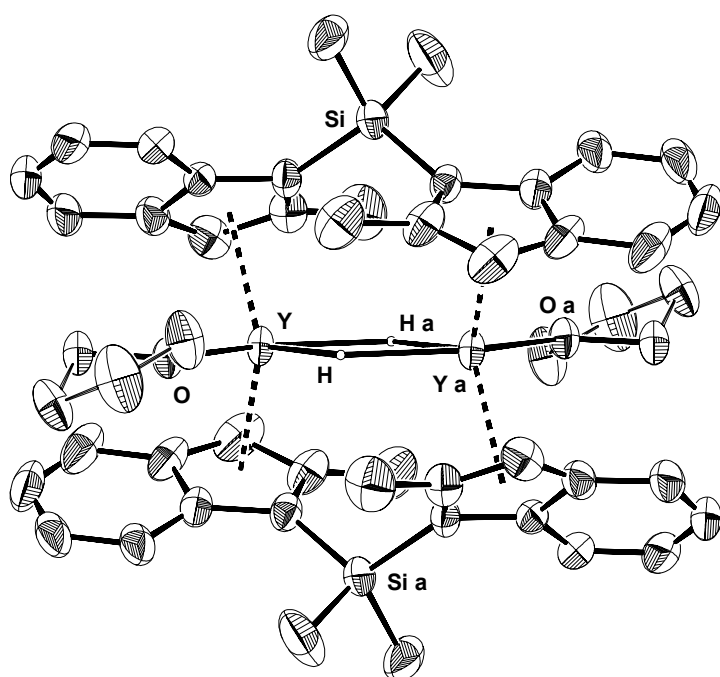


So ist es zur Aktivitätssteigerung ratsam, höhere Trialkylaluminium-Verbindungen wie $\text{Al}i\text{Bu}_3$ oder $\text{Al}n\text{Oct}_3$ als Cokatalysatoren einzusetzen, da die so gebildeten Tetraalkylaluminat-Komplexe aufgrund sterischer Wechselwirkungen mit dem Ligandenrückgrat sowie in untergeordnetem Maße sekundärer CH-agostischer Wechselwirkungen wesentlich labiler an das Metallzentrum koordiniert sind. Das im Katalyseprozeß anwesende Alkylaluminium-Reagenz (z.B. AlR_3) kann reversibel an den

aktiven Komplex ankoordinieren. Im gebildeten Aluminat-Komplex sitzt die (alkylische) Polymerkette in verbrückender Position. Mittels donorinduzierter Spaltung, beispielsweise durch latent donierende Olefin-Monomere, wird die Polymerkette bevorzugt abgespalten. Somit erklärt sich zwanglos eine Limitierung bezüglich des Polymer-Molekulargewichts bei Anwesenheit großer Mengen Cokatalysators im Polymerisationsprozeß.

Hydridderivate von Lanthanoidocen-Komplexen

Das „ultimative“ Syntheseziel in der Lanthanoidocen-Chemie, die katalytisch hochaktiven Hydridderivate, konnte ausgehend von den Bis(dimethylsilyl)amid-Komplexen der

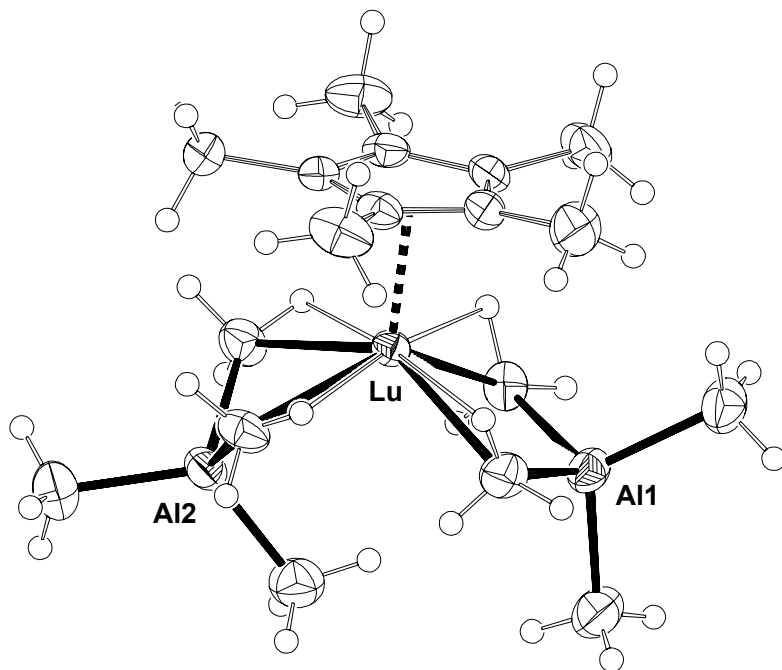


Seltenerdmetallocene auf zwei Wegen realisiert werden. So führt der Zusatz von drei Äquivalenten des latenten Hydrid donors DIBAH zu einer Lösung des Komplexes $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$ in *n*-Hexan in sehr guten Ausbeuten auf direktem Wege zur Bildung des Hydrid-Derivats. Allerdings zeigt diese sehr elegante Syntheseroute eine extreme Limitierung bezüglich der

einsetzbaren Metall-/Ligand-Kombinationen. Wesentlich breiter anwendbar ist die donorinduzierte Spaltung der gut zugänglichen Tetraisobutylaluminat-Komplexe. Die nach Zusatz von THF gebildeten terminalen Isobutyl-Lanthanoidocen-Derivate liefern nach β -Hydrid-Eliminierung unter Abspaltung von Isobuten die gewünschten Hydridkomplexe. Die strukturanalytische Charakterisierung des Hydridkomplexes beweist den dimeren Aufbau mit zwei metallverbrückenden Hydridliganden.

Mono-Cp-Lanthanoid(III)-Komplexe*

Mittels der „Erweiterten Silylamidroute“ gelingt im Falle der „kleinen“ Lanthanoiden Yttrium und Lutetium die selektive Anknüpfung nur eines Pentamethylcyclopentadienyls



an das Metallzentrum. Die koordinierten Bis(dimethylsilyl)amid-Liganden weisen eine stark monoagostische Bindungssituation der vier SiH-Fragmente an das Metallzentrum auf. Auch im Falle dieser Mono-Cp*-Verbindungen gelingt durch Umsetzung mit AlMe_3 eine Derivatisierung unter Bildung der Bis-(tetramethylaluminat)-Kom-

plexe unter vollständiger Abspaltung der Silylamid-Liganden. Die röntgenstrukturanalytische Charakterisierung zeigt eine ungewöhnliche nicht-planare η^2 -Koordination eines der Aluminat-Liganden.

I

Literatur

- [1] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- [2] G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1955**, 16, 143.
- [3] G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393.
- [4] M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255.
- [5] M. Aulbach, F. Küber, *Chem. Unserer Zeit* **1994**, 28, 197.
- [6] „Radikalische Polymerisation“ in „Grundlagen der Synthese von Polymeren“ (Ed.: J. Ulbricht), Hüthig und Wepf, Basel **1992**, Kap.7, 52.
- [7] „Ionische Polymerisation von Olefinen und Vinylverbindungen“ in „Grundlagen der Synthese von Polymeren“ (Ed.: J. Ulbricht), Hüthig und Wepf, Basel **1992**, Kap. 9, 123.
- [8] „Koordinative Polymerisation“ in „Grundlagen der Synthese von Polymeren“ (Ed.: J. Ulbricht), Hüthig und Wepf, Basel **1992**, Kap.10, 151.
- [9] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- [10] P. Cossee in „Stereochemistry of Macromolecules“ (Ed.: D. Ketley), Vol. I, Dekker, New York **1967**, 14.
- [11] E. J. Arlman, *J. Catal.* **1966**, 5, 178.
- [12] P. D. Gavens, M. Bottril, J. W. Kelland, J. McMeeking in „Comprehensive Organometallic Chemistry“ (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Vol. 3, Oxford **1982**, 475.
- [13] P. Cossee, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 12
- [14] E. W. Duck, D. Grant, A. V. Butcher, G. D. Simms, *Eur. Polym. J.* **1974**, 10, 77.
- [15] J. P. Hogan, R. L. Banks, *Phillips Petroleum* **1958**, U.S. 2825721 (CA=52:86214).
- [16] M. P. McDaniel, *Adv. Catal.* **1985**, 33, 47.
- [17] T. E. Nowlin, *Prog. Polym. Sci.* **1985**, 11, 29.
- [18] S. M. Augustine, J. P. Blitz, *J. of Catalysis* **1996**, 161, 641.
- [19] W. Kaminsky, M. Arndt in „Handbook of Heterogeneous Catalysis“ (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1997**, Vol. V, 2405.

- [20] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355.
- [21] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
- [22] G. Wilkinson, P. L. Paulson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1011.
- [23] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072.
- [24] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, K. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975.
- [25] K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163.
- [26] W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.
- [27] A. A. Andersen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630.
- [28] L. Resconi, S. Bossi, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4489.
- [29] H. Schneider, *Dissertation*, Technische Universität München **2000**.
- [30] C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664.
- [31] G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728.
- [32] W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrman, B. Bachmann, M. Antberg, V. Bolle, E. F. Paulus, *Organometallics* **1994**, *13*, 954.
- [33] W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrman, B. Bachmann, M. Antberg, V. Bolle, E. F. Paulus, *Organometallics* **1994**, *13*, 964.
- [34] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrera, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.
- [35] E. Zurek, T. K. Woo, T. K. Firman, T. Ziegler, „Modeling Methylaluminumoxane (MAO)“ in „Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization“ (Eds.: M. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes), Springer, Berlin **2001**, 109.
- [36] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics* **1998**, *17*, 933.

- [37] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5517.
- [38] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 154.
- [39] P. Margl, T. K. Woo, T. Ziegler, *Organometallics* **1998**, *17*, 4997.
- [40] Y. X. Chen, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2582.
- [41] Y. X. Chen, M. V. Metz, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287.
- [42] M. W. Lynch, J. T. Pullukat **1984**, U.S. 4455386 (CA=1985:101152510h).
- [43] K. Ziegler, E. Holzkamp, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *605*, 93.
- [44] J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2538.
- [45] J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 53.
- [46] C. C. Chang, W. H. Lee, T. Y. Her, G. H. Lee, S. M. Peng, Y. Way, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 315.
- [47] T. Y. Her, C. C. Chang, L. U. Liu, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2291.
- [48] T. Y. Her, C. C. Chang, G. H. Lee, S. M. Peng, Y. Way, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 99.
- [49] P. S. Tanner, R. A. Williams, T. P. Hanusa, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2234.
- [50] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4270.
- [51] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 1285.
- [52] P. B. Hitchcock, J. A. K. Howard, M. F. Lappert, S. Praskar, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, 177.
- [53] M. Westerhausen, C. Birg, H. Nöth, J. Knizek, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2209.
- [54] F. N. Tebbe, L. J. Guggenberger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, 227.
- [55] P. C. Wailes, H. Weingold, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 713.
- [56] P. Corradin, A. Sirigu, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 601.
- [57] P. C. Wailes, H. Weingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7870.
- [58] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3612.
- [59] K. C. Ott, E. J. M. deBoer, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1984**, *3*, 223.

- [60] F. W. Hartner, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4979.
- [61] F. W. Hartner, J. Schwartz, S. M. Clift, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 640.
- [62] F. W. Hartner, S. M. Clift, J. Schwartz, *Organometallics* **1987**, *6*, 1346.
- [63] W. Kaminsky, H. Sinn, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 424.
- [64] A. R. Siedle, R. A. Newmark, J. N. Schroepfer, P. A. Lyon, *Organometallics* **1991**, *10*, 400.
- [65] W. Kaminsky, J. Kopf, G. Thirase, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1531.
- [66] J. Kopf, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, *Cryst. Struct. Comm.* **1980**, *9*, 197.
- [67] J. Kopf, H. J. Vollmer, W. Kaminsky, *Cryst. Struct. Comm.* **1980**, *9*, 271.
- [68] W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 688;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1976**, *15*, 629.
- [69] J. Kopf, H. J. Vollmer, W. Kaminsky, *Cryst. Struct. Comm.* **1980**, *9*, 985.
- [70] D. Cam, U. Giannini, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1049.
- [71] S. S. Reddy, G. Shashidhar, S. Sivaram, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1180.
- [72] G. Erker, M. Albrecht, S. Werner, C. Krüger, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 1205.
- [73] A. Herzog, H. W. Roesky, Z. Zak, M. Noltemayer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1035;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1994**, *33*, 967.
- [74] A. Herzog, H. W. Roesky, F. Jäger, A. Steiner, M. Noltemayer, *Organometallics* **1996**, *15*, 909.
- [75] I. Tritto, S. X. Li, M. C. Sacchi, G. Zannoni, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7111.
- [76] I. Tritto, S. X. Li, M. C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5358.
- [77] I. Tritto, M. C. Sacchi, P. Locatelli, S. X. Li, *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 289.
- [78] I. Tritto, M. C. Sacchi, P. Locatelli, S. X. Li, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1537.
- [79] I. Tritto, R. Donetti, M. C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1248.

- [80] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1634.
- [81] M. Bochmann, S. J. Lancaster, O. B. Robinson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 2081
- [82] R. Anwander, W. A. Herrmann, *Top. Curr. Chem.* **1996**, 1.
- [83] W. J. Evans, N. T. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2118.
- [84] W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11749.
- [85] W. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206/207*, 263.
- [86] F. T. Edelmann „Lanthanocenes“ in „Metallocenes“ (Eds.: A. Togni, R. L. Haltermann), Wiley-VCH, Weinheim **1998**, 111.
- [87] D. A. Evans, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6447.
- [88] K. Yokoo, N. Mine, H. Tiniguchi, Y. Fujiwara, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, C19.
- [89] A. J. Freemann, R. E. Watson, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 2058.
- [90] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [91] R. G. Pearson (Ed.) „Hard and Soft Acids and Bases“, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg / PA **1973**.
- [92] E. Murad, D. L. Hildenbrand, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4005.
- [93] M. B. Liu, P. G. Wahlbeck, *High Temp. Sci.* **1974**, *6*, 179.
- [94] G. K. Samsonov, „The Oxide Handbook“, 2nd Ed., IFI / Plenum Press, New York **1982**, 86.
- [95] J. R. Long, in „Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths“ (Eds.: K. A. Gschneider, L. Eyring), North-Holland Publishing Company, Amsterdam **1984**, Kap. 57.
- [96] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751.
- [97] M. Seth, M. Dolg, P. Fulde, P. Schwertfeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6597.
- [98] P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51.
- [99] G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29.

- [100] B. J. Burger, W. D. Cotton, E. B. Coughlin, S. T. Chacon, S. Hajela, T. A. Herzog, R. Köhn, J. Mitchell, W. E. Piers, P. J. Shapiro, J. E. Bercaw, „*Olefin Polymerization with Single Component Organoscandium and Organoyttrium Catalysts*“ in *Ziegler Catalysts* (Eds.: G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger), Springer-Verlag, Berlin **1995**, 317.
- [101] R. Anwander, „*Rare Earth Metals in Homogeneous Catalysis*“ in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH Publishers, Weinheim **1996**, 866.
- [102] G. A. Molander, *Chemtracts-Org. Chem.* **1998**, *4*, 439.
- [103] G. B. Deacon, P. McKinnon, R. S. Dickson, G. N. Pain, B. O. West, *Appl. Organomet. Chem.* **1990**, *4*, 439.
- [104] F. Scholz, J. Weber, K. Pressel, A. Doerner, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, *301*, 15.
- [105] D. L. Schulz, T. J. Marks, *Adv. Mat.* **1994**, *6*, 719.
- [106] D. G. H. Ballard, A. Courtis, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 994.
- [107] W. J. Evans, S. C. Engerer, P. A. Piliero, A. L. Wayda, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1979**, 1007.
- [108] Z. Zhou, Z. Wu, F. Zhao, X. Song, *Yonji Huaxue* **1989**, *9*, 230.
- [109] W. J. Evans, K. M. Coleson, S. C. Engerer, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4320.
- [110] W. J. Evans, S. C. Engerer, K. M. Coleson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6672.
- [111] W. J. Evans, I. B. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1401.
- [112] W. J. Evans, R. A. Keyer, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1987**, 937.
- [113] C. Ye, C. Quain, X. Yang, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 329.
- [114] M. A. Giardello, V. P. Contidelli, L. Barard, M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10241.
- [115] M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108.
- [116] M. R. Gagné, S. P. Nolan, T. J. Marks, *Organometallics* **1990**, *9*, 1716.

- [117] M. R. Gagné, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275.
- [118] M. R. Gagné, L. Brard, V. P. Conticello, M. A. Giardello, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1992**, *11*, 2003.
- [119] M. A. Giardello, V. P. Conticelli, L. Brard, M. Sabat, A. L. Rheingold, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10212.
- [120] Y. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, *15*, 3770.
- [121] Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9295.
- [122] Y. Li, P. F. Fu, T. J. Marks, *Organometallics* **1994**, *13*, 439.
- [123] T. Sakakura, H. J. Lautenschlager, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 40.
- [124] G. A. Molander, M. Julius, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6347.
- [125] G. A. Molander, P. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4415.
- [126] P. F. Fu, L. Brard, Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7157.
- [127] K. N. Hanison, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9220.
- [128] M. A. Giardello, W. A. King, S. P. Nolan, M. Porchia, C. Sishta, T. J. Marks in „*Energetics of Organometallic Species*“ (Ed.: J. A. M. Simons), Kluwer, Dordrecht **1992**, 35.
- [129] H. Mauermann, T. J. Marks, *Organometallics* **1985**, *4*, 200.
- [130] K. H. den Haan, J. L. deBoer, J. H. Teuben, A. L. Spek, B. Kajib-Prodic, G. R. Hays, R. Huis, *Organometallics* **1986**, *5*, 1726.
- [131] H. J. Heeres, J. Renkema, M. Booji, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1988**, *7*, 2495.
- [132] M. E. Thompson, D. W. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1566.
- [133] X. Olonde, A. Mortreux, F. Petit, K. Bujadoux, *J. Mol. Catal.* **1993**, *82*, 75.
- [134] M. R. Gagné, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275.
- [135] H. Schumann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 474.

- [136] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091.
- [137] G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8103.
- [138] G. Jeske, H. Lauke, M. Mauermann, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8111.
- [139] K. H. den Haan, Y. Wielstra, J. H. Teuben, *Organometallics* **1987**, *6*, 2053.
- [140] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2314.
- [141] M. J. A. Morawietz, *Dissertation*, Technische Universität München **1995**.
- [142] A. Vogel, *Dissertation*, Technische Universität München **1998**.
- [143] H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4908.
- [144] H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, A. Nakamura, S. Miyake, N. Kibino, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5115.
- [145] H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Kanehisa, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7134.
- [146] T. Jiang, Q. Shen, Y. Lin, S. Jin, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 121.
- [147] M. A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3276.
- [148] S. Y. Knjazhanski, L. Elizade, G. Cadenas, B. M. Bulychev, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 33.
- [149] H. W. Görlitzer, *Dissertation*, Technische Universität München **2000**.
- [150] D. J. Wilson, *Polymer* **1993**, *34*, 3504.
- [151] J. H. Yang, M. Tsutsui, *Macromolecules* **1982**, *15*, 230.
- [152] Z. Shen, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *140*, 7.
- [153] S. Zhiquan, O. Jun, W. Fusong, H. Zhenya, Y. Fusheng, Q. Baogong, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1980**, *18*, 3345.
- [154] F. Wang, A. Bolognesi, A. Immirzi, L. Porri, *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 3617.

- [155] W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5084.
- [156] P. Biagini, G. Lugli, L. Abis, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, C16.
- [157] W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 141.
- [158] W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *Organometallics* **1993**, *12*, 3998.
- [159] C. J. Schaverien, J. H. G. Frijns, H. J. Heeres, J. R. van den Linde, J. H. Teuben, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 642.
- [160] R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3232.
- [161] J. Eppinger, *Dissertation*, Technische Universität München **1999**.
- [162] J. M. Boncella, R. A. Andersen, *Organometallics* **1985**, *4*, 205.
- [163] M. Niemeyer, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1996**, 1573.
- [164] W. J. Evans, R. Anwander, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5927.
- [165] W. J. Evans, R. Anwander, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, *14*, 1107.
- [166] W. T. Klooster, R. S. Lu, R. Anwander, W. J. Evans, T. F. Koetzle, R. Bau, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1268.
- [167] W. J. Evans, R. Anwander, R. J. Doedens, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1641.
- [168] R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847.
- [169] W. J. Evans, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5435.
- [170] D. G. H. Ballard, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1975**, 621.
- [171] J. Holton, M. F. Lappert, G. R. Scollary, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 425.
- [172] G. D. Scollary, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 411.
- [173] D. G. H. Ballard, A. Curtis, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 994.
- [174] W. J. Evans, L. R. Chamberlain, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6424.
- [175] W. J. Evans, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7209.

- [176] M. Glanz, S. Deckert, H. Schumann, D. Wolff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2467.
- [177] H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Yokota, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kasai, *Chem. Lett.* **1988**, 1963.
- [178] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 45.
- [179] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 54.
- [180] M. A. Busch, R. Harlow, P. L. Watson, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *140*, 15.
- [181] K. H. den Haan, Y. Wielstra, J. J. W. Eshuis, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, 181.
- [182] C. Shan, Y. Lin, J. Ouyang, Y. Fan, G. Yang, *Makromol. Chem.* **1986**, *188*, 629.
- [183] C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4968.
- [184] H. Yasuda, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *2*, 255.
- [185] I. Yamaguchi, T. Kimishima, K. Osakada, T. Yamamoto, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 2821.
- [186] J. Wang, R. Nomura, T. Endo, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 2901.
- [187] E. Ihara, M. Nodono, H. Yasuda, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1909.
- [188] Z. Zou, Y. Zhang, H. Tezuka, P. Xie, O. Tardif, T. Koizumi, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10533.
- [189] E. Ihara, M. Morimoto, H. Yasuda, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7886.
- [190] S. Y. Knjzhanski, L. Elizalde, G. Cadenas, B. M. Bulychev, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1599.
- [191] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6993.
- [192] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- [193] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6507.

- [194] W. J. Evans, H. Katsumata, *Macromolecules* **1994**, *27*, 2330.
- [195] W. J. Evans, H. Katsumata, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4011.
- [196] W. J. Evans, D. M. DeCoster, J. Greaves, *Organometallics* **1996**, *15*, 3210.
- [197] S. Knjashanski, I. Nomerotsky, B. M. Bulychev, V. K. Belsky, G. L. Soloveichik, *Organometallics* **1994**, *13*, 2075.
- [198] Z. Zou, H. Tezuka, Y. Zhang, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8650.
- [199] Y. Zhang, Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Macromolecules* **1999**, *32*, 939.
- [200] M. Visseaux, D. Barbier-Bandry, O. Blacque, A. Hafid, P. Richard, F. Weber, *New. J. Chem.* **2000**, *24*, 939.
- [201] T. D. Tilley, A. Zalkin, R. A. Andersen, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 551.
- [202] G. B. Deacon, A. J. Koplick, W. D. Raverty, D. G. Vince, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 121.
- [203] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, B. W. Skelton, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1452.
- [204] G. B. Deacon, G. D. Fallon, H. Schumann, R. Weimann, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 409.
- [205] D. F. Evans, G. V. Fazakerly, R. F. Phillips, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1931.
- [206] C. W. DeKock, S. R. Ely, T. E. Hopkins, M. A. Brault, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 625.
- [207] R. G. Hayes, J. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6876.
- [208] R. G. Hayes, J. L. Thomas, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2521.
- [209] E. O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *3*, 181.
- [210] A. L. Wayda, J. L. Dye, *Organometallics* **1984**, *3*, 1605.
- [211] W. A. Herrmann, J. Eppinger, M. Spiegler, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, *16*, 1813.
- [212] J. Eppinger, M. Spiegler, W. Hieringer, W. A. Herrmann, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3080.

- [213] R. Anwander, W. A. Herrmann, „*Features of Organolanthanide Chemistry*“ in *Top. Curr. Chem.* **1996**, 1.
- [214] F. T. Edelmann, „*Scandium, Yttrium and the Lanthanides and Actinides Excluding their Zero Oxidation State Complexes*“ in „*Comprehensive Organometallic Chemistry*“ (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Elsevier Science, New York **1995**, 12.
- [215] W. J. Evans, J. T. Leman, R. D. Clark, J. W. Ziller, *Main Group Met. Chem.* **2000**, 23, 163.
- [216] R. Anwander, *Top. Organomet. Chem.* **1991**, 1.
- [217] J. M. Boncella, *Ph. D. Thesis*, University of California, Berkeley **1982**.
- [218] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2271.
- [219] I. Nagl, W. Scherer, M. Tafipolsky, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1405.
- [220] W. J. Evans, D. K. Drummond, H. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 575.
- [221] M. Klimpel, *Diplomarbeit*, Technische Universität München **1999**.
- [222] G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1959**, 34, 531.
- [223] J. W. Collette, C. W. Tullock, R. N. McDonald, W. H. Buck, A. C. L. Su, J. R. Harrell, R. Mülhaupt, B. C. Anderson, *Macromolecules* **1989**, 22, 3851.
- [224] J. W. Collette, B. W. Ovenall, W. H. Buck, R. C. Ferguson, *Macromolecules* **1989**, 22, 3858.
- [225] B. T. Mallin, M. D. Rausch, Y. G. Lin, S. Dong, J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2030.
- [226] J. C. W. Chien, G. H. Llinas, M. D. Rausch, G. Y. Lin, H. H. Winter, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8569.
- [227] G. N. Babu, R. A. Newmark, H. N. Cheng, G. H. Llinas, J. C. W. Chien, *Macromolecules* **1992**, 25, 7400.
- [228] W. J. Gaultier, J. F. Corrigan, W. J. Taylor, S. Collins, *Macromolecules* **1995**, 28, 3771.
- [229] W. J. Gaultier, S. Collins, *Macromolecules* **1995**, 28, 3779.

- [230] G. W. Coates, R. M. Waymouth, *Science* **1995**, 267, 217.
- [231] A. Razavi, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7529.
- [232] E. Hauptman, R. M. Waymouth, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11586.
- [233] R. L. Kravchenko, A. Masood, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1997**, 16, 3635.
- [234] R. L. Kravchenko, A. Masood, R. M. Waymouth, C. L. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2039.
- [235] C. D. Tagge, R. L. Kravchenko, T. K. Lal, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1999**, 18, 380.
- [236] P. Witte, T. K. Lal, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1999**, 18, 4147.
- [237] Y. Hu, E. D. Carlson, G. G. Fuller, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **1999**, 32, 3334.
- [238] M. Nele, S. Collins, M. L. Dias, J. C. Pinto, S. Lin, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2000**, 33, 7249.
- [239] H. Shanan-Atidi, K. H. Bar-Eli, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 961.
- [240] L. H. Piette, W. A. Anderson, *J. Phys. Chem.* **1959**, 30, 899.
- [241] W. D. Luke, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3241.
- [242] B. E. Mann, C. Spencer, B. F. Taylor, P. Yavari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2027.
- [243] T. J. Thomas, R. G. Hayes, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 23, 487.
- [244] S. P. Nolan, D. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7844.
- [245] C. Qian, H. Li, J. Sun, W. Nie, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 59.
- [246] P. L. Watson, J. F. Whitney, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3271.
- [247] J. J. Eisch in „*Comprehensive Organometallic Chemistry*“ (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford **1995**, Vol. 11, Kap.6.
- [248] M. W. Lynch, J. T. Pullukat, *U. S. Pat. 4455386*, **1984** (Chem. Abstr. **1985**, 101152510h).
- [249] H. Yasuda, H. Tamai, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, 18, 1097.
- [250] M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255.

- [251] C. Schade, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 169.
- [252] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501.
- [253] W. J. Evans, K. J. Forrestal, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2180.
- [254] L. I. Zakharkin, V. V. Gavrilenko, *J. Gen. Chem. USSR Engl. Trans.* **1962**, 32, 688.
- [255] R. Wolfrum, G. Sauermann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 18, 27.
- [256] H. Hoberg, S. Krause, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 1013; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 949.
- [257] T. Y. Her, C. C. Chang, L. K. Liu, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2291
- [258] C. Shan, Y. Lin, J. Quyang, Y. Fan, G. Yang, *Macromol. Chem.* **1987**, 188, 629.
- [259] J. J. Byers, W. T. Pennington, G. H. Robinson, D. C. Hrner, *Polyhedron* **1990**, 9, 2205.
- [260] I. Nagl, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2001**, in press.
- [261] Die Al – N-Bindungsenthalpie wurde von *W. Hieringer* mit DFT-Methoden zu ca. 375 kJ/mol abgeschätzt. Die Gesamtenergie der Bindung beträgt dabei im Vakuum 1152 kJ/mol, wobei die abzuziehende Coulombenergie bei einem Gleichgewichtsabstand von $r_0 = 1.79 \text{ \AA}$ zu 778 kJ/mol berechnet wurde.
- [262] M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwartz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 837.
- [263] W. A. Herrmann, R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. Huber, G. R. J. Artus, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 1789.
- [264] R. L. Gerteis, R. E. Dickerson, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 872.
- [265] Der Ionenradius von Yb(II) ist um ca. 0.15 Å größer, verglichen mit dem entsprechenden Yb(III)-Radius: R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [266] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12071.
- [267] G. Heckmann, M. Niemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4227.

- [268] A. Haaland, W. Scherer, K. Rund, G. S. McGrady, A. J. Downs, O. J. Swany, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3762.
- [269] μ - η^1 -verbrückte Ethylgruppen werden in der Alkali-Metallchemie routinemäßig gefunden, z.B. in $K[Al_2Et_6F]$: a) G. Natta, G. Allegra, G. Perego, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 5033; b) G. Allegra, G. Perego, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 185.
- [270] Leider konnten die Positionen der potentiell agostischen H-Atome in $Cp^*_2Yb(\mu-C_2H_5)Al(C_2H_5)_2(THF)$ nicht lokalisiert werden.
- [271] L. Resconi, U. Giannini, E. Albizzati, F. Piemontesi, *Polym. Prep. Jpn.* **1991**, *32*, 463.
- [272] K. Vanka, M. S. W. Chan, C. C. Pye, T. Ziegler, *Organometallics* **2000**, *19*, 1841.
- [273] A. R. Barron, *Organometallics* **1995**, *14*, 3581.
- [274] C. P. Casey, S. L. Hallenbeck, J. M. Wright, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9680.
- [275] N. Koga, *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *102*, 285.
- [276] P. L. Watson, T. Hershkovitz, *ACS Symp. Series* **1983**, *212*, 459.
- [277] R. Anwander, H. W. Görlitzer, *unpublished results*.
- [278] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865.
- [279] E. O. Fischer, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 52.
- [280] H. Hammel, J. J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 75.
- [281] S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1990**, *9*, 115.
- [282] Y. Mu, W. E. Piers, M. A. McDonald, M. J. Zaworotka, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 2233.
- [283] C. J. Schaverien, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 283.
- [284] M. D. Haar, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, *15*, 1765.
- [285] R. D. Fischer, J. Guan, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *532*, 147.
- [286] G. M. Diamond, S. Rodewald, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 5.
- [287] G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 4030.

- [288] J. N. Christopher, G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 4038.
- [289] G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 4045.
- [290] G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8024.
- [291] A. Vogel, T. Priermeier, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 297.
- [292] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 349.
- [293] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1020.
- [294] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1976**, *12*, 735.
- [295] R. Anwander, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *179*, 33.
- [296] M. Booji, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *264*, 79.
- [297] S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1990**, *9*, 1623.
- [298] M. P. Cava, K. Narasimhan, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3641.
- [299] M. P. Castellani, J. M. Wright, S. J. Geib, A. L. Rheingold, W. C. Trogler, *Organometallics* **1986**, *5*, 1116.
- [300] O. Runte, T. Priermeier, R. Anwander, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1996**, 1385.
- [301] H. W. Görlitzer, M. Spiegler, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1009.
- [302] W. A. Herrmann, N. W. Huber, J. Behm, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1405.
- [303] W. S. Rees, O. Just, H. Schumann, R. Weimann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 419.
- [304] I. J. Propocio, J. J. Carrott, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 177.
- [305] H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, G. Kociok-Köhn, G. A. Molander, J. Winterfeld, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*, 233.
- [306] A. Sekiguchi, M. Ichinohe, M. Takahashi, C. Kabuto, H. Sahurai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1533.
- [307] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.
- [308] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.

- [309] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 802.
- [310] X. J. Lou, G. J. Kubas, C. J. Burns, J. C. Bryan, C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1159.
- [311] $^1J_{Y,H}$ -Kopplungskonstanten für metallkoordinierte M-(η^2 -SiH): a) 136 Hz für M = Cr: M. Dieß, M. Reigys, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1514, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1510; b) 92 Hz für M = Ti: A. Ohff, P. Kosse, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, H. Görls, V. V. Burlakow, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10399; c) 20-70 Hz für M = Mo: X. L. Luo, G. J. Kubas, J. C. Bryan, J. C. Burns, C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10312; d) R. H. Crabtree, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789; e) R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 299.
- [312] Berichte über Hydrosilylierungen mit Lanthanoidocenen und dabei beobachtete Aktivierungen einer (Si-H)-Bindung: a) T. Sakakura, H. J. Lautenschlager, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 40; b) G. A. Molander, M. Julius, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6347; c) G. A. Molander, P. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4415; d) P. F. Fu, L. Brard, Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7157.
- [313] W. Hieringer, J. Eppinger, R. Anwander, W. A. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11983.
- [314] Ein vergleichbarer Sm-Si-Abstand von 3.0524(8) Å wurde in Cp*₂Sm[SiH(SiMe₃)₂] gefunden: N. S. Radu, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8293.
- [315] Vergleichbares Verhalten wurde bereits für (Ph₄C₅H)₂TiCl₂ nachgewiesen: K. H. Thiele, F. Rehbaum, H. Baumann, H. Schumann, F. H. Görlitz, R. Weimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *613*, 76.
- [316] M. P. Castellani, S. J. Geib, A. L. Rheingold, W. C. Boyle, *Organometallics* **1987**, *6*, 2524.
- [317] G. Gerstberger, *Dissertation*, Technische Universität München **1999**.

- [318] T. Imamoto, *Lanthanides in Organic Synthesis* (Eds.: A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees), Academic Press, London **1994**.
- [319] M. Ephritikine, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2193.
- [320] W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, *6*, 803.
- [321] C. Qian, C. Ye, H. Lu, Y. Li, J. Zhou, Y. Ge, M. Tsutsui, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *247*, 161.
- [322] W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2008.
- [323] H. Schumann, G. Jeske, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 255.
- [324] H. Schumann, G. Jeske, *Z. Naturforsch.* **1985**, *B40*, 1490.
- [325] H. Schumann, F. P. W. Reier, E. Palamidis, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, C30.
- [326] G. B. Deacon, D. L. Wilkinson, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *142*, 155.
- [327] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 1007.
- [328] Y. Mu, W. E. Piers, D. C. McQuarrie, M. J. Zaworotka, U. G. Young Jr., *Organometallics* **1996**, *15*, 2720.
- [329] K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 227.
- [330] G. A. Zazuvaev, G. S. Kalinina, E. A. Fedorova, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 157.
- [331] N. M. Ely, M. Tsutsui, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 268.
- [332] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 480.
- [333] P. L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1980**, 652.
- [334] M. E. O'Neill, K. Wade, *Aluminium in Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, New York **1982**, 593.
- [335] A. I. Snow, R. E. Rundle, *Acta Cryst.* **1951**, *4*, 348.

- [336] E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 314.
- [337] J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1971**, 911.
- [338] K. H. den Haan, J. L. deBoer, J. H. Teuben, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 31.
- [339] M. E. Thompson, J. E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 1.
- [340] W. J. Evans, R. Dominguez, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 263.
- [341] P. L. Watson, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6471.
- [342] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 337.
- [343] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6491.
- [344] W. E. Piers, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9406.
- [345] R. G. Teller, R. Bau, *Struct. Bonding* **1981**, *44*, 1.
- [346] R. H. Crabtree in „*Comprehensive Coordination Chemistry*“ (Eds.: G. Wilkinson, J. A. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford **1987**, Vol. 2, 689.
- [347] G. G. Hlatky, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *65*, 1.
- [348] G. T. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 120.
- [349] R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 95.
- [350] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santasiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203.
- [351] G. Parkin, E. Bunel, B. J. Burger, M. S. Trimmer, A. van Asselt, J. E. Bercaw, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 21.
- [352] E. Bunel, B. J. Burger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 976.
- [353] W. J. Evans, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1291.
- [354] W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 74.
- [355] Z. Xie, C. Qian, Y. Huang, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412*, 61.
- [356] C. Qian, D. Deng, C. Ni, Z. Zhang, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *146*, 129.
- [357] R. Duchateau, C. T. van Wee, J. H. Teuben, *Organometallics* **1996**, *15*, 2291.

- [358] J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1986**, *5*, 443.
- [359] W. J. Evans, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, *2*, 1252.
- [360] W. J. Evans, T. P. Hanusa, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* **1987**, *6*, 295.
- [361] M. J. Heeres, M. Maters, J. H. Teuben, G. Helgesson, S. Jagner, *Organometallics* **1992**, *11*, 350.
- [362] I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboinikov, G. K. Magomedov, *Metalloorgan. Khim.* **1989**, *2*, 810.
- [363] M. L. Steigerwald, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 308.
- [364] H. Rabaa, J. Y. Saillard, R. J. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4327.
- [365] E. Folga, T. Ziegler, L. Fan, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 741.
- [366] T. Ziegler, E. Folga, A. Berces, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 636.
- [367] D. Deng, Y. Jiang, C. Qian, G. Wu, P. Zheng, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 185.
- [368] W. J. Evans, M. S. Sollberger, S. I. Khan, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 439.
- [369] S. P. Nolan, D. Stern, D. Hedden, T. J. Marks, *ACS Symp. Series* **1990**, *428*, 159.
- [370] P. L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, 276.
- [371] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, *10*, 134
- [372] B. J. Deelman, M. Booji, A. Meetsma, J. H. Teuben, H. Kooijman, A. L. Spek, *Organometallics* **1995**, *14*, 2306.
- [373] M. Booji, B. J. Deelman, R. Duchateau, D. S. Posman, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 3531.
- [374] D. O'Hare, J. Manriquez, J. S. Miller, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 491.
- [375] C. Qian, Y. Ge, D. Deng, Y. Gu, C. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 175.
- [376] C. Qian, D. Zhu, D. Li, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 175.
- [377] W. J. Evans, I. Bloom, S. C. Engerer, *J. Catalysis* **1983**, *84*, 468.

- [378] J. P. Mitchell, S. Hajela, S. K. Brookhart, K. I. Hardcastle, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1045.
- [379] H. J. Heeres, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, *10*, 1980.
- [380] C. J. Schaverien, *Organometallics* **1994**, *13*, 69.
- [381] L. Jia, X. Yang, A. M. Seyan, I. D. L. Albert, P. F. Fu, S. Yang, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7900.
- [382] G. A. Molander, J. O. Hoberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3123.
- [383] S. P. Nolan, M. Porchia, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 1450.
- [384] C. Qian, D. Zhu, Y. Gu, *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, L1.
- [385] C. Qian, D. Zhu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1599.
- [386] E. A. Bijpost, R. Duchateau, J. H. Teuben, *J. Mol. Catal.* **1995**, *95*, 121.
- [387] S. Y. Knjazhanski, E. B. Lobkovsky, B. M. Bulychev, V. K. Belsky, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 311.
- [388] D. A. Laske, R. Duchateau, J. H. Teuben, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 149.
- [389] Y. K. Gun'ko, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, V. K. Belsky, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, 289.
- [390] H. Schumann, W. Genthe, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, C7.
- [391] H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. B. Hossain, D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 67.
- [392] J. W. Bruno, T. J. Marks, L. R. Morss, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6824.
- [393] W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2015.
- [394] Voskoboynikov
- [395] S. Arndt, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 4690.
- [396] K. H. den Haan, J. H. Teuben, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1984**, *103*, 333.
- [397] J. Renkema, J. H. Teuben, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 241.
- [398] E. B. Coughlin, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *Inorg. Chim. Acta.* **1996**, *242*, 205.

- [399] W. J. Evans, D. K. Drummond, T. P. Hanusa, R. J. Doedens, *Organometallics* **1987**, *6*, 2279.
- [400] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 1385.
- [401] Eine eingehende NMR-Studie 2-kerniger Yttrocen-Hydride findet sich in: K. C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 228.
- [402] G. Desurmont, Y. Li, H. Yasuda, T. Marno, N. Kanehisa, Y. Kai, *Organometallics* **2000**, *19*, 1811.
- [403] N. Höck, W. Oroschin, G. Paolucci, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 738.
- [404] D. Stern, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9558.
- [405] H. Yasuda, E. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1745.
- [406] X. Ji, S. Peng, Y. Li, J. Qufang, *Sci. Sin.* **1986**, *29*, 8.
- [407] H. Schumann, I. Albrecht, J. Pickhardt, E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, C5.
- [408] I. Albrecht, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, C29.
- [409] R. D. Rogers, L. M. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *442*, 83.
- [410] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, C5.
- [411] P. N. Hazin, J. C. Huffman, J. C. Bruno, *Organometallics* **1987**, *6*, 23.
- [412] H. van der Heijden, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* **1989**, *8*, 255.
- [413] C. J. Schaverien, *Organometallics* **1992**, *11*, 3476.
- [414] C. J. Schaverien, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, *11*, ???
- [415] M. Booiij, N. H. Kiers, A. Meetsma, J. H. Teuben, W. J. J. Smets, A. L. Spek, *Organometallics* **1989**, *8*, 2454.
- [416] H. van der Heijden, P. Pasma, E. J. M. deBoer, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* **1989**, *8*, 1459.
- [417] H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 962.

- [418] H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, *8*, 2637.
- [419] A. D. Pangborn, M. A. Giardello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, F. J. Timmers, *Organometallics* **1996**, *15*, 1518.
- [420] M. Oki, „*Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry*“, VCH Weinheim **1985**.
- [421] L. W. Reeves, T. H. Shaddick III. *Chem. Rev.* **1970**, *30*, 899.
- [422] M. Spaeth, P. Plischka, F. M. Bohnen, R. Herbst-Irmer, H. Laatsch, *J. prakt. Chem.* **1977**, *339*, 243.
- [423] E. Samuel, Y. Mu, J. F. Harrod, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3435.
- [424] J. Arnold, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Organometallics* **1987**, *6*, 473.
- [425] J. Arnold, D. N. Shina, T. D. Tilley, *Organometallics* **1986**, *5*, 2037.
- [426] *IPDS Operating System, Version 2.6*, STOE & Cie. GmbH, Darmstadt, **1995**.
- [427] D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham **1974**, Tab. 2.3.1.
- [428] D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham **1974**, Tab. 2.2.B.
- [429] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *SIR-92*, Universität Bari, Italien **1992**.
- [430] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determinations*, Universität Göttingen **1993**.
- [431] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *A46*, C34.
- [432] C. M. Fendrick, L. D. Schertz, V. W. Day, T. J. Marks, *Organometallics* **1988**, *7*, 1828.

Veröffentlichte Teile der vorliegenden Dissertation

Publikationen

- (1) „Fluxional Behavior of Indenyl-Derived Ytterbocene(II) Complexes. The SiHR₂ Group as a NMR Spectroscopic Probe“, M. G. Klimpel, W. A. Herrmann, R. Anwander, *Organometallics* **2000**, *19*, 4666.
- (2) „Peralkylated Ytterbium(II) Aluminate Complexes YbAl₂R₈. New Insights into the Nature of Aluminate Coordination“, M. G. Klimpel, R. Anwander, M. Tafipolsky, W. Scherer, *Organometallics* **2001**, *20*, im Druck.
- (3) „DIBAH-mediated Amide/Hydride Transformation in *ansa*-Lanthanidocene(III) Complexes“, M. G. Klimpel, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Organometallics* **2001**, *20*, eingereicht.
- (4) „Sterically crowded Lanthanidocene(III) Complexes. Synthesis *via* Silylamine Elimination and β-SiH Monoagostic Rigidity“, M. G. Klimpel, H. W. Görlitzer, M. Spiegler, M. Tafipolsky, W. Scherer, W. A. Herrmann, R. Anwander, *Organometallics* **2001**, *20*, eingereicht.
- (5) „Asymmetric Rare Earth Amides – New Synthetic Precursors in Rare Earth Metal Chemistry“, H. W. Görlitzer, M. G. Klimpel, P. Sirsch, M. Spiegler, M. Tafipolsky, W. Scherer, R. Anwander, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, eingereicht.
- (6) „Synthesis and Characterization of Mixed Tetraalkylaluminate Complexes of Lanthanidocene(III) Complexes“, M. G. Klimpel, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Organometallics* **2001**, *20*, in Vorbereitung.
- (7) „Synthesis and Characterization of Terminal Alkyl Derivatives of Lanthanidocene(III) Complexes *via* Highly Reactive Tetraalkylaluminate Intermediates“, M. G. Klimpel, J. Eppinger, M. Spiegler, M. Tafipolsky, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Organometallics* **2001**, *20*, in Vorbereitung.
- (8) „Alkylaluminate Complexes of the Lanthanides“, M. G. Klimpel, R. Anwander, *Chem. Rev.* **2001**, eingeladener Artikel.

Vorträge und Posterpräsentationen

- 1) „Kationische Seltenerd-ansa-Metallocene für *Danishefsky* Hetero-*Diels-Alder* Cyclisierungen“ (Vortrag), M. G. Klimpel, J. Eppinger, W. A. Herrmann, 1. Statusseminar des Bayerischen Forschungsverbunds Katalyse (FORKAT II) 25.06., Technische Universität München, **1999**.
- 2) „Fluxional 1-Silylindenyl Ytterbocene(II) Complexes – Model Systems for the *Waymouth* Catalyst?“ (Vortrag), M. G. Klimpel, R. Anwander, XII. Tage der Seltenen Erden 02.12. – 04.12., Universität Hamburg, **1999**.
- 3) „New Lanthanide Amide Complexes – Potential Candidates for Amine Elimination Reactions“ (Poster), H. W. Görlitzer, M. G. Klimpel, P. Sirsch, M. Spiegler, M. Tafipolsky, W. Scherer, R. Anwander, XII. Tage der Seltenen Erden, 02.12. – 04.12., Universität Hamburg, **1999**.
- 4) „Fluxional Behavior of Bis(indenyl) Ytterbocene(II) Complexes. The SiHR₂ group as a NMR Spectroscopic Probe“ (Poster), M. G. Klimpel, W. A. Herrmann, R. Anwander, Conference on Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization (OCOP) 18.06. – 22.06., Universität Oslo, **2000**.
- 5) „Synthese von Aluminat- und Alkylderivaten der dreiwertigen Seltenerd-Metallocene“ (Vortrag), M. G. Klimpel, W. A. Herrmann, 2. Statusseminar des Bayerischen Forschungsverbunds Katalyse (FORKAT II) 29.06., Technische Universität München, **2000**.
- 6) „Derivatization of Lanthanidocene Silylamide Complexes“ (Vortrag), M. G. Klimpel, J. Eppinger, M. Spiegler, P. Sirsch, W. Scherer, W. A. Herrmann, R. Anwander, XIII. Tage der Seltenen Erden, 30.11. – 02.12., Universität Stuttgart, **2000**.

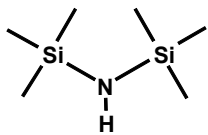
Lebenslauf

Persönliche Daten:

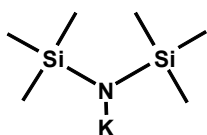
Name, Vorname: Klimpel, Michael Gerhard
geboren: 3. April 1974
in: Freilassing, Bayern
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Ausbildung:

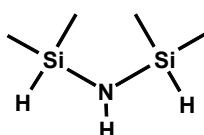
1980 – 1984 Grundschule Marzoll
1984 – 1993 Karlsruhgymnasium Bad Reichenhall
November 1993: Aufnahme des Chemiestudiums an der TU München
September 1994: Ferienakademie der TU München und der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Oktober 1995 Diplom-Vorprüfung
Juli 1998 Diplom-Hauptprüfung
September 1998 –
Februar 1999 Diplomarbeit bei Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Wolfgang A. Herrmann über „Neue amidische Vorstufen für Seltenerd-Metallocene“
Abschluß zum Dipl.-Chem.(Univ.)
April 1999 – Juni 2001 Doktorarbeit auf dem Gebiet der Organolanthanoid-Chemie bei Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Wolfgang A. Herrmann über „Alkylaluminat-Komplexe der zwei- und dreiwertigen Seltenerdmetalle“
Industrie-Kooperation mit der BAYER AG



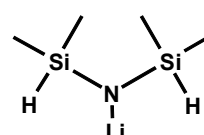
1



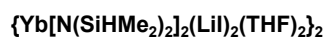
2



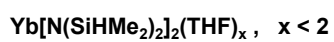
3



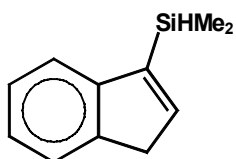
4



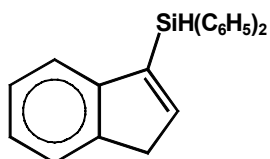
9



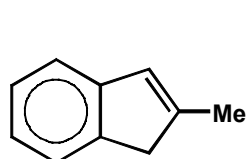
10



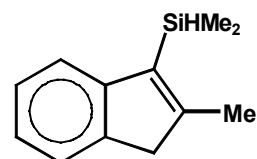
11



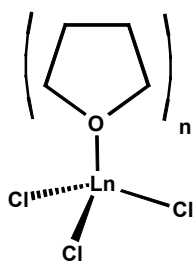
12



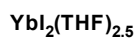
13



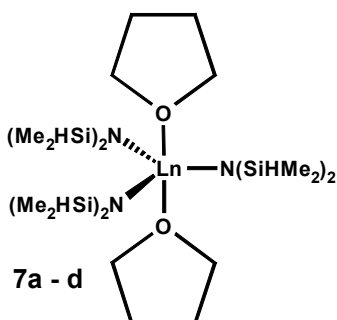
14



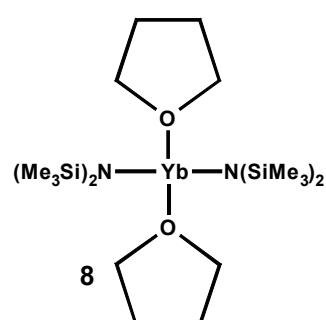
5a - d



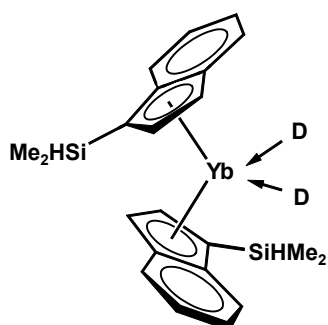
6



7a - d



8

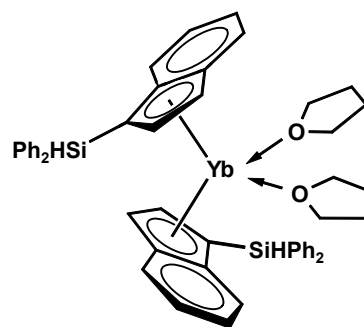


15a - c

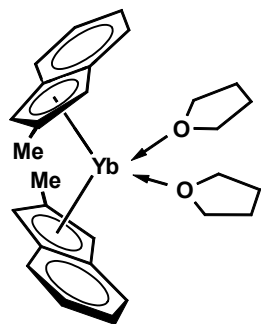
a: D = THF

b: D = Melmz

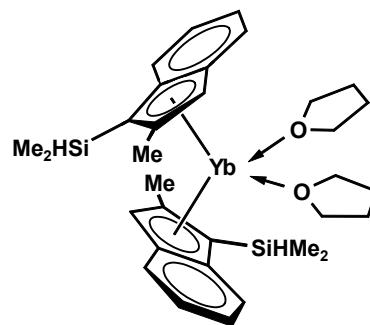
c: D = TMEDA



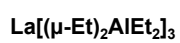
16



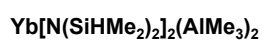
17



18



19



20



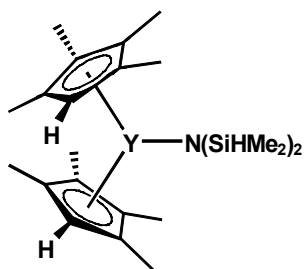
21



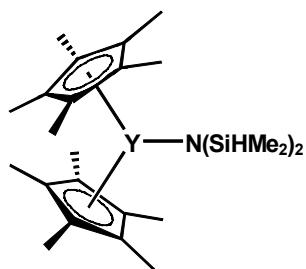
22



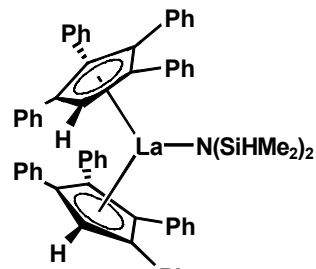
23



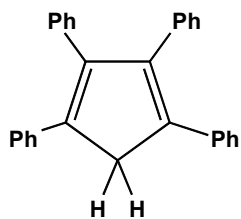
24



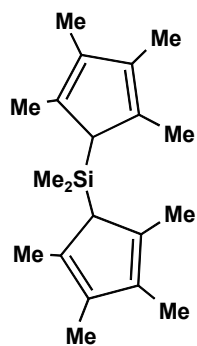
25



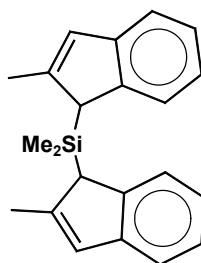
26



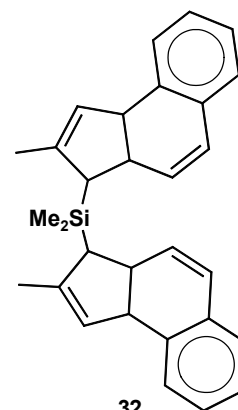
27



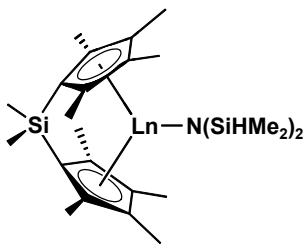
28



30



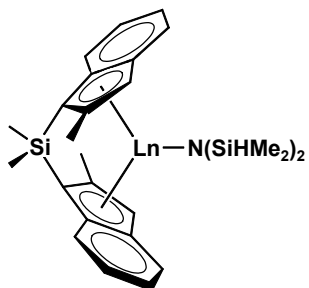
32



29a,b

a: Ln = Y

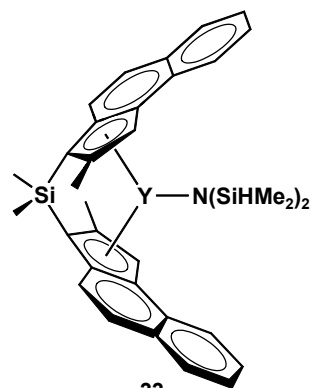
b: Ln = La



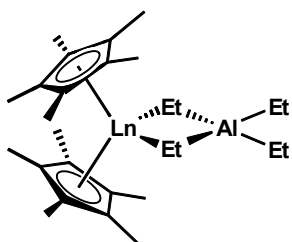
31a,b

a: Ln = Y

b: Ln = Ho

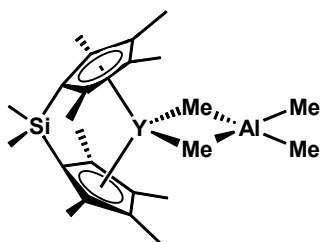


33

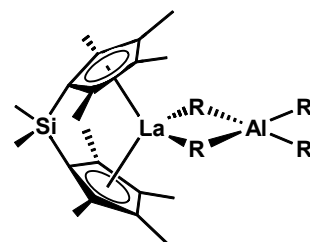


34: Ln = Y

36: Ln = La



37

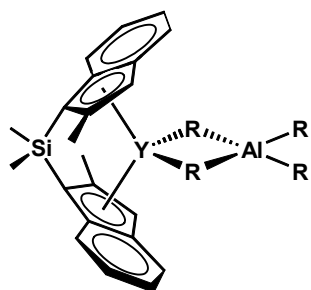


39a-c

a: R = Me

b: R = Et

c: R = iBu

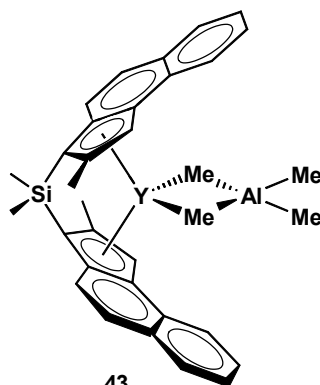


40a-c

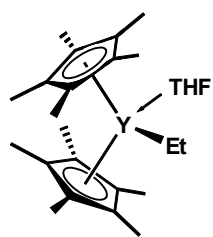
a: R = Me

b: R = Et

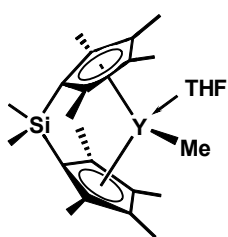
c: R = iBu



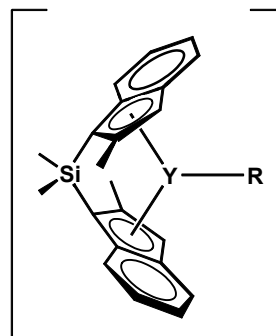
43



35



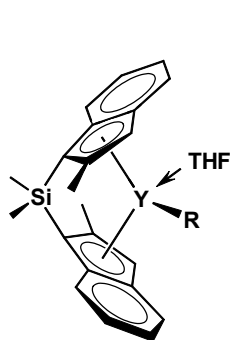
38



41a,b X

a: R = Me

b: R = Et

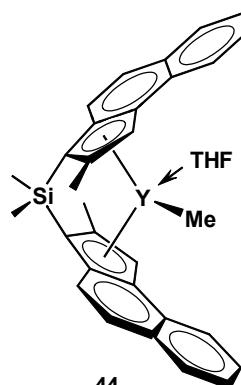


42a-c

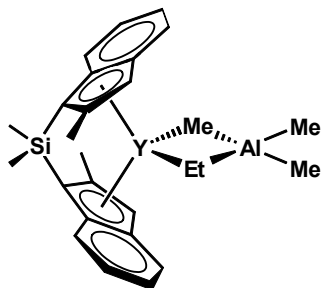
a: R = Me

b: R = Et

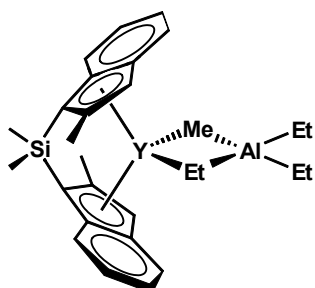
c: R = iBu



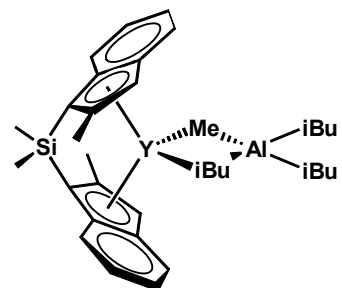
44



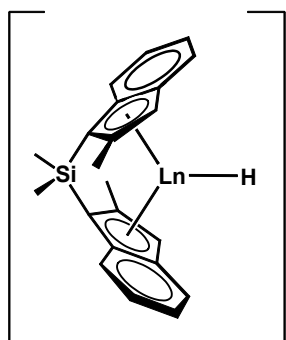
45



46

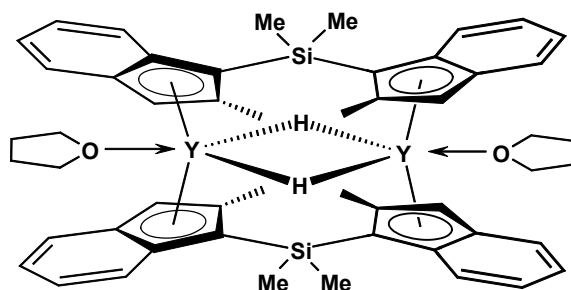


47

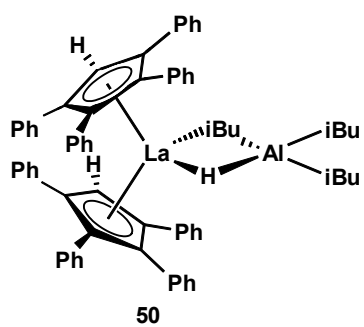


48a,b X

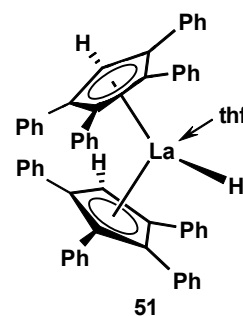
a: Ln = Y
b: Ln = Ho



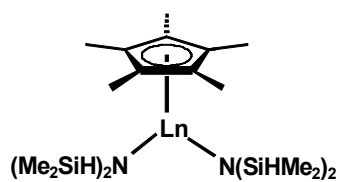
49



50

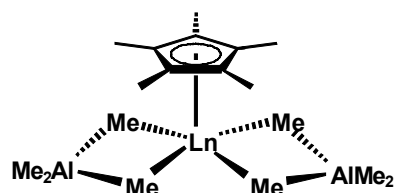


51



52a-c

a: Ln = Y
b: Ln = Lu
c: Ln = La



53a,b

a: Ln = Y
b: Ln = Lu