

# Synthese homo- und heterotrimetallischer Übergangsmetallkomplexe mit verbrückten Cyclopentadienyl-Liganden

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker  
Matthias Edelmann  
aus Ludwigshafen am Rhein

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften  
Institut für Chemie  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Karl-Heinz Reichert

1. Bericht: Prof. Dr. rer. nat. Jörn Müller

2. Bericht: Prof. Dr. rer. nat. Herbert Schumann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 15. März 2002

Berlin 2002

D 83

Für meine Familie

# Abstract

Matthias Edelmann

## Synthese homo- und heterotrimetallischer Übergangsmetallkomplexe mit verbrückten Cyclopentadienyl-Liganden

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen Untersuchungen zur Synthese neuartiger Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)silan-Liganden sowie deren homo- und heterotrimetallischer Organometallkomplexe. Es werden 17 dreikernige Verbindungen beschrieben, die alle vollständig mittels Massenspektrometrie, Kernresonanzspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden.

Die neuen Tris(cyclopentadienyl)silane  $\text{RSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ : **1**;  $\text{R} = \text{Ph}$ : **4**) entstehen als viskose Öle durch Metathese von drei Äquivalenten  $\text{NaCp}$  mit  $\text{RSiCl}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ). Die Verbindungen neigen zur raschen Oligomerisierung infolge von Diels-Alder-Reaktionen und werden deshalb gleich zu den Trithalliumverbindungen  $\text{RSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ : **3**;  $\text{R} = \text{Ph}$ : **6**) umgesetzt.

Durch die Reaktion von **3** und **6** mit späten Übergangsmetallhalogeniden können die elektronenreichen homotrimetallischen Komplexe  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[(\text{PPh}_3)\text{NiCl}]_3$  **9**,  $\text{RSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Co}(\text{CO})_2]_3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ : **10**;  $\text{R} = \text{Ph}$ : **19**),  $\text{RSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Rh}(\text{cod})]_3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ : **11**;  $\text{R} = \text{Ph}$ : **20**) und  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Ir}(\text{cod})]_3$  **12** synthetisiert werden. Die Struktur der metallorganischen Verbindung **20** kann mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die drei  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\text{cod})$ -Fragmente sind windradähnlich um die  $\text{PhSi}$ -Brücke angeordnet, um somit dem sterischen Druck auszuweichen.

Im Hinblick auf die Anwendung dreikerniger Organometallkomplexe bei homogenen Katalysereaktionen werden die Trithalliumverbindungen **3** und **6** mit verschiedenen Halbsandwichverbindungen des Titans und Zirkoniums umgesetzt. Die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Komplexe können durch die  $\text{Cp}$ -,  $\text{Cp}^-$ - und  $\text{Cp}^*$ -Gegenliganden variiert werden. Durch Salzeliminierungsreaktionen lassen sich die Komplexe  $\text{RSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpTiCl}_2]_3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ : **13**;  $\text{R} = \text{Ph}$ : **21**),  $\text{RSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ : **14**;  $\text{R} = \text{Ph}$ : **22**),  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$  **15**,  $\text{RSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpZrCl}_2]_3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ : **16**;  $\text{R} = \text{Ph}$ : **23**),  $\text{RSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]_3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ : **17**;  $\text{R} = \text{Ph}$ : **24**) und  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]_3$  **18** synthetisieren. Die dargestellten Komplexe sind formal aus drei äquivalenten Metalloendichlorid-Einheiten aufgebaut, die über eine Silyl-Gruppe miteinander verknüpft sind.

Zur Darstellung heterotrimetallischer Übergangsmetallkomplexe wird ein Syntheseweg entwickelt, bei dem der Ligand an Ferrocen aufgebaut wird. In zwei Schritten kann ausgehend von  $\text{FcSiMeCl}_2$  **25** die Dilithioverbindung  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFeLi}]_2$  **26** dargestellt werden. Die anschließende Umsetzung mit zwei Äquivalenten  $\text{CpZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  liefert die erste bekannte heterotrimetallische Organometallverbindung  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}][\text{CpZrCl}_2]_2$  **27** mit einem Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)silan-Liganden. Die Identität von **27** kann mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden.

Im Anschluß werden weitere Synthesebausteine zum Aufbau eines Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)silan-Liganden dargestellt. Hierbei werden ausgehend von dem disubstituierten Cyclopentadien  $(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{SiMeCl}_2)(\text{SiMe}_3)$  die funktionalisierten einkernigen Komplexe  $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]\text{Rh}(\text{cod})$  **28**,  $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]\text{ZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  **29** und  $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]\text{CpZrCl}_2$  **30** synthetisiert. Erste Untersuchungen zur Reaktivität der Verbindungen **28** und **30** mit verschiedenen Metallocyclopentadienyl- und Metallindenyl-Verbindungen werden beschrieben.

Die Aktivität des homotrimetallischen Zirkoniumkomplexes **16** wird bei der homogenen Polymerisation von Ethylen getestet. Im Vergleich zu  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  liefert die dreikernige Verbindung **16** ein Polyethylen, dessen Molekulargewicht um den Faktor 10 größer ist. Dieses Ergebnis läßt auf mögliche intramolekulare Wechselwirkungen schließen.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. J. Müller in der Zeit von April 1997 bis August 2001 im Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin angefertigt.

## **Danksagung**

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. J. Müller, danke ich recht herzlich für die Bereitstellung des interessanten Forschungsthemas, die freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit in Form von zahlreichen und informativen Diskussionen sowie für die gewährten Freiräume. Darüber hinaus möchte ich mich für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und wertvoller Institutsmittel bedanken.

Herrn Prof. Dr. Herbert Schumann spreche ich meinen Dank für die Übernahme der zweiten Berichterstattung aus.

Es sei auch den Mitarbeitern der Analysenabteilungen des Instituts gedankt: Heike Westphal (MS), Manfred Dettlaff und Dr. Heinz-Jürgen Kroth (NMR), Ursula Kieper (CHN), Marina Borowski (RSA).

Mein weiterer Dank gilt Dr. Petra Escarpa für das Lösen der Röntgenstrukturanalysen.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“.

Meinen Eltern danke ich recht herzlich für die immerwährende Unterstützung und ihr Interesse während meines Studiums und meiner Promotion.

Ebenfalls möchte ich mich recht herzlich bei Dr. Claudia Werner und Emma Werner für ihre Geduld und ihren Beistand während des Verfassens dieser Arbeit bedanken.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Arbeitskolleg/innen Dr. Petra Escarpa, Dipl.-Chem. Hendrikje Töppel, Dipl.-Chem. Dirk Tews, Dipl.-Chem. Carsten Schiller, Dr. Paul Moran, Dipl.-Chem. Martin Kempf, BSc. Andrew Hejl und BSc. David Kennedy für das angenehme Arbeitsklima und die vielen guten Ratschläge, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen, bedanken.

# Inhalt

1	Einleitung und Aufgabenstellung .....	1
2	Bisheriger Kenntnisstand .....	3
2.1	Bimetallische Organometallkomplexe.....	3
2.2	Homobimetallische Organometallkomplexe mit verbrückenden Cyclopentadienyl-Liganden .....	4
2.3	Heterobimetallische Organometallkomplexe mit verbrückenden Cyclopentadienyl-Liganden .....	8
2.4	Trimetallische Organometallkomplexe mit verbrückenden Cyclopentadienyl-Liganden .....	12
2.5	Katalytische Anwendungen von Metallocendichlorid-Komplexen .....	13
3	Eigene Ergebnisse.....	16
3.1	Synthese der Liganden.....	16
3.1.1	Tris(cyclopentadienyl)methylsilan 1 / [Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- methylsilan]trithallium(I) 3 .....	16
3.1.2	Tris(cyclopentadienyl)phenylsilan 4 / [Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- phenylsilan]trithallium(I) 6 .....	19
3.2	Darstellung der Monocyclopentadienylmetalltrichloride .....	20
3.2.1	Trichloro( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)titan(IV) 7.....	20
3.2.2	Trichloro( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)zirkonium(IV)-DME 8 .....	23
3.3	Homotrimetallische Komplexe mit dem Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- methylsilan-Liganden 2 .....	24
3.3.1	[ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris[triphenylphosphan- chloronickel], MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [(PPh <sub>3</sub> )NiCl] <sub>3</sub> 9 .....	25
3.3.2	[ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]hexakis(carbonyl)tricobalt, MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Co(CO) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 10.....	28

3.3.3	[ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)-trirhodium, MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Rh(cod)] <sub>3</sub> 11.....	31
3.3.4	[ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)-triiridium, MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Ir(cod)] <sub>3</sub> 12.....	34
3.3.5	[ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris[ $\eta^5$ -cyclopentadienyl-dichlorotitan], MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [CpTiCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 13.....	37
3.3.6	[ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris[ $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-dichlorotitan], MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cp <sup>^</sup> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 14.....	40
3.3.7	[ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris[ $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl-dichlorotitan], MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cp <sup>*</sup> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 15.....	43
3.3.8	[ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris[ $\eta^5$ -cyclopentadienyl-dichlorozirkonium], MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [CpZrCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 16.....	46
3.3.9	[ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris[ $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-dichlorozirkonium], MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cp <sup>^</sup> ZrCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 17.....	50
3.3.10	[ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris[ $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl-dichlorozirkonium], MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cp <sup>*</sup> ZrCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 18.....	54
3.4	Homotrimetallische Komplexe mit dem Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-phenylsilan-Liganden 5.....	57
3.4.1	[ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilan]hexakis(carbonyl)tricobalt, PhSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Co(CO) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 19.....	58
3.4.2	[ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilan]tris( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)-trirhodium, PhSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Rh(cod)] <sub>3</sub> 20.....	61
3.4.3	[ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilan]tris[ $\eta^5$ -cyclopentadienyl-dichlorotitan], PhSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [CpTiCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 21.....	68
3.4.4	$\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilan]tris[ $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-dichlorotitan], PhSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cp <sup>^</sup> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 22.....	71
3.4.5	$\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilan]tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl-dichlorozirkonium), PhSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [CpZrCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 23.....	73
3.4.6	[ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilan]tris[ $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-dichlorozirkonium], PhSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cp <sup>^</sup> ZrCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 24.....	75

3.5	Stufenweiser Aufbau des Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan-Liganden 5 und Synthese dreikerniger Organometallkomplexe mit verschiedenen Übergangsmetallen .....	77
3.5.1	[(Dichloromethylsilyl)- $\eta^5$ -cyclopentadienyl]( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-eisen, FcSiMeCl <sub>2</sub> 25 .....	78
3.5.2	[Bis(cyclopentadienyl)ferrocenylmethylsilan]dilithium, MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [CpFe]Li <sub>2</sub> 26.....	81
3.5.3	[ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]{ [ $\eta^5$ -cyclopentadienyleisen]- bis[ $\eta^5$ -cyclopentadienyl-dichlorozirkonium] }, MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [CpFe][CpZrCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> 27.....	82
3.5.4	[(Dichloromethylsilyl)- $\eta^5$ -cyclopentadienyl]( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)- rhodium, [(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )SiMeCl <sub>2</sub> ]Rh(cod) 28.....	93
3.5.5	[(Dichloromethylsilyl)- $\eta^5$ -cyclopentadienyl]trichlorozirkonium-DME, [(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )SiMeCl <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>3</sub> ·DME 29 .....	96
3.5.6	[(Dichloromethylsilyl)- $\eta^5$ -cyclopentadienyl]( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- dichlorozirkonium, [(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )SiMeCl <sub>2</sub> ]CpZrCl <sub>2</sub> 30.....	98
3.5.7	Versuche zum stufenweisen Aufbau dreifach verbrückender Liganden mit den Komplexen 28 und 30 .....	100
3.6	Katalytische Reaktionen .....	103
4	Zusammenfassung .....	106
5	Experimenteller Teil .....	113
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	113
5.2	Analysenmethoden .....	113
5.2.1	Elementaranalyse .....	113
5.2.2	Massenspektrometrie .....	114
5.2.3	Kernresonanzspektroskopie.....	114
5.2.4	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen .....	114
5.3	Synthese der Ausgangsverbindungen.....	114

5.4	Arbeitsvorschriften .....	115
5.4.1	Synthese der Monocyclopentadienylmetalltrichloride .....	115
5.4.1.1	Synthese von Cp <sup>∗</sup> TiCl <sub>3</sub> 7 .....	115
5.4.1.2	Synthese von Cp <sup>∗</sup> ZrCl <sub>3</sub> ·DME 8 .....	116
5.4.2	Synthese der Liganden .....	117
5.4.2.1	Synthese von MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 1 .....	117
5.4.2.2	Synthese von MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Tl) <sub>3</sub> 3 .....	117
5.4.2.3	Synthese von PhSi(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 4 .....	118
5.4.2.4	Synthese von PhSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Tl) <sub>3</sub> 6 .....	119
5.4.3	Synthese von Komplexen mit Tris(η <sup>5</sup> -cyclopentadienyl)- methylsilyl-Liganden .....	119
5.4.3.1	Synthese von MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Ni(PPh <sub>3</sub> )Cl] <sub>3</sub> 9 .....	119
5.4.3.2	Synthese von MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Co(CO) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 10 .....	120
5.4.3.3	Synthese von MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Rh(cod)] <sub>3</sub> 11 .....	121
5.4.3.4	Synthese von MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Ir(cod)] <sub>3</sub> 12 .....	122
5.4.3.5	Synthese von MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [CpTiCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 13 .....	123
5.4.3.6	Synthese von MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cp <sup>∗</sup> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 14 .....	124
5.4.3.7	Synthese von MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cp <sup>*</sup> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 15 .....	125
5.4.3.8	Synthese von MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [CpZrCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 16 .....	126
5.4.3.9	Synthese von MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cp <sup>∗</sup> ZrCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 17 .....	127
5.4.3.10	Synthese von MeSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cp <sup>*</sup> ZrCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 18 .....	130
5.4.4	Synthese von Komplexen mit Tris(η <sup>5</sup> -cyclopentadienyl)- phenylsilyl-Liganden .....	131
5.4.4.1	Synthese von PhSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Co(CO) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 19 .....	131
5.4.4.2	Synthese von PhSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Rh(cod)] <sub>3</sub> 20 .....	132
5.4.4.3	Synthese von PhSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [CpTiCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 21 .....	133
5.4.4.4	Synthese von PhSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cp <sup>∗</sup> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 22 .....	133
5.4.4.5	Synthese von PhSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [CpZrCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 23 .....	134
5.4.4.6	Synthese von PhSi(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cp <sup>∗</sup> ZrCl <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> 24 .....	135

5.4.5	Stufenweiser Aufbau des Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan-Liganden ..	136
5.4.5.1	Synthese von $(C_5H_5)Fe(C_5H_4)SiMeCl_2$ 25.....	136
5.4.5.2	Synthese von $MeSi(C_5H_4)_3[CpFe]Li_2$ 26 .....	137
5.4.5.3	Synthese von $MeSi(C_5H_4)_3[CpZrCl_2]_2[CpFe]$ 27 .....	138
5.4.5.4	Synthese von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ 28 .....	139
5.4.5.5	Synthese von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]ZrCl_3 \cdot DME$ 29.....	139
5.4.5.6	Synthese von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]CpZrCl_2$ 30.....	140
5.4.6	Polymerisation von Ethylen .....	142
5.4.6.1	Katalysator: $Cp_2ZrCl_2$ .....	142
5.4.6.2	Katalysator: $MeSi(C_5H_4)_3[CpZrCl_2]_3$ .....	142
6	Anhang .....	143
6.1	Abkürzungsverzeichnis.....	143
6.2	Literaturverzeichnis .....	145

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Wurzeln der metallorganischen Chemie reichen bis ins 18. Jahrhundert zurück. Im Jahre 1760 stellte *Cadet de Grassicourt* auf der Suche nach einer unsichtbaren Tinte durch Erhitzen von Arsenik mit Kaliumacetat die Verbindung Kakodyloxid  $[\text{Me}_2\text{As}]_2\text{O}$  her, ohne jedoch deren Struktur zu kennen. Die Cadetsche Flüssigkeit ist die erste bekannte Organometallverbindung<sup>1</sup>. Bereits 70 Jahre später wurde von dem dänischen Chemiker *Zeise* der erste Übergangsmetall- $\pi$ -Komplex  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  dargestellt<sup>2</sup>. Von diesem Zeitpunkt an begann die erste große Entwicklung der metallorganischen Chemie. Ende des 19. Jahrhunderts synthetisierte *Mond* die ersten binären Carbonylverbindungen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>3</sup>.

Einen weiteren großen Sprung machte die Entwicklung der metallorganischen Chemie in der Mitte dieses Jahrhunderts dank der zufälligen Entdeckung von Ferrocen durch die Arbeitsgruppen von *Pauson*<sup>4</sup> und *Miller*<sup>5</sup>. Die ursprünglich angenommene Ferrocen-Struktur mit zwei Eisen-Kohlenstoff- $\sigma$ -Einfachbindungen wurde wenig später von *Fischer*<sup>6</sup> und *Wilkinson*<sup>7</sup> widerlegt, und statt dessen wurde die "Sandwich-Struktur" eingeführt. Für diese Entdeckung erhielten beide Forscher im Jahre 1973 den Nobelpreis.

Das neuartige Gebiet der metallorganischen Chemie spielte nicht nur in den Laboratorien eine wichtige Rolle. Metallorganische Verbindungen hielten auch als Katalysatoren Einzug in die Industrie. Im Jahre 1938 wurde von *Roelen* die unter dem Namen Oxosynthese bekannte Hydroformylierung entdeckt und galt als Meilenstein in der homogenen Katalyse<sup>8</sup>. Bei der Oxosynthese sind Metallcarbonyl-Derivate als katalytische Schlüsselspezies wirksam. Diese Entdeckung gab der Forschung auf dem Gebiet der metallorganischen Katalyse weitere entscheidende Impulse.

Fast zeitgleich entdeckte *Reppe* die Oligomerisation und Carbonylierung von Alkinen mit Nickelkatalysatoren<sup>9</sup>. Seit Anfang der 50er Jahre stieg die Zahl der industriellen homogenkatalytischen Prozesse rasant an. Die Arbeitsgruppe von *Ziegler* entdeckte 1953 die Niederdruckpolymerisation von Ethylen<sup>10</sup>. Ein Jahr nach dieser Entdeckung führte *Natta* das Konzept der stereoselektiven  $\alpha$ -Olefinpolymerisation ein<sup>11</sup>.

Weitere wichtige metallkatalysierte Reaktionen in der chemischen Industrie<sup>12</sup> sind die palladiumkatalysierte Olefinoxidation im Wacker-Verfahren<sup>13</sup>, die selektive Hydrierung von Olefinen mit dem Wilkinson-Katalysator  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ <sup>14</sup>, der Aufbau höherer Alkene aus

Ethylen im SHOP-Prozeß in Gegenwart von Nickelkatalysatoren<sup>15</sup> sowie die Rhodium/Iodid-katalysierte Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure nach dem Monsanto-Verfahren<sup>16</sup>.

Ein weiteres wichtiges Gebiet der metallorganischen Chemie ist die enantioselektive Katalyse mit chiralen Organometallkomplexen<sup>17</sup>. Der Arbeitsgruppe von *Brintzinger* gelang die stereoselektive Polymerisation von Propen mit Hilfe eines chiralen *ansa*-Metallocenkatalysators<sup>18</sup>. Von diesem Zeitpunkt an wurden die Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren intensiviert<sup>19</sup>.

In den letzten Jahren erlangten mehrkernige Organometallverbindungen mit verbrückenden Cyclopentadienyl-Liganden immer größeres Interesse als Katalysatoren bei homogenkatalytischen Reaktionen, wie z. B. der Olefinpolymerisation. Hierbei verspricht man sich durch die intramolekulare Wechselwirkung der einzelnen Metallzentren neue Reaktivitätsmuster. Bisher wurden hauptsächlich bimetallische Systeme dargestellt und untersucht, wogegen Verbindungen mit drei Metallzentren weitgehend unbekannt sind.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zunächst Synthesewege zu neuen dreifach verbrückenden Ligandensystemen erarbeitet und optimiert werden. Danach wird die Synthese homotrimetallischer Organometallkomplexe mit frühen und späten Übergangsmetallen untersucht.

Neben der Synthese homotrimetallischer Komplexe stehen auch Verbindungen mit verschiedenen Übergangsmetallen im Interesse der Untersuchungen. In diesem Zusammenhang sollen Methoden zur Darstellung heterotrimetallischer Spezies erarbeitet werden.

Im Anschluß an die Synthese und Charakterisierung der Übergangsmetallkomplexe sind erste Untersuchungen zur katalytischen Aktivität dreikerniger Metallocene bei der Ethylenpolymerisation geplant.

## 2 Bisheriger Kenntnisstand

### 2.1 Bimetallische Organometallkomplexe

In den letzten Jahrzehnten erlangten verbrückte Organometallverbindungen in der Komplexchemie immer mehr Bedeutung. Das große Interesse an ligandenverbrückten dinuklearen Komplexen beruht im wesentlichen darauf, daß die durch den Liganden zusammengehaltenen Metallzentren besondere Eigenschaften, wie zum Beispiel neue Reaktivitätsmuster, hervorrufen können<sup>20,21,22</sup>. Zweikernige Übergangsmetallkomplexe, bei denen zwei reaktive Metallzentren in räumliche Nähe zueinander gebracht werden, eröffnen die Möglichkeit, deren kooperatives chemisches Verhalten zu untersuchen.

Zunächst wurden bei den gebräuchlichen Synthesestrategien zur Darstellung zweikerniger Verbindungen bifunktionelle Ligandensysteme verwendet. Bei modifizierten Cyclopentadienyl-Liganden, wie z.B.  $[(C_5H_4)PR_2]^-$ ,  $[(C_5H_4)SiMe_2CH_2PR_2]^-$  oder  $[(C_5H_4)CR_2PR_2]^-$ , kann der Cyclopentadienylring sehr stark an ein elektrophiles frühes Übergangsmetall binden, während der elektronenreiche Phosphanligand ein bevorzugter Ligand für späte Übergangselemente ist<sup>23,24,25</sup> (s. Abbildung 2.1.1).

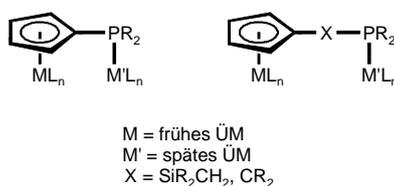


Abbildung 2.1.1: Bimetallische Übergangsmetallkomplexe mit bifunktionellen Liganden.

Zur Darstellung zweikerniger Organometallkomplexe haben sich auch verbrückende Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-Liganden als besonders geeignet erwiesen, da diese eine Vielzahl von Metallatomen in unterschiedlichen Oxidationsstufen fest binden können. Das einfachste Beispiel für einen solchen Liganden ist der Fulvalenligand  $[(C_5H_4)(C_5H_4)]^{2-}$ . Schon seit langem sind in der Literatur zahlreiche zweikernige Fulvalenkomplexe mit frühen<sup>26</sup> und späten<sup>27</sup> Übergangsmetallen beschrieben.

Im Gegensatz zum Fulvalenliganden kann bei verbrückenden Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-Systemen die Distanz zwischen den beiden Metallzentren durch Variation der Brücken

verändert werden. Häufig werden Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-Liganden mit  $\text{CH}_2$ - und  $\text{SiMe}_2$ -Brücken verwendet. Der bekannteste Vertreter ist das bereits 1953 von *Frisch* dargestellte Bis(cyclopentadienyl)dimethylsilan ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub> $\text{SiMe}_2$ <sup>28</sup>. Der Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dimethylsilan-Ligand kann sowohl als Chelat-<sup>29</sup> als auch als Brückenligand fungieren (s. Abbildung 2.1.2).

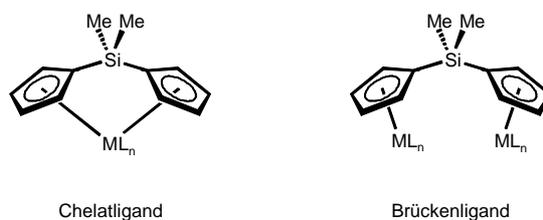
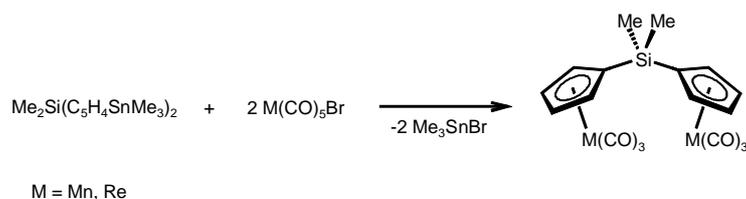


Abbildung 2.1.2: Eigenschaften des Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dimethylsilan-Liganden als Chelat- bzw. Brückenligand.

## 2.2 Homobimetallische Organometallkomplexe mit verbrückenden Cyclopentadienyl-Liganden

Homobimetallische Übergangsmetallkomplexe mit einem verbrückenden Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)silan-Liganden stehen seit Anfang der 70er Jahre im Interesse chemischer Untersuchungen. Im Jahre 1971 konnten *Abel et al.* die ersten zweikernigen Mangan- und Rheniumcarbonylkomplexe  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3)_2[\text{M}(\text{CO})_3]_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) erfolgreich darstellen<sup>30</sup>. Bei der Reaktion wurde die Verbindung  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3)_2$  mit elektronenreichen Übergangsmetallcarbonylhalogeniden  $\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) umgesetzt, wobei die Metallcarbonylfragmente unter Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  an den Liganden übertragen werden (s. Schema 2.2.1).

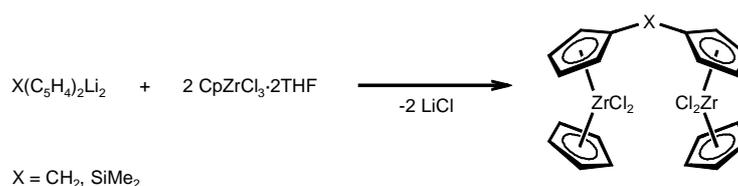


Schema 2.2.1: Darstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{M}(\text{CO})_3]_2$ .

In der folgenden Zeit wurden zur Untersuchung der Eigenschaften bimetallischer Systeme weitere zweikernige Verbindungen mit elektronenreichen Übergangsmetallen dargestellt<sup>31</sup>.

Aufgrund des anfänglichen Mangels an geeigneten frühen Übergangsmetallhalogenid-Vorläufern beschränkte sich die Synthese bimetallischer Komplexe zunächst hauptsächlich auf Verbindungen mit elektronenreichen Metallcarbonyl-Fragmenten. Zu Beginn der 80er Jahre gelang es jedoch *Erker et al.*<sup>32</sup> und *Bercaw et al.*<sup>33</sup>, die sterisch nicht überladenen frühen Übergangsmetallkomplexe  $\text{CpZrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  und  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$  in guten Ausbeuten zugänglich zu machen.

Durch die Verfügbarkeit dieser Halbsandwichverbindungen konnten *Petersen et al.* daraufhin im Jahre 1989 die ersten *ansa*-verbrückten homobimetallischen Zirkoniumkomplexe  $\text{X}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpZrCl}_2]_2$  ( $\text{X} = \text{CH}_2, \text{SiMe}_2$ ) durch Metathese von  $\text{X}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{CpZrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  synthetisieren<sup>34</sup> (s. Schema 2.2.2).

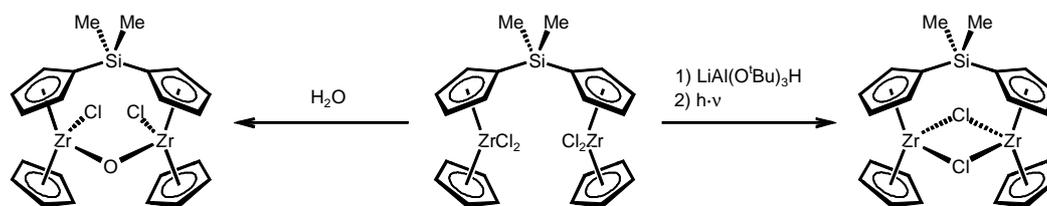


Schema 2.2.2: Darstellung von  $\text{X}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpZrCl}_2]_2$  ( $\text{X} = \text{CH}_2$  und  $\text{SiMe}_2$ ).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden darüber hinaus die dinuklearen Zirkoniumkomplexe  $\text{X}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]_2$  ( $\text{X} = \text{CH}_2, \text{SiMe}_2$ ) beschrieben.

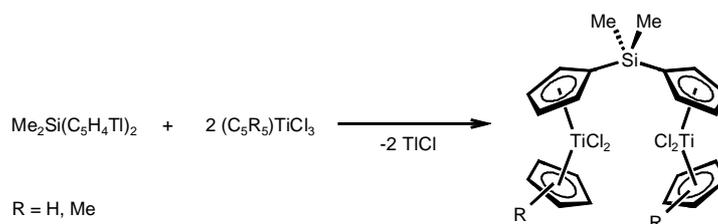
Die zweikernigen Zirkoniumverbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich und reagieren mit Wasser unter HCl-Abspaltung und Ausbildung eines  $\mu$ -Oxo-Liganden. Durch die Reaktion der Tetrachloro-Verbindung  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpZrCl}_2]_2$  mit  $\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{H}$  und anschließender Bestrahlung gelang es, die beiden Zirkoniumzentren zu reduzieren, wobei der Chloro-verbrückte Komplex  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpZr}(\mu\text{-Cl})]_2$  gebildet wurde (s. Schema 2.2.3).

Weiterhin konnten die entsprechenden Verbindungen  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpZrCl}(\mu\text{-H})]_2$  und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpZr}(\mu\text{-S})]_2$  mit verbrückenden Hydrido- und Sulfido-Liganden dargestellt werden<sup>35</sup>.



Schema 2.2.3: Hydrolyse und Reduktion von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpZrCl}_2]_2$ .

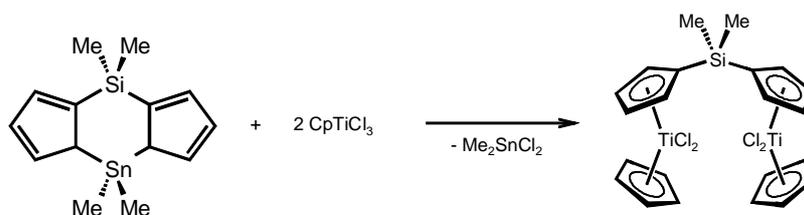
Wenig später wurden 1993 von *Royo et al.* die ersten bimetallicen Titanocenophan-Komplexe  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{TiCl}_2]_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ )<sup>36</sup> sowie die zweikernige Halbsandwichverbindung  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{TiCl}_3]_2$ <sup>37</sup> mit dem Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dimethylsilan-Liganden beschrieben (s. Schema 2.2.4). Bei den Synthesen wurde anstelle des Dilithiosalzes die entsprechende Bisthalliumverbindung des Liganden  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_2$  als Edukt eingesetzt.



Schema 2.2.4: Darstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{TiCl}_2]_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ).

Die Halbsandwichverbindungen  $\text{Me}_2\text{X}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{TiCl}_3]_2$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}$ ) wurden bereits zuvor von *Nifant'ev et al.* in einer Komproportionierungsreaktion zwischen der entsprechenden einkernigen *ansa*-Verbindung  $\text{Me}_2\text{X}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}$ ) und  $\text{TiCl}_4$  synthetisiert<sup>38</sup>.

Eine weitere Syntheseroute zur Darstellung bimetallicer Metallocendichlorid-Komplexe wurde 1992 ebenfalls von *Nifant'ev et al.* beschrieben<sup>39</sup>. Als Ausgangsverbindung diente 4,4,8,8-Tetramethyl-8-sila-4-stannatetrahydro-*s*-indacen. Bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten  $\text{CpTiCl}_3$  konnte unter Abspaltung von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  der homobimetalliche Titankomplex  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpTiCl}_2]_2$  isoliert werden (s. Schema 2.2.5). Bei dieser Methode wird die Eigenschaft von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  als hervorragende Abgangsgruppe ausgenutzt.  $\text{CpSnR}_3$ -Verbindungen sind als gute Cp-Überträger bei der Synthese von einfachen Übergangsmetallcyclopentadienyl-Komplexen bekannt<sup>40</sup>.

Schema 2.2.5: Darstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpTiCl}_2]_2$ .

Aufgrund der steigenden Bedeutung von Metallocendichloriden der 4. Gruppe als homogene Katalysatoren zur Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen wuchs das Interesse zur Darstellung bimetallischer Verbindungen. Vor allem die Arbeitsgruppe von *Green* stellte eine Vielzahl homobimetallischer Organometallkomplexe mit verschiedenen Ligandensystemen dar<sup>41,42</sup>. In Tabelle 2.2.1 sind einige homobimetallische Komplexe abgebildet.

Tabelle 2.2.1: Übersicht einiger homobimetallischer Komplexe mit diversen Ligandensystemen.

Ligandensystem	$\text{ML}_n$	Lit.
	$\text{CpZrCl}_2$ $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2$ $\text{CpTiCl}_2$ $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2$ $\text{TiCl}_3$ $\text{CpHfCl}_2$	34 34 36, 39 36 37, 38 41
	$\text{CpZrCl}_2$ $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2$	34 34
	$\text{CpZrCl}_2$ $\text{CpHfCl}_2$	42 42
	$\text{CpZrCl}_2$	41
	$\text{CpZrCl}_2$	41

Ligandensystem	ML <sub>n</sub>	Lit.
	CpTiCl <sub>2</sub>	43
	CpTiCl <sub>2</sub>	44
	CpZrCl <sub>2</sub> CpTiCl <sub>2</sub>	41, 44 44
	Cp*TiCl <sub>2</sub> TiCl <sub>3</sub> (Me <sub>3</sub> SiC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )TiCl <sub>2</sub>	45 46 47
	(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> )ZrCl <sub>3</sub>	48
n = 3, 5, 7, 9		

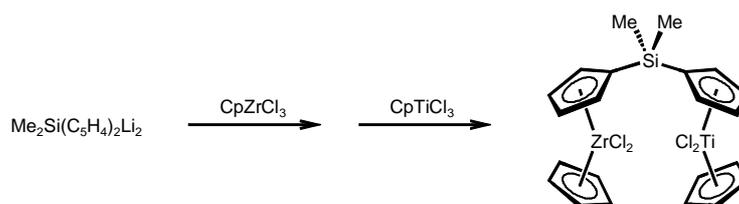
Neben den Silyl- und Alkyl-verbrückten Systemen wurde von *Mülhaupt et al.* ein Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-Ligand verwendet, bei dem die Cyclopentadienylringe über einen Phenylring miteinander verknüpft sind und somit eine elektronische Wechselwirkung über ein konjugiertes ungesättigtes System ermöglichen<sup>49</sup>.

### 2.3 Heterobimetallische Organometallkomplexe mit verbrückenden Cyclopentadienyl-Liganden

Neben den homobimetallischen Verbindungen spielen zweikernige Organometallkomplexe mit verschiedenen Metallen eine wichtige Rolle bei der Untersuchung kooperativer Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren.

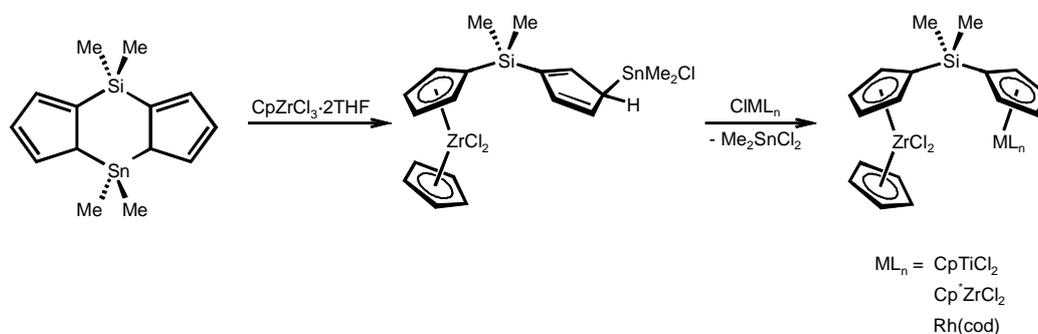
In der Literatur sind verschiedene Syntheserouten zur Darstellung heterobimetallischer Übergangsmetallkomplexe beschrieben. Die Gruppe von *Mitani et al.* stellte den

zweikernigen Zirkonium-Titan-Komplex durch schrittweise Umsetzung des Dilithiosalzes  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$  mit je einem Äquivalent  $\text{CpZrCl}_3$  und anschließend  $\text{CpTiCl}_3$  dar (s. Schema 2.3.1)<sup>50</sup>. Bei der Reaktion wurde kein Zwischenprodukt isoliert, und die Gesamtausbeute lag bei nur 10%. Der Nachteil dieser statistischen Reaktion liegt darin, daß beim ersten Schritt bereits die homobimetallische Zirkoniumverbindung  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpZrCl}_2]_2$  entstehen kann. Dadurch sinkt der Anteil der einkernigen Verbindung, die zur weiteren Reaktion benötigt wird.



Schema 2.3.1: Darstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\{[\text{CpZrCl}_2][\text{CpTiCl}_2]\}$ .

Eine elegante Methode zur Darstellung zweikerniger Organometallkomplexe mit verschiedenen Metallfragmenten wurde 1992 von *Nifant'ev et al.* veröffentlicht. Hierbei wurde 4,4,8,8-Tetramethyl-8-sila-4-stannatetrahydro-s-indacen stöchiometrisch mit  $\text{CpZrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  umgesetzt<sup>39</sup> (s. Schema 2.3.2). Das Zirkoniumzentrum greift an einem Cyclopentadienring an. Unter Abspaltung des Zinnhalogenids kann die einkernige Zirkoniumverbindung isoliert und charakterisiert werden. Die Zinngruppe ist noch kovalent am zweiten Cyclopentadienring gebunden und dient bei der weiteren Umsetzung mit einem Übergangsmetallhalogenid erneut als Abgangsgruppe. Auf diese Weise gelang es, das zweite Übergangsmetall selektiv an den zweiten Cyclopentadienylring zu koordinieren, wobei die gemischten Metallocendichlorid-Verbindungen  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\{[\text{CpZrCl}_2][\text{CpTiCl}_2]\}$  und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\{[\text{CpZrCl}_2][\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]\}$  gebildet wurden.

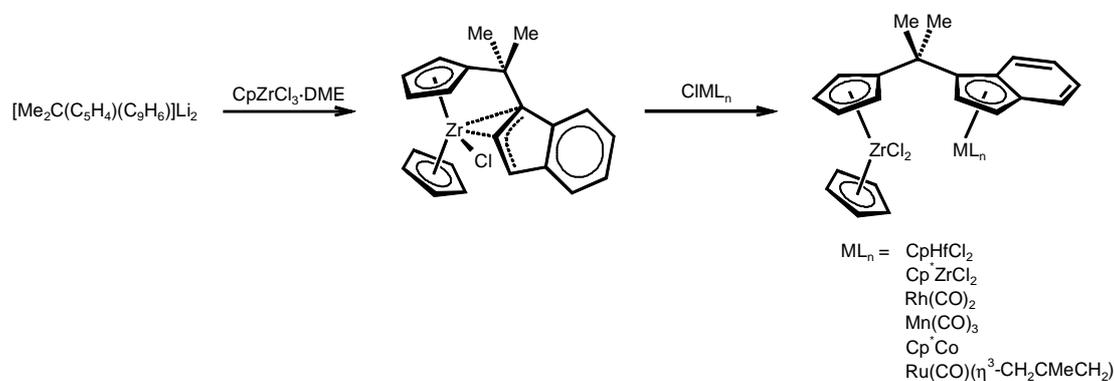


Schema 2.3.2: Darstellung der heterobimetallischen Komplexe  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\{[\text{CpZrCl}_2][\text{ML}_n]\}$ .

Durch Umsetzung der einkernigen Zirkoniumverbindung mit  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  konnte auch eine bimetallische Verbindung synthetisiert werden, bei der ein frühes und ein spätes Übergangsmetall an einem Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-Liganden koordiniert ist.

Wenig später führten *Green et al.* umfangreiche Untersuchungen zur Synthese bimetallischer Komplexe mit dem Liganden  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CMe}_2(\text{C}_9\text{H}_7)$  durch<sup>42,51,52</sup>. Die Reaktion des Dilithiumsalzes des Liganden mit einem Äquivalent  $\text{CpZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  lieferte die *ansa*-verbrückte einkernige Zirkoniumverbindung  $[\text{CMe}_2(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_9\text{H}_7)][\text{CpZrCl}]$ . Die Röntgenstrukturanalyse dieses Komplexes zeigte, daß das Zirkoniumatom nicht nur an den Cyclopentadienylring des Liganden gebunden ist, sondern ebenfalls eine Bindung zu dem Allylsystem des Indenylringes aufweist. Die Reaktion des Zirkoniumkomplexes mit Übergangsmetallchloriden früher und später Übergangsmetalle führte zu heterobimetallischen Verbindungen (s. Schema 2.3.3).

Die Chloro-Liganden wurden an die Zirkonumeinheit übertragen, wobei die Bindung zu dem Indenylring gelöst und eine  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CpZrCl}_2$ -Einheit ausgebildet wurde. Auf diese Weise gelang es, verschiedene heterobimetallische Organometallkomplexe darzustellen. Wie bereits bei der von *Nifant'ev et al.* beschriebenen Methode können die gewünschten zweikernigen Komplexe gezielt dargestellt werden.



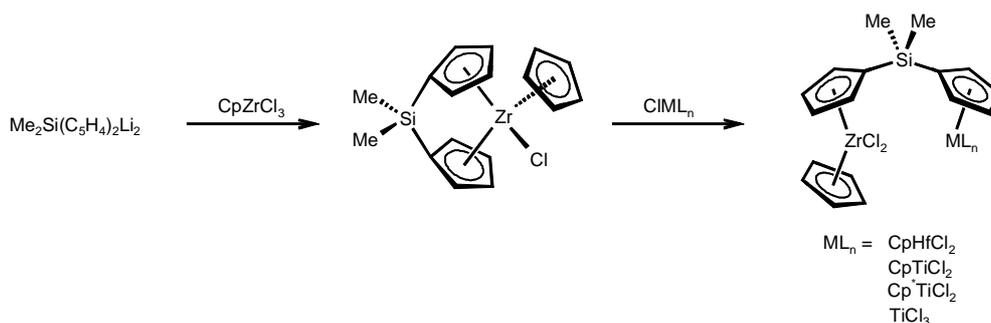
Schema 2.3.3: Darstellung heterobimetallischer Komplexe mit dem Liganden  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CMe}_2(\text{C}_9\text{H}_7)$ .

Kürzlich berichtete *Escarpa Gaede* über die Synthese heterobimetallischer Komplexe elektronenreicher Übergangsmetalle (Fe und Rh) mit dem Liganden  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CMe}_2(\text{C}_9\text{H}_7)$ <sup>53</sup>.

Die Arbeitsgruppe von *Green* untersuchte neben den Verbindungen mit dem Liganden  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CMe}_2(\text{C}_9\text{H}_7)$  auch die Darstellung von zweikernigen Komplexen mit dem Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dimethylsilan-Liganden<sup>41</sup>. Bei der Reaktion von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Li}_2$  mit einem

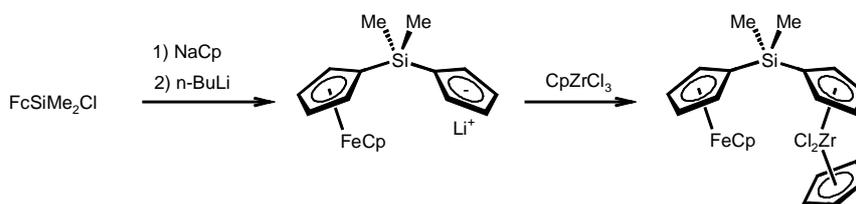
Äquivalent  $\text{CpZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  entsteht der einkernige Zirkoniumkomplex  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpZrCl}]$ , bei dem drei Cyclopentadienyl-Liganden  $\eta^5$  an das Zentralatom gebunden sind (s. Schema 2.3.4).

Es gelang, diese Verbindung zu isolieren und mit verschiedenen Übergangsmetallchloriden zu heterobimetallischen Verbindungen umzusetzen. Der Chloro-Ligand wird dabei an das Zirkoniumatom übertragen, wobei wiederum eine Zirkonocendichlorid-Einheit entsteht.



Schema 2.3.4: Darstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\{[\text{CpZrCl}_2][\text{ML}_n]\}$ .

Eine weitere Synthesemethode wurde 1996 von *Mitani et al.* beschrieben<sup>54</sup>. Im Unterschied zu den bisher erwähnten Synthesen wird bei der Darstellung bimetallischer Komplexe mit Eisen und Zirkonium der Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dimethylsilan-Ligand an Ferrocen aufgebaut. Das silylfunktionalisierte Ferrocen  $\text{FcSiMe}_2\text{Cl}$  wurde mit  $\text{NaCp}$  versetzt und anschließend deprotoniert. Mit dem so erhaltenen Lithiumsalz konnte in einer Folgereaktion der zweikernige Komplex  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\{[\text{CpFe}][\text{CpZrCl}_2]\}$  synthetisiert werden (s. Schema 2.3.5).

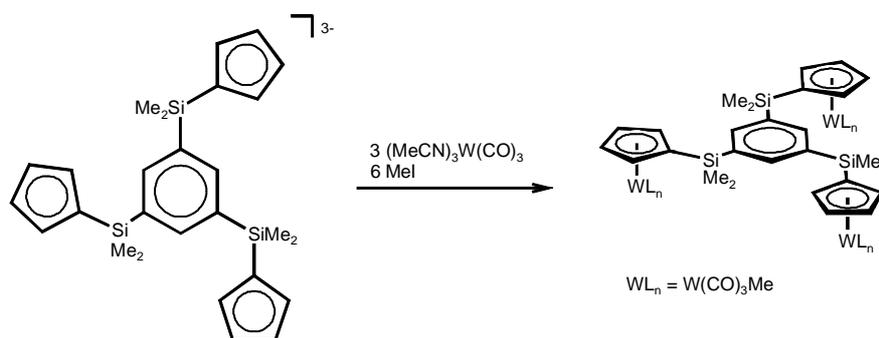


Schema 2.3.5: Darstellung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\{[\text{CpFe}][\text{CpZrCl}_2]\}$ .

## 2.4 Trimetallische Organometallkomplexe mit verbrückenden Cyclopentadienyl-Liganden

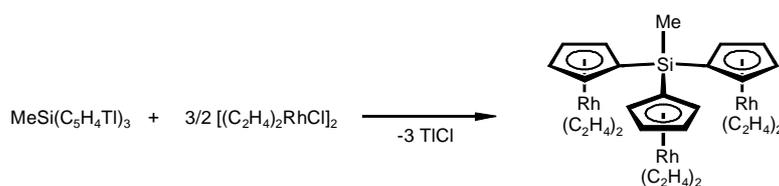
In der Literatur sind bisher wenige Ligandensysteme bekannt, bei denen drei Cyclopentadienylringe miteinander verknüpft sind. Zwar wurden die Verbindungen Tris(cyclopentadienyl)methan<sup>55</sup>, Tris(cyclopentadienyl)silan<sup>56</sup> und Tris(1-indenyl)methylsilan<sup>57</sup> beschrieben, aber es erfolgten keine Versuche zur Komplexbildung mit Übergangsmetallen.

Die ersten trimetallischen Komplexe, die mittels Metathese zwischen dem Trianion eines Liganden mit drei Äquivalenten eines Übergangsmetallhalogenids dargestellt wurden, beschrieb *Plenio* im Jahre 1992<sup>58</sup>. Bei dem verwendeten Liganden sind drei Cyclopentadienylringe über ein aromatisches System miteinander verknüpft. Durch Reaktion mit drei Äquivalenten  $(\text{MeCN})_3\text{W}(\text{CO})_3$  und anschließende Oxidation mit Methyljodid konnte der in Schema 2.4.1 dargestellte dreikernige Wolframkomplex synthetisiert werden.



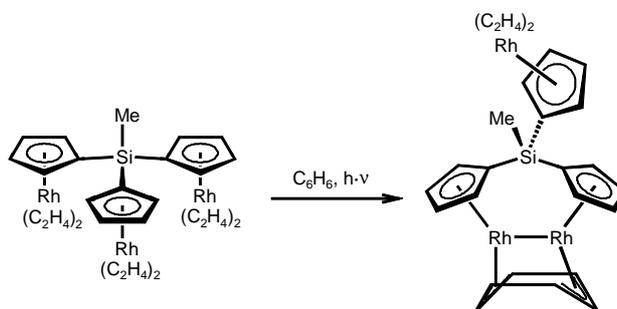
Schema 2.4.1: Darstellung eines dreikernigen Wolframkomplexes.

Vor wenigen Jahren konnte von *Müller et al.* der erste homotrimetallische Rhodiumkomplex mit dem Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan-Liganden dargestellt werden<sup>59</sup>. Die Reaktion der Tristhalliumverbindung des Liganden mit 1.5 Äquivalenten  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$  lieferte die gewünschte Verbindung. (s. Schema 2.4.2).



Schema 2.4.2: Darstellung von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_3$ .

Bei der Bestrahlung der dreikernigen Verbindung in Gegenwart von Benzol wurden vier photolabile Ethenliganden substituiert und ein  $\mu_2\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-Benzol}$ komplex gebildet (s. Schema 2.4.3). Die dritte  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Einheit blieb während der Reaktion erhalten.

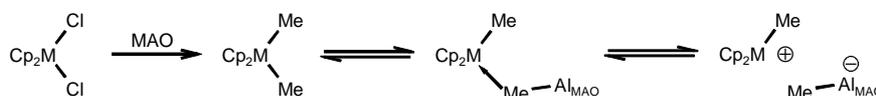


Schema 2.4.3: Photochemische Reaktion von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_3$  mit Benzol.

## 2.5 Katalytische Anwendungen von Metallocendichlorid-Komplexen

Metallocendichloride der 4. Gruppe finden als Katalysatoren bei der homogenen Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen eine breite Anwendung. Bereits 1957 wurden von *Natta et al.* und *Breslow et al.* Titanocendichlorid-Verbindungen zur Ethylenpolymerisation eingesetzt, die mit Alkylaluminiumverbindungen als Cokatalysatoren aktiviert wurden<sup>60</sup>. Aufgrund der geringen Aktivitäten fanden diese Systeme in der Industrie jedoch keine Anwendung.

Später bemerkten *Sinn* und *Kaminsky*, daß die Aktivitäten der Katalysatoren bei Verwendung von Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator deutlich anstiegen<sup>61</sup>. Von diesem Zeitpunkt an nahm die Zahl der Veröffentlichungen in diesem Forschungsbereich stark zu. Die Aktivierung eines Metallocenkatalysators mit MAO ist in Schema 2.5.1 dargestellt. Der Cokatalysator alkyliert zunächst das Metallocendichlorid und abstrahiert anschließend ein Methylanion. Durch Dissoziation des Metallocen-Aluminoxan-Komplexes entsteht die katalytisch aktive Spezies, bei der es sich um ein kationisches 14VE Alkylmetalloceniumion handelt<sup>62</sup>.



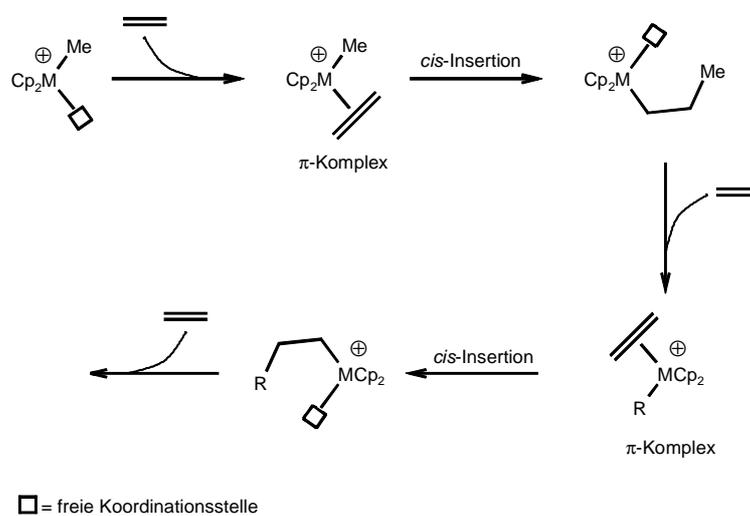
Schema 2.5.1: Aktivierung des Metallocenkatalysators mit MAO.

Der Mechanismus der heterogenen Ethylenpolymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren wurde ausgiebig von *Cossee* und *Arlman* untersucht<sup>63</sup>.

In Schema 2.5.2 wird das Kettenwachstum bei der homogenen kationischen Ethylenpolymerisation mit Metallocenkatalysatoren vereinfacht nach einem Vorschlag von *Breslow*, *Newburg* und *Long* dargestellt<sup>64</sup>.

Das elektronendefiziente Methylmetalloceniumion  $\text{Cp}_2\text{MMe}^+$  besitzt eine freie Koordinationsstelle, an der ein Ethylenmolekül in die Koordinationssphäre treten kann. Bei dem zunächst gebildeten  $\pi$ -Komplex handelt es sich um eine 16VE Spezies. Im nächsten Schritt findet eine *cis*-Insertion des Olefins in die  $\text{Cp}_2\text{M-Me}$ -Bindung statt, und es entsteht erneut eine 14VE Spezies mit einem  $\sigma$ -gebundenen Alkylrest und wiederum einer freien Koordinationsstelle. Nun kann erneut ein Ethylenmolekül unter Ausbildung eines  $\pi$ -Komplexes in die Koordinationssphäre treten und insertieren. Auf diese Weise wächst die Polyethylenkette immer weiter.

Als Konkurrenzreaktion kann hierbei immer die  $\beta$ -H-Eliminierung auftreten, die unter Bildung eines Hydridometalloceniumions  $\text{Cp}_2\text{MH}^+$  zum Kettenabbruch führt.



Schema 2.5.2: Mechanismus der Ethylenpolymerisation mit einem aktivierten Metallocenkatalysator.

Neben der Ethylenpolymerisation spielt die Polymerisation von Propen und anderen  $\alpha$ -Olefinen eine wichtige Rolle. Bei diesen Polymeren können verschiedene Stereoisomere gebildet werden (s. Abbildung 2.5.1).

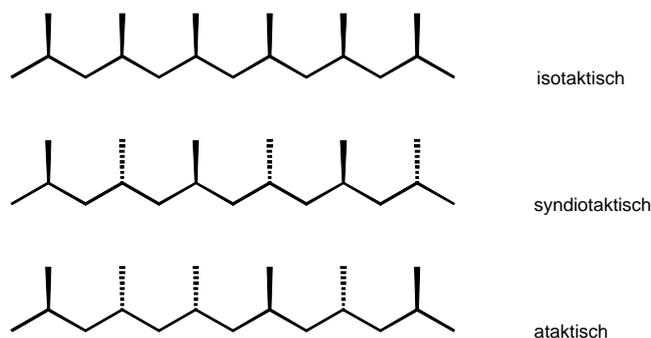


Abbildung 2.5.1: Mikrostrukturen von Polypropen

Für die stereoselektive Polymerisation benötigt man chirale Katalysatoren. Durch Variation der Cyclopentadienyl-Liganden und Einführung von chiralen Gruppen läßt sich die Stereochemie der gebildeten Polymere beeinflussen<sup>65,66</sup>. Darüber hinaus können die Aktivitäten der verwendeten Katalysatoren aufgrund der elektronischen Effekte der Liganden und des Zentralmetalls verändert werden.

Bimetallische Metallocenkatalysatoren eröffnen durch kooperative Effekte zwischen den beiden aktiven Metallzentren die Möglichkeit einer spezifischen Polymerisation. Der Brückenligand hat dabei die Aufgabe, die beiden Metalle während der Reaktion in räumlicher Nähe zueinander zu halten. Obwohl zweikernige Zirkoniumkomplexe bereits seit 1989 bekannt sind (s. Kapitel 2.2), wurden sie nicht für Polymerisationsstudien eingesetzt.

Die ersten Untersuchungen mit binuklearen Zirkoniumkomplexen wurden 1993 von *Mülhaupt et al.* bei der Polymerisation von Propen durchgeführt<sup>49</sup>. In den darauffolgenden Jahren stieg das Interesse an homogenen bimetallicen Metallocenkatalysatoren bei der Olefinpolymerisation<sup>47,48,50</sup>. Insbesondere die Arbeitsgruppe von *Green* untersuchte zahlreiche homo- und heterobimetallische Systeme<sup>41,51,52</sup>.

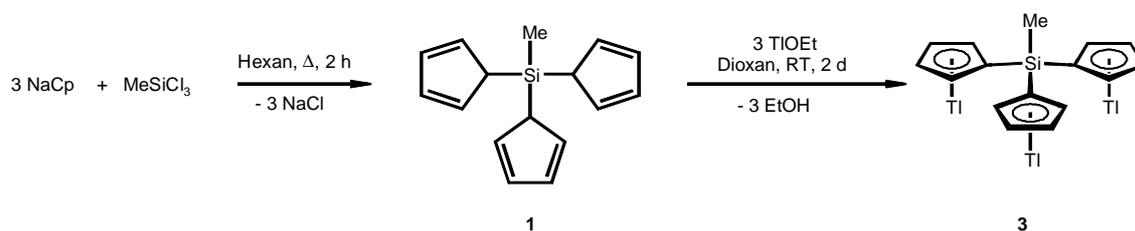
Neben der Olefinpolymerisation finden bimetallicen Metallocenkatalysatoren Anwendung bei der katalytischen Dehydrokupplung von Hydrosilanen zu Polysilanen<sup>44</sup>.

## 3 Eigene Ergebnisse

### 3.1 Synthese der Liganden

#### 3.1.1 Tris(cyclopentadienyl)methylsilan **1** / [Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-methylsilan]trithallium(I) **3**

Erst vor wenigen Jahren konnte von Müller *et al.*<sup>59</sup> der neuartige Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan-Ligand  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3$  **2** erfolgreich dargestellt werden. Die Synthese erfolgte durch Metathese von drei Äquivalenten NaCp mit  $\text{MeSiCl}_3$  in Pentan bei Raumtemperatur. Nach drei Tagen wurde das Reaktionsprodukt isoliert. Aufgrund der hohen Anzahl von Doppelbindungen in den drei Cyclopentadienyl-Substituenten neigt das Produkt sehr schnell zur Polymerisation infolge von Diels-Alder-Reaktionen. Durch die lange Reaktionszeit erhöht sich die Zahl der Polymerisationsprodukte, und dadurch verringert sich die Reinheit des Liganden stark.



Schema 3.1.1: Darstellung von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  **1** und  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Tl})_3$  **3**.

Zur Synthese früher Übergangsmetallkomplexe mit dem Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan-Liganden **2** ist es erforderlich, diesen in hoher Reinheit darzustellen. Mögliche Produktgemische, in denen nur ein oder zwei Cyclopentadienyl-Einheiten koordinieren können, lassen sich aufgrund der hohen Oxophilie früher Übergangsmetalle nicht mittels chromatographischer Methoden trennen.

Aus diesem Grund soll zunächst die Synthese des Silans  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  **1** optimiert werden, so daß sich der Anteil der Verunreinigungen verringert. Die Zahl der Polymerisationsprodukte nimmt mit steigender Reaktionszeit deutlich zu. Zur Verkürzung der Reaktionszeit soll die Umsetzung in einem polaren Lösungsmittel wie Diethylether oder Tetrahydrofuran durchgeführt werden, in denen sich das NaCp besser löst. Dadurch erhält man homogene

Reaktionsbedingungen, und das Silan **1** sollte schneller gebildet werden. Jedoch gelingt es bei keinem dieser Versuche, die gewünschte Verbindung  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  **1** darzustellen, und die Massenspektren der während der Durchführung entnommenen Proben zeigen nur die Signale unvollständig substituierter Silane. Dieses Ergebnis ist überraschend, da das verbrückte Silan  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  innerhalb einer Stunde in Tetrahydrofuran synthetisiert werden kann<sup>34</sup>. Vermutlich gelingt es in polaren Lösungsmitteln jedoch nicht, den dritten Chlor-Substituenten durch einen Cyclopentadienylring zu ersetzen.

Eine weitere Möglichkeit zur Beschleunigung der Reaktion besteht in der Erhöhung der Reaktionstemperatur. Führt man die Reaktion in Hexan unter Rückfluß des Lösungsmittels durch, kann der freie Ligand bereits nach zwei Stunden isoliert werden (s. Schema 3.1.1). Der Verlauf der Reaktion wird mittels massenspektrometrischer Untersuchungen verfolgt. Bereits nach 90 Minuten sind im Massenspektrum die Signale für die einfach und zweifach substituierten Silane  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2$  und  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$  bei  $m/z = 178$  und  $m/z = 208$  nur noch in Spuren zu erkennen. Das Hauptprodukt ist die Verbindung  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  **1** mit der Masse  $m/z = 238$ . Nach Beendigung der Reaktion wird das Rohprodukt über Aluminiumoxid filtriert. Hierbei bleiben die chlorierten Silane  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2$  und  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$  auf der stationären Phase zurück, während das Tris(cyclopentadienyl)methylsilan **1** mit Hexan eluiert und in Form eines gelben Öls isoliert wird. Die gewünschte Verbindung **1** wird als Isomerengemisch erhalten, da sich die Doppelbindungen der Cyclopentadienringe aufgrund der 1,5-sigmatropen Wanderung des Silylrestes<sup>67</sup> an jeder beliebigen Position befinden können. Bedingt durch das dynamische Verhalten der Verbindung  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  zeigt das Protonenresonanzspektrum von **1** sehr breite Signale für die Cyclopentadienprotonen. Obwohl die höhere Temperatur die Polymerisation der Cyclopentadienringe begünstigt, erhält man den protonierten Liganden **1** in einer größeren Reinheit.

Aufgrund der hohen Polymerisationsneigung<sup>56</sup> wird auf eine weitere Reinigung des Produktes verzichtet und der protonierte Ligand **1** sofort zur Trithalliumverbindung  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  **3** umgesetzt. Hierzu tropft man eine Lösung von **1** in Dioxan zu einer Lösung von drei Äquivalenten TIOEt (s. Schema 3.1.1). Schon beim Eintropfen fällt die unlösliche Trithalliumverbindung  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  **3** als hellgelber Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wird unter Lichtausschluß gerührt, da sowohl das TIOEt als auch das Reaktionsprodukt lichtempfindlich sind. Die Reaktion wird massenspektrometrisch verfolgt, und nach zwei Tagen können weder das Silan **1** noch unvollständige Metallierungsprodukte nachgewiesen

werden. Die lange Reaktionsdauer kann durch die Unlöslichkeit der Thalliumverbindungen und die daraus resultierende Heterogenität der Reaktion erklärt werden. Die meisten TICp-Verbindungen sind in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich, und daher fällt bereits die monothallierte Verbindung  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{Tl})$  als Feststoff aus. Nach Beendigung der Reaktion wird die Trithalliumverbindung **3** abfiltriert und mit Dioxan und Pentan gewaschen, um überschüssiges TIOEt bzw. weitere lösliche Bestandteile zu entfernen.

Die Charakterisierung des Reaktionsproduktes erfolgt mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie. In Abbildung 3.1.1 wird ein Ausschnitt des Massenspektrums der Trithalliumverbindung **3** dargestellt. Das Molekülion wird als Peakgruppe bei  $m/z = 848$  mit einer Intensität von 4 % detektiert. Das Fragment  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$  beobachtet man bei  $m/z = 833$  mit einer Intensität von 1 %. Das Massenspektrum ist sehr fragmentarm und weist die durch die Abspaltung von Tl und TICp gebildeten Fragmente  $[\text{M}^+ - \text{Tl}]$  und  $[\text{M}^+ - \text{TlCp}]$  bei  $m/z = 646$  und 581 mit Häufigkeiten von 3 % und 11 % auf. Des weiteren findet man bei  $m/z = 377$  ein Signal mit der Intensität von 17 % für das Fragment  $[\text{M}^+ - \text{TlCp} - \text{Tl}]$ . Der Basispeak wird durch das Ion  $[\text{Tl}^+]$  gebildet und bei einer Masse von  $m/z = 205$  detektiert.

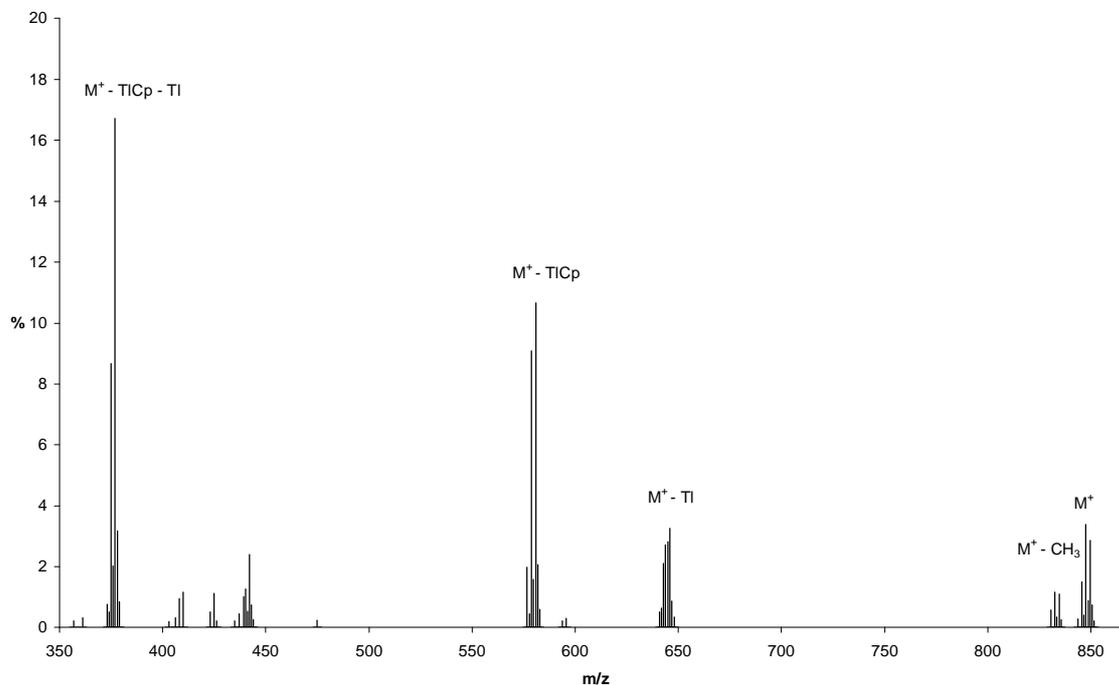
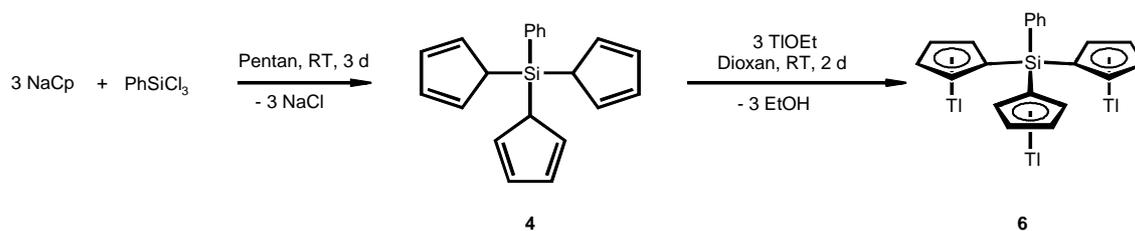


Abbildung 3.1.1: Massenspektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Tl})_3$  **3** (EI, 70eV, 189 °C).

### 3.1.2 Tris(cyclopentadienyl)phenylsilan **4** / [Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-phenylsilan]trithallium(I) **6**

Bisher wurde die Darstellung der Verbindung Tris(cyclopentadienyl)phenylsilan **4** in der Literatur nicht beschrieben und stellt somit eine Neuerung dar. Analog zur Methylverbindung **1** soll der protonierte Ligand  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  **4** durch Metathese von drei Äquivalenten  $\text{NaCp}$  mit einem Äquivalent  $\text{PhSiCl}_3$  hergestellt werden. Bei der Durchführung der Reaktion in siedendem Hexan gelingt es nicht, die Verbindung **4** zu synthetisieren. Im Massenspektrum der Reaktionslösung werden nur Spuren des Silans **4** detektiert. Obwohl diese Methode zur Herstellung des Methylderivats  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  **1** zu einer Verbesserung der Reinheit und Ausbeute geführt hat, läßt sie sich bei der Synthese der Phenylverbindung **4** nicht anwenden. Ein möglicher Grund hierfür kann der sterische Anspruch des Phenylsubstituenten sein, der die Substitution der Chloratome durch die Cyclopentadienylringe erschwert. Der nukleophile Angriff erfolgt so langsam, daß die Polymerisation durch die höhere Reaktionstemperatur deutlich bevorzugt wird, und das gewünschte Produkt  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  **4** nicht isoliert werden kann.

Versuche, den protonierten Liganden in polaren Lösungsmitteln wie Diethylether und Tetrahydrofuran herzustellen, scheitern an den im vorherigen Kapitel diskutierten Gründen. Der Zugang zu dem Tris(cyclopentadienyl)phenylsilan **4** gelingt schließlich unter Verwendung der ursprünglichen Reaktionsparameter.



Schema 3.1.2: Darstellung von  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  **4** und  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Tl})_3$  **6**.

Die Metathese wird in Pentan bei Raumtemperatur durchgeführt und mit Hilfe massenspektrometrischer Untersuchungen verfolgt (s. Schema 3.1.2). Nach drei Tagen können die Signale für das Edukt  $\text{PhSiCl}_3$  sowie die unvollständig substituierten Produkte  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2$  und  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$  nur noch in Spuren detektiert werden. Allerdings findet man im Massenspektrum bereits Signale bei höheren Massen, die durch partielle

Oligomerisierung der Zielverbindung **4** hervorgerufen werden. Das Silan **4** wird entsprechend zur Methylverbindung **1** aufgearbeitet und als Isomergemisch in Form eines gelben Öls in 10 %iger Ausbeute isoliert. Die schlechte Ausbeute kann durch die aufgrund des sperrigen Phenylrestes erschwerte Substitution der Chloratome erklärt werden. Die Verbindung **4** wird mittels Massenspektrometrie charakterisiert. Das Molekülion wird mit 7 %iger Häufigkeit bei  $m/z = 300$  detektiert. Als Basispeak tritt das Fragment  $[M^+ - Cp]$  bei  $m/z = 235$  auf, das durch Abspaltung eines Cyclopentadienylringes gebildet wird.

Um eine Polymerisation des Produktes infolge von Diels-Alder-Reaktionen zu verhindern, wird das Silan **4** direkt zu der stabileren Trithalliumverbindung  $PhSi(C_5H_4Tl)_3$  **6** umgesetzt. Die Reaktion wird unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, die zur Herstellung der Methylverbindung **3** verwendet wurden (s. Schema 3.1.2). Nach Beendigung der Reaktion wird die hellgelbe Trithalliumverbindung **6** abfiltriert und mit Dioxan und Pentan gewaschen, um lösliche Bestandteile und nicht abreagiertes TlOEt zu entfernen. Das Reaktionsprodukt wird in Form eines hellgelben Pulvers isoliert.

Die Trithalliumverbindung  $PhSi(C_5H_4Tl)_3$  **6** ist in allen Lösungsmitteln unlöslich und kann daher nur mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Wie erwartet, zeigt die Phenylverbindung **6** die gleichen Abspaltungen wie die in Kapitel 3.1.1 beschriebene Methylverbindung **3**. Das Molekülion wird als Peakgruppe bei  $m/z = 912$  mit einer Intensität von 3 % detektiert. Durch Abspaltung von Tl und TICp werden die Fragmente  $[M^+ - Tl]$  und  $[M^+ - TICp]$  bei  $m/z = 707$  und  $643$  mit Intensitäten von 3 % und 10 % beobachtet. Der Basispeak wird bei  $m/z = 205$  durch das Ion  $[Tl^+]$  gebildet.

## 3.2 Darstellung der Monocyclopentadienylmetalltrichloride

### 3.2.1 Trichloro( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)titan(IV) **7**

Neben den un- und pentamethylsubstituierten Cyclopentadienylmetalltrichloriden sollen im Rahmen dieser Arbeit auch  $Cp^*MCl_3$  ( $M = Ti, Zr$ ) als Ausgangsverbindungen für Komplexierungsreaktionen mit den dreifach verbrückenden  $Tris(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{silan-}$  Liganden **2** und **5** verwendet werden.

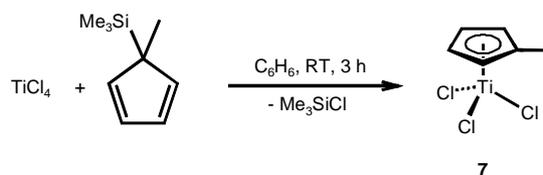
In der Literatur wurde  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  bisher nur kurz erwähnt und unvollständig charakterisiert<sup>68</sup>. Aus diesem Grund wird die Darstellung der Halbsandwichverbindung **7** genauer untersucht und das Produkt vollständig charakterisiert. Die Monocyclopentadienyl-Verbindungen  $\text{CpMCl}_3$  lassen sich nicht auf direktem Weg durch stöchiometrische Umsetzung eines Übergangsmetallchlorids  $\text{MCl}_4$  mit einem Metallocyclopentadienyl  $\text{MCp}$  darstellen, da bei diesen Reaktionen immer das Metallocendichlorid gebildet wird.

Zur Herstellung von Cyclopentadienylmetalltrichloriden stehen verschiedene Syntheserouten zur Verfügung. Die ersten beiden Methoden gehen von einem Metallocendichlorid  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) aus<sup>32,69</sup>. Durch eine Komproportionierungsreaktion von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit  $\text{TiCl}_4$  wird die gewünschte Halbsandwichverbindung gebildet<sup>69</sup>. Hierbei findet ein Austausch eines Cyclopentadienylringes gegen ein Chloridion statt. Obwohl die Reaktion in guten Ausbeuten abläuft, besteht der Nachteil der Methode darin, daß sie sehr zeitaufwendig ist, da zunächst das Metallocendichlorid synthetisiert werden muß.

Eine weitere Möglichkeit, um einen Cyclopentadienyl-Liganden abzuspalten und gegen ein Chloridion auszutauschen, bietet die photochemische Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  mit Chlor<sup>32,69</sup>. Bei dieser Reaktion wird ein Cyclopentadienylring durch eine radikalische Addition zu Pentachlorcyclopentan umgewandelt. Die Cyclopentadienylmetalltrichloride  $\text{CpMCl}_3$  werden ebenfalls in guten Ausbeuten erhalten, jedoch liegt ein weiterer Nachteil dieser Methode in der sehr aufwendigen Reaktionsdurchführung.

Die Halbsandwichverbindungen  $\text{CpMCl}_3$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) können auch in einer Einstufenreaktion dargestellt werden. Hierzu wird das Übergangsmetallchlorid  $\text{MCl}_4$  mit (Trimethylsilyl)cyclopentadien umgesetzt, und das entsprechende Cyclopentadienylmetalltrichlorid  $\text{CpMCl}_3$  wird unter Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  erhalten<sup>70,71</sup>. Die Vorteile dieser Methode liegen darin, daß die als Cyclopentadienylquelle verwendeten (Trimethylsilyl)cyclopentadiene luftstabil sind und die Reaktionen homogen verlaufen. Dadurch werden die Halbsandwichverbindungen bereits nach kurzer Reaktionszeit in hohen Ausbeuten dargestellt. Außerdem ist das entstehende  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  leicht flüchtig und kann einfach vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden.

Die Synthese von  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  **7** erfolgt in Anlehnung an die von *Clark et al.* veröffentlichte Methode<sup>70</sup>.



Schema 3.2.1: Darstellung von  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  **7**.

In einer Metathesereaktion werden je ein Äquivalent  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{Cp}^*\text{SiMe}_3$  in Benzol bei Raumtemperatur miteinander umgesetzt (s. Schema 3.2.1). Unter Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  wird der Methylcyclopentadienyl-Ligand an das Titan übertragen. Beim Zutropfen des  $\text{Cp}^*\text{SiMe}_3$  zu einer Lösung von  $\text{TiCl}_4$  in Benzol verfärbt sich die Reaktionslösung sofort rotbraun, und die Lösung erwärmt sich. Das gebildete  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  wird durch einen leichten Stickstoffstrom aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Nach drei Stunden ist die Reaktion beendet, und das Rohprodukt wird durch Sublimation gereinigt. Im Hochvakuum sublimiert die Halbsandwichverbindung  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  **7** bei einer Temperatur von  $80\text{ }^\circ\text{C}$  in Form eines gelborangen kristallinen Feststoffes.

Das Produkt wird mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert. Der Komplex zeigt im Massenspektrum das Molekülion bei  $m/z = 234$  mit einer Intensität von 22 %. Des Weiteren findet man bei  $m/z = 196$  und  $161$  die Fragmente  $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$  bzw.  $[\text{M}^+ - 2\text{Cl}]$ .

Verbindung **7** zeigt in dem in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett bei  $2.54\text{ ppm}$  für die Protonen der Methylgruppe. Die Protonen des Methylcyclopentadienyl-Liganden treten in Form eines  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Systems in Resonanz. Man erhält zwei Pseudotriplets von je zwei Protonen bei einer Verschiebung von  $6.83$  und  $6.95\text{ ppm}$ . Die vicinalen Kopplungskonstanten von  $2.6\text{ Hz}$  liegen in dem Bereich, der für monosubstituierte Cyclopentadienylringe von Metallocenen der 4. Gruppe typisch ist<sup>72</sup>.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erscheint das Signal des Methylkohlenstoffatoms bei  $17.52\text{ ppm}$ . Für die Kohlenstoffatome des Methylcyclopentadienylringes beobachtet man aufgrund der Symmetrie des Liganden drei Signale. Die Signale bei  $123.71$  und  $124.06\text{ ppm}$  stammen von den vier Methinkohlenstoffatomen, während das *ipso*-Kohlenstoffatom bei  $140.19\text{ ppm}$  deutlich tieffeldverschoben ist.

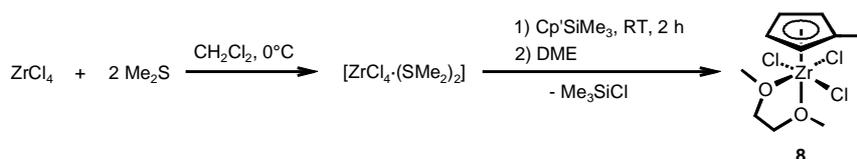
### 3.2.2 Trichloro( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)zirkonium(IV)-DME **8**

Im Jahre 1990 wurde von *Erker et al.* die Verbindung  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  beschrieben<sup>73</sup>. Der Halbsandwichkomplex wurde durch Metathese von  $\text{TiCp}^*$  mit einem Äquivalent  $\text{ZrCl}_4$  erhalten. Durch Umsetzung mit Tetrahydrofuran wurde das unkoordinierte Produkt in den Komplex  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  überführt.

Diese Spezies eignet sich jedoch nicht so gut für nachfolgende Reaktionen, da die Koordinationssphäre des Zirkoniums durch die beiden sperrigen THF-Liganden abgesättigt ist. Der Halbsandwichkomplex  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  reagiert nicht mit der Trithalliumverbindung **3** zu dem gewünschten homotrimetallischen Komplex. Bei der Reaktion wird immer das unkoordinierte Edukt  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$  zurückgewonnen. Verwendet man bei der Reaktion das analoge DME-Addukt, sollte sich der Neutralligand leichter abspalten lassen. Bei dem DME-Molekül handelt es sich um einen linearen Chelatliganden, der einen nukleophilen Angriff auf das Zentralatom im Vergleich zu den zwei sperrigen THF-Ringen begünstigt.

Die Verwendung von  $\text{TiCp}^*$  als Cyclopentadienylquelle ist ebenfalls ungünstig, da bei der Umsetzung mit  $\text{ZrCl}_4$  die Halbsandwichverbindung nicht selektiv gebildet wird und auch das unerwünschte Metallocendichlorid  $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$  entstehen kann.

In Anlehnung an die von *Lund et al.* beschriebene Synthese von  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3 \cdot \text{DME}$ <sup>71</sup> wird die Methylcyclopentadienyl-Verbindung  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  **8** dargestellt.



Schema 3.2.2: Darstellung von  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  **8**.

Zunächst wird eine Suspension von  $\text{ZrCl}_4$  in Dichlormethan mit zwei Äquivalenten Dimethylsufid versetzt (s. Schema 3.2.2). Durch die Koordination des Dimethylsulfids an das  $\text{ZrCl}_4$  entsteht eine klare Lösung des Komplexes  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2(\text{Me}_2\text{S})$ . Anschließend tropft man das  $\text{Cp}^*\text{SiMe}_3$  zu, und unter Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  wird der Methylcyclopentadienyl-Ligand an das Zentralatom übertragen. Das Produkt fällt als weißer Feststoff aus und wird nach zwei Stunden mit Dimethoxyethan versetzt. Dabei wird die wahrscheinlich als Polymer

vorliegende Halbsandwichverbindung<sup>74</sup> durch Zugabe des Donorliganden in den monomeren Komplex  $\text{Cp}'\text{ZrCl}_3\cdot\text{DME}$  **8** überführt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels wird das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Pentan gewaschen und in 62 %iger Ausbeute isoliert.

Die Elementaranalyse der Verbindung **8** entspricht den theoretischen Werten. Die weitere Charakterisierung des Produktes erfolgt mit Hilfe der Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie. Das Massenspektrum von  $\text{Cp}'\text{ZrCl}_3\cdot\text{DME}$  **8** zeigt als höchste Masse den Peak für  $[\text{M}^+ - \text{DME}]$  bei  $m/z = 276$  mit einer Intensität von 10 %. Die Anwesenheit von DME bei  $m/z = 90$  beweist das Vorhandensein des gewünschten DME-Adduktes **8**. Als weiteres Signal findet man das Fragment  $[\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{DME}]$  bei  $m/z = 240$  mit einer Intensität von 50 %.

Das in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommene Protonenresonanzspektrum zeigt bei 2.45 ppm ein Singulett für die Methylprotonen. Wie bei der bereits in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Titanverbindung **7** diskutiert wurde, erhält man für die Cyclopentadienyl-Protonen ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem mit zwei Pseudotripletts bei 6.39 und 6.50 ppm. Die vicinalen Kopplungskonstanten betragen jeweils 2.6 Hz. Der DME-Ligand liefert zwei breite Singuletts bei 3.90 und 4.12 ppm.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sieht man bei 16.41 ppm das Signal für das Methylkohlenstoffatom. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methinkohlenstoffatome des  $\text{Cp}'$ -Liganden weisen Resonanzen bei 118.40 und 120.62 ppm auf. Das *ipso*-Kohlenstoffatom ist tieffeldverschoben und erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 131.68 ppm.

### 3.3 Homotrimetallische Komplexe mit dem $\text{Tris}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-methylsilan-Liganden 2}$

Nach der erfolgreichen Synthese der beiden dreifach verbrückenden Liganden  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3$  **2** und  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3$  **5** eröffnet sich die Möglichkeit zur Darstellung trimetallischer Übergangsmetallkomplexe. Bei den in den folgenden Kapiteln beschriebenen Reaktionen wird der Ligand in Form der unlöslichen Trithalliumverbindung als Edukt eingesetzt, die Umsetzungen laufen unter heterogenen Bedingungen ab. Dieser Nachteil wird jedoch durch die hohe Bildungsaffinität von Thalliumchlorid kompensiert. Für eine homogene Reaktionsführung wären die entsprechenden Lithium-, Natrium-, oder Kaliumsalze der

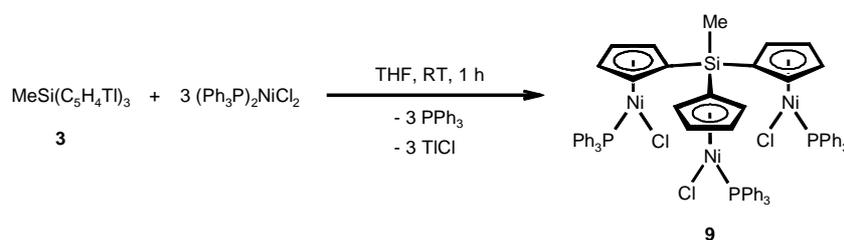
Liganden geeignet; jedoch ist es nicht gelungen, diese darzustellen, da die Umsetzungen nicht quantitativ verlaufen. Nur die Reaktion mit TIOEt führte zum Erfolg.

Zunächst sollen einige homotrimetallische Komplexe mit elektronenreichen Übergangsmetallen dargestellt werden, da diese Verbindungen recht stabil sind, und gut gereinigt werden können. Im Hinblick auf eine Anwendung trimetallischer Organometallkomplexe als mögliche Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen sollen im Anschluß dreikernige Verbindungen mit frühen Übergangsmetallen dargestellt werden.

### 3.3.1 [ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris[triphenylphosphan-chloronickel], $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[(\text{PPh}_3)\text{NiCl}]_3$ **9**

Einkernige Nickelkomplexe des Typs  $\text{CpNi}(\text{PR}_3)\text{Cl}$  werden in der Literatur entweder durch Komproportionierungsreaktionen zwischen Nickelocen und  $(\text{PR}_3)_2\text{NiCl}_2$  dargestellt<sup>75</sup> oder durch Umsetzung von Nickelocen mit einem Phosphanliganden in  $\text{CCl}_4$ <sup>76,77,78</sup>. Diese Syntheserouten sind zur Darstellung des trimetallischen Nickelkomplexes  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[(\text{PPh}_3)\text{NiCl}]_3$  **9** nicht geeignet, da hierzu ein dreikerniges Nickelocen benötigt wird.

Der Zugang zu dem homotrimetallischen Nickelkomplex **9** ist über eine Salzeliminierungsreaktion möglich. Hierzu werden drei Äquivalente  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$  in Tetrahydrofuran suspendiert und mit der Trithalliumverbindung **3** versetzt (s. Schema 3.3.1).



Schema 3.3.1: Darstellung von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[(\text{PPh}_3)\text{NiCl}]_3$  **9**.

Das Reaktionsgemisch wird unter Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die überstehende Reaktionslösung bereits nach wenigen Minuten von grün nach rot verfärbt. Das gebildete Thalliumchlorid wird abzentrifugiert und das rote Filtrat zur Trockne gebracht. Bei der Reaktion werden drei Äquivalente Triphenylphosphan in Freiheit gesetzt. Das

Rohprodukt überführt man in eine Soxhletapparatur und wäscht das Triphenylphosphan mit Hexan heraus. Anschließend extrahiert man die Zielverbindung **9** mit Tetrahydrofuran. Der rote Nickelkomplex **9** wird aus einem Gemisch aus Benzol und Pentan umkristallisiert und in 56 %iger Ausbeute in Form eines roten Pulvers isoliert.

Das Ergebnis der Elementaranalyse der homotrimetallischen Nickelverbindung **9** stimmt mit den theoretisch berechneten Werten überein. Aufgrund des ionischen Charakters des Nickelkomplexes ist es nicht möglich, ein Massenspektrum aufzunehmen. Die eindeutige Charakterisierung von **9** erfolgt mittels NMR-Spektroskopie.

Das in  $C_6D_6$  aufgenommene Protonenresonanzspektrum zeigt für die Protonen der Methylgruppe ein Singulett bei 1.45 ppm. Die drei Cyclopentadienylringe sind chemisch äquivalent, und man beobachtet für die Protonen ein AA'BB'-Spinsystem. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methinprotonen treten in Form von zwei Pseudotripletts bei 5.27 und 5.01 ppm mit einer vicinalen Kopplungskonstanten von 1.7 Hz in Resonanz. Des weiteren beobachtet man für die Protonen der Triphenylphosphan-Liganden zwei breite Signale zwischen 6 und 8 ppm.

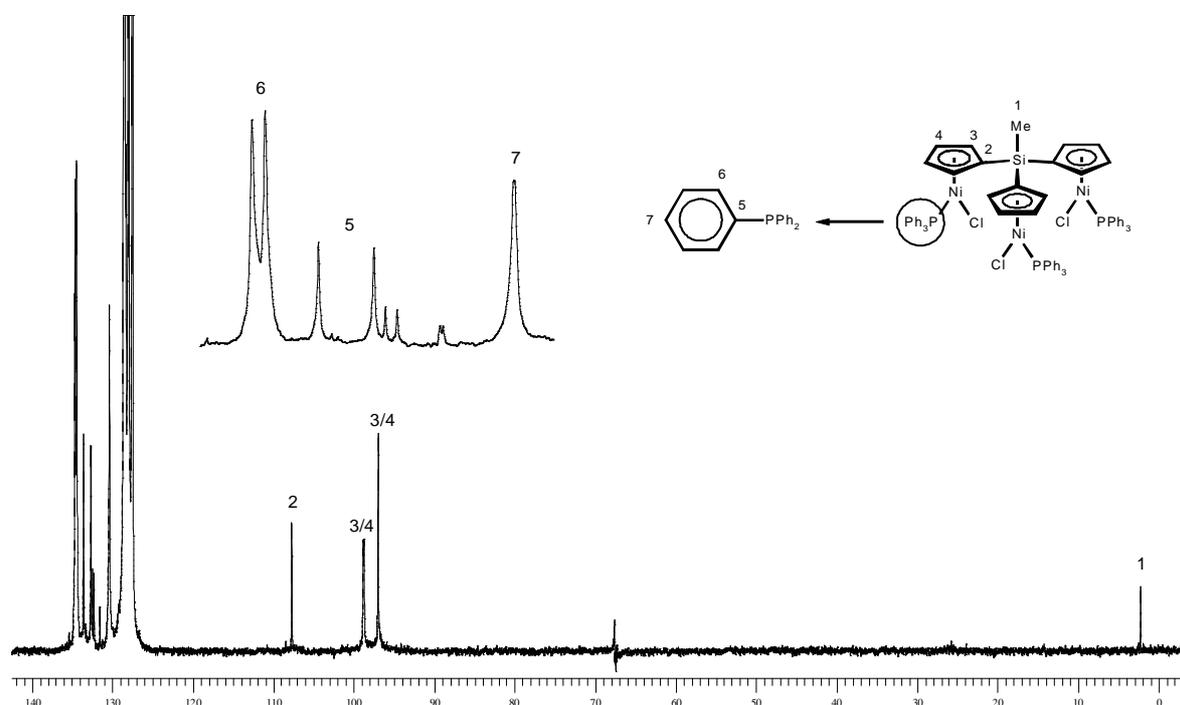


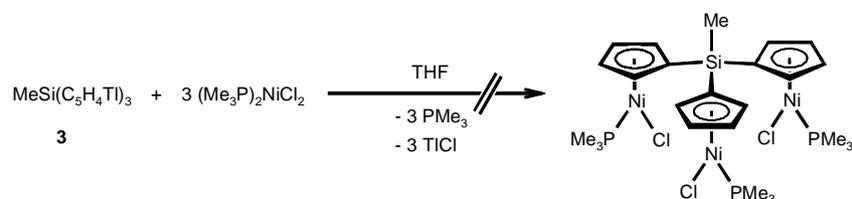
Abbildung 3.3.1: 50 MHz  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von  $MeSi(C_5H_4)_3[(PPh_3)NiCl]_3$  **9** in  $C_6D_6$ .

In Abbildung 3.3.1 ist das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum des Nickelkomplexes **9** dargestellt. Die Verschiebung des Methylkohlenstoffatoms beträgt 2.23 ppm und liegt im erwarteten Bereich.

Durch die Äquivalenz der drei Cyclopentadienylringe sind für die Kohlenstoffatome nur drei Signale zu erkennen. Für die beiden unterschiedlichen Methinkohlenstoffatome beobachtet man ein Singulett bei 96.97 ppm und infolge der Kopplung mit dem Phosphor ein Dublett bei 98.77 ppm mit einer Aufspaltung 4.6 Hz. Die chemische Verschiebung des *ipso*-Kohlenstoffatoms beträgt 107.86 ppm. Die Signale der Triphenylphosphan-Liganden sind mit Ausnahme des *para*-Kohlenstoffatoms durch Kopplung mit dem Phosphoratom zu Dubletts aufgespalten. Der  $\delta$ -Wert des *para*-Kohlenstoffatoms beträgt 130.37 ppm. Für das *ipso*-Kohlenstoffatom kann man bei 133.11 ppm ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 45.5 Hz beobachten. Das Signal der *ortho*-Kohlenstoffatome ist bei 134.54 ppm zu sehen und zeigt eine Aufspaltung von 10.6 Hz. Die *meta*-Kohlenstoffatome können nicht beobachtet werden, da sie unter dem Lösungsmittelsignal von  $C_6D_6$  liegen. Diese Ergebnisse stimmen mit den Literaturwerten für substituierte einkernige Indenylnickel-Verbindungen des Typs  $IndNi(PPh_3)Cl$  überein<sup>79,80</sup>. Die Äquivalenz der drei  $(C_5H_4)Ni(PPh_3)Cl$ -Einheiten wird durch das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum bestätigt. Man beobachtet für die drei Triphenylphosphan-Liganden nur ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 27.23 ppm.

Bei der Darstellung des Nickelkomplexes **9** werden drei Äquivalente Triphenylphosphan in Freiheit gesetzt. Die Reinigung der dreikernigen Nickelverbindung **9** erweist sich insofern als schwierig, da das freie Phosphan nur mittels Extraktion entfernt werden kann. Im Feststoff von **9** können dabei noch Spuren des Triphenylphosphans eingeschlossen sein und zurückbleiben. Um dieses Problem zu umgehen, soll das Triphenylphosphan gegen das leicht flüchtige Trimethylphosphan ausgetauscht werden. Das bei der Reaktion in Freiheit gesetzte Trimethylphosphan kann anschließend im Vakuum abgezogen werden.

Zunächst wird die Trithalliumverbindung **3** mit drei Äquivalenten  $(PMe_3)_2NiCl_2$  in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur umgesetzt (s. Schema 3.3.2).



Schema 3.3.2: Versuch der Darstellung von  $MeSi(C_5H_4)_3[(PMe_3)NiCl]_3$ .

Die durch die Bildung der Zielverbindung charakteristische rote Farbe kann nicht beobachtet werden, da die Reaktionslösung bereits durch das  $(PMe_3)_2NiCl_2$  rot gefärbt ist. Nach einer

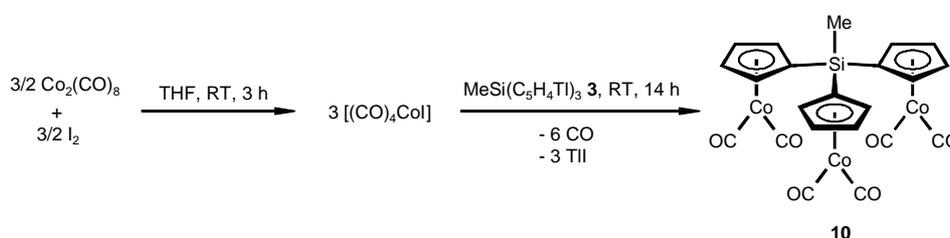
Stunde trennt man die unlöslichen Bestandteile ab und untersucht den Rückstand mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Das Spektrum zeigt jedoch nur das Signal von  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$ , während die erwarteten Signale der Zielverbindung nicht detektiert werden.

In einem weiteren Versuch wird das Reaktionsgemisch in der Siedehitze gerührt (s. Schema 3.3.2). Auch bei dieser Umsetzung wird der gewünschte Nickelkomplex nicht gebildet, und das  $(\text{PMe}_3)_2\text{NiCl}_2$  bleibt unzersetzt zurück.

Die verschiedenartige Reaktivität der Nickedukte kann durch das unterschiedliche  $\sigma$ -Donorvermögen der Phosphanliganden erklärt werden.  $\text{PMe}_3$  ist ein stärkerer Donorligand als das  $\text{PPh}_3$ <sup>81</sup>. Durch den +I-Effekt der Methylgruppen wird die Elektronendichte am Phosphoratom erhöht. Dadurch wird die Hinbindung des Trimethylphosphans zum Nickelatom verstärkt. Die Dissoziation des Trimethylphosphans gelingt nicht mehr, und es findet keine Reaktion mit der Trithalliumverbindung **3** statt.

### 3.3.2 [ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]hexakis(carbonyl)tricobalt, $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Co}(\text{CO})_2]_3$ **10**

Die Darstellung des homotrimetallischen Cobaltkomplexes **10** erfolgt durch Metathese der Trithalliumverbindung **3** mit drei Äquivalenten einer geeigneten Cobalt(I)halogenverbindung. Die Übergangsmetallverbindung  $(\text{CO})_4\text{CoI}$  wird *in situ* durch Reaktion von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit Iod erzeugt<sup>82</sup>. Die Bildung der Cobalt(I)verbindung erkennt man an der grünen Verfärbung der Reaktionslösung.



Schema 3.3.3: Darstellung von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Co}(\text{CO})_2]_3$  **10**.

Anschließend gibt man die Trithalliumverbindung **3** zu und rührt das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur (s. Schema 3.3.3). Nach Beendigung der Reaktion wird das gebildete

Thalliumiodid abfiltriert und das Rohprodukt unter Schutzgas mit Hexan als Eluent chromatographisch gereinigt. Man erhält den homotrimetallischen Cobaltkomplex **10** in 42 %iger Ausbeute in Form eines rotbraunen Öls, das bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus Pentan auskristallisiert wird.

Die Zielverbindung **10** kann eindeutig mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden, und die Zusammensetzung wird mittels Hochauflösungsmassenspektrometrie überprüft. Der experimentelle Wert von 551.86930 für  $[\text{M}^+ - \text{CO}]$  stimmt recht gut mit dem berechneten Wert von 551.86847 überein.

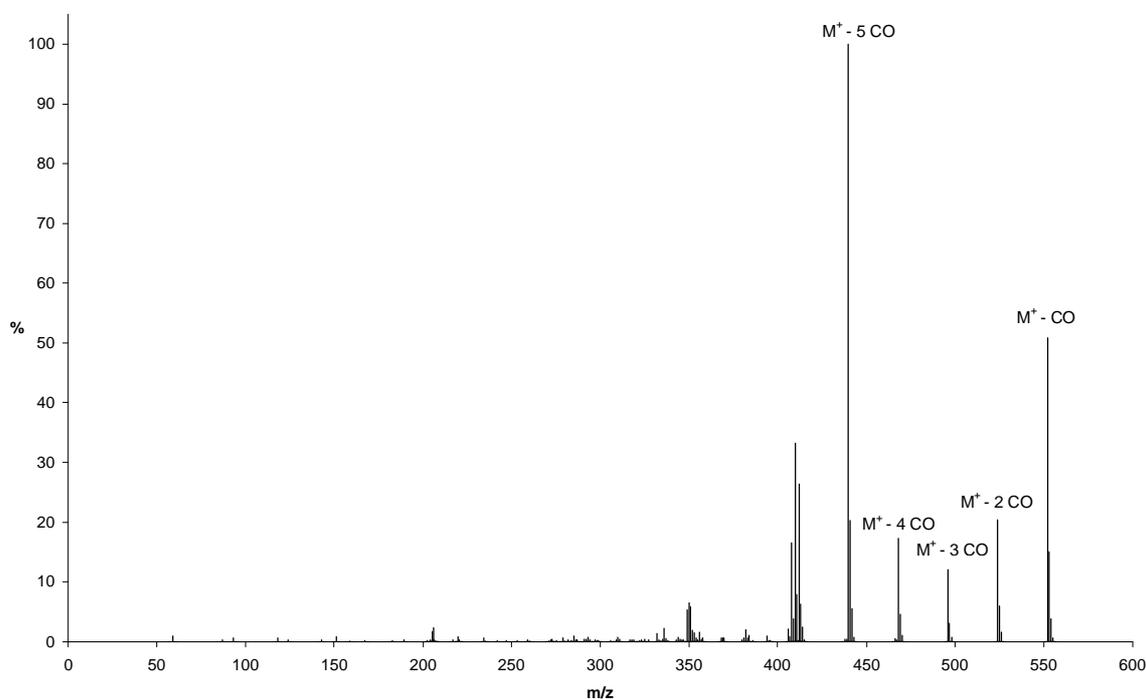


Abbildung 3.3.2: Massenspektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Co}(\text{CO})_2]_3$  **10** (EI, 70 eV,  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

In Abbildung 3.3.2 ist das Massenspektrum des homotrimetallischen Komplexes **10** dargestellt. Als höchste Masse findet man bei  $m/z = 552$  das Fragment  $[\text{M}^+ - \text{CO}]$  mit einer Intensität von 51 %. Das Molekülion wird nicht gefunden. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Untersuchungen des bimetallischen Cobaltkomplexes  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{Co}(\text{CO})_2]_2$ , der von *Abel et al.* im Jahre 1971 dargestellt wurde<sup>30</sup>. Im Massenspektrum des zweikernigen Komplexes wurde als höchste Masse ebenfalls nur das Fragment  $[\text{M}^+ - \text{CO}]$  gefunden. Unter EI-Bedingungen im Massenspektrometer wird ein labiler Carbonylligand leicht abgespalten, und es wird eine Metall-Metall-Bindung ausgebildet. Für diese Spezies können die in

Abbildung 3.3.3 dargestellten Strukturen postuliert werden. Des weiteren beobachtet man die schrittweise Abspaltung der Carbonylliganden. Die Verbindung **10** zeigt im Massenspektrum die entsprechenden Fragmente bei  $m/z = 524$ ,  $496$  und  $468$  mit Häufigkeiten von 20 %, 12 % und 17 %. Als Basispeak wird das Fragment  $[M^+ - 5 CO]$  bei  $m/z = 440$  detektiert. Neben den Carbonylabspaltungen zeigt das Massenspektrum keine weiteren intensive Signale; das Molekül zerfällt unter diesen Bedingungen nicht weiter in ein- oder zweikernige Fragmente.

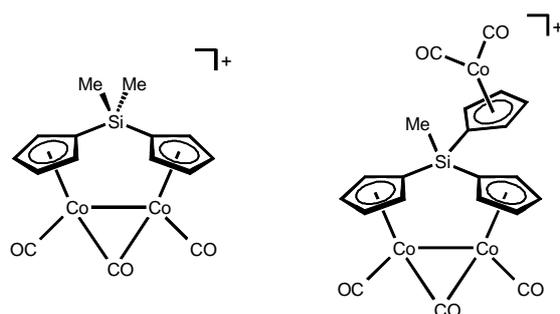


Abbildung 3.3.3: Vorgeschlagene Strukturen für die im Massenspektrum beobachteten Ionen  $[M^+ - CO]$ .

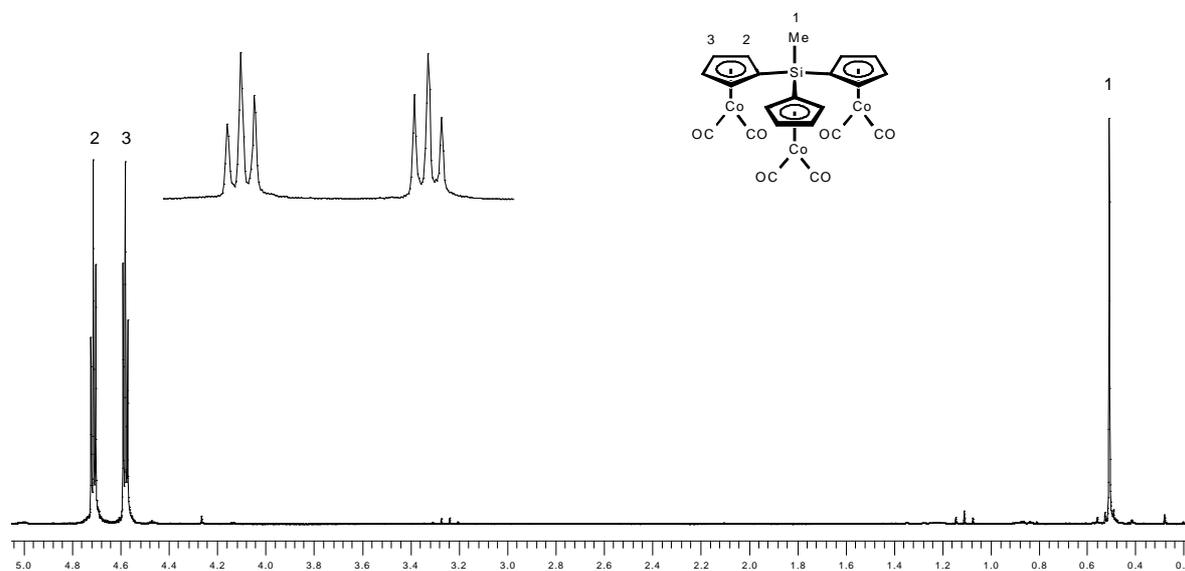


Abbildung 3.3.4: 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Co}(\text{CO})_2]_3$  **10** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

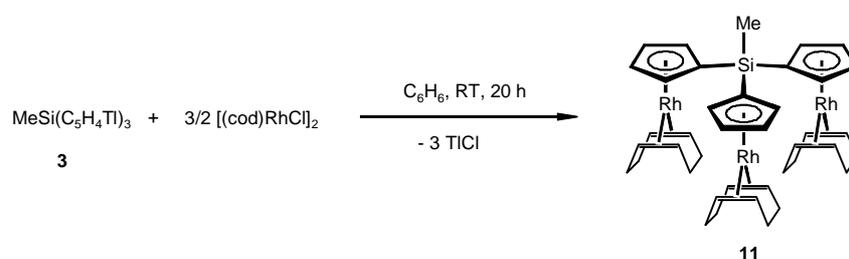
Weiteren Aufschluß über die Struktur des homotrimetallischen Cobaltkomplexes **10** geben die Kernresonanzspektren. Das in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (s. Abbildung 3.3.4) zeigt bei 0.51 ppm ein Singulett für die Protonen der Methylgruppe an der Siliciumbrücke. Die drei Cyclopentadienylnringe des Brückenliganden sind chemisch äquivalent. Die Protonen der Cyclopentadienylnringe bilden ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem und treten als zwei Pseudotriplets bei 4.58 und 4.71 ppm in Resonanz. Die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten dieser Aufspaltungen

betragen 2.0 Hz. Die Werte der Verschiebungen und Aufspaltungen liegen im Bereich der Literaturdaten für den einkernigen Komplex  $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{CO})_2$ <sup>83</sup>.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erscheint die Methylgruppe im erwarteten Bereich bei einer chemischen Verschiebung von 0.11 ppm. Die Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe liefern drei Signale. Die beiden Methinkohlenstoffatome zeigen Resonanzen bei 88.98 und 89.77 ppm, während das *ipso*-Kohlenstoffatom bei 90.14 ppm zu sehen ist. Die sechs Carbonylkohlenstoffatome sind ebenfalls chemisch äquivalent und erscheinen bei 204.84 ppm.

### 3.3.3 [ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)trirhodium, $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Rh}(\text{cod})]_3$ **11**

Vor wenigen Jahren konnte von Müller *et al.* der erste homotrimetallische Rhodiumkomplex mit dem Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan-Liganden dargestellt werden<sup>59</sup>. Neben der bereits bekannten Verbindung  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_3$  wird im Rahmen dieser Arbeit ein weiterer Rhodiumkomplex beschrieben. Als Ausgangsverbindung wird hierbei der binukleare Rhodiumkomplex  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  verwendet.



Schema 3.3.4: Darstellung von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Rh}(\text{cod})]_3$  **11**.

Die Darstellung der gewünschten Rhodiumverbindung **11** erfolgt durch eine Metathesereaktion von 1.5 Äquivalenten  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  mit der Trithalliumverbindung **3** (s. Schema 3.3.4). Die Edukte werden in Benzol suspendiert und bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ende der Reaktion erhält man eine gelbe Suspension. Man trennt das gebildete Thalliumchlorid ab und filtriert das Rohprodukt über Aluminiumoxid. Die Zielverbindung wird mit Diethylether als gelbe Bande eluiert. Den analysenreinen Rhodiumkomplex **11** erhält man in 43 %iger Ausbeute in Form eines gelben Feststoffes.

Die Werte der Elementaranalyse des dreikernigen Rhodiumkomplexes **11** stimmen mit den theoretischen Werten überein. Die weitere Charakterisierung von **11** erfolgt mit Hilfe der Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie. In Abbildung 3.3.5 ist das Massenspektrum von **11** dargestellt. Das Molekülion wird bei  $m/z = 868$  als Basispeak detektiert. Durch Abspaltung eines und zweier Cyclooctadien-Liganden werden die Fragmente  $[M^+ - \text{cod}]$  und  $[M^+ - 2 \text{ cod}]$  gebildet. Diese erscheinen bei  $m/z = 758$  und  $648$  mit Intensitäten von 92 und 78 %.

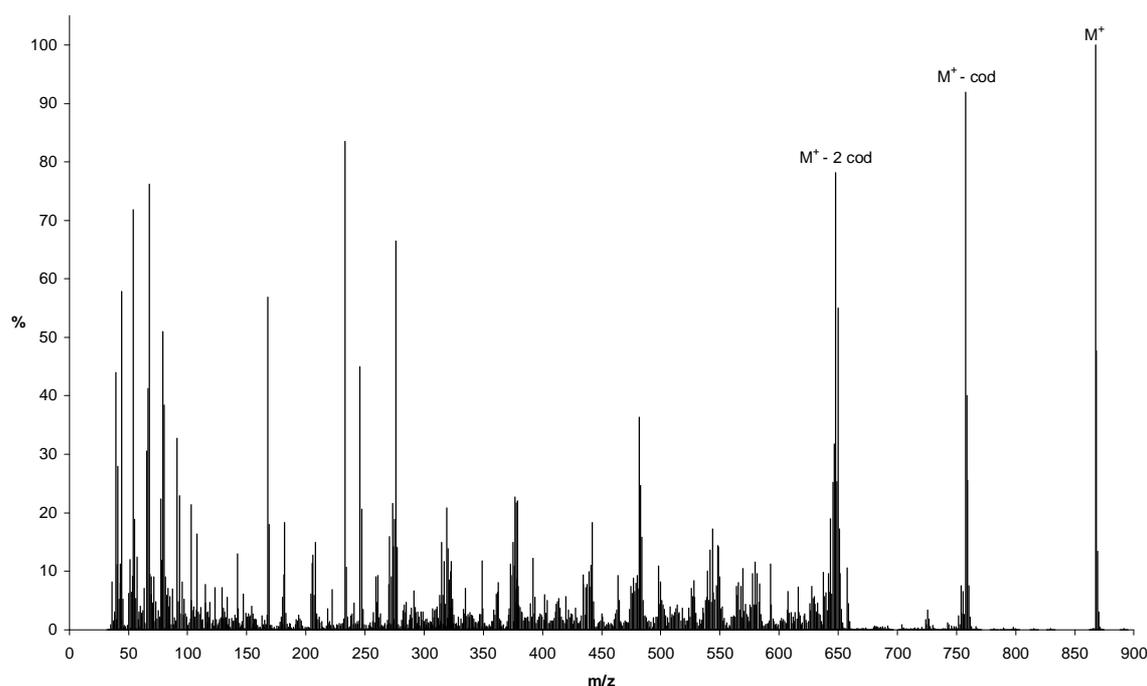


Abbildung 3.3.5: Massenspektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Rh}(\text{cod})]_3$  **11** (EI, 70 eV, 223 °C).

Das Protonenresonanzspektrum der Rhodiumverbindung **11** gibt Aufschluß über die Struktur des Komplexes (s. Abbildung 3.3.6). Für die drei  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\text{cod})$ -Einheiten erhält man nur einen Satz von Signalen. Die *exo*- und *endo*-ständigen Methylenprotonen des Cyclooctadien-Liganden erscheinen bei 1.96 und 2.28 ppm als Multipletts. Für die olefinischen Protonen des Neutralliganden beobachtet man ein Multiplett bei 3.99 ppm. Die Protonen der Cyclopentadienylringe treten in Form eines  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystems in Resonanz. Bei 4.89 ppm sieht man für die  $\beta$ -ständigen Protonen ein Pseudotriplett mit einer  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 1.9 Hz. Das Signal der  $\alpha$ -ständigen Protonen erscheint bei 5.31 ppm und ist aufgrund der Kopplung mit dem Rhodium und dem benachbarten Wasserstoffatom zu einem Dublett von Pseudotripletts aufgespalten. Die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante beträgt 1.9 Hz und die kleinere  $J_{\text{RH}}$ -Kopplungskonstante 0.8 Hz. Die unterschiedlichen Aufspaltungen der beiden Signale der

Cyclopentadienyl-Protonen wurden ebenfalls bei den literaturbekannten Verbindungen  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ <sup>84</sup> und  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_3$ <sup>59</sup> beobachtet und zeigen ähnliche Kopplungskonstanten. Die Wasserstoffatome der Methylgruppe des Brückenliganden zeigen ein Singulett bei 0.97 ppm, das im erwarteten Bereich liegt.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Rhodiumkomplexes **11** sieht man sechs Signale. Das Signal des Kohlenstoffatoms der Methylgruppe beobachtet man bei einer chemischen Verschiebung von -0.93 ppm. Für die Kohlenstoffatome des Cyclooctadien-Liganden findet man zwei Signale. Die aliphatischen Kohlenstoffatome treten bei 32.76 ppm in Resonanz. Durch die Koordination an das Rhodiumatom beobachtet man für die olefinischen Kohlenstoffatome bei 63.38 ppm ein Dublett mit einer <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub>-Kopplungskonstanten von 13.8 Hz. Die chemisch äquivalenten Cyclopentadienylringe liefern drei Signale, die durch Kopplung mit dem Rhodiumatom zu Dubletts aufgespalten sind. Die Methinkohlenstoffatome erscheinen bei 90.51 und 91.51 ppm mit <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub>-Kopplungskonstanten von 2.5 und 3.7 Hz. Das *ipso*-Kohlenstoffatom ist etwas zu tiefem Feld verschoben und tritt bei 94.63 ppm als Dublett mit einer <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub>-Kopplungskonstanten von 3.6 Hz in Resonanz.

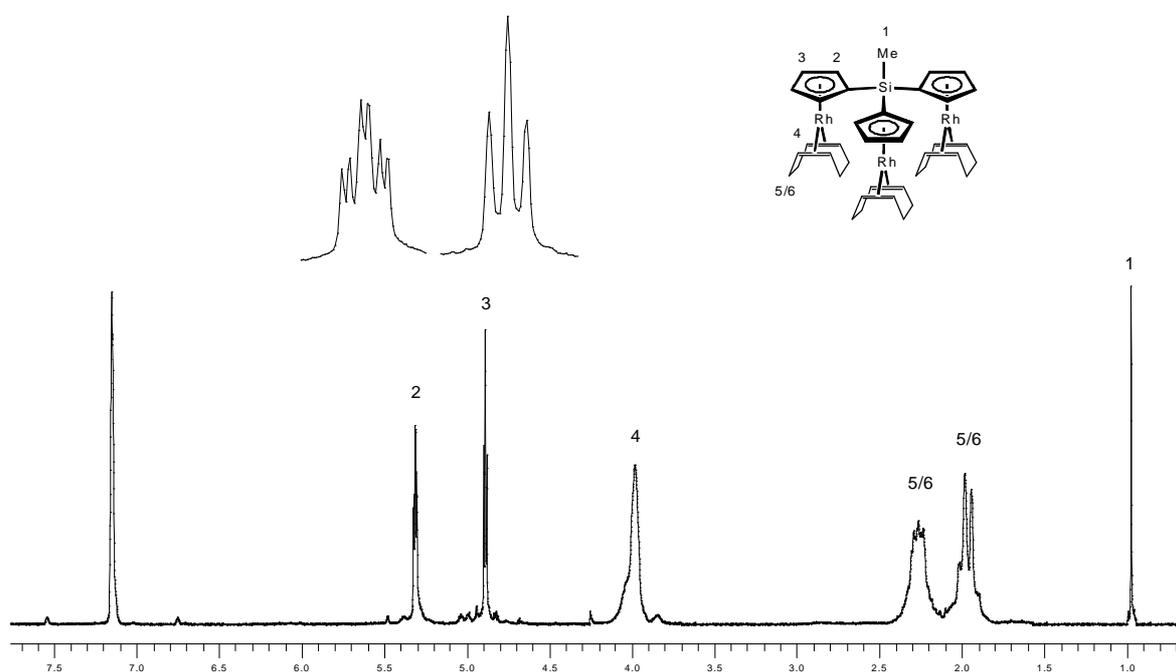
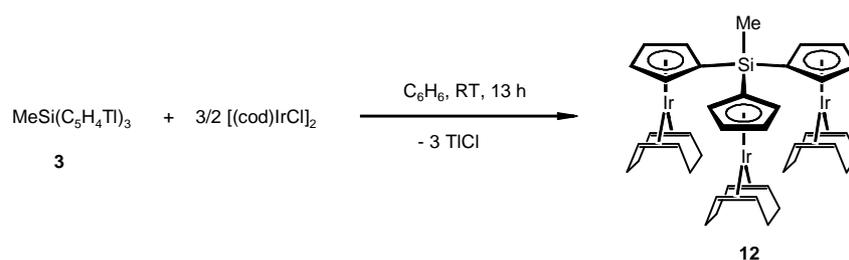


Abbildung 3.3.6: 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Rh}(\text{cod})]_3$  **11** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

### 3.3.4 [ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)triiridium, $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3[\text{Ir}(\text{cod})]_3$ **12**

Die Darstellung des homotrimetallischen Iridiumkomplexes **12** ist sehr ähnlich zu der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Rhodiumverbindung. Als Startmaterialien werden  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  und die Trithalliumverbindung **3** verwendet. Man setzt 1.5 Äquivalente  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  mit  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  **3** in Benzol bei Raumtemperatur um (s. Schema 3.3.5).



Schema 3.3.5: Darstellung von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Ir}(\text{cod})]_3$  **12**.

Man erhält nach 30 Minuten eine grüne Suspension, die noch weitere 13 Stunden gerührt wird. Das Rohprodukt wird mit Diethylether über Aluminiumoxid filtriert und als hellgelbe Bande eluiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein hellbrauner Feststoff zurück. Anschließend wäscht man mit Hexan und Diethylether und isoliert den analysenreinen homotrimetallischen Iridiumkomplex **12** in 35 %iger Ausbeute in Form eines weißen Feststoffes.

Die Charakterisierung des Komplexes **12** erfolgt mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie und Kernresonanzspektroskopie. In Abbildung 3.3.7 ist das Massenspektrum von Verbindung **12** dargestellt. Das Molekülion bei  $m/z = 1136$  wird als Basispeak detektiert. Die Fragmente  $[\text{M}^+ - \text{cod}]$  und  $[\text{M}^+ - 2 \text{cod}]$  sind infolge der Abspaltung von ein oder zwei Cyclooctadien-Liganden als Signale bei  $m/z = 1026$  und  $914$  mit Häufigkeiten von 21 % und 11 % zu sehen. Im Vergleich zu der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Rhodiumverbindung **11** sind die cod-Abspaltungen nicht so ausgeprägt. Außerdem zeigt das Massenspektrum der Iridiumverbindung deutlich weniger Fragmente.

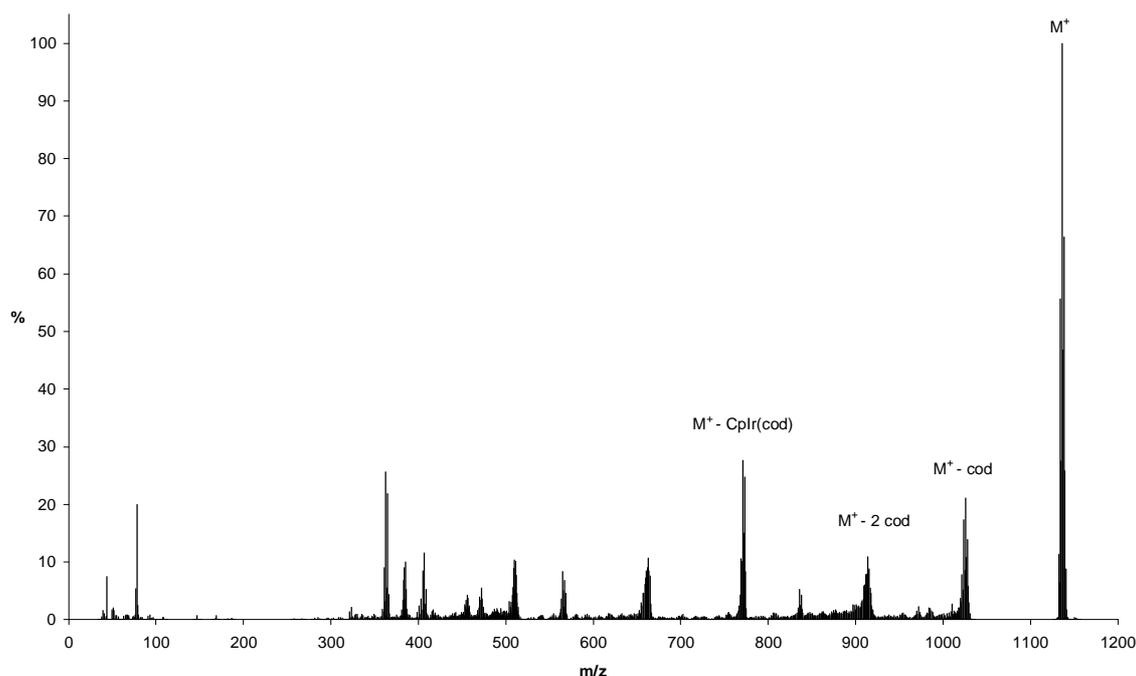


Abbildung 3.3.7: Massenspektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Ir}(\text{cod})]_3$  **12** (EI, 70 eV, 264 °C).

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Zerfallsstudien von Organometallkomplexen im Massenspektrometer, die von Müller durchgeführt wurden<sup>85</sup>. Bei Carbonyl-Komplexen beobachtet man eine Stabilitätszunahme der Verbindungen beim Übergang von der ersten zur dritten Übergangsmetallperiode. Dadurch läßt sich bei den dreikernigen Komplexen **11** und **12** die größere Stabilität der Iridium-Cyclooctadien-Bindung gegenüber der Rhodium-Cyclooctadien-Bindung und die daraus resultierenden intensitätsschwächeren cod-Abspaltungen bei der Iridiumverbindung **12** erklären. Das durch die Abspaltung einer  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ir}(\text{cod})$ -Einheit gebildete Fragment ist bei  $m/z = 771$  mit 28 %iger Intensität zu beobachten.

Das in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommene Protonenresonanzspektrum des dreikernigen Iridiumkomplexes **12** wird in Abbildung 3.3.8 gezeigt. Die Protonen der Methylgruppe des Liganden ergeben ein Singulett bei 0.74 ppm. Die drei Cyclopentadienyl-Einheiten sind chemisch äquivalent, und man beobachtet nur einen Satz von Signalen. Die Protonen der Cyclopentadienylringe ergeben analog zur Rhodiumverbindung **12** ein AA'BB'-Spinsystem. Die Signale für die Methinprotonen erscheinen als zwei Pseudotriplets bei 4.84 und 5.46 ppm mit einer vicinalen Kopplung von je 1.8 Hz. Für die Protonen der Cyclooctadien-Liganden werden drei Signale beobachtet. Bei 1.75 und 2.04 ppm treten die *endo*- und die *exo*-ständigen Protonen der Methylenheiten in Form eines Multipletts in Resonanz. Die Protonen der olefinischen

Einheit erkennt man als breites Multiplett bei einer Verschiebung von 3.69 ppm. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Literaturwerten für die einkernigen Komplexe  $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{Ir}(\text{cod})$ <sup>86</sup> und  $\text{CpIr}(\text{cod})$ <sup>87</sup>.

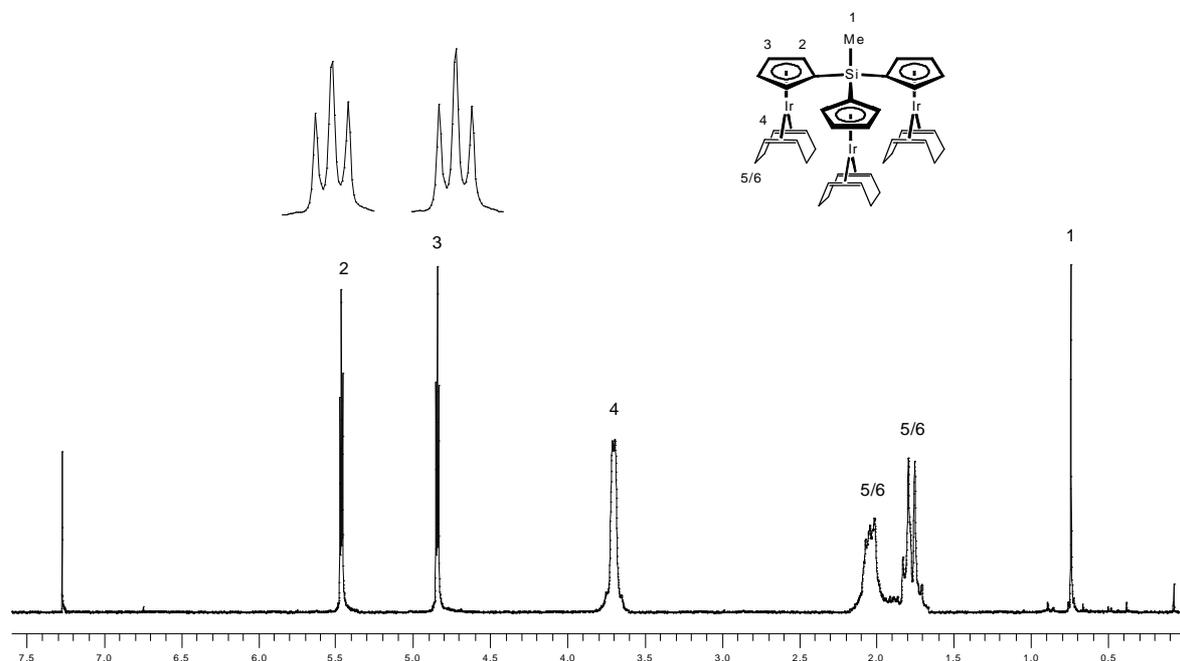


Abbildung 3.3.8: 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Ir}(\text{cod})]_3$  **12** in  $\text{CDCl}_3$ .

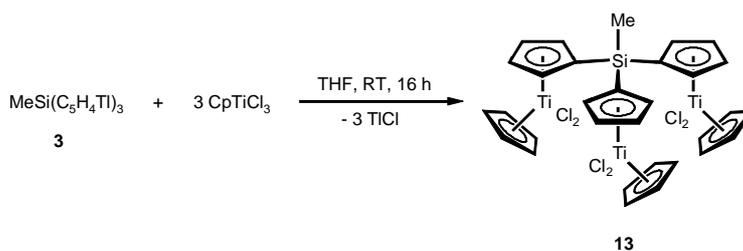
Das in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommene <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **12** zeigt bei  $-1.22$  ppm ein Signal für das Kohlenstoffatom der Methylgruppe. Wie bei der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Rhodiumverbindung sieht man für die Kohlenstoffatome des Cyclooctadien-Liganden zwei Signale. Bei  $33.76$  ppm treten die aliphatischen Kohlenstoffatome in Resonanz, und die olefinischen Kohlenstoffatome sieht man bei einer chemischen Verschiebung von  $46.36$  ppm. Die Kohlenstoffatome der drei äquivalenten Cyclopentadienylringe liefern drei Signale. Die Methinkohlenstoffatome zeigen Resonanzen bei  $85.90$  und  $86.45$  ppm. Das Signal für das *ipso*-Kohlenstoffatom konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit des dreikernigen Iridiumkomplexes **12** nicht detektiert werden.

### 3.3.5 [ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris[ $\eta^5$ -cyclopentadienyl-dichlorotitan], $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3[\text{CpTiCl}_2]_3$ **13**

Bisher gibt es keine Beispiele homotrimetallischer Übergangsmetallkomplexe mit Metallen der 4. Gruppe, die über einen dreifach verbrückten Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)silan-Liganden miteinander verknüpft sind. In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Darstellung dreikerniger Komplexe mit späten Übergangsmetallen beschrieben. Die Reinigung der Reaktionsprodukte erfolgte mit Hilfe chromatographischer Trennmethode. Aufgrund der Oxophilie früher Übergangsmetalle kann diese Methode zur Aufarbeitung möglicher Produktgemische nicht genutzt werden. Die Reaktionsprodukte können nur durch Kristallisation isoliert werden; diese Methode wird jedoch durch die vielen Bewegungsfreiheitsgrade der dreikernigen Verbindungen deutlich erschwert.

Aus diesem Grund spielen zur Darstellung dreikerniger Übergangsmetallkomplexe mit Metallen der 4. Gruppe reine Ausgangsverbindungen eine entscheidende Rolle. In Kapitel 3.1.1 wurde die Synthese der Trithalliumverbindung **3** beschrieben, deren Reinheit für die Darstellung der gewünschten Komplexe geeignet ist.

Die Synthese des homotrimetallischen Titankomplexes **13** erfolgt durch Metathese der Trithalliumverbindung **3** mit drei Äquivalenten  $\text{CpTiCl}_3$  (s. Schema 3.3.6).



Schema 3.3.6: Darstellung von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3[\text{CpTiCl}_2]_3$  **13**.

Die Edukte werden in Tetrahydrofuran suspendiert und bei Raumtemperatur gerührt. Der Ablauf der Reaktion wird bereits nach wenigen Minuten durch die Rotfärbung der überstehenden Lösung beobachtet. Die tiefrote Farbe ist charakteristisch für die Bildung einer Titanocendichlorid-Spezies. Das bei der Reaktion gebildete Thalliumchlorid ist eventuell in Tetrahydrofuran etwas löslich. Deshalb tauscht man nach Beendigung der Reaktion das Lösungsmittel gegen Dichlormethan aus, da in diesem Solvens das Thalliumchlorid unlöslich

ist. Die unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert und das Filtrat zur Trockne gebracht. Den zurückgebliebenen rotbraunen Rückstand untersucht man mittels Protonenresonanzspektroskopie.

Neben der Zielverbindung sind noch Spuren der unverbrauchten Ausgangsverbindung  $\text{CpTiCl}_3$  und  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  nachweisbar. Das Titanocendichlorid wird aufgrund geringer Verunreinigungen der Trithalliumverbindung **3** mit  $\text{TICp}$  gebildet. Durch Waschen mit einem Gemisch aus Benzol und Hexan werden die Verunreinigungen extrahiert, und man isoliert den dreikernigen Titankomplex **13** in 68 %iger Ausbeute in Form eines roten Feststoffes. Die trimetallische Verbindung **13** löst sich mäßig in Toluol und Benzol, während die Löslichkeit in Tetrahydrofuran und Dichlormethan besser ist.

Die Charakterisierung von **13** erfolgt mittels Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie. Die Werte der Elementaranalyse stimmen mit den theoretisch berechneten Werten überein. Das Massenspektrum der Verbindung **13** zeigt nur sehr intensitätsschwache Signale. Aus diesem Grund kann es nicht zur eindeutigen Charakterisierung herangezogen werden. Als höchste Masse findet man eine Signalgruppe bei  $m/z = 538$  mit einer Intensität von 3 %, die dem Fragment  $[\text{M}^+ - \text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  zugeordnet werden kann. Den Basispeak bildet das Fragment  $[\text{CpTiCl}_2]^+$  bei einer Masse von  $m/z = 183$ .

Das in Abbildung 3.3.9 dargestellte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **13** zeigt vier Signale. Der dreikernige Titankomplex ist formal aus drei äquivalenten Titanocendichlorid-Einheiten aufgebaut, die über eine Methylsilylgruppe miteinander verknüpft sind. Die Protonen der Methylgruppe beobachtet man als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 0.94 ppm. Im Unterschied zu den Komplexen mit den elektronenreichen Übergangsmetallen (Ni, Co, Rh und Ir) sind die Cyclopentadienyl-Protonen der frühen Übergangsmetallkomplexe (Ti und Zr) deutlich tieffeldverschoben. Die späten Übergangsmetalle besitzen besetzte d-Orbitale, die eine Rückbindung zum Liganden eingehen. Dadurch haben die Kohlenstoffatome mehr  $\text{sp}^3$ -Charakter, und die Protonen erscheinen bei höherem Feld. Bei den frühen Übergangsmetallen sind die d-Orbitale leer, und es findet praktisch keine Rückbindung statt. Die Ringkohlenstoffatome sind  $\text{sp}^2$ -hybridisiert, und Protonen treten im aromatischen Bereich in Resonanz. Im Cyclopentadienyl-Bereich sind drei Signale zu sehen. Für die 15 Protonen der unverbrückten Cp-Liganden beobachtet man bei 6.58 ppm ein Singulett. Die Ringprotonen des verbrückten Liganden ergeben ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem.

In der Literatur findet man bei den zweikernigen Komplexen  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]_2$  und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_2]_2$  ebenfalls ein AA'BB'-Spinsystem für die Cyclopentadienyl-Protonen des Brückenliganden<sup>34,36</sup>. Die Arbeitsgruppen von *Royo et al.*<sup>36</sup> und *Petersen et al.*<sup>34</sup> ordnen die Pseudotriplets bei hohem Feld den  $\beta$ -ständigen Protonen und das tieffeldverschobene Signal den  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatomen zu. Darüber hinaus werden die Begriffe „proximal“ synonym für die Protonen in  $\alpha$ -Stellung und „distal“ für diejenigen in  $\beta$ -Position verwendet<sup>34,88</sup>. In der vorliegenden Arbeit werden beide Bezeichnungen verwendet.

Die sechs  $\beta$ -ständigen Protonen des Brückenliganden treten als Pseudotriplett bei 6.64 ppm mit einer Aufspaltung von 2.5 Hz in Resonanz. Des weiteren beobachtet man ein zweites Pseudotriplett bei 6.99 ppm, das den sechs  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatomen zugeordnet werden kann. Die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante beträgt 2.5 Hz.

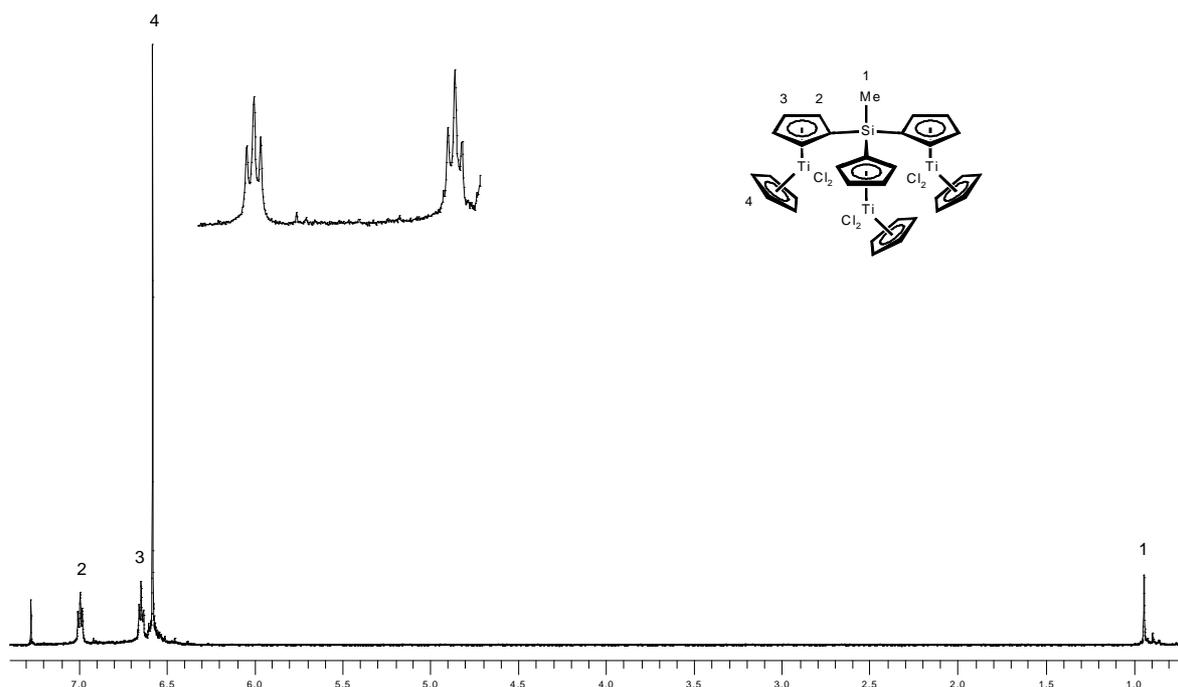


Abbildung 3.3.9: 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpTiCl}_2]_3$  **13** in  $\text{CDCl}_3$ .

Die Äquivalenz der drei Titanocendichlorid-Einheiten wird durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **13** bestätigt. Das Signal des Methylkohlenstoffatoms erscheint im erwarteten Bereich bei  $-1.55$  ppm. Für die Kohlenstoffatome der nicht verbrückten Cyclopentadienyl-Liganden beobachtet man ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $121.46$  ppm. Die äquivalenten Cyclopentadienylringe des Brückenliganden liefern drei Signale. Die beiden

unterschiedlichen Methinkohlenstoffatome treten bei 122.70 und 130.13 ppm in Resonanz. Bei einer chemischen Verschiebung von 129.51 ppm findet man das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms.

### 3.3.6 [ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris[ $\eta^5$ -methyl-cyclopentadienyl-dichlorotitan], $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$ **14**

Der in Kapitel 3.3.5 beschriebene homotrimetallische Titankomplex **13** ist nicht sehr gut löslich. Die Löslichkeit soll durch Einführung einer Methylgruppe an den nicht verbrückten Cyclopentadienyl-Liganden erhöht werden. Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung der homotrimetallischen Metallocendichlorid-Komplexe bei der Olefinpolymerisation spielt die Einführung der Methylgruppe eine weitere Rolle.

Durch den sterischen Einfluß des Substituenten wird der auch unter dem Begriff „*gap aperture*“ verwendete Öffnungswinkel  $\alpha$  der Metallocendichlorid-Einheiten verändert<sup>89,90</sup>. Dieser wird als größtmöglicher Winkel definiert, der durch die beiden Ebenen zwischen dem Zentralmetall und dem inneren van-der-Waals-Umriß jedes Cyclopentadienyl-Liganden aufgespannt wird (s. Abbildung 3.3.10)<sup>91</sup>. Durch die Änderung des Öffnungswinkel kann die Aktivität des Katalysators bei der Polymerisation von Olefinen verändert werden<sup>65a,92</sup>. Je mehr Substituenten an den Cyclopentadienylringen vorhanden sind, desto kleiner wird der Öffnungswinkel des Metallocendichlorids<sup>93</sup>.

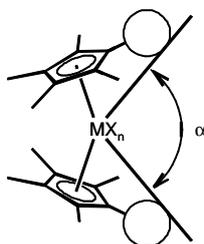
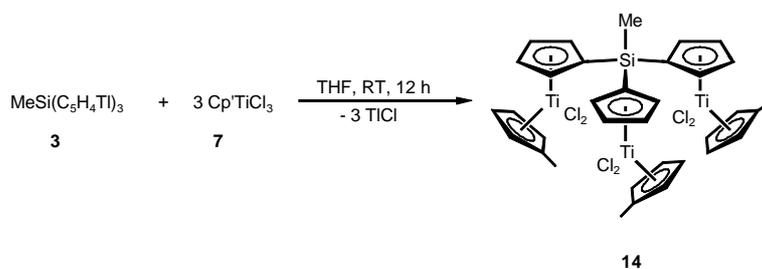


Abbildung 3.3.10: Schematische Darstellung des Koordinations-Öffnungswinkels  $\alpha$  eines gewinkelten Metallocens basierend auf der van-der-Waals-Oberfläche des Ringliganden.

Die dreikernige Titanverbindung **14** läßt sich durch eine Salzeliminierungsreaktion aus der Trithalliumverbindung **3** und drei Äquivalenten  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  **7** darstellen (s. Schema 3.3.7). Die Reaktionsdurchführung ist ähnlich der unsubstituierten Titanverbindung **13** (s. Kapitel 3.3.5).



Schema 3.3.7: Darstellung von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$  **14**.

Nach dem Abtrennen des entstandenen Thalliumchlorids wird das Filtrat auf wenige Milliliter eingengt und mit Diethylether überschichtet. Bei der Aufarbeitung macht man sich die gute Löslichkeit des  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  **7** in Diethylether zu Nutze. Bei einer Temperatur von  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  fällt die Zielverbindung **14** in Form eines roten Feststoffes aus, während das bei der Reaktion unverbrauchte  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  **7** in Lösung bleibt. Der trimetallische Titankomplex **14** entsteht in einer Ausbeute von 74 % und wird als roter Feststoff isoliert. Verbindung **14** löst sich mäßig in aromatischen Lösungsmitteln, jedoch besser in Tetrahydrofuran und Dichlormethan.

Die Zielverbindung **14** wird mit Hilfe der Elementaranalyse und Kernresonanzspektroskopie eindeutig charakterisiert. Die Daten der Elementaranalyse stimmen mit den theoretisch berechneten Werten überein. Wie bei der unsubstituierten Verbindung **13** ist das Massenspektrum des dreikernigen Titankomplexes **14** nicht sehr aussagekräftig. Als Signal größter Masse findet man bei  $m/z = 552$  das Fragment  $[\text{M}^+ - \text{Cp}'_2\text{TiCl}_2]$ , das durch Abspaltung einer  $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2$ -Einheit gebildet wird. Die Intensität dieses Signals liegt bei 3 %. Das Fragment  $[\text{Cp}'\text{TiCl}_2]^+$  bei  $m/z = 197$  bildet den Basispeak. Der homotrimetallische Titankomplex **14** ist formal aus drei chemisch äquivalenten  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cp}'\text{TiCl}_2$ -Einheiten aufgebaut, die über eine Methylsilylgruppe miteinander verbunden sind.

Im Protonenresonanzspektrum, das in Abbildung 3.3.11 dargestellt ist, sieht man nur die Signale einer  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cp}'\text{TiCl}_2$ -Einheit, jedoch mit dreifacher Intensität. Die Methylprotonen der Siliciumbrücke beobachtet man als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 0.84 ppm. Bei 2.38 ppm findet man ein Singulett, das neun Protonen entspricht. Bei dem Signal handelt es sich um die Methylprotonen der drei Methylcyclopentadienyl-Liganden. Durch die  $\text{C}_2$ -Symmetrie der unverbrückten  $\text{Cp}'$ -Liganden bilden die Methinprotonen ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem. Man findet zwei Pseudotriplets bei 6.27 und 6.46 ppm mit einer  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von je 6 Hz. Für die Protonen der Cyclopentadienylringe des Brückenliganden beobachtet man ein weiteres  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem. Die sechs distalen

Protonen treten als Pseudotriplett bei 6.62 ppm in Resonanz, während die sechs proximalen Protonen etwas zu tieferem Feld verschoben sind und bei 7.01 ppm zu sehen sind. Die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten betragen jeweils 2.5 Hz und stimmen mit denen der in Kapitel 3.3.5 beschriebenen Titanverbindung **13** überein. Der elektronische Effekt des Methylsubstituenten am nicht verbrückten Cyclopentadienyling zeigt noch keinen Einfluß auf die chemische Verschiebung der Cp-Protonen des Brückenliganden. Bei den Komplexen **13** und **14** stimmen die Resonanzen der proximalen und distalen Protonen überein.

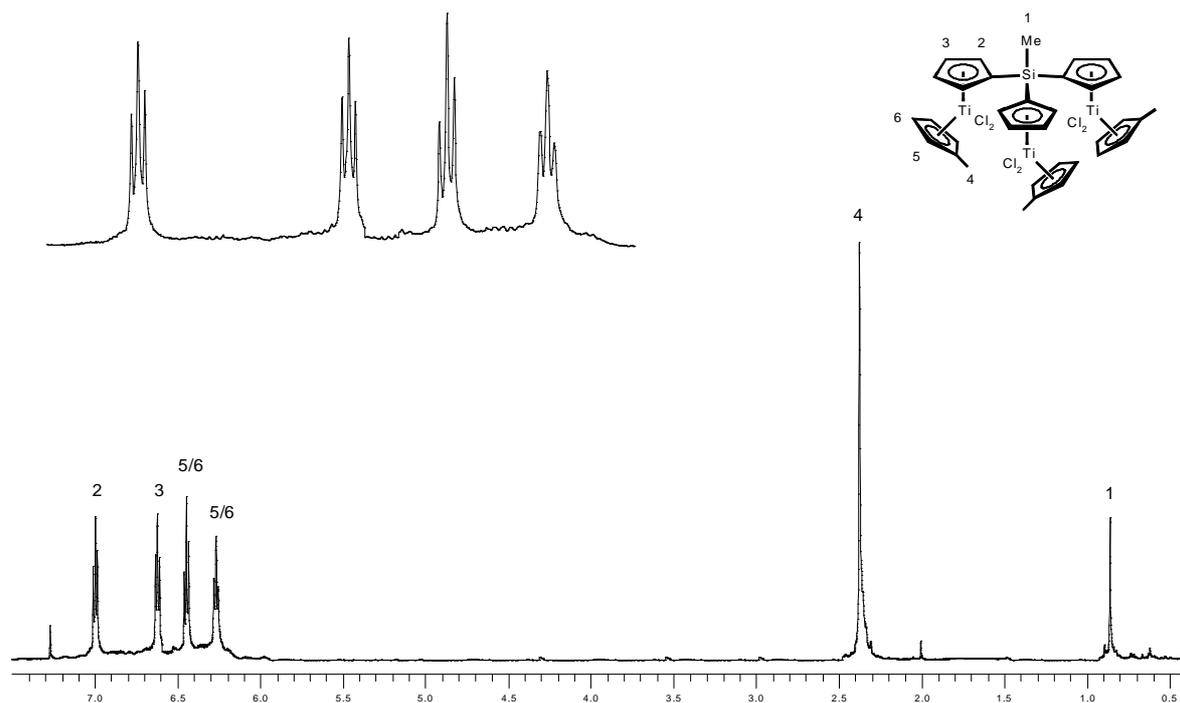


Abbildung 3.3.11: 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$  **14** in  $\text{CDCl}_3$ .

Das in Abbildung 3.3.12 dargestellte Kohlenstoffresonanzspektrum von **14** zeigt im Cyclopentadienyl-Bereich sechs Signale. Drei Signale stammen von den äquivalenten Methylcyclopentadienyl-Liganden. Die beiden Methinkohlenstoffatome zeigen Resonanzen bei 116.06 und 124.78 ppm. Das *ipso*-Kohlenstoffatom ist tieffeldverschoben und tritt bei einer chemischen Verschiebung von 135.33 ppm in Resonanz. Die drei anderen Signale werden den Kohlenstoffatomen der Cyclopentadienylringe des Brückenliganden zugeordnet. Bei 121.63 und 128.65 ppm findet man die Signale der unterschiedlichen Methinkohlenstoffatome, während das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms leicht zu tiefem Feld verschoben ist und bei 128.05 ppm zu sehen ist. Im aliphatischen Bereich des Kohlenstoffresonanzspektrums beobachtet man bei 16.41 ppm ein Signal, das den Methylgruppen der Cp'-Liganden zugeordnet wird. Die chemische Verschiebung des

Methylkohlenstoffatoms der Siliciumbrücke beträgt  $-0.82$  ppm und liegt im erwarteten Bereich.

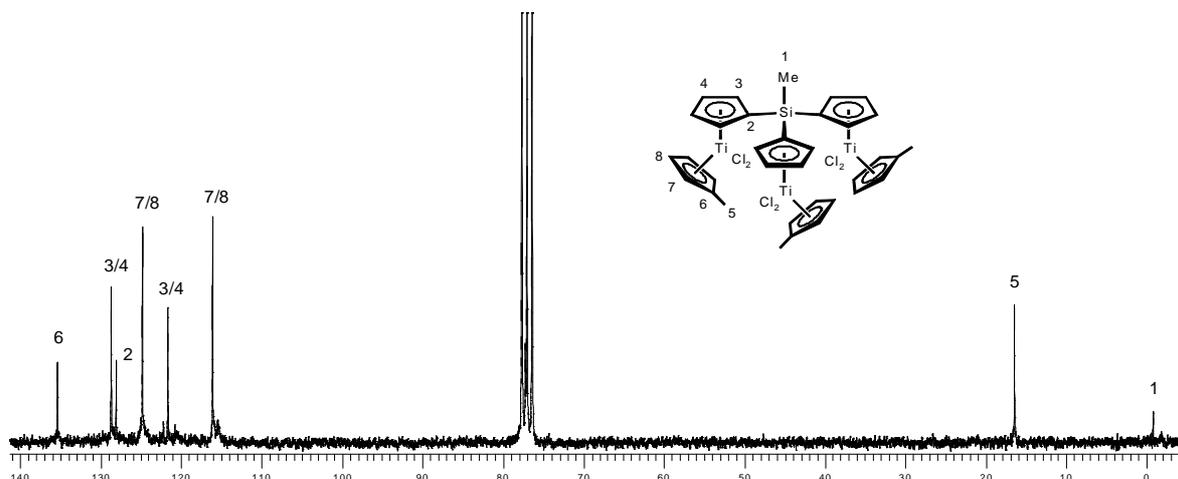
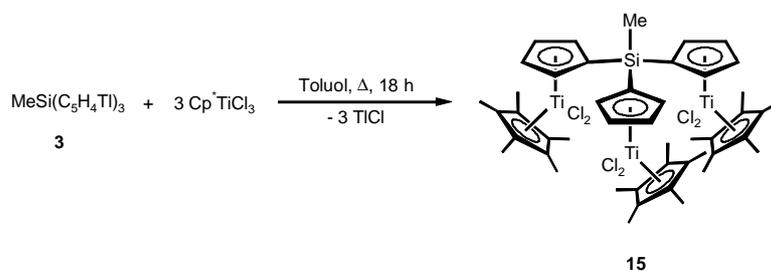


Abbildung 3.3.12: 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$  **14** in  $\text{CDCl}_3$ .

### 3.3.7 [ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris[ $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl-dichlorotitan], $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$ **15**

Eine größere Änderung des Öffnungswinkels der drei Titanocendichlorid-Einheiten sowie einen stärkeren elektronischen Einfluß des Gegenliganden erreicht man durch Erhöhung der Zahl der Methylsubstituenten am nicht verbrückten Cyclopentadienylring. Die Darstellung des homotrimetallischen Titankomplexes **15** mit drei Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden gelingt durch Metathese der Trithalliumverbindung **3** mit drei Äquivalenten  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  (s. Schema 3.3.8).

Während die Darstellung der in den beiden vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Titanverbindungen **13** und **14** in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur erfolgte, ist der analoge Komplex mit drei Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden nicht durch die Wahl dieser Reaktionsparameter zugänglich. Aufgrund des räumlichen Einflusses der sperrigen  $\text{Cp}^*$ -Liganden läuft die Reaktion nicht bei Raumtemperatur ab. Man benötigt mehr Energie, um die drei  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2$ -Einheiten an den Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan-Liganden zu koordinieren. Aus diesem Grund wird die Reaktion in Anlehnung an die Darstellung des zweikernigen Titankomplexes  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_2$ <sup>36</sup> in Toluol bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.



Schema 3.3.8: Darstellung von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$  **15**.

Nach Beendigung der Reaktion tauscht man das Lösungsmittel gegen Dichlormethan aus und zentrifugiert das gebildete Thalliumchlorid ab. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt und das rote Rohprodukt mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Neben den Signalen der Zielverbindung **15** zeigt das Spektrum noch Spuren des nicht abreagierten Eduktes  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ . Dieses ist in Diethylether löslich und kann leicht extrahiert werden. Weitere nicht identifizierbare Verunreinigungen lassen sich durch Waschen mit einem Gemisch aus Benzol und Hexan beseitigen. Den analysenreinen dreikernigen Titankomplex **15** erhält man als roten Feststoff in 67 %iger Ausbeute.

Die Elementaranalyse von **15** liefert die theoretisch berechneten Werte. Die Charakterisierung der Titanverbindung erfolgt mittels NMR-Spektroskopie. Im Massenspektrum zeigt der Komplex **15** wie die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Verbindungen **13** und **14** im höheren Massenbereich nur Signale mit geringen Intensitäten. Aus diesem Grund ist das Massenspektrum nicht zur Charakterisierung des dreikernigen Titankomplexes **15** geeignet. Als höchste Masse erkennt man bei  $m/z = 608$  einen Peak mit einer Intensität von 1 %, der dem Fragment  $[\text{M}^+ - \text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2]$  zugeordnet werden kann. Im Massenbereich bis  $m/z = 320$  sind Signale mit höheren Intensitäten zu sehen, die von einkernigen Fragmenten stammen. Bei  $m/z = 318$  wird das Ion  $[\text{Cp}^*\text{CpTiCl}_2]^+$  mit 9 %iger Häufigkeit detektiert. Des weiteren findet man Signale bei  $m/z = 282$  und  $252$  für die Fragmente  $[\text{Cp}^*\text{CpTiCl}]^+$  und  $[\text{CpTiCl}_2]^+$  mit Intensitäten von 15 % und 31 %. Den Basispeak sieht man für das Ion  $[\text{Cp}^*]^+$  bei  $m/z = 135$ .

Das Protonenresonanzspektrum von **15** zeigt vier Signale (s. Abbildung 3.3.13). Die drei Methylprotonen der MeSi-Brücke erscheinen als Singulett bei 1.04 ppm. Die 45 Protonen der drei Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sind chemisch äquivalent und treten als Singulett bei 1.99 ppm in Resonanz. Die Wasserstoffatome der Cyclopentadienylringe des

Brückenliganden bilden ein AA'BB'-Spinsystem. Bei 6.09 ppm beobachtet man ein Pseudotriplett, das den sechs distalen Methinprotonen zugeordnet werden kann. Die sechs proximalen Protonen des Brückenliganden sieht man bei einer chemischen Verschiebung von 6.46 ppm. Die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten der beiden Signale betragen jeweils 2.5 Hz.

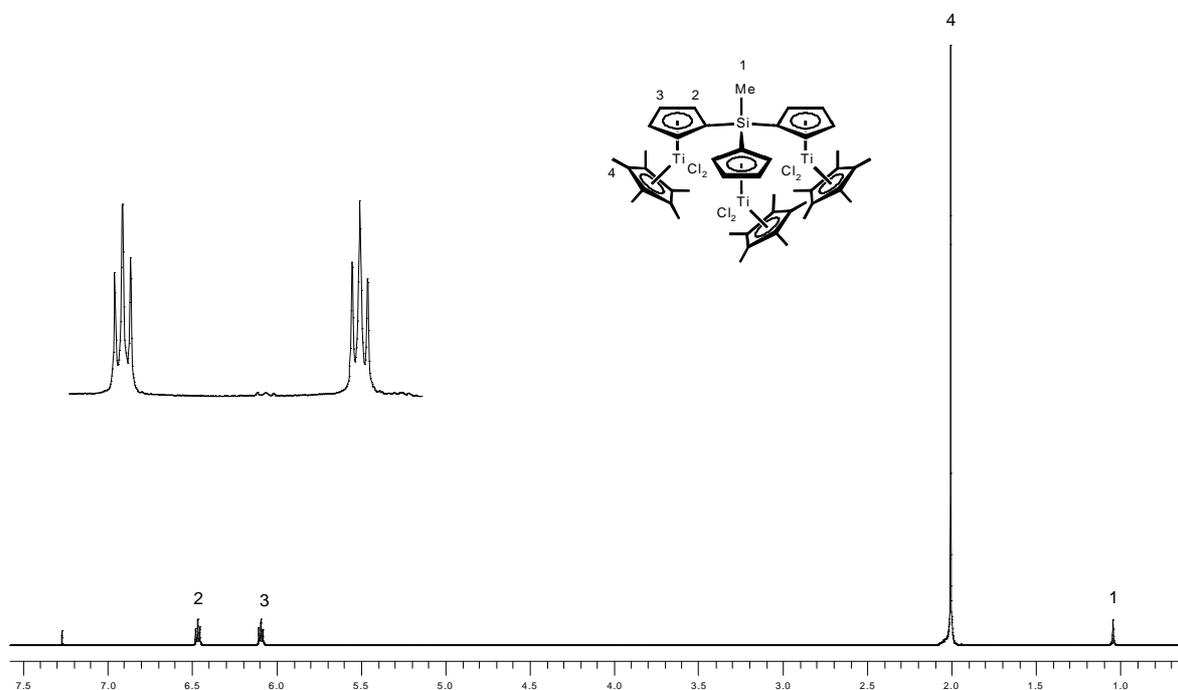


Abbildung 3.3.13: 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$  **15** in  $\text{CDCl}_3$ .

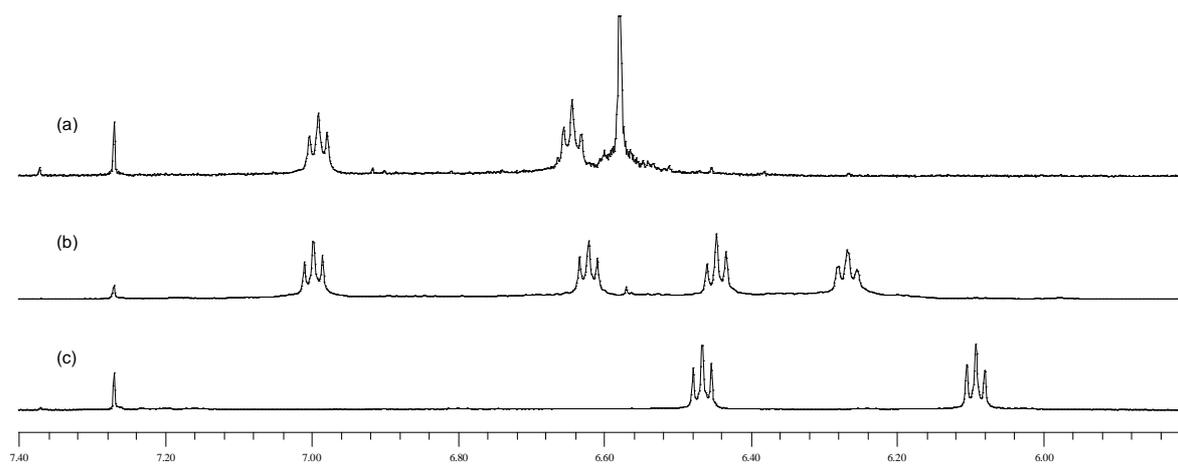


Abbildung 3.3.14: Vergleich der chemischen Verschiebungen der proximalen und distalen Cyclopentadienyl-Protonen des Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan-Liganden in den homotrimerischen Titankomplexen (a)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpTiCl}_2]_3$  **13**, (b)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^{\text{T}}\text{TiCl}_2]_3$  **14** und (c)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$  **15**.

Im Gegensatz zum monosubstituierten Titankomplex  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$  **14** wirkt sich der elektronische Einfluß des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden bei der Verbindung **15** deutlich stärker aus. Der  $\text{Cp}^*$ -Gegenligand ist sehr elektronenreich und vergrößert die Elektronendichte am Zentralatom. Aus diesem Grund sind die beiden Pseudotriplets der distalen und proximalen Wasserstoffatome der Cyclopentadienylringe im homotrimetallischen Titankomplex **15** zu höherem Feld verschoben als die der Verbindungen **13** und **14** (s. Abbildung 3.3.14).

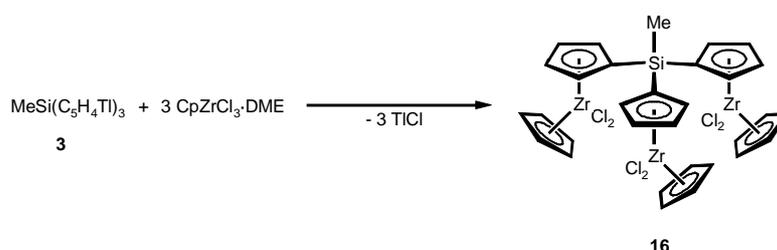
Aufgrund des symmetrischen Aufbaus des Komplexes zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **15** nur sechs Signale. Man beobachtet einen Satz von Signalen für die drei  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cp}^*\text{TiCl}_2$ -Einheiten und ein Signal der Methylsilylbrücke. Wie erwartet findet man bei  $-2.71$  ppm das Singulett der Methylkohlenstoffatome der MeSi-Brücke. Im aliphatischen Bereich erscheint bei  $13.49$  ppm ein Signal, das den 15 äquivalenten Methylkohlenstoffatomen der drei Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zugeordnet werden kann. Die zugehörigen quartären Kohlenstoffatome zeigen eine Resonanz von  $129.72$  ppm. Für die Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe des Brückenliganden beobachtet man drei Signale. Die chemischen Verschiebungen der beiden Methinkohlenstoffatome betragen  $118.45$  und  $129.80$  ppm. Im Vergleich zu dem in Kapitel 3.3.6 beschriebenen Titankomplex **14** ist das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms tieffeldverschoben und weist eine Resonanz von  $133.20$  ppm auf.

### 3.3.8 [ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris[ $\eta^5$ -cyclopentadienyl-dichlorozirkonium], $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpZrCl}_2]_3$ **16**

Metalloendichlorid-Komplexe mit Metallen der 4. Gruppe sind, wie bereits in Kapitel 2.5 erwähnt, Katalysatorvorstufen bei der Polymerisation von Olefinen. Die Katalysatoraktivität hängt neben den verwendeten Ligandensystemen noch vom Zentralmetall ab und nimmt in der Reihenfolge  $\text{M} = \text{Ti} \ll \text{Hf} < \text{Zr}$  zu<sup>94</sup>. Außerdem wird das Katalysatorsystem mit  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und MAO bei Temperaturen über  $0$  °C rasch deaktiviert<sup>95</sup> und ist nicht für Polymerisationsreaktionen bei höheren Temperaturen geeignet.

Aus diesen Gründen sollen neben den in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Titanverbindungen die entsprechenden Zirkoniumkomplexe synthetisiert werden. Der trimetallische Zirkoniumkomplex **16** wird durch eine Salzeliminierungsreaktion gebildet. Der

Zugang zu der gewünschten Verbindung erfolgt auf zwei verschiedenen Wegen. In Anlehnung an die Synthese homobimetallischer Zirkoniumkomplexe mit dem Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dimethylsilan-Liganden von *Petersen et al.*<sup>34</sup> wird die Trithalliumverbindung **3** mit drei Äquivalenten  $\text{CpZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  versetzt und in Toluol bei 110 °C gerührt (s. Schema 3.3.9). Man erkennt an der schwachen Gelbfärbung der überstehenden Lösung, daß die Reaktion eingesetzt hat. Nach Beendigung der Umsetzung wechselt man das Lösungsmittel gegen Dichlormethan aus und filtriert die unlöslichen Bestandteile ab. Das gelbe Filtrat wird eingeeengt und das Rohprodukt mittels Protonenresonanzspektroskopie untersucht. Neben den Signalen der Zielverbindung **16** sind Spuren des unverbrauchten  $\text{CpZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  und Zirkonocendichlorid zu erkennen. Mit einem Gemisch aus Benzol und Hexan können die Verunreinigungen extrahiert werden. Die gewünschte Verbindung **16** wird in 73 %iger Ausbeute in Form eines weißen Pulvers isoliert.



Schema 3.3.9: Darstellung von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpZrCl}_2]_3$  **16**.

Der homotrimerische Zirkoniumkomplex **16** ist auch mittels der Syntheseroute zugänglich, die bereits zur Darstellung des in Kapitel 3.3.5 erwähnten Titankomplexes **13** beschrieben wurde. Die Metathesereaktion von  $\text{CpZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  und der Trithalliumverbindung **16** wird in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur durchgeführt (s. Schema 3.3.9). Bereits nach wenigen Minuten wird eine Gelbfärbung der überstehenden Reaktionslösung beobachtet. Die Reaktion beendet man nach 14 Stunden, wobei der Feststoff des Reaktionsgemischs aufgrund der Bildung von Thalliumchlorid weiß gefärbt ist. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Nach dem Abzentrifugieren der unlöslichen Bestandteile arbeitet man das Rohprodukt wie bei der ersten Synthesemethode auf. Die Zielverbindung **16** wird aus Dichlormethan umkristallisiert und in 78 %iger Ausbeute in Form eines weißen Feststoffes isoliert. Der dreikernige Komplex **16** ist mäßig in aromatischen Lösungsmitteln löslich, in Dichlormethan und Tetrahydrofuran dagegen besser. Dampft man eine Lösung des Komplexes **16** zur Trockne ein, gelingt es nicht mehr, die Verbindung in diesem Lösungsmittel wieder vollständig zu lösen. Eine NMR-

spektroskopische Untersuchung des Rückstandes zeigt allerdings keine Zersetzung der Zielverbindung **16**.

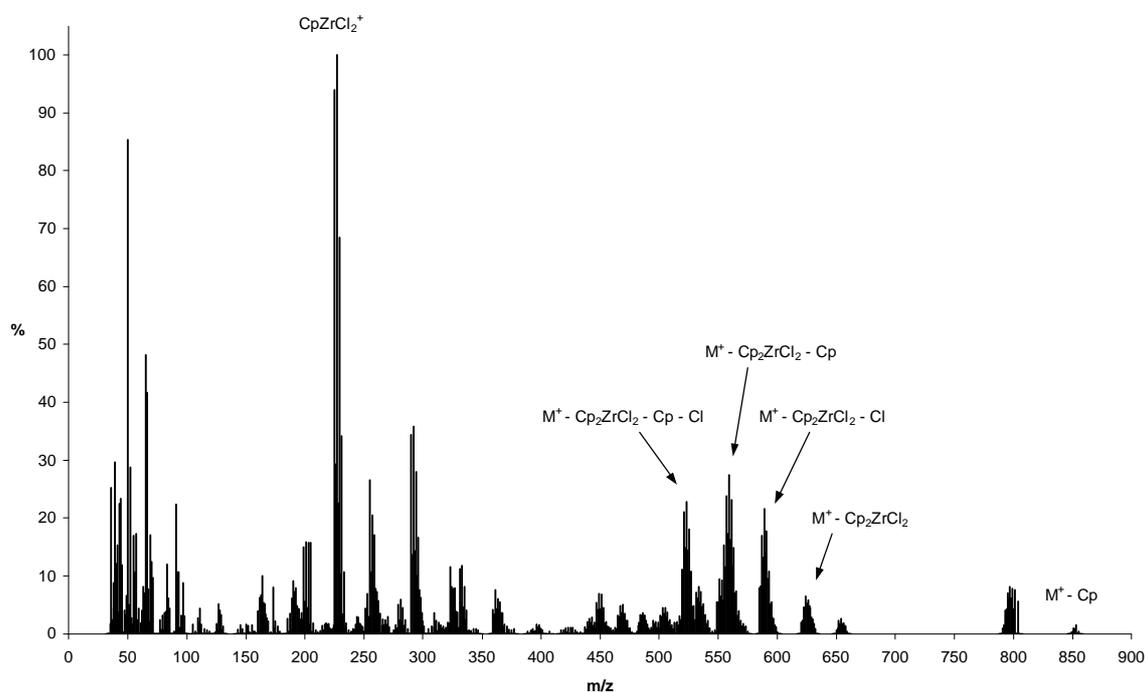


Abbildung 3.3.15: Massenspektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpZrCl}_2]_3$  **16** (EI, 70 eV, 308 °C).

Der homotrimetallische Zirkoniumkomplex **16** wird mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie und Kernresonanzspektroskopie charakterisiert. Die Daten der Elementaranalyse von **16** stimmen mit den theoretischen Werten überein. Im Gegensatz zu den in den Kapiteln 3.3.5 bis 3.3.7 beschriebenen dreikernigen Titankomplexen findet man im in Abbildung 3.3.15 gezeigten Massenspektrum der Zirkoniumverbindung **16** Fragmente mit höheren Intensitäten. Aufgrund der verschiedenen Isotope der Zirkonium- und Chloratome sowie des mehrkernigen Aufbau des Moleküls werden für die einzelnen Fragmente Signale gefunden, die sich über einen größeren Massenbereich erstrecken. Das Molekülion kann nicht detektiert werden. Als höchste Masse findet man bei  $m/z = 853$  eine Signalgruppe mit einer Intensität von 1 %, die dem Fragment  $[\text{M}^+ - \text{Cp}]$  zugeordnet werden kann. Durch Abspaltung einer Zirkonocendichlorid-Einheit findet man bei  $m/z = 624$  das Fragment  $[\text{M}^+ - \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  mit einer Häufigkeit von 6 %. Die Signalgruppen bei  $m/z = 589$ ,  $559$  und  $523$  mit Intensitäten von 22 %, 27 % und 23 % stammen von den Fragmenten  $[\text{M}^+ - \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{Cl}]$ ,  $[\text{M}^+ - \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{Cp}]$  und  $[\text{M}^+ - \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{Cp} - \text{Cl}]$ . Den Basispeak bildet das Fragment  $[\text{CpZrCl}_2]^+$  bei  $m/z = 227$ .

Das Protonenresonanzspektrum von **16** gibt weiteren Aufschluß über den Aufbau des dreikernigen Zirkoniumkomplexes. Das in Abbildung 3.3.16 gezeigte Spektrum ist dem des Titankomplexes **13** ähnlich. Verbindung **16** ist formal aus drei Zirkonocendichlorid-Einheiten aufgebaut, die über eine Methylsilylgruppe miteinander verknüpft sind. Die chemische Verschiebung der Methylprotonen beträgt 1.18 ppm und liegt im erwarteten Bereich. Durch die chemische Äquivalenz der drei Zirkonocendichlorid-Einheiten beobachtet man für diese drei Signale. Die 15 Protonen der unverbrückten Cyclopentadienyl-Liganden treten als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 6.37 ppm in Resonanz. Die Methinprotonen der Cyclopentadienylringe des Brückenliganden bilden ein AA'BB'-Spinsystem. Bei 6.61 ppm beobachtet man ein Pseudotriplett für die sechs distalen Protonen. Das Pseudotriplett bei 6.77 ppm kann den proximalen Wasserstoffatomen zugeordnet werden. Die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten betragen jeweils 2.5 Hz. Die chemischen Verschiebungen der Cyclopentadienyl-Protonen des Brückenliganden sind ähnlich zu denen der analogen Titanverbindung **13** (s. Kapitel 3.3.5). Lediglich das Signal für die distalen Protonen ist leicht hochfeldverschoben.

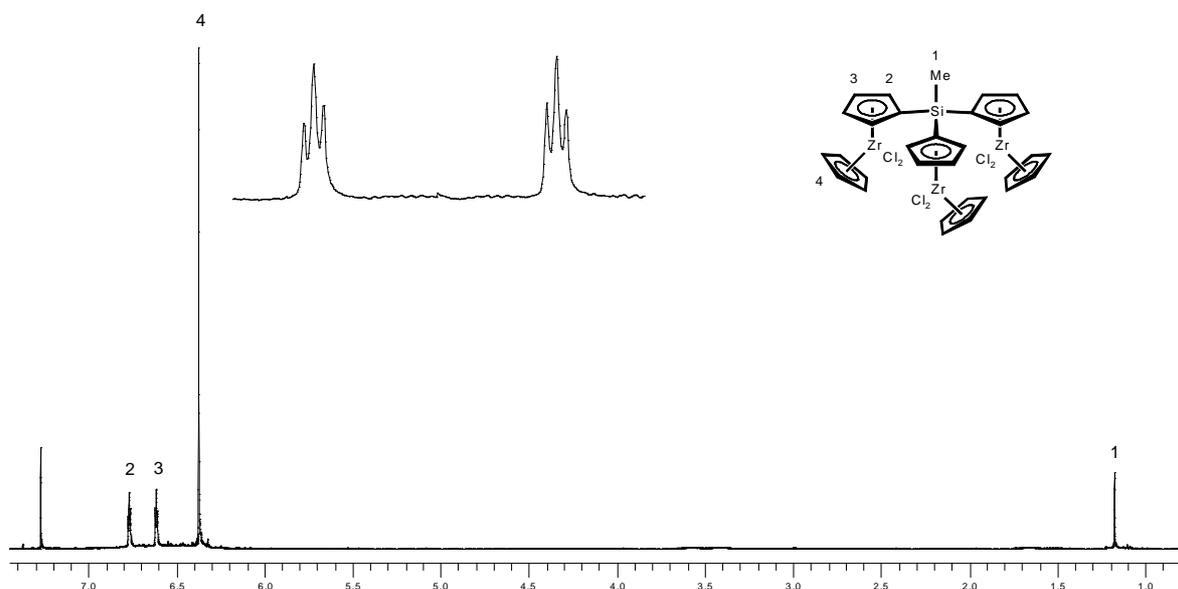


Abbildung 3.3.16: 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpZrCl}_2]_3$  **16** in  $\text{CDCl}_3$ .

Aufgrund des symmetrischen Aufbaus von **16** zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nur fünf Signale (s. Abbildung 3.3.17). Wie erwartet zeigt das Methylkohlenstoffatom der MeSi-Brücke im hohen Feld eine Resonanz bei  $-2.63$  ppm. Die Kohlenstoffatome der drei Zirkonocendichlorid-Einheiten ergeben vier Signale. Bei 116.34 ppm beobachtet man das Signal für die chemisch äquivalenten Kohlenstoffatome der nicht verbrückten Cp-Liganden.

Für die Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome des Brückenliganden findet man drei Signale. Die chemische Verschiebung der Brückenkopfkohlenstoffatome beträgt 122.79 ppm. Außerdem zeigt das Spektrum bei 118.14 und 125.33 ppm zwei Signale für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methinkohlenstoffatome des Brückenliganden. Die gefundenen Ergebnisse stehen im Einklang mit den Beobachtungen von *Petersen et al.* für den zweikernigen Zirkoniumkomplex  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpZrCl}_2]_2$ <sup>34</sup>.

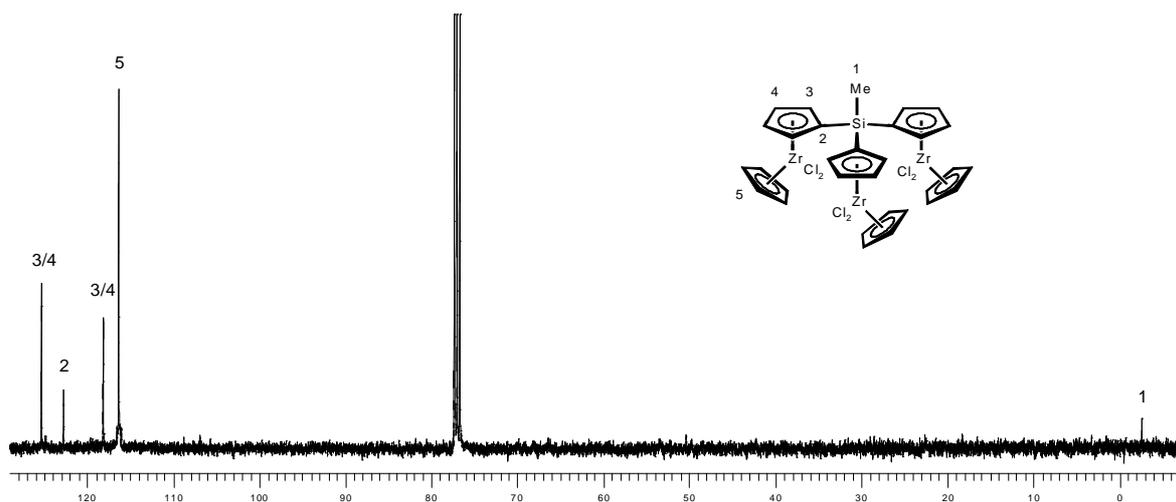


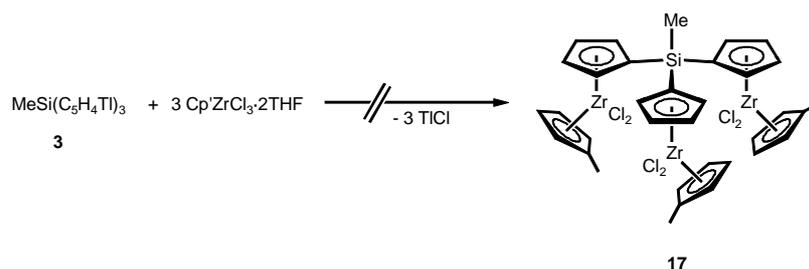
Abbildung 3.3.17: 100 MHz <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpZrCl}_2]_3$  **16** in  $\text{CDCl}_3$ .

### 3.3.9 [ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan]tris[ $\eta^5$ -methyl-cyclopentadienyl-dichlorozirkonium], $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}'\text{ZrCl}_2]_3$ **17**

Der im vorherigen Kapitel beschriebene dreikernige Zirkoniumkomplex **16** ist nicht sehr gut löslich. Aus diesem Grund soll versucht werden, eine Methylgruppe am nicht verbrückten Cyclopentadienyl-Liganden einzuführen, um das Löslichkeitsverhalten der trimetallischen Verbindung zu verbessern. Durch den Einbau einer Methylgruppe wird ebenfalls der Öffnungswinkel an einer Zirkonocendichlorid-Einheit verändert (s. Kapitel 3.3.6).

Die Darstellung soll mittels einer Salzeliminierungsreaktion der Trithalliumverbindung **3** mit drei Äquivalenten eines geeigneten Zirkoniumhalbsandwichkomplexes erfolgen. Als Zirkoniumverbindung scheint der von *Erker et al.*<sup>73</sup> beschriebene Komplex  $\text{Cp}'\text{ZrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  geeignet zu sein. Die Edukte werden in Toluol suspendiert und bei einer Temperatur von 110 °C gerührt (s. Schema 3.3.10). Nach 16 Stunden ist die Farbe der gelben

Trithalliumverbindung **3** verschwunden, und der Feststoff ist weiß gefärbt. Die Reaktion wird beendet, das Lösungsmittel gegen Dichlormethan ausgetauscht, und die unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert. Anschließend bringt man das gelbe Filtrat zur Trockne und erhält einen schmutzig weißen Feststoff. Die Untersuchung des Rückstandes mittels Protonenresonanzspektroskopie liefert jedoch nur die Signale der unkoordinierten Ausgangsverbindung  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$ . Von der gewünschten Zielverbindung **17** können keine Signale detektiert werden.



Schema 3.3.10: Versuch der Darstellung von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]_3$  **17**.

In einem zweiten Versuch werden die Ausgangsverbindungen in Tetrahydrofuran suspendiert und bei Raumtemperatur gerührt (s. Schema 3.3.10). Die Farbe der Trithalliumverbindung **3** hat sich nach 16 Stunden wiederum nach Weiß verfärbt. Danach wird das Reaktionsgemisch wie zuvor beschrieben aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man einen weißen kristallinen Feststoff. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes zeigt allerdings wieder nur die Signale des unkoordinierten Komplexes  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$ .

Bei der Reaktion muß zunächst ein Tetrahydrofuranligand vom Zirkoniumzentrum abgespalten werden, da es sich bei dem Komplex  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  um eine stabile 16 Valenzelektronenspezies handelt, die koordinativ abgesättigt ist. Durch Dissoziation eines Tetrahydrofuranliganden wird am Zentralmetall eine Koordinationsstelle frei, so daß ein nukleophiler Cyclopentadienylring des Brückenliganden angreifen kann. Wahrscheinlich ist der räumliche Anspruch der sperrigen Tetrahydrofuranliganden zu groß, so daß der Angriff des Brückenliganden selbst bei höheren Temperaturen nicht gelingt.

Bei der in Kapitel 3.3.8 beschriebenen Synthese des homotrimetallischen Zirkoniumkomplexes **16** wurde das DME-Addukt von  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$  als Reagenz verwendet. Da die Reaktion bereits bei Raumtemperatur ablief, soll nun ebenfalls das DME-Addukt von  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$  als Edukt eingesetzt werden, das in Kapitel 3.2.2 eingeführt wurde. Bei der



Methylcyclopentadienyl-Liganden. Die Differenz der chemischen Verschiebungen der beiden Signale ist geringer als jene der Signale des Brückenliganden. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Protonen der Cp'-Liganden zeigen Resonanzen bei 6.09 und 6.15 ppm in Form von zwei Pseudotripletts mit einer Aufspaltung von 2.5 Hz. Im aliphatischen Bereich beobachtet man bei 2.27 ppm ein Singulett, das den neun Methylprotonen der Cp'-Liganden zugeordnet werden kann. Die chemische Verschiebung der Methylprotonen der MeSi-Brücke beträgt 1.14 ppm.

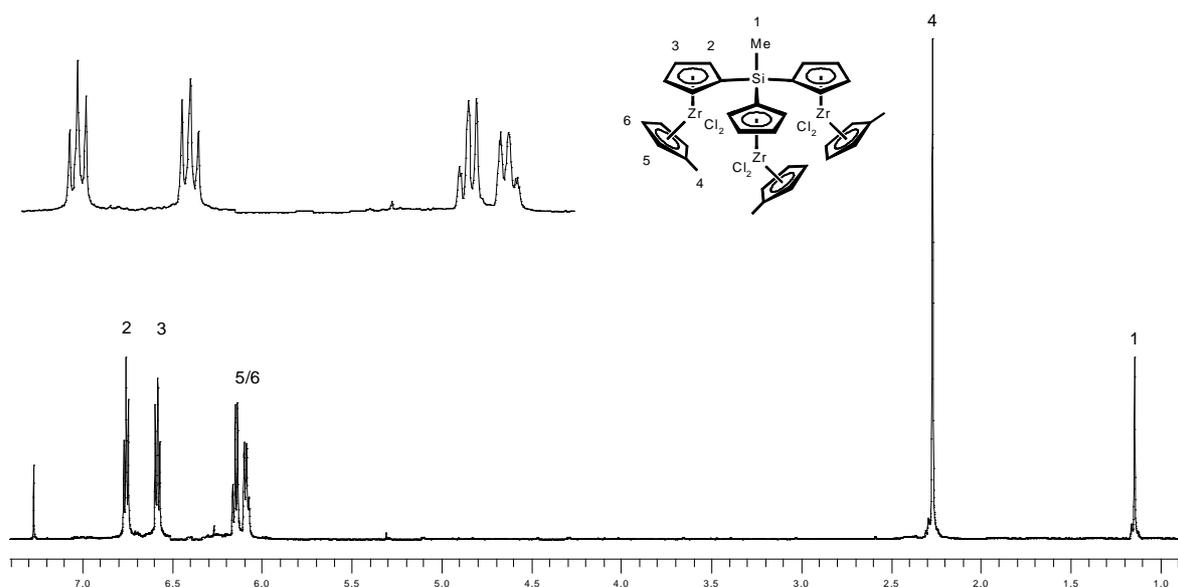


Abbildung 3.3.18: 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]_3$  **17** in  $\text{CDCl}_3$ .

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **17** beobachtet man für die Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome der äquivalenten  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2$ -Einheiten sechs unterschiedliche Signale (s. Abbildung 3.3.19). Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methinkohlenstoffatome der Methylcyclopentadienyl-Liganden treten bei 112.49 und 118.48 ppm in Resonanz, während das *ipso*-Kohlenstoffatom zu tiefem Feld verschoben und bei 131.44 ppm zu sehen ist. Die Signale der beiden Methinkohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe des Brückenliganden erscheinen bei 117.89 und 124.77 ppm. Bei einer chemischen Verschiebung von 122.57 ppm findet man das Signal der Brückenkopfkohlenstoffatome des Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan-Liganden. Im aliphatischen Bereich zeigt das Kohlenstoffresonanzspektrum bei 15.54 ppm noch das Signal für die Methylkohlenstoffatome der drei Cp'-Liganden. Die chemische Verschiebung des Kohlenstoffatoms der Methylsilylgruppe ist hochfeldverschoben und beträgt  $-2.45$  ppm.

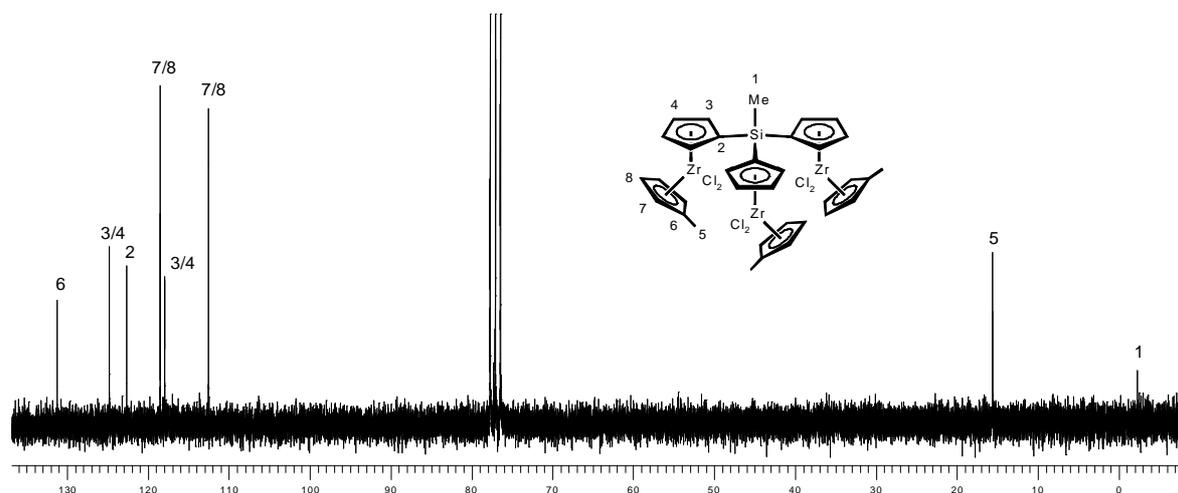
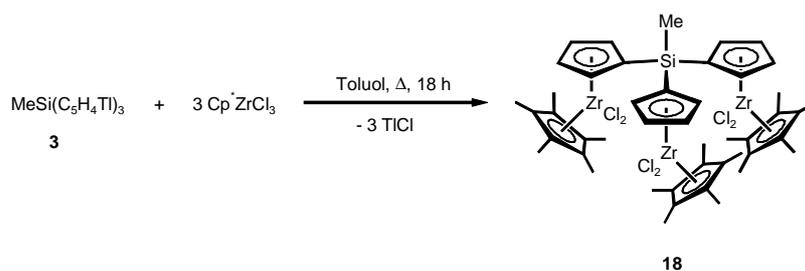


Abbildung 3.3.19: 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]_3$  **17** in  $\text{CDCl}_3$ .

### 3.3.10 $[\mu\text{-Tris}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl)methylsilan}]\text{tris}[\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl-dichlorozirkonium}]$ , $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]_3$ **18**

Neben den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Zirkoniumkomplexen wird ebenfalls die homotrimetallische Verbindung mit drei Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden dargestellt. Die Synthese erfolgt über eine Metathesereaktion der Trithalliumverbindung **3** mit drei Äquivalenten  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$  (s. Schema 3.3.12).



Schema 3.3.12: Darstellung von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]_3$  **18**.

Wie bei der Darstellung des homotrimetallischen Titankomplexes **15** muß die Reaktion in der Siedehitze durchgeführt werden, da die sperrigen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden eine Koordination der Zirkoniumfragmente an den Brückenliganden erschweren. Hierzu werden die Edukte in Toluol suspendiert und bei 110 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf. Man

trennt die unlöslichen Bestandteile ab und engt das gelbe Filtrat bis zur Trockne ein. Aufgrund leichter Verunreinigungen der Trithalliumverbindung **3** mit TICp werden bei der Reaktion geringe Mengen an  $\text{CpCp}^*\text{ZrCl}_2$  gebildet. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes erkennt man neben den Signalen der Zielverbindung **18** noch Signale des Nebenproduktes  $\text{CpCp}^*\text{ZrCl}_2$ . Der homotrimetallische Komplex **18** läßt sich durch Waschen mit einem Gemisch aus Benzol und Hexan reinigen. Während das  $\text{CpCp}^*\text{ZrCl}_2$  extrahiert wird, ist Verbindung **18** unlöslich und wird in 72 %iger Ausbeute in Form eines weißen Feststoffes isoliert.

Die Charakterisierung der Zielverbindung **18** erfolgt mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie. Die Werte der Elementaranalyse von **18** stimmen mit den theoretisch berechneten überein. Wie bei den zuvor beschriebenen trimetallischen Zirkoniumkomplexen **16** und **17** findet man im Massenspektrum von **18** kein Molekülion. Als höchste Masse beobachtet man bei  $m/z = 991$  eine Signalgruppe, die dem Fragment  $[\text{M}^+ - \text{Cp}^*]$  zugeordnet werden kann. Das Fragment  $[\text{M}^+ - \text{CpCp}^*\text{ZrCl}_2]$  wird bei einer Masse von 765 mit einer Intensität von 6 % detektiert. Die weitere Charakterisierung von **18** erfolgt mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Der Zirkoniumkomplex ist wie alle zuvor beschriebenen dreikernigen Metallocendichlorid-Verbindungen aus drei äquivalenten Einheiten aufgebaut, die über eine Methylsilylgruppe miteinander verknüpft sind.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18** zeigt drei Signale für die  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2$ -Einheiten und ein Signal für die Protonen der Methylsilylbrücke. Diese zeigen im erwarteten Bereich eine Resonanz bei 1.15 ppm. Während bei den Komplexen mit Cp- und Cp'-Liganden die chemischen Verschiebungen der Protonen des Brückenliganden und der Gegenliganden leichte Abweichungen bei den Titan- und Zirkoniumverbindungen zeigen, sind die Protonenresonanzspektren der beiden Verbindungen mit dem Cp\*-Liganden bis auf die Resonanz der Methylsilylprotonen identisch. Für die 45 Protonen der Methylgruppen der Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden beobachtet man bei 1.99 ppm ein Singulett. Im Cyclopentadienyl-Bereich bilden die Wasserstoffatome des Brückenliganden wie erwartet ein AA'BB'-Spinsystem. Die sechs distalen und proximalen Protonen treten jeweils als Pseudotriplett bei 6.09 und 6.46 ppm in Resonanz. Die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante beträgt für beide Aufspaltungen 2.5 Hz. Wie bereits in Kapitel 3.3.7 diskutiert wurde, beobachtet man auch in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Zirkoniumverbindungen **16**, **17** und **18** den Einfluß der Ligandenstärke des Gegenliganden auf die chemische Verschiebung der Protonen des

Brückenliganden. Bei den Komplexen mit Cp- und Cp'-Liganden zeigen die proximalen und distalen Wasserstoffatome des Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan-Liganden ähnliche Resonanzen. Bei dem Komplex mit den elektronenreichen Cp\*-Liganden sind die beiden Pseudotriplets hochfeldverschoben.

In Abbildung 3.3.20 ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **18** dargestellt. Bedingt durch die  $C_3$ -Symmetrie des trimetallischen Zirkoniumkomplexes **18** sind nur sechs Signale zu beobachten. Im hohen Feld sieht man bei  $-3.12$  ppm das Signal des Kohlenstoffatoms der Methylsilylgruppe. Das Signal bei  $12.41$  ppm kann den 15 Methylgruppen der drei Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zugeordnet werden, während die quartären Kohlenstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von  $124.31$  ppm erscheinen. Die Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome des Brückenliganden ergeben drei Signale. Die beiden Methinkohlenstoffatome sieht man bei  $115.73$  und  $126.27$  ppm, während die Brückenkopfkohlenstoffatome bei  $126.60$  ppm in Resonanz treten.

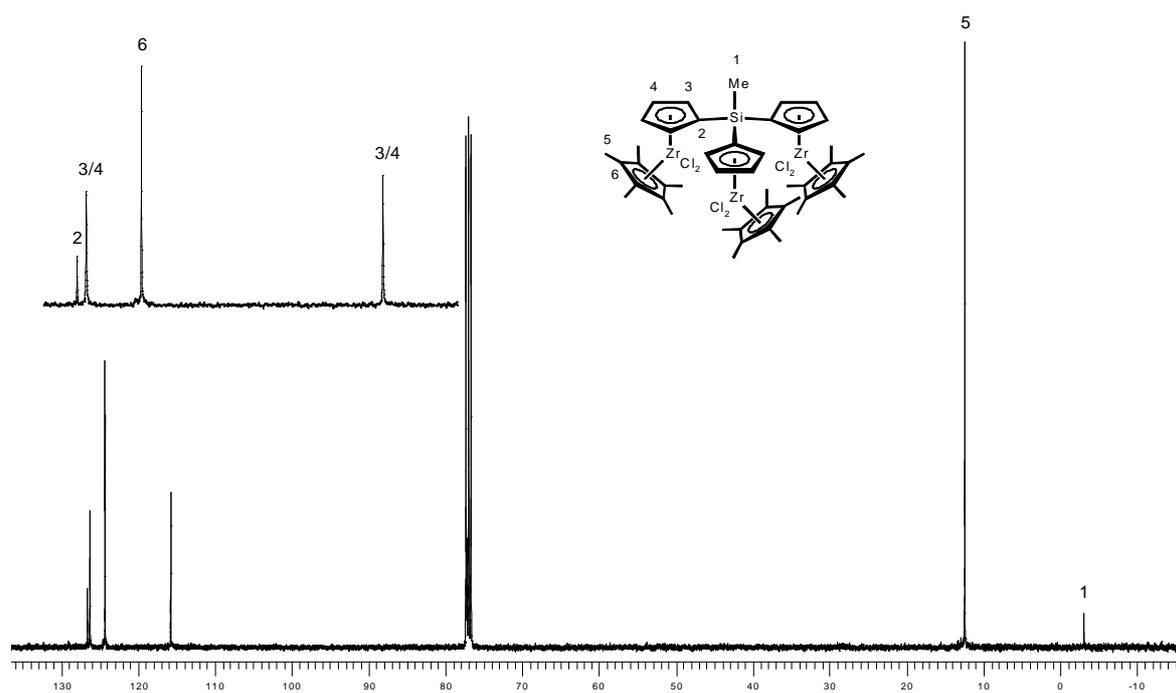


Abbildung 3.3.20: 100 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]_3$  **18** in  $\text{CDCl}_3$ .

### 3.4 Homotrimetallische Komplexe mit dem Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-phenylsilan-Liganden **5**

In Kapitel 3.1.2 wurde der neuartige Ligand  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3$  **5** beschrieben. Neben der gleichartigen Methylverbindung **2** ist er der zweite dreifach verbrückende Cyclopentadienyl-Ligand, der über eine Silylgruppe verknüpft ist. Die Phenylgruppe weist gegenüber dem Methylsubstituenten unterschiedliche elektronische und sterische Eigenschaften auf, so daß die gebildeten trimetallischen Komplexe mit dem Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilan-Liganden **5** veränderte Reaktivitäten aufweisen können.

Im Hinblick auf den Einsatz dreikerniger Übergangsmetallkomplexe als potentielle Katalysatoren kann der Phenylsubstituent darüber hinaus die Funktion übernehmen, den Katalysator an einem Träger zu fixieren. Zur Heterogenisierung von Übergangsmetallkatalysatoren stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, wobei der Organometallkomplex entweder direkt über das Zentralatom oder über den Liganden verankert werden kann<sup>96,97</sup>. Durch die Einführung von funktionellen Gruppen an dem aromatischen Ring kann der dreifach verbrückende Ligand kovalent an ein Trägermaterial gebunden werden (s. Abbildung 3.4.1).

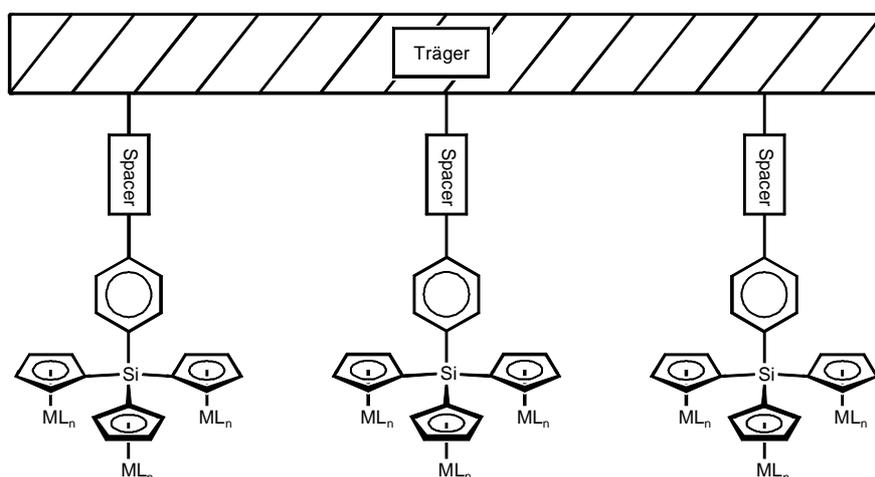


Abbildung 3.4.1: Mögliche Verankerung von dreikernigen Übergangsmetallkatalysatoren an einem geeigneten Träger.

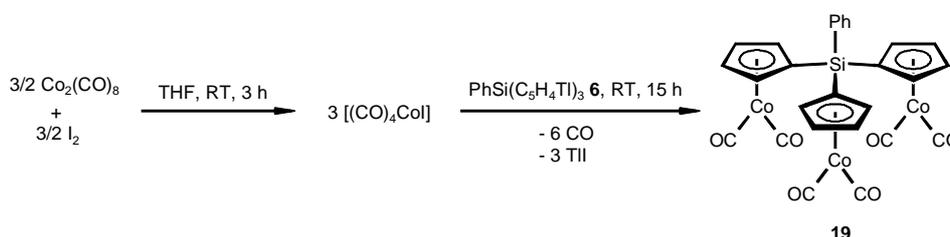
Vor diesem Hintergrund werden zunächst trimetallische Übergangsmetallkomplexe mit dem Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilan-Liganden **5** dargestellt und charakterisiert. Die Einführung von funktionellen Gruppen und die Trägerung des Liganden werden im Rahmen

dieser Arbeit nicht weiter untersucht und sollen als Anknüpfungspunkte für nachfolgende Untersuchungen dienen.

In den nächsten Kapiteln werden einige homotrimetallische Organometallkomplexe von frühen und späten Übergangsmetallen mit dem Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilan-Liganden **5** beschrieben.

### 3.4.1 [ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilan]hexakis(carbonyl)tricobalt, PhSi(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Co(CO)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> **19**

Der homotrimetallische Cobaltkomplex **19** wird in Analogie zu der entsprechenden Methylverbindung MeSi(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Co(CO)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> **10** durch eine Metathesereaktion synthetisiert. Wie bereits in Kapitel 3.3.2 erwähnt wurde, eignet sich als Reagens die *in situ* erzeugte Cobalthalogenverbindung (CO)<sub>4</sub>CoI<sup>82</sup>, die im Anschluß mit der Trithalliumverbindung **6** versetzt und bei Raumtemperatur gerührt wird (s. Schema 3.4.1).



Schema 3.4.1: Darstellung von PhSi(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Co(CO)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> **19**.

Nach Beendigung der Reaktion trennt man das gebildete Thalliumiodid ab und engt das rotbraune Filtrat bis zur Trockne ein. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Chromatographie über Aluminiumoxid unter Schutzgas; mit Pentan wird der trimetallische Cobaltkomplex **19** eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man die Zielverbindung **19** in analysenreiner Form.

Die Summenformel des rotbraunen Feststoffes wird mit Hilfe der Hochauflösungsmassenspektrometrie überprüft. Der experimentelle Wert von 613.88630 für das Fragment [M<sup>+</sup> – CO] weicht nur geringfügig vom theoretisch berechneten Wert von 613.88409 ab. Die

weitere Charakterisierung der homotrimetallischen Cobaltverbindung **19** erfolgt mittels Massenspektrometrie und Kernresonanzspektroskopie.

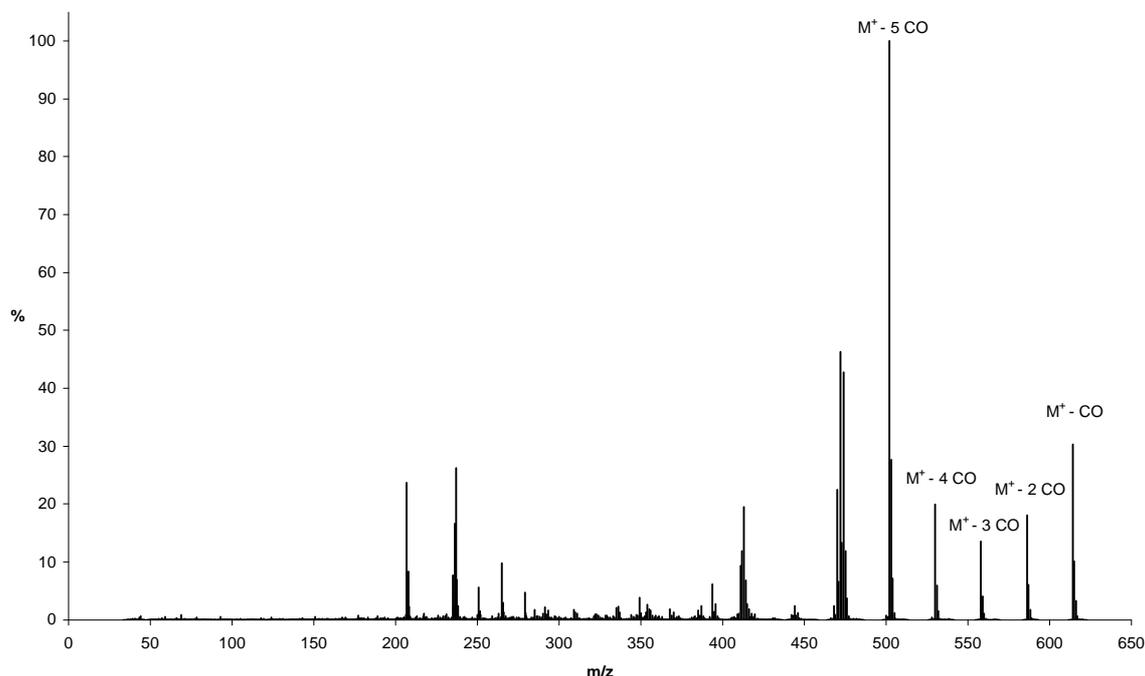


Abbildung 3.4.2: Massenspektrum von  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Co}(\text{CO})_2]_3$  **19** (EI, 70 eV, 125 °C).

Das Massenspektrum von **19** ist in Abbildung 3.4.2 dargestellt. Wie bei der bereits beschriebenen Verbindung  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Co}(\text{CO})_2]_3$  **10** wird das Molekülion nicht detektiert. Das Fragment  $[M^+ - CO]$  wird wiederum als höchste Masse bei  $m/z = 614$  mit einer Intensität von 32 % gefunden. Vermutlich wird im Massenspektrometer unter Abspaltung eines labilen Carbonylliganden und Ausbildung einer Cobalt-Cobalt-Bindung wiederum die in Abbildung 3.4.3 gezeigte Spezies gebildet. Als weitere Fragmente beobachtet man die Signale für  $[M^+ - 2 CO]$ ,  $[M^+ - 3 CO]$  und  $[M^+ - 4 CO]$  bei  $m/z = 586$ ,  $558$  und  $530$ . Die schrittweise Abspaltung der Carbonylliganden findet man auch bei der homotrimetallischen Verbindung **10** mit dem Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan-Liganden **2**, die in Kapitel 3.3.2 beschrieben wurde. Der Basispeak wird durch das Fragment  $[M^+ - 5 CO]$  gebildet und bei  $m/z = 502$  detektiert.

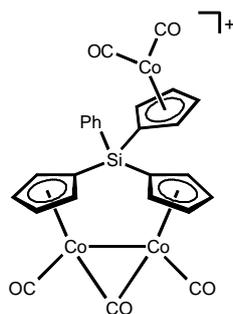


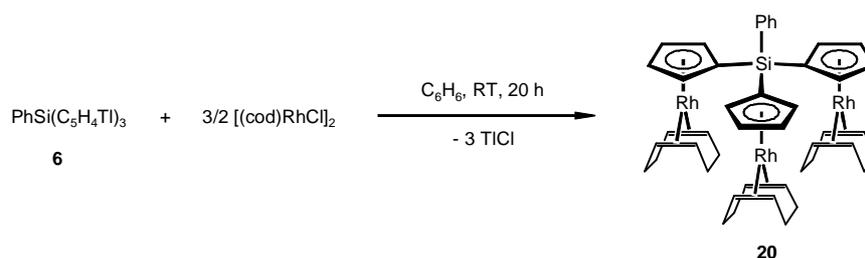
Abbildung 3.4.3: Vorgeschlagene Struktur für das im Massenspektrum von **19** beobachtete Ion  $[M^+ - CO]$ .

Zur Strukturaufklärung des dreikernigen Cobaltkomplexes **19** werden die NMR-spektroskopischen Daten zu Hilfe genommen. Im in  $C_6D_6$  aufgenommenen  $^1H$ -NMR-Spektrum findet man nur drei Signale. Bei tiefem Feld beobachtet man zwei Multipletts für die Protonen des Phenylsubstituenten. Das Multiplett bei 7.93 ppm weist ein Integral von zwei Protonen auf und kann den *ortho*-Protonen zugeordnet werden, während die *meta*- und *para*-Wasserstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von 7.23 ppm zu sehen sind. Die zwölf Protonen der drei Cyclopentadienylringe zeigen nur eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 4.75 ppm. Im Gegensatz zu der gleichartigen Methylverbindung **10** und allen anderen bisher dargestellten homotrimetallischen Übergangsmetallkomplexen beobachtet man bei Verbindung **19** keine Aufspaltung der proximalen und distalen Wasserstoffatome des Brückenliganden.

Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **19** zeigt jedoch für die Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe drei Signale. Für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methinkohlenstoffatome findet man zwei Resonanzen bei 89.33 und 90.46 ppm. Das Brückenkopfkohlenstoffatom wird bei einer chemischen Verschiebung von 88.80 ppm detektiert. Im aromatischen Bereich erwartet man vier verschiedene Signale für die Kohlenstoffatome des Phenylringes. Im Spektrum beobachtet man jedoch nur drei Signale bei 130.71, 133.50 und 135.78 ppm. Das Signal für das quartäre Brückenkopfkohlenstoffatom wird nicht gefunden. Die chemische Verschiebung der sechs äquivalenten Carbonylkohlenstoffatome beträgt 204.60 ppm. Aufgrund der NMR-Daten läßt sich für den homotrimetallischen Cobaltkomplex **19** eine  $C_3$ -symmetrische Struktur vorschlagen, die aus drei äquivalenten  $(C_5H_4)Co(CO)_2$ -Einheiten aufgebaut ist; diese sind über die Phenylsilylgruppe miteinander verknüpft.

### 3.4.2 [ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilan]tris( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)trirhodium, $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Rh}(\text{cod})]_3$ **20**

Der Syntheseweg des homotrimetallischen Rhodiumkomplexes **20** ähnelt dem der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Verbindung **11** mit dem Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan-Liganden **2**. Durch Metathese der Trithalliumverbindung **6** mit 1.5 Äquivalenten  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  wird die dreikernige Rhodiumverbindung **20** in Benzol gebildet (s. Schema 3.4.2).



Schema 3.4.2: Darstellung von  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Rh}(\text{cod})]_3$  **20**.

Man rührt das Reaktionsgemisch 20 Stunden bei Raumtemperatur und trennt das entstandene Thalliumchlorid sowie weitere unlösliche Bestandteile ab. Anschließend wird das Filtrat mit Diethylether über Aluminiumoxid filtriert und das Rohprodukt mit Pentan extrahiert. Die Zielverbindung kann in 35 %iger Ausbeute in Form eines gelben Feststoffes isoliert werden.

Die Daten der Elementaranalyse von **20** stimmen gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Mit Hilfe der Massenspektrometrie und der NMR-Spektroskopie wird die homotrimetallische Rhodiumverbindung **20** weiter charakterisiert. Das Massenspektrum von **20** zeigt das Molekülion bei einer Masse von  $m/z = 930$  als Basispeak. Weiterhin beobachtet man die stufenweise Abspaltung von zwei Cyclooctadien-Liganden. Die hierbei gebildeten Fragmente  $[\text{M}^+ - \text{cod}]$  und  $[\text{M}^+ - 2 \text{cod}]$  werden bei  $m/z = 820$  und  $710$  mit Intensitäten von 84 und 53 % detektiert. Wie bei der analogen Methylverbindung **11** sind diese beiden Abspaltungen sehr intensiv.

Der homotrimetallische Rhodiumkomplex **20** ist aus drei äquivalenten  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\text{cod})$ -Einheiten aufgebaut, die durch die Phenylsilylgruppe miteinander verbunden sind. Aus diesem Grund findet man im Protonenresonanzspektrum die Signale dieser Rhodiumfragmente mit dreifacher Intensität. Bei einer chemischen Verschiebung von 1.91 und 2.25 ppm treten die *exo*- und *endo*-ständigen Methylenprotonen des Neutralliganden in

Form von Multipletts in Resonanz. Die olefinischen Wasserstoffatome des Cyclooctadien-Liganden findet man als weiteres Multiplett bei 3.91 ppm. Aufgrund der  $C_2$ -Symmetrie der Cyclopentadienylringe des Brückenliganden bilden die Methinprotonen ein  $AA'BB'$ -Spinsystem. Man beobachtet für die distalen Wasserstoffatome ein Pseudotriplett bei 5.05 ppm mit einer Aufspaltung von 1.9 Hz. Durch die zusätzliche Kopplung mit dem Rhodiumzentralatom findet man für die proximalen Methinprotonen bei 5.33 ppm ein Dublett von Pseudotriplets. Die  $J_{RhH}$ -Kopplungskonstante weist einen Wert von 0.8 Hz auf. Die chemischen Verschiebungen der cod- und Cp-Protonen von **20** liegen in derselben Region wie bei der analogen Methylverbindung **11**. Im aromatischen Bereich werden zwei Multipletts detektiert. Das Signal bei 7.33 ppm hat eine Intensität von drei Protonen und kann den *meta*- und *para*-Protonen des Phenylringes zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung der beiden *ortho*-ständigen Protonen beträgt 8.59 ppm.

Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **20** zeigt zwei Signale für die unterschiedlichen Kohlenstoffatome der Cyclooctadien-Liganden. Die aliphatischen Kohlenstoffatome treten bei einer chemischen Verschiebung von 32.61 ppm in Resonanz; für die olefinischen Kohlenstoffatome findet man bei 64.02 ppm ein Dublett, das durch die Kopplung mit dem koordinierten Rhodiumatom eine Aufspaltung von 13.9 Hz zeigt. Im Bereich der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome werden anstatt drei erwarteter Signale nur die Resonanzen der beiden Methinkohlenstoffatome beobachtet. Diese werden jeweils als Dublett bei 90.37 und 90.72 ppm mit  $J_{RhH}$ -Kopplungskonstanten von 3.5 Hz detektiert. Das Brückenkopfkohlenstoffatom wird nicht gefunden. Für den einfach substituierten Phenylring werden vier verschiedene Signale erwartet. Für die Kohlenstoffatome in *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung findet man drei Signale bei 127.37, 129.59 und 136.29 ppm. Bei einer chemischen Verschiebung von 137.64 ppm wird das quartäre Brückenkopfkohlenstoffatom detektiert.

Die anhand der spektroskopischen Daten vorgeschlagene Struktur des dreikernigen Rhodiumkomplexes **20** kann durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung in Diethylether auf 4 °C können Einkristalle gezüchtet werden.

Verbindung **20** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$ . In der Elementarzelle werden acht Formeleinheiten gefunden. Das Siliciumatom liegt auf der  $C_2$ -

Achse. Durch diese ausgewählte Lage ist das Molekül teilweise fehlgeordnet, da es selbst keine  $C_2$ -Symmetrie besitzt. Durch die Drehung um diese Achse wird die eine nicht fehlgeordnete  $(C_5H_4)Rh(cod)$ -Einheit an Rh1 in die zweite überführt. Die dritte Einheit um Rh2 ist mit dem Phenylring fehlgeordnet, der mit dem Cyclopentadienylring in einer Ebene liegt. Deshalb sind die Atome C24, C40 und C41 jeweils nur zu 50 % besetzt, die anderen Ringatome sind jeweils deckungsgleich und daher mit voller Besetzung verfeinert worden. Versuche, diese Kohlenstoffatome ebenfalls als fehlgeordnet in die Berechnung aufzunehmen, resultierten in einer drastischen Verschlechterung des Strukturmodells. Da das Rh2-Atom kein bezüglich der  $C_2$ -Symmetrie äquivalentes Metallatom besitzt, wurde auch dieses nur mit halber Besetzung berücksichtigt. Der an dieses Rhodiumatom gebundene Cyclooctadienring ist ebenfalls fehlgeordnet, so daß die olefinischen Kohlenstoffatome aus dem gleichen Grund auch nur mit 50 %iger Besetzung verfeinert wurden. Die durch Punktspiegelung am Inversionszentrum der Elementarzelle aus C28 und C29 erzeugten Atome C28a und C29a eines anderen Moleküls komplettieren den Cyclooctadienring, diese müssen jedoch wiederum mit einem Besetzungsfaktor von 100 % veranschlagt werden. Aufgrund dieser Fehlordnung ist es nicht möglich, die Positionen der Wasserstoffatome an folgenden Atomen zu fixieren: C23, C25, C30, C31, C28 und C29. Sie sind jedoch in der in Abbildung 3.4.4 gezeigten PLUTON-Darstellung geometrisch hinzugefügt worden.

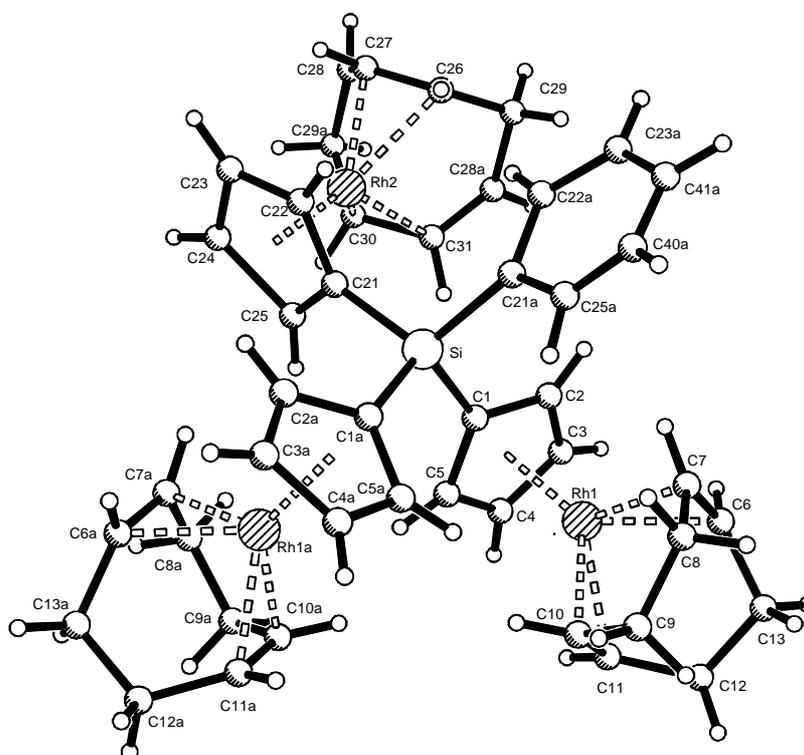


Abbildung 3.4.4: PLUTON-Darstellung der Molekülstruktur von  $PhSi(C_5H_4)_3[Rh(cod)]_3$  **20**.

Die Meßbedingungen und die wichtigsten Kristallstrukturdaten sind in Tabelle 3.4.1 dargestellt. In Tabelle 3.4.2, Tabelle 3.4.3 und Tabelle 3.4.4 werden einige ausgewählte Bindungsabstände, Bindungswinkel und Interplanarwinkel zusammengestellt.

Der homotrimetallische Rhodiumkomplex **20** ist formal aus drei äquivalenten  $(C_5H_4)Rh(cod)$ -Einheiten aufgebaut, die über die Phenylsilylgruppe miteinander verknüpft sind. Die drei Cyclopentadienylringe sind windradähnlich angeordnet, so daß die sterische Hinderung der drei  $Rh(cod)$ -Einheiten möglichst gering ist. Die Interplanarwinkel zwischen den drei Cyclopentadienyl-Ebenen variieren von  $67.30^\circ$  bis  $75.76^\circ$ . Diese stimmen mit den Literaturwerten des homotrimetallischen Rhodiumkomplexes  $MeSi(C_5H_4)_3[Rh(C_2H_4)_2]_3$  überein<sup>98</sup>. Die drei Cp-Ringe sind nahezu planar, und die Rhodiumzentralatome sind  $\eta^5$  an den Liganden gebunden. Die Bindungsabstände der Rhodiumatome zu den einzelnen Cp-Kohlenstoffatomen (Mittelwert  $2.248 \text{ \AA}$ ) stimmen gut mit dem Literaturmittelwert für  $Rh-C(Cp)$ -Bindungslängen von  $2.239 \text{ \AA}$  überein<sup>99</sup>; am längsten sind jeweils die Bindungen zu den *ipso*-Kohlenstoffatomen. Dieses Ergebnis wurde auch bei literaturbekannten  $CpRh(cod)$ -Verbindungen beobachtet<sup>100,53</sup>. Auch die Bindungsabstände zwischen den Rhodiumatomen und den olefinischen Kohlenstoffatomen der jeweiligen *cod*-Liganden (Mittelwert  $2.128 \text{ \AA}$ ) zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem in der Literatur angegebenen Wert von  $2.156 \text{ \AA}$ <sup>99</sup>. Die Ebene, die durch die vier olefinischen Kohlenstoffatome eines *cod*-Liganden aufgespannt wird, und die Ebene des Cyclopentadienylringes einer  $(C_5H_4)Rh(cod)$ -Einheit sind nahezu koplanar. Das Siliciumatom ist tetraedrisch von den vier Substituenten umgeben. Die Winkel  $C(1a)-Si-C(1)$  und  $C(21)-Si-C(21a)$  sind mit  $112.6^\circ$  und  $111.3^\circ$  etwas ausgeweitet, so daß das Molekül leicht gestaucht ist. In Abbildung 3.4.5 ist die Elementarzelle von  $PhSi(C_5H_4)_3[(cod)Rh]_3$  **20** dargestellt.

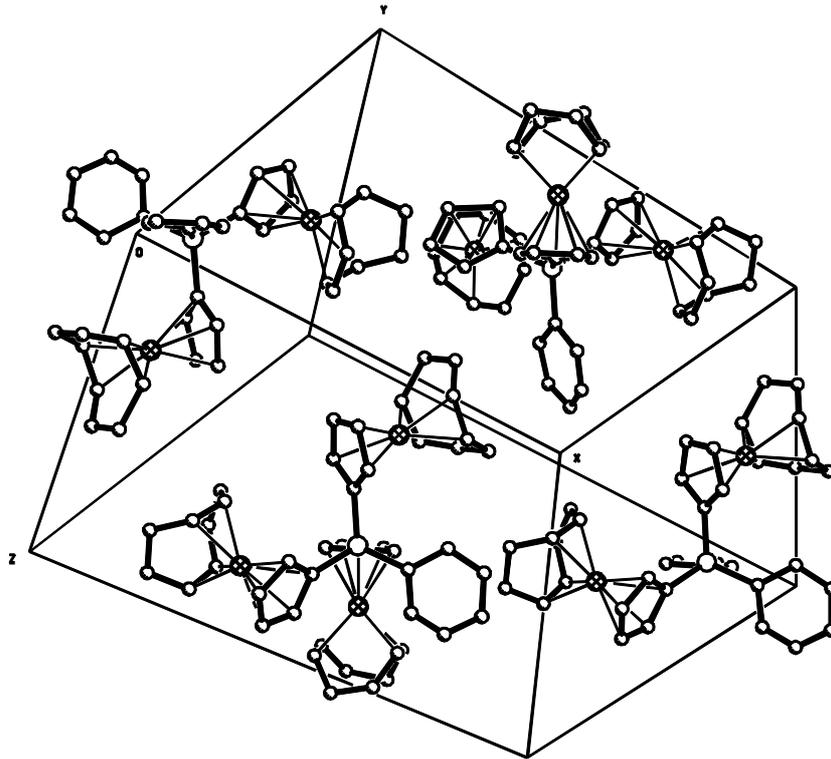


Abbildung 3.4.5: Darstellung der Elementarzelle von  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[(\text{cod})\text{Rh}]_3$  20.

Tabelle 3.4.1: Kristallstrukturdaten von  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[(\text{cod})\text{Rh}]_3$  **20**.

Verbindung:	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]_3\text{SiC}_6\text{H}_5$
Summenformel	$\text{C}_{45}\text{H}_{53}\text{Rh}_3\text{Si}_1$
Molmasse	$M = 930.72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{C}2/c$ (Nr. 15 )
Gitterparameter	$a = 20.9759(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.6140(3) \text{ \AA}$ $\beta = 110.4880(10)^\circ$ $c = 16.5327(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellenvolumen	$3772.8(2) \text{ \AA}^3$
Anzahl der Einheiten pro Zelle	$Z = 8$
Dichte (berechnet)	$\rho = 1.624 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
F(000)	1856
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer Siemens Smart
Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu$ (Mo $\text{K}\alpha$ ) $1.360 \text{ mm}^{-1}$
Scan-Modus	$\omega$ -Scan
Meßbereich	$4.08 \leq 2\theta \leq 61.12$
h,k,l-Bereich	$-29 \leq h \leq 17, -15 \leq k \leq 16, -23 \leq l \leq 22$
Meßtemperatur	Raumtemperatur
Auswertungsprogramme	SHELX86, SHELX93
Kristallgröße	$0.70 \times 0.20 \times 0.18 \text{ mm}^3$
Max./min. Transmission	0.834466 / 0.333219
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	17067
davon symmetrieunabhängige Reflexe	5744 [ $R_{(\text{int})} = 0.0857$ ]
Verfeinerung (gegen $F^2$ )	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate
für Verfeinerung verwendete Reflexe	$n = 5744$
Parameterzahl	$p = 258$
max/min. Restelektronendichte	.836 und $-1.025 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
$\text{GOF} = S = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)]^2 / (n-p)]^{1/2}$	1.075
$R = \sum\tau F_o\sigma - \sigma F_c\tau / \sum\sigma F_o\sigma$	0.0704 [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ], 0.1328 (alle Daten)
$wR_2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)]^2]^{1/2}$	0.1491 [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ], 0.1729 (alle Daten)

Tabelle 3.4.2: Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] in  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[(\text{cod})\text{Rh}]_3$  **20**.

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Rh(1)-C(1)	2.292(6)	Rh(2)-C(21)	2.262(7)
Rh(1)-C(2)	2.209(7)	Rh(2)-C(22)	2.200(10)
Rh(1)-C(3)	2.261(7)	Rh(2)-C(23)	2.252(12)
Rh(1)-C(4)	2.248(7)	Rh(2)-C(24)	2.23(2)
Rh(1)-C(5)	2.249(7)	Rh(2)-C(25)	2.255(8)
Rh(1)-C(6)	2.111(8)	Rh(2)-C(26)	2.17(2)
Rh(1)-C(7)	2.115(8)	Rh(2)-C(27)	2.14(2)
Rh(1)-C(10)	2.153(9)	Rh(2)-C(30)	2.06(2)
Rh(1)-C(11)	2.112(9)	Rh(2)-C(31)	2.16(2)
Si-C(1)#1	1.851(6)	Si-C(21)#1	1.868(7)
Si-C(1)	1.851(6)	Si-C(21)	1.869(7)
C(1)-C(5)	1.399(10)	C(21)-C(22)	1.412(12)
C(1)-C(2)	1.424(8)	C(21)-C(25)	1.420(11)
C(2)-C(3)	1.401(12)	C(22)-C(23)	1.401(13)
C(3)-C(4)	1.373(14)	C(23)-C(41)	1.41(3)
C(4)-C(5)	1.434(10)	C(23)-C(24)	1.35(4)
C(6)-C(7)	1.357(12)	C(25)-C(40)	1.29(2)
C(6)-C(13)	1.469(13)	C(25)-C(24)	1.69(3)
C(7)-C(8)	1.508(13)	C(26)-C(29)	1.41(2)
C(8)-C(9)	1.458(14)	C(26)-C(27)	1.47(3)
C(9)-C(10)	1.498(14)	C(27)-C(28)	1.46(3)
C(10)-C(11)	1.400(13)	C(30)-C(31)	1.45(3)
C(11)-C(12)	1.483(14)	C(40)-C(41)	1.29(4)
C(12)-C(13)	1.49(2)		

Symmetrie Transformation für dieses Atom: #1  $-x+1, y, -z+3/2$ Tabelle 3.4.3: Ausgewählte Bindungswinkel in  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[(\text{cod})\text{Rh}]_3$  **20**.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(1)-Si-C(21)#1	108.1(3)	C(1)#1-Si-C(1)	112.6(4)
C(1)-Si-C(21)	108.4(3)	C(22)-C(21)-C(25)	112.3(7)
C(21)-Si-C(21)#1	111.3(5)	C(22)-C(21)-Si	125.1(6)
C(5)-C(1)-C(2)	104.6(6)	C(25)-C(21)-Si	122.5(6)
C(5)-C(1)-Si	129.5(5)	C(21)-C(22)-C(23)	117.3(10)
C(2)-C(1)-Si	125.7(6)	C(41)-C(23)-C(22)	123(2)
C(3)-C(2)-C(1)	111.5(8)	C(24)-C(23)-C(22)	99.5(13)
C(4)-C(3)-C(2)	105.8(7)	C(40)-C(25)-C(21)	129.1(13)
C(3)-C(4)-C(5)	109.6(8)	C(21)-C(25)-C(24)	93.4(13)
C(1)-C(5)-C(4)	108.4(7)	C(23)-C(24)-C(25)	116.4(13)
C(7)-C(6)-C(13)	125.1(10)	C(29)-C(26)-C(27)	119(2)
C(6)-C(7)-C(8)	123.0(8)	C(26)-C(27)-C(28)	132(2)
C(9)-C(8)-C(7)	115.8(9)	C(41)-C(40)-C(25)	119(2)
C(8)-C(9)-C(10)	113.0(8)	C(40)-C(41)-C(23)	118(2)
C(11)-C(10)-C(9)	126.4(10)	C(13)-C(12)-C(11)	113.4(8)
C(10)-C(11)-C(12)	122.7(10)	C(6)-C(13)-C(12)	112.9(9)

Symmetrie Transformation für dieses Atom: #1  $-x+1, y, -z+3/2$

Tabelle 3.4.4: Ausgewählte Interplanarwinkel\* [°] in  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[(\text{cod})\text{Rh}]_3$  **20**.

$\sphericalangle$ Ebene 1 - Ebene 2	67.30 (.28)	$\sphericalangle$ Ebene 1 - Ebene 4	5.53 (.89)
$\sphericalangle$ Ebene 1 - Ebene 3	70.80 (.44)	$\sphericalangle$ Ebene 2 - Ebene 5	9.19 (1.59)
$\sphericalangle$ Ebene 2 - Ebene 3	75.76 (.43)	$\sphericalangle$ Ebene 6 - Ebene 3	64.3
$\sphericalangle$ Ebene 6 - Ebene 7	31.7	$\sphericalangle$ Ebene 7 - Ebene 3	85.1
Ebene 1: [C1-C5] (C2: 0.018)		‡Rh1: -1.908	‡Si: 0.235
Ebene 2: [C#1-C#5] (C2: 0.018)		‡Rh1: -1.908	‡Si: 0.235
Ebene 3: [C21-C25] (C13: -0.013)		‡Rh2: -1.866	‡Si: 0.290
Ebene 4: [C6, C7, C10, C11] (C6: 0.059)		‡Rh1: -1.477	
Ebene 5: [C26, C27, C30, C31] (alle C: 0.054)		‡Rh2: -1.472	
Ebene 6: [Rh1, Rh#1, Rh2]			
Ebene 7: Zentren der Fünfringe			

\* Die größte Auslenkung von der Ausgleichsebene ist zusammen mit dem betreffenden Atom in Klammern angegeben (in Å, ohne Standardabweichung).

‡ Abstand des Atoms von der Ausgleichsebene (in Å, mit Standardabweichung).

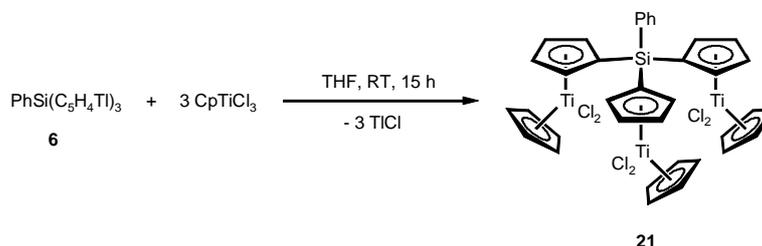
Symmetrie Transformation für dieses Atom: #1  $-x+1, y, -z+3/2$

### 3.4.3 $[\mu\text{-Tris}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{phenylsilan}]\text{tris}[\eta^5\text{-cyclopentadienyl-}dichlorotitan], \text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpTiCl}_2]_3$ **21**

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurden homotrimetallische Komplexe des  $\text{Tris}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{phenylsilan}$ -Liganden **5** mit den späten Übergangsmetallen Cobalt und Rhodium beschrieben. Neben diesen Verbindungen sollen nun auch dreikernige Komplexe mit Metallen der 4. Gruppe dargestellt werden, da diese Organometallkomplexe als Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden können.

Der Zugang zu dem homotrimetallischen Titankomplex **21** erfolgt über eine Salzeliminierungsreaktion der Trithalliumverbindung **6** mit drei Äquivalenten  $\text{CpTiCl}_3$  (s. Schema 3.4.3). Die Reaktion wird unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt wie bei der in Kapitel 3.3.5 beschriebenen Synthese des dreikernigen Komplexes  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpTiCl}_2]_3$  **13**. Bereits wenige Minuten nach Beginn der Umsetzung beobachtet man eine Verfärbung der überstehenden Reaktionslösung nach Tiefrot, was auf die Bildung einer Titanocendichlorid-Spezies schließen läßt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert,

der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, und die unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert. Der Wechsel des Solvens bewirkt, daß das gebildete Thalliumchlorid gänzlich zurückbleibt.



Schema 3.4.3: Darstellung von  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpTiCl}_2]_3$  **21**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt neben den Signalen der Zielverbindung **21** noch Spuren von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ . Das Nebenprodukt entsteht aus leichten Verunreinigungen der Trithalliumverbindung **6** mit  $\text{TiCp}$ . Durch Waschen mit einem Gemisch aus Benzol und Hexan läßt sich das Titanocendichlorid vollständig extrahieren, und der gewünschte homotrimerische Titankomplex **21** bleibt als orangeroter Feststoff zurück. Die analysenreine Verbindung erhält man durch Kristallisation aus einem Gemisch von Tetrahydrofuran und Pentan in 86 %iger Ausbeute. Der dreikernige Titankomplex **21** löst sich mäßig in Toluol und Benzol, während er in Tetrahydrofuran und Dichlormethan eine bessere Löslichkeit besitzt.

Die Zielverbindung zeigt die theoretisch berechneten Werte der Elementaranalyse. Die weitere Charakterisierung und Strukturaufklärung erfolgt mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Ein vom Titankomplex **21** aufgenommenes Massenspektrum zeigt im höheren Massenbereich keine Signale; die Verbindung läßt sich wahrscheinlich nicht unzersetzt ionisieren und entzieht sich somit einer möglichen Untersuchung. Aus diesem Grund wird auf eine massenspektrometrische Charakterisierung der dreikernigen Komplexe mit Metallen der 4. Gruppe in diesem und in den folgenden Kapiteln verzichtet.

Das in Abbildung 3.4.6 dargestellte Protonenresonanzspektrum von **21** zeigt bei 6.41 ppm ein Singulett für die 15 Protonen der drei nicht verbrückten Cyclopentadienylringe. Aufgrund der  $\text{C}_2$ -Symmetrie der Cyclopentadienylringe des Brückenliganden zeigen die Protonen das erwartete  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem. Die sechs distalen Methinprotonen werden bei einer chemischen Verschiebung von 6.66 ppm als Pseudotriplett beobachtet. Die proximalen

Protonen treten bei tieferem Feld in Resonanz und erscheinen bei 7.07 ppm ebenfalls als Pseudotriplett; die vicinalen Kopplungskonstanten betragen jeweils 2.5 Hz. Der elektronische Effekt der Phenylgruppe zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keinen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen der Cyclopentadienyl-Protonen des Brückenliganden. Die beiden Signale liegen im gleichen Bereich, in dem sie bei der gleichartigen Methylverbindung  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpTiCl}_2]_2$  **13** detektiert wurden (s. Kapitel 3.3.5). Im aromatischen Bereich ergeben die Wasserstoffatome des Phenylringes zwei Signale. Das Multiplett bei 7.49 ppm weist eine Intensität von drei Protonen auf und kann den *meta*- und *para*-ständigen Wasserstoffatomen zugeordnet werden. Die *ortho*-Protonen sind zu tiefem Feld verschoben und werden bei 7.88 ppm als Multiplett beobachtet. Aufgrund dieser Ergebnisse läßt sich für Verbindung **21** eine  $\text{C}_3$ -symmetrische Struktur vorschlagen, bei der drei Titanocendichlorid-Einheiten über eine Phenylsilylgruppe miteinander verknüpft sind.

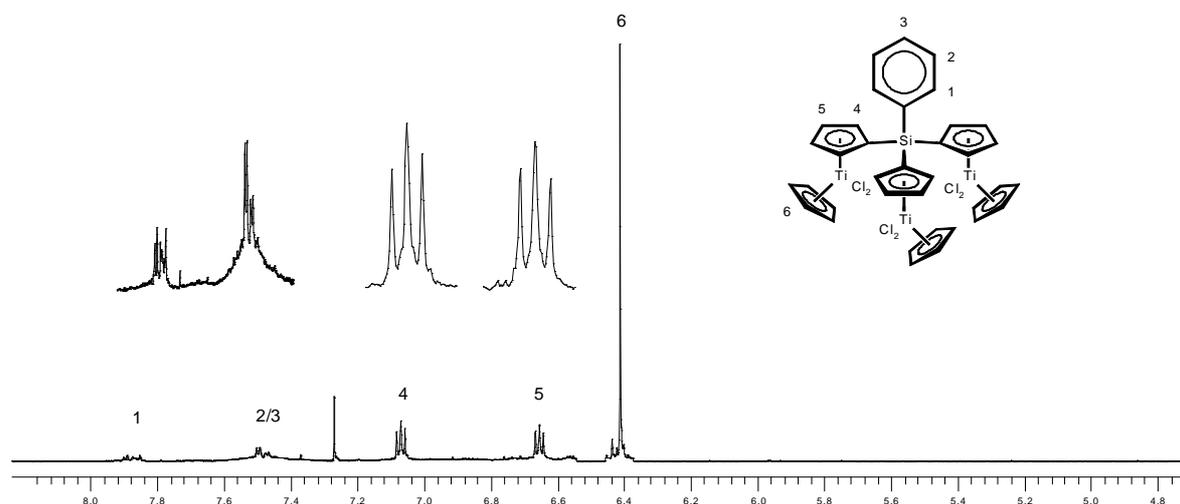


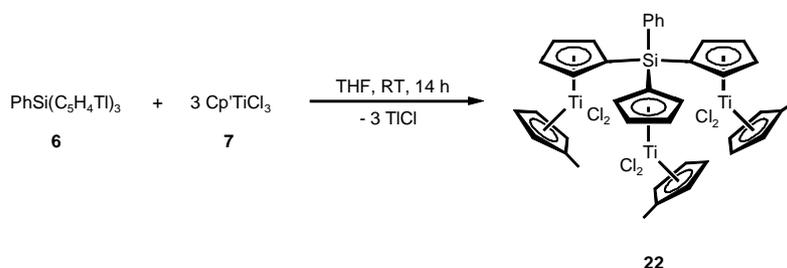
Abbildung 3.4.6: 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpTiCl}_2]_3$  **21** in  $\text{CDCl}_3$ .

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **21** werden acht Signale beobachtet. Für die Kohlenstoffatome der nicht verbrückten Cyclopentadienyl-Liganden findet man ein Signal bei 121.08 ppm; die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methinkohlenstoffatome des Brückenliganden zeigen Resonanzen bei 122.24 und 129.59 ppm. Die chemische Verschiebung der *ipso*-Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe des Brückenliganden beträgt 121.19 ppm. Des weiteren findet man bei 127.73, 127.87 und 130.75 ppm die Signale der drei Methinkohlenstoffatome des Phenylringes, während die Resonanz des quartären Brückenkopfkohlenstoffatoms bei 136.86 ppm liegt.

### 3.4.4 $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilan]tris[ $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-dichlorotitan], $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$ **22**

Neben der im vorherigen Kapitel beschriebenen Titanverbindung **21** wird der dreikernige Komplex **22** mit drei Methylcyclopentadienyl-Liganden dargestellt. Die Einführung der Methylgruppen soll eine bessere Löslichkeit des Komplexes sowie eine Änderung des Öffnungswinkels in den Metallocendichlorid-Einheiten bewirken.

Die Darstellung von **22** gelingt durch Metathese der Trithalliumverbindung **6** mit drei Äquivalenten  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  **7** in Tetrahydrofuran (s. Schema 3.4.4). Die Bildung der trimetallischen Sandwichverbindung **22** kann man an der raschen Rotfärbung der überstehenden Reaktionslösung erkennen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel gegen Dichlormethan ausgetauscht, und die unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes zeigt neben der gewünschten Verbindung noch leichte Verunreinigungen. Diese werden durch Waschen mit einer Mischung aus Benzol und Hexan extrahiert, während die Zielverbindung **22** unlöslich ist und als roter Feststoff zurückbleibt. Durch Kristallisation aus einer Mischung aus Dichlormethan und Diethylether wird der analysenreine Titankomplex **22** bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.



Schema 3.4.4: Darstellung von  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$  **22**.

Die Charakterisierung der Zielverbindung **22** erfolgt mit Hilfe der Elementaranalyse und der NMR-Spektroskopie. Die Daten der Elementaranalyse stimmen gut mit den theoretischen Werten überein. Das Protonenresonanzspektrum von **22** zeigt für die Ringwasserstoffatome der  $\text{C}_2$ -symmetrischen Methylcyclopentadienyl-Liganden ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem. Für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methinprotonen beobachtet man je ein Pseudotriplett bei 6.14 und 6.18 ppm mit  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 2.3 Hz. Die Methylprotonen der unverbrückten Liganden zeigen eine Resonanz bei 2.33 ppm. Ein weiteres  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem wird durch die Wasserstoffatome der drei äquivalenten Cyclopentadienylringe des Brückenliganden gebildet.

Die distalen Protonen erscheinen bei 6.62 ppm als Pseudotriplett mit einer Aufspaltung von 2.4 Hz. Das zweite Pseudotriplett bei 7.05 ppm kann den proximalen Protonen zugeordnet werden; die vicinale Kopplungskonstante beträgt 2.4 Hz. Im aromatischen Bereich beobachtet man für die Protonen des Phenylrings zwei Multipletts. Die chemische Verschiebung der *meta*- und *para*-ständigen Wasserstoffatome beträgt 7.46 ppm, während das Signal für die beiden *ortho*-Protonen etwas tieffeldverschoben ist und bei 7.85 ppm in Resonanz tritt.

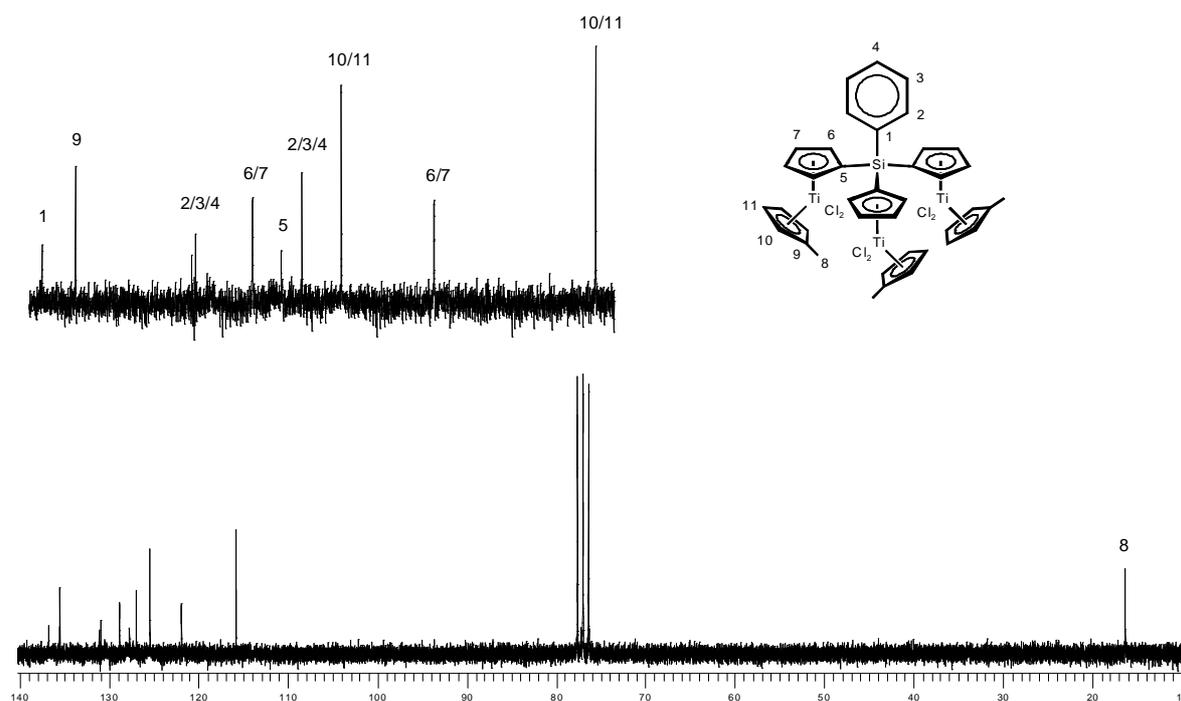


Abbildung 3.4.7: 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$  **22** in  $\text{CDCl}_3$ .

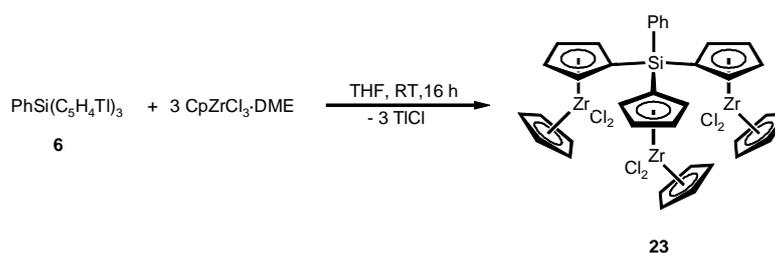
In Abbildung 3.4.7 ist das in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommene  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **22** dargestellt. Im aliphatischen Bereich findet man bei einer chemischen Verschiebung von 16.32 ppm das Signal der Methylkohlenstoffatome der Methylcyclopentadienyl-Liganden. Durch den Methylsubstituenten bedingt, beobachtet man für die Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome der nicht verbrückten Liganden drei Signale. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methinkohlenstoffatome zeigen Resonanzen bei 115.81 und 125.45 ppm, während das *ipso*-Kohlenstoffatom deutlich tieffeldverschoben ist und bei 135.53 ppm erscheint. Für die Cp-Kohlenstoffatome des Brückenliganden beobachtet man ebenfalls drei Signale. Durch Vergleich mit dem Kohlenstoffresonanzspektrum der in Kapitel 3.3.6 beschriebenen Titanverbindung **14** lassen sich die Signale bei 121.94 und 128.82 ppm den  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methinkohlenstoffatomen zuordnen. Das Brückenkopfkohlenstoffatom tritt bei einer chemischen Verschiebung von 127.73 ppm in Resonanz. Die Kohlenstoffatome des

Phenylringes findet man bei 126.94, 130.97 und 131.13 ppm; bei tiefem Feld beobachtet man das Brückenkopfkohlenstoffatom des Phenylsubstituenten mit einer chemischen Verschiebung von 136.79 ppm.

### 3.4.5 $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilan]tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-dichlorozirkonium], $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpZrCl}_2]_3$ **23**

Als weitere homotrimetallische Komplexe des Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilan-Liganden **5** mit frühen Übergangsmetallen wird in den folgenden Kapiteln die Darstellung von Zirkoniumverbindungen beschrieben. Wie bereits in Kapitel 3.3.8 erwähnt wurde, zeigen Zirkoniumverbindungen gegenüber den Titankomplexen eine höhere katalytische Aktivität und Stabilität bei der Olefinpolymerisation. Aus diesem Grund sollen neben den Titankomplexen **21** und **22** die analogen Zirkoniumverbindungen dargestellt werden.

Die Synthese des dreikernigen Zirkonocendichlorid-Komplexes **23** erfolgt in einer Salzeliminierungsreaktion der Trithalliumverbindung **6** mit drei Äquivalenten  $\text{CpZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  in Tetrahydrofuran (s. Schema 3.4.5). Bereits wenige Minuten nach Beginn der Reaktion färbt sich die überstehende Lösung der Suspension gelb. Nach 16 Stunden wird die Reaktion beendet und das Lösungsmittel gegen Dichlormethan ausgetauscht. Hierbei geht das Reaktionsprodukt in Lösung, und die unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert.



Schema 3.4.5: Darstellung von  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpZrCl}_2]_3$  **23**.

Das Filtrat wird zur Trockne gebracht und das Rohprodukt  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Neben den Signalen der Zielverbindung **23** werden noch Signale von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  detektiert, das durch leichte Verunreinigungen der Trithalliumverbindung **6** mit  $\text{TiCp}$  entsteht. Das Zirkonocendichlorid kann mit einer Mischung aus Benzol und Hexan extrahiert werden. Der analysenreine Zirkoniumkomplex **23** bleibt in Form eines weißen Feststoffes in 68 %iger

Ausbeute zurück. In den aromatischen Lösungsmitteln Benzol und Toluol löst sich der homotrimetallische Komplex **23** nur mäßig. Selbst in stark polaren Solvenzien wie Tetrahydrofuran und Dichlormethan zeigt **23** keine besonders gute Löslichkeit.

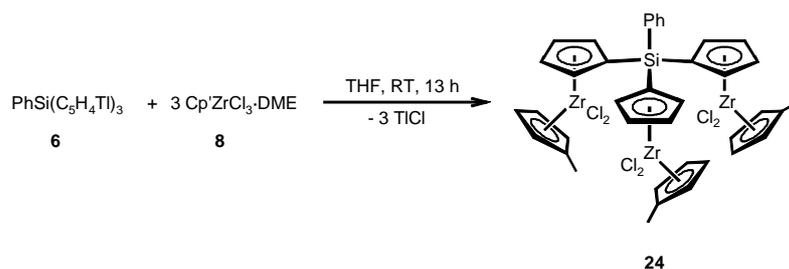
Die elementaranalytische Untersuchung von **23** liefert die theoretisch berechneten Werte. Die weitere Charakterisierung des dreikernigen Zirkoniumkomplexes **23** erfolgt mittels Protonenresonanzspektroskopie. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **23** gelingt es nicht, von der Zielverbindung ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufzunehmen; in den gemessenen Spektren verschwinden die Signale im Rauschen.

Durch Vergleich des in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums mit den NMR-Daten der bisher beschriebenen trimetallischen Verbindungen kann der Zirkoniumkomplex **23** jedoch eindeutig charakterisiert werden. Die Verbindung ist aus drei äquivalenten Zirkonocendichlorid-Einheiten aufgebaut, die über die Phenylsilylbrücke miteinander verknüpft sind. Für die 15 Protonen der unverbrückten Cyclopentadienyl-Liganden beobachtet man bei 6.26 ppm ein Singulett. Die Wasserstoffatome der Cp-Ringe des Brückenliganden bilden das erwartete  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem in Form zweier Pseudotriplets. Das Signal der proximalen Protonen ist zu tiefem Feld verschoben und wird bei 6.92 ppm detektiert. Die chemische Verschiebung der sechs distalen Methinprotonen beträgt 6.66 ppm; beide Signale zeigen die typische Aufspaltung von 2.6 Hz. Im Vergleich zu der entsprechenden Methylverbindung  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpZrCl}_2]_3$  **16** sind die beiden Pseudotriplets leicht tieffeldverschoben. Mögliche Ursache hierfür kann der elektronenziehende Effekt der Phenylgruppe sein, der die Elektronendichte in den Cyclopentadienylringen des Brückenliganden erniedrigt. Im aromatischen Bereich ergeben die Protonen des Phenylringes zwei Multipletts. Bei einer chemischen Verschiebung von 7.53 beobachtet man das Signal der *meta*- und *para*-ständigen Wasserstoffatome. Das Multiplett der beiden *ortho*-Protonen ist etwas tieffeldverschoben und tritt bei 7.88 ppm in Resonanz.

### 3.4.6 [ $\mu$ -Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilan]tris[ $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl-dichlorozirkonium], $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]_3$ **24**

Durch Einführung von Methylgruppen an den unverbrückten Cyclopentadienyl-Liganden soll die Löslichkeit des dreikernigen Zirkoniumkomplexes erhöht werden. Bedingt durch ihren sterischen Anspruch verändert die Methylgruppe außerdem den Öffnungswinkel einer Zirkonocendichlorid-Einheit und kann dadurch andere katalytische Eigenschaften hervorrufen.

Die Darstellung der gewünschten Verbindung **24** erfolgt über eine Salzeliminierungsreaktion der Trithalliumverbindung **6** mit drei Äquivalenten  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  **8** (s. Schema 3.4.6). Hierzu werden die Edukte in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gerührt. Die einsetzende Reaktion kann man bereits nach wenigen Minuten an der Gelbfärbung der überstehenden Lösung beobachten. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel gegen Dichlormethan ausgetauscht, und die unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes zeigt neben den Resonanzen des dreikernigen Zirkoniumkomplexes **24** noch Signale von leichten Verunreinigungen. Diese können mit einem Gemisch aus Benzol und Hexan extrahiert werden. Der analysenreine Zirkoniumkomplex **24** wird nach dem Trocknen im Vakuum in 81 %iger Ausbeute in Form eines weißen Feststoffes isoliert.



Schema 3.4.6: Darstellung von  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]_3$  **24**.

Die homotrimetallische Verbindung **24** zeigt ein besseres Löslichkeitsverhalten als der im vorherigen Kapitel beschriebene Zirkoniumkomplex **23**. In den aromatischen Lösungsmitteln Benzol und Toluol löst sich **24** mäßig, in Tetrahydrofuran und Dichlormethan beobachtet man eine gute Löslichkeit.

Die Daten der Elementaranalyse von **24** stimmen gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Die Zielverbindung wird mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie charakterisiert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **24** findet man für die zwölf Protonen der drei Methylcyclopentadienyl-Liganden ein Multiplett bei 5.97 ppm; die Methylprotonen zeigen eine Resonanz bei 2.24 ppm. Die Wasserstoffatome der drei Cyclopentadienylringe des Brückenliganden bilden erwartungsgemäß ein AA'BB'-Spinsystem. Das Pseudotriplett bei 6.63 ppm kann den sechs distalen Methinprotonen zugeordnet werden, während das Signal der sechs proximalen Protonen etwas tieffeldverschoben ist und bei 6.91 ppm detektiert wird. Die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten betragen 2.6 Hz und liegen im erwarteten Bereich. Im aromatischen Bereich des Spektrums werden zwei Signale beobachtet. Die *meta*- und *para*-ständigen Wasserstoffatome des Phenylringes treten als Multiplett bei 7.51 ppm in Resonanz. Die chemische Verschiebung der *ortho*-Protonen beträgt 7.95 ppm.

Die Identität des dreikernigen Zirkoniumkomplexes **24** wird zusätzlich durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eindeutig belegt. Die Methylkohlenstoffatome der drei Methylcyclopentadienyl-Liganden liefern ein Signal bei 15.48 ppm. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methinkohlenstoffatome des Cp'-Liganden erscheinen bei 112.52 und 118.89 ppm und sind gegenüber den Kohlenstoffatomen des Brückenliganden hochfeldverschoben. Das *ipso*-Kohlenstoffatom des Cp'-Liganden zeigt eine Resonanz bei 131.37 ppm. Die Signale liegen im gleichen Bereich wie die der entsprechenden Methylverbindung **17**. Für die äquivalenten Cyclopentadienylringe des Brückenliganden werden drei Signale detektiert. Die chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoffatome betragen 119.01 und 125.48 ppm, während das Signal des Brückenkopfkohlenstoffatoms bei 120.73 zu sehen ist. Aufgrund der mäßigen Löslichkeit der trimetallischen Zirkoniumverbindung **24** in  $\text{CDCl}_3$  wird nur das Signal eines Methinkohlenstoffatoms des Phenylringes bei 127.98 ppm gefunden. Das *ipso*-Kohlenstoffatom ist deutlich tieffeldverschoben und erscheint bei 136.71 ppm.

### 3.5 Stufenweiser Aufbau des Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan-Liganden 5 und Synthese dreikerniger Organometallkomplexe mit verschiedenen Übergangsmetallen

Neben der Synthese homotrimetallischer Übergangsmetallkomplexe ist die Darstellung mehrkerniger Verbindungen mit verschiedenen Übergangsmetallen von großem Interesse. Dieses beruht im wesentlichen darauf, daß durch die verschiedenen Metallzentren, die durch den Liganden zusammengehalten werden, besondere Eigenschaften, wie zum Beispiel neue Reaktivitätsmuster, hervorgerufen werden<sup>20,21</sup>. Im Hinblick auf die Verwendung mehrkerniger Metallocenkomplexe der 4. Gruppe bei der Olefinpolymerisation können durch mögliche kooperative Effekte der einzelnen Metallzentren zum einen die Aktivitäten der Katalysatoren sowie die Stereochemie der gebildeten Polymere beeinflußt werden. Darüber hinaus können interessante Wechselwirkungen durch eine Kombination aus frühen und späten Übergangsmetallen in einem Komplex stattfinden.

Die Synthese dreikerniger Komplexe mit verschiedenen Übergangsmetallen ist prinzipiell durch die schrittweise Umsetzung einer Trithalliumverbindung mit je einem Äquivalent einer geeigneten Metallhalogenverbindung denkbar. Jedoch führten alle Versuche, heterotrimetallische Metallocenkomplexe auf diese Weise darzustellen, nicht zu den gewünschten Verbindungen. Aufgrund der Unlöslichkeit der Trithalliumverbindungen verlaufen die Reaktionen in heterogener Phase, wodurch der gezielte Angriff an nur einem Cyclopentadienylring deutlich erschwert wird. Bei dieser Methode ist eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionsprodukte zu erwarten, die sich nur schwer oder überhaupt nicht trennen lassen. Mehrkernige Komplexe mit Metallen der 4. Gruppe sind aufgrund der Oxophilie der elektronenarmen Übergangsmetalle nicht chromatographisch trennbar.

Eine weitere Möglichkeit, die gewünschten heterometallischen Komplexe zu erhalten, ergibt sich durch die Einführung unterschiedlich reaktiver Abgangsgruppen an den einzelnen Cyclopentadienylringen. Der Nachteil dieser Methode besteht in der Schwierigkeit, diese selektiv an eine Tris(cyclopentadienyl)silan-Verbindung zu substituieren, was bisher auch noch nicht gelungen ist. Deshalb muß eine alternative Syntheseroute gewählt werden, um heterotrimetallische Übergangsmetallkomplexe mit einem verbrückenden Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)silan-Liganden darzustellen.

Ein möglicher Zugang zu den gewünschten Komplexen kann durch den stufenweisen Aufbau des Liganden an einem Übergangsmetallkomplex erfolgen. Hierzu muß ein Teil des Brückenliganden bereits an einer Organometallverbindung koordiniert sein, und der Rest des Liganden wird durch spätere Reaktionen aufgebaut. Dabei müssen zwei Anforderungen an den Startbaustein gestellt werden. Der Einbau der Siliciumbrücke muß zum einen selektiv verlaufen, und zum anderen darf sich die Übergangsmetallverbindung beim Aufbau des Liganden nicht zersetzen.

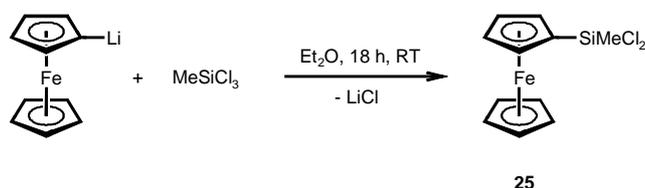
In der Literatur ist eine ähnliche Methode zur Darstellung heterobimetallischer Übergangsmetallkomplexe beschrieben. Die Arbeitsgruppe von *Mitani et al.* synthetisierte ausgehend von Ferrocen einen heterobimetallischen Komplex, bei dem formal eine Ferrocenyl-Einheit und eine Zirkonocendichlorid-Einheit über eine Dimethylsilylgruppe miteinander verbrückt werden<sup>54</sup>. Bei dieser Synthese wird der Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)silan-Ligand an einem SiMe<sub>2</sub>Cl-substituierten Ferrocen aufgebaut.

### 3.5.1 [(Dichloromethylsilyl)- $\eta^5$ -cyclopentadienyl]( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-eisen, FcSiMeCl<sub>2</sub> **25**

Zur Darstellung eines dreifach verbrückenden Tris(cyclopentadienyl)silan-Liganden soll das einfach substituierte Ferrocenderivat FcSiMeCl<sub>2</sub> **25** als Ausgangsverbindung verwendet werden. Diese Verbindung wurde bereits von *Pannell et al.*<sup>101</sup> und *Foucher et al.*<sup>102</sup> beschrieben. Die letztere Synthese geht jedoch von (Chloromercurio)ferrocen aus und verläuft in mehreren Schritten, so daß die Gesamtausbeute bei nur 23 % liegt<sup>102</sup>. Außerdem können bei der Reaktion zwischen (Chloromercurio)ferrocen und Butyllithium toxische Dialkylquecksilber-Verbindungen entstehen<sup>103</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Synthese von **25** verbessert werden, da das Ferrocenderivat für die weiteren Reaktionen in größeren Mengen benötigt wird. Das gewünschte Ferrocenderivat wird ausgehend von Monolithioferrocen dargestellt, das nach einer Vorschrift von *Bildstein et al.* selektiv und in guten Ausbeuten zugänglich ist<sup>104</sup>. In einer Salzeliminierungsreaktion von Monolithioferrocen und MeSiCl<sub>3</sub> wird das Ferrocenderivat **25** gebildet (s. Schema 3.5.1). Hierzu tropft man eine Suspension von Monolithioferrocen in Diethylether zu einem fünffachen Überschuß von MeSiCl<sub>3</sub>. Dadurch unterdrückt man eine

mehrfache Substitution des Silans, aus der zwei- und dreikernige Ferrocenkomplexe resultieren würden. Das überschüssige  $\text{MeSiCl}_3$  kann nach Beendigung der Umsetzung einfach im Vakuum entfernt werden. Der Rückstand wird in Hexan suspendiert und das entstandene Lithiumchlorid abfiltriert. Nach dem Einengen des Filtrats wird die Zielverbindung **25** in 82 %iger Ausbeute in Form eines roten Feststoffes isoliert.



Schema 3.5.1: Darstellung von  $\text{FcSiMeCl}_2$  **25**.

Die Charakterisierung von **25** erfolgt mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie und Kernresonanzspektroskopie. Die Elementaranalyse der Zielverbindung liefert die theoretisch berechneten Werte.

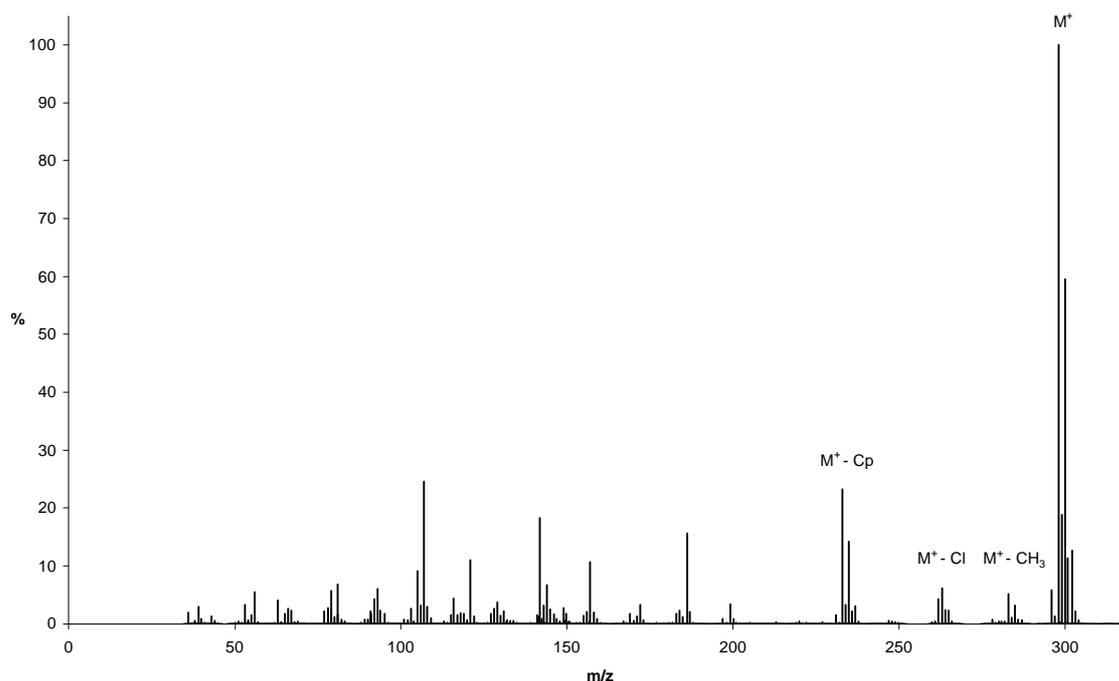


Abbildung 3.5.1: Massenspektrum von  $\text{FcSiMeCl}_2$  **25** (EI, 70 eV, 72 °C).

In Abbildung 3.5.1 ist das Massenspektrum von **25** dargestellt. Das Molekülion wird bei einer Masse von  $m/z = 298$  als Basispeak detektiert. Durch die Abspaltung einer Methylgruppe und

eines Chlor-Substituenten beobachtet man bei  $m/z = 283$  und  $263$  die Fragmente  $[M^+ - CH_3]$  und  $[M^+ - Cl]$  mit Häufigkeiten von 5 und 6 %. Bei einer Masse von  $m/z = 233$  findet man mit einer Intensität von 23 % das Signal des Fragments  $[M^+ - Cp]$ . Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den von *Foucher et al.* publizierten Daten<sup>102</sup>.

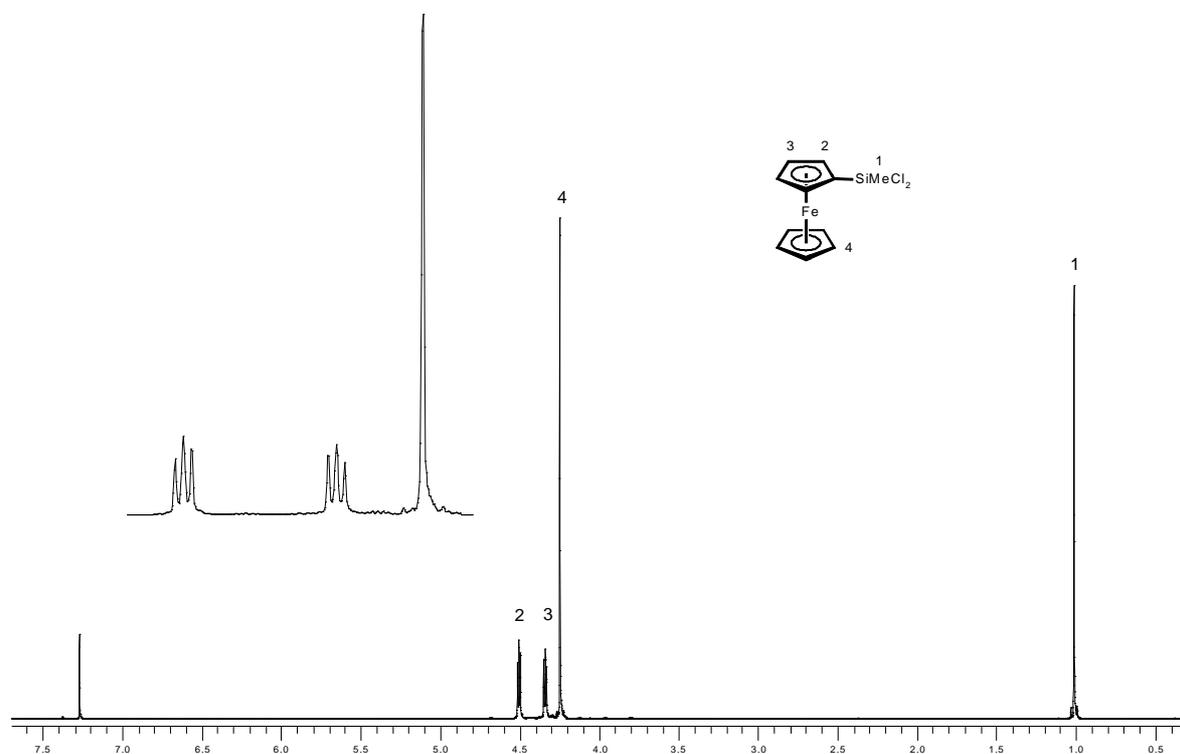


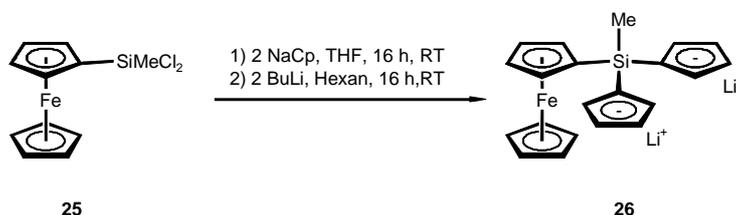
Abbildung 3.5.2: 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von FcSiMeCl<sub>2</sub> **25** in CDCl<sub>3</sub>.

Das in CDCl<sub>3</sub> aufgenommene Protonenresonanzspektrum von **25** zeigt bei einer chemischen Verschiebung von 1.01 ppm ein Singulett für die Protonen der Methylgruppe (s. Abbildung 3.5.2). Bei 4.25 ppm beobachtet man ein Singulett für die Wasserstoffatome des unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden. Die Protonen des substituierten Cyclopentadienyl-Liganden bilden ein AA'BB'-Spinsystem und ergeben zwei Signale. Das Pseudotriplett bei 4.34 kann den distalen Methinprotonen zugeordnet werden, während die proximalen Wasserstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von 4.51 ppm in Resonanz treten. Die vicinalen Kopplungskonstanten betragen für beide Aufspaltungen 1.8 Hz und liegen im typischen Bereich von substituierten Ferrocenen<sup>105,106</sup>. Das in der Literatur beschriebene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen<sup>102</sup> und zeigt im Gegensatz zu den oben beschriebenen Ergebnissen keine Aufspaltung der Protonen des substituierten Cyclopentadienyl-Liganden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Zielverbindung beobachtet man fünf Signale. Das Kohlenstoffatom der Methylgruppe tritt bei 6.53 ppm in Resonanz und liegt im

erwarteten Bereich. Im Cyclopentadienyl-Bereich beobachtet man vier Signale. Die Kohlenstoffatome des unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden sind chemisch äquivalent und ergeben ein Signal bei 69.22 ppm. Das Brückenkopfkohlenstoffatom des substituierten Cyclopentadienyl-Liganden zeigt eine Resonanz bei 66.44 ppm. Die chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methinkohlenstoffatome betragen 72.25 und 72.98 ppm.

### 3.5.2 [Bis(cyclopentadienyl)ferrocenylmethylsilan]dilithium, $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}]\text{Li}_2$ **26**

Die im vorherigen Kapitel beschriebene Synthese diente zur Einführung der Brückenfunktion in einen Organometallkomplex. Die beiden Chlor-Substituenten des monosubstituierten Ferrocens **25** können in einer nukleophilen Substitution ausgetauscht werden. Dadurch ist es möglich, nachfolgend die beiden anderen Cyclopentadienylringe des Brückenliganden einzuführen. Die Ferrocenyleinheit ist chemisch stabil und bleibt während der Umsetzung erhalten.



Schema 3.5.2: Darstellung von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}]\text{Li}_2$  **26**.

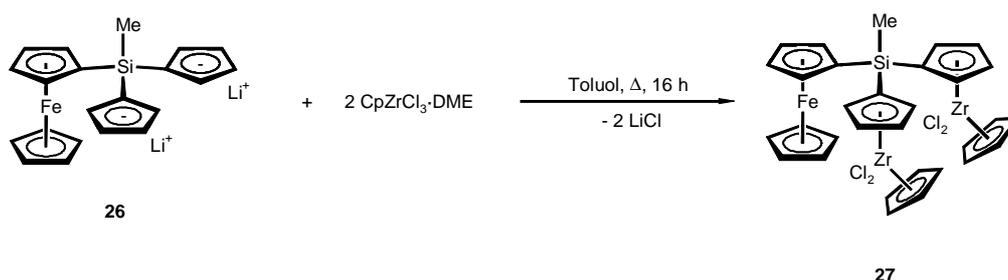
Man tropft bei  $-78$  °C eine Lösung von  $\text{FcSiMeCl}_2$  **25** in Tetrahydrofuran zu zwei Äquivalenten NaCp (s. Schema 3.5.2). Das Reaktionsgemisch wird anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion zieht man das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in Hexan auf. Dabei bleibt das bei der Reaktion entstandene Natriumchlorid zurück und kann abfiltriert werden. Der protonierte Ligand  $\text{FcMeSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  wird ohne weitere Reinigung für die folgende Reaktion verwendet. Die beiden Cyclopentadienringe können Diels-Alder-Reaktionen eingehen, und dadurch kann das Reaktionsprodukt polymerisieren.

Um diese Zersetzungsreaktion zu verhindern, wird das Rohprodukt gleich mit zwei Äquivalenten Butyllithium versetzt. Beim Zutropfen der Butyllithiumlösung in Hexan fällt

das Dilithiosalz des Liganden aus. Der gelbe Feststoff wird nach dem Ende der Reaktion abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Die Dilithioverbindung **26** wird in 43 %iger Ausbeute in Form eines gelben Feststoffes isoliert. Das Reaktionsprodukt **26** wird ohne weitere Charakterisierung für die folgende Reaktion eingesetzt.

### 3.5.3 $[\mu\text{-Tris}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl)methylsilan}]\{\{\eta^5\text{-cyclopentadienyl-eisen}\}\text{bis}[\eta^5\text{-cyclopentadienyl-dichlorozirkonium}]\}$ , $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}][\text{CpZrCl}_2]_2$ **27**

Die Synthese des ersten dreikernigen Komplexes des Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan-Liganden mit verschiedenen Übergangsmetallen erfolgt durch eine Salzeliminierungsreaktion der Dilithioverbindung **26** mit zwei Äquivalenten  $\text{CpZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  (s. Schema 3.5.3). Die Edukte werden in Toluol suspendiert und bei 110 °C gerührt.



Schema 3.5.3: Darstellung von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}][\text{CpZrCl}_2]_2$  **27**.

Nach Beendigung der Umsetzung wird das Lösungsmittel gegen Dichlormethan ausgetauscht, da sich das gebildete Lithiumchlorid teilweise in Toluol löst; in Dichlormethan dagegen ist es gänzlich unlöslich. Die unlöslichen Bestandteile werden abgetrennt, und das Filtrat wird auf ca. 2 ml eingeeengt. Durch Eintropfen der Dichlormethanlösung in Hexan fällt die Zielverbindung in Form eines hellgelben Niederschlags aus. Nach dem Abtrennen und Trocknen im Vakuum wird der dreikernige Eisen-Zirkonium-Komplex **27** in 68 %iger Ausbeute isoliert.

Die Daten der Elementaranalyse des Feststoffes stimmen mit den theoretisch berechneten Werten für **27** überein. Die weitere Charakterisierung von **27** erfolgt mittels Massenspektrometrie und der Kernresonanzspektroskopie. Im Massenspektrum des

dreikernigen Komplexes wird das Molekülion bei  $m/z = 809$  mit einer Intensität von 12 % detektiert. Bei einer Masse von  $m/z = 619$  findet man mit einer Häufigkeit von 5 % das Fragment  $[M^+ - Cp_2Fe]$ , das durch Abspaltung der Ferrocenyleinheit entsteht. Durch weitere Abspaltung eines Cyclopentadienyl-Liganden und eines Chloro-Liganden werden die Fragmente  $[M^+ - Cp_2Fe - Cp]$  und  $[M^+ - Cp_2Fe - Cp - Cl]$  gebildet, die bei  $m/z = 554$  und  $518$  mit Intensitäten von 5 und 4 % detektiert werden.

Einen Aufschluß über die Struktur der Zielverbindung liefert das in Abbildung 3.5.3 dargestellte Protonenresonanzspektrum von **27**. Bei einer chemischen Verschiebung von 1.11 ppm erscheinen die Protonen der Methylsilylgruppe. Die Protonen der Cyclopentadienylringe werden in zwei unterschiedlichen Bereichen des Spektrums detektiert. Durch die Koordination an das elektronenreichere Eisenzentrum sind die Protonen der Ferrocenyleinheit hochfeldverschoben. Aufgrund der Rückbindung des Eisens zu den Cyclopentadienylringen haben die Cp-Kohlenstoffatome einen größeren  $sp^3$ -Charakter, und damit erscheinen die Protonen bei höherem Feld als die der Zirkonocendichlorid-Einheiten. Bei 4.05 ppm beobachtet man ein Singulett für die Wasserstoffatome des nicht verbrückten Cyclopentadienyl-Liganden der Ferrocenyleinheit. Wie erwartet spalten die vier Cyclopentadienyl-Protonen des Brückenliganden zu einem  $AA'BB'$ -Spinsystem auf. Die beiden distalen Protonen treten bei 4.20 ppm als Pseudotriplett in Resonanz, während die zwei proximalen Protonen etwas tieffeldverschoben bei 4.48 ppm als Pseudotriplett zu beobachten sind. Die vicinalen Kopplungskonstanten betragen jeweils 1.7 Hz. Der bimetallische Komplex ist formal aus einer Ferrocenyleinheit und zwei Zirkonocendichlorid-Einheiten aufgebaut, die über eine Methylsilylgruppe miteinander verknüpft sind.

Die beiden Zirkonocendichlorid-Einheiten sind chemisch äquivalent und liefern nur einen Satz von Signalen. Die Wasserstoffatome der unverbrückten Cyclopentadienyl-Liganden zeigen eine Resonanz bei 6.17 ppm. Des weiteren findet man noch vier Signale, da es aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung der vier Protonen eines Cyclopentadienylringes des Brückenliganden keine Spiegelebene gibt, welche die beiden  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Protonen ineinander überführt. Diese Protonen bilden aus diesem Grund ein ABCD-Spinsystem. Man findet zwei Dubletts von Pseudotripletts bei 6.57 und 6.74 ppm. Diese Signale stammen von den beiden distalen Protonen eines Cyclopentadienylringes des Brückenliganden. Für beide Signale findet man Aufspaltungen von 1.9 und 2.8 Hz. Die chemische Verschiebung der beiden proximalen Protonen ist ähnlich, und man detektiert ein Multiplett für die vier Protonen im Bereich von 6.80 bis 6.88 ppm. Dieses Ergebnis steht im

Einklang mit den literaturbekannten  $^1\text{H-NMR}$ -Daten des homobimetallischen Titankomplexes  $(\text{MePhSi})(\text{C}_5\text{H}_4)_2[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2]_2$ . Bei diesem zweikernigen Titanocendichlorid-Komplex ist an der Siliciumbrücke neben dem Methylsubstituenten eine Phenylgruppe gebunden<sup>43</sup>. Zur Betrachtung der chemischen Umgebung der Wasserstoffatome des Brückenliganden kann diese mit der Ferrocenyleinheit des trimetallischen Komplexes **27** verglichen werden. Bei dieser Verbindung mit zwei chemisch äquivalenten Titanocendichlorid-Einheiten wird ebenfalls ein ABCD-Spinsystem für die Protonen des Brückenliganden gefunden.

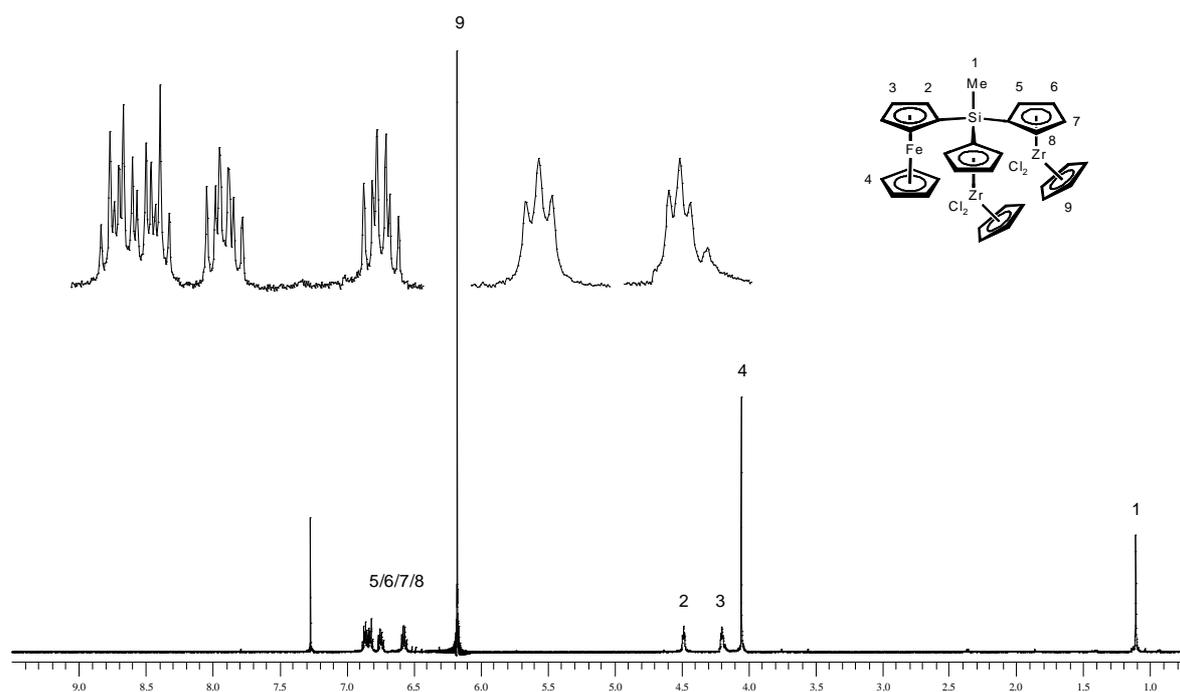


Abbildung 3.5.3: 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}][\text{CpZrCl}_2]_2$  **27** in  $\text{CDCl}_3$ .

In Abbildung 3.5.4 ist das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Eisen-Zirkonium-Komplexes **27** dargestellt. Das Kohlenstoffatom der Methylsilylgruppe erscheint bei  $-3.57$  ppm und liegt im erwarteten Bereich. Wie bereits die Ergebnisse des Protonenresonanzspektrums zeigen, weisen die Signale der Kohlenstoffatome für die unterschiedlichen Metalloceneinheiten verschiedene chemische Verschiebungen auf. Die Kohlenstoffatome der Ferrocenyleinheit treten bei höherem Feld in Resonanz. Für die Kohlenstoffatome des unverbrückten Cyclopentadienyl-Liganden findet man ein Signal bei  $68.60$  ppm. Der Cp-Ring des Brückenliganden zeigt drei Signale. Das Brückenkopfkohlenstoffatom beobachtet man bei  $71.78$  ppm. Die Resonanzen der beiden  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methinkohlenstoffatome liegen bei  $67.89$  und  $74.38$  ppm. Bei tieferem Feld findet man die Signale der Kohlenstoffatome der beiden Zirkonocendichlorid-Einheiten. Die beiden nicht verbrückten Cyclopentadienyl-Liganden sind chemisch äquivalent und ergeben ein Signal bei  $116.34$  ppm. Durch das Fehlen der  $\text{C}_2$ -

Symmetrie innerhalb eines Cyclopentadienylringes des Brückenliganden beobachtet man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die Cp-Kohlenstoffatome fünf verschiedene Signale. Die Methin- und Brückenkopfkohlenstoffatome der Zirkonocendichlorid-Einheiten beobachtet man bei chemischen Verschiebungen von 117.05, 121.19, 123.04, 123,23 und 125.03 ppm. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß der dreikernige Komplex **27** aus einer Ferrocenyleinheit und zwei chemisch äquivalenten Zirkonocendichlorid-Einheiten aufgebaut ist. Die drei Übergangsmetalleinheiten sind über eine Methylsilylgruppe miteinander verbunden. Verbindung **27** ist das erste Beispiel eines bimetallichen dreikernigen Übergangsmetallkomplexes mit einem  $\text{Tris}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{silan}$ -Liganden.

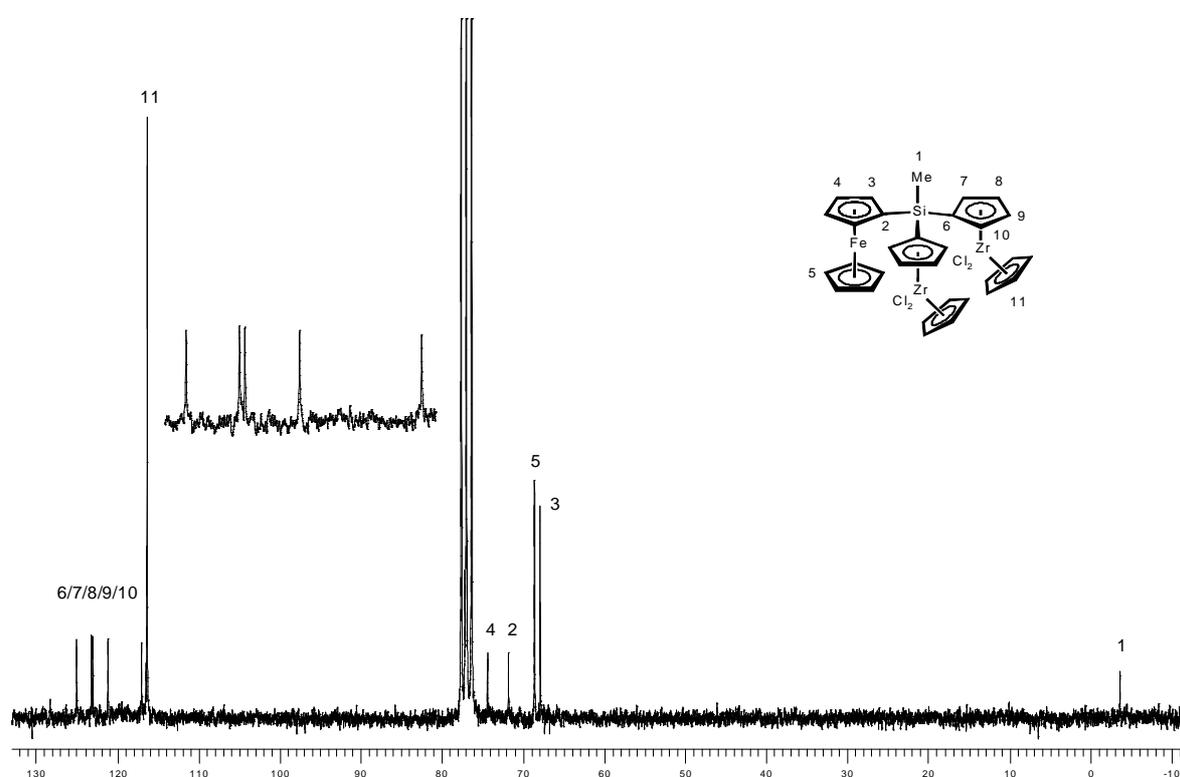


Abbildung 3.5.4: 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}][\text{CpZrCl}_2]_2$  **27** in  $\text{CDCl}_3$ .

Aus einer gesättigten Lösung von **27** in  $\text{CDCl}_3$  gelingt bei Raumtemperatur die Züchtung eines für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalls, wodurch die vorgeschlagene Struktur von **27** bestätigt werden kann.

Der heterotrimetallische Komplex **27** kristallisiert monoklin in der chiralen Kristallgruppe  $C_c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Molekül besitzt eine helicale Chiralität, und der absolute Strukturparameter des Kristalls beträgt 3 %, d.h. nur 3 % aller Zellen besitzen die andere Konfiguration. Im Kristall ist ein Molekül  $\text{CDCl}_3$  eingeschlossen. Bei dem

Wasserstoffatom H32 handelt es sich eigentlich um ein Deuteriumatom; beim Lösen der Struktur muß dieses jedoch programmbedingt als Wasserstoffatom berechnet werden. Die Positionen der H-Atome wurden berechnet. Die Meßbedingungen und die wichtigsten Kristallstrukturdaten sind in Tabelle 3.5.1 dargestellt. In Tabelle 3.5.2, Tabelle 3.5.3, Tabelle 3.5.4 und Tabelle 3.5.5 werden die Bindungsabstände, Bindungswinkel und Interplanarwinkel zusammengestellt.

Die PLUTON-Darstellung der heterotrimetallischen Verbindung **27** ist in Abbildung 3.5.5 dargestellt. Der heterotrimetallische Komplex ist formal aus zwei Zirkonocendichlorid-Einheiten und einer Ferrocenyl-Einheit aufgebaut, die über eine Methylsilylgruppe miteinander verknüpft sind. Wie die in Kapitel 3.4.2 beschriebene Rhodiumverbindung **20** besitzt der dreikernige Komplex **27** eine windradähnliche Struktur, bei der die drei Organometalleinheiten so zueinander stehen, daß die sterische Hinderung möglichst gering wird. Die Interplanarwinkel zwischen den drei Cyclopentadienylringen liegen zwischen 59.89 und 66.01°. Das Siliciumatom ist nahezu tetraedrisch koordiniert. Die Winkel zwischen den einzelnen Substituenten variieren von 107.2 bis 112.5°. Die Koordinationsumgebungen der Zirkonium- und Eisenzentren stimmen gut mit denen von Zirkonocendichlorid<sup>107,108</sup> und Ferrocen<sup>109</sup> überein. Die Molekülstruktur von **27** kann sehr gut mit der in der literaturbekannten Struktur der zweikernigen Eisen-Zirkonium-Verbindung  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpFe}][\text{CpZrCl}_2]$ <sup>54</sup> verglichen werden. Die beiden Fünfringe der Ferrocenyl-Einheit sind nahezu koplanar. Der Interplanarwinkel zwischen den beiden Ebenen beträgt 1.21°. Die Fe-C(Cp)-Bindungslängen liegen im Bereich von 2.025 und 2.062 Å und stimmen mit denen des zweikernigen Eisen-Zirkonium-Komplexes überein (2.022 - 2.053 Å). Ähnliches gilt für die Zr-C(Cp)-Bindungslängen, die zwischen 2.464 und 2.537 Å variieren und damit im erwarteten Bereich liegen (Literaturwerte<sup>54</sup>: 2.475 - 2.543 Å). In den beiden Zirkonocendichlorid-Einheiten weisen die Winkel zwischen den beiden Zirkonium-Chlor-Bindungen Werte von 94.21 und 94.25° auf. Die Interplanarwinkel der beiden Cyclopentadienylringe einer Zirkonocendichlorid-Einheit betragen 52.96 und 53.69°.

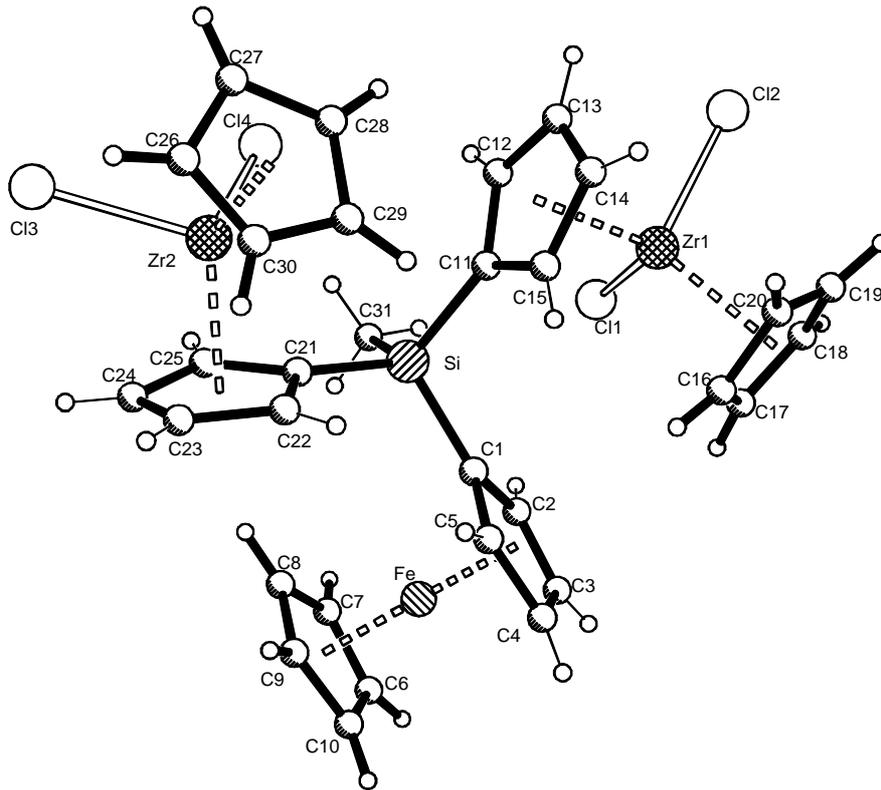


Abbildung 3.5.5: PLUTON-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}][\text{CpZrCl}_2]_2$  **27**.

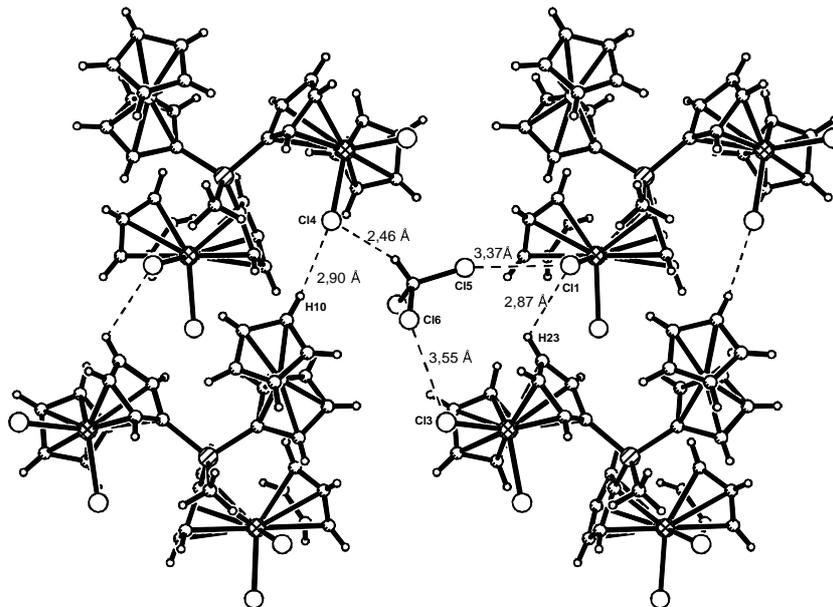


Abbildung 3.5.6: Darstellung der Elementarzelle von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}][\text{CpZrCl}_2]_2$  **27**.

Abbildung 3.5.6 zeigt die Elementarzelle von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}][\text{CpZrCl}_2]_2$  **27**. Die einzelnen Moleküle bilden ein dreidimensionales Netzwerk, das durch mögliche Wechselwirkungen zwischen Chlor- und Wasserstoffatomen aufgebaut wird. Dabei kommt dem im Kristall eingeschlossenen  $\text{CDCl}_3$ -Molekül eine besondere Aufgabe zu. Ein Lösungsmittelmolekül hat, bedingt durch räumliche Nähe zu den Chloro-Liganden verschiedener Komplexmoleküle, einen ordnenden Effekt und fördert das Kristallisationsvermögen der Verbindung **27**. Aufgrund der vielen Bewegungsfreiheitsgrade in den trimetallischen Übergangsmetallkomplexen mit Metallen der 4. Gruppe ist es nicht gelungen, geeignete Kristalle zu züchten. Im Gegensatz hierzu werden diese Freiheitsgrade bei der Verbindung **27** durch das Lösungsmittelmolekül eingeschränkt. Außerdem beobachtet man noch Wechselwirkungen eines Chloro-Liganden mit einem Ferrocenylproton eines benachbarten Moleküls. Man kann jedoch aufgrund der Cl-Cl-Abstände von 3.37 bis 3.55 Å und der Cl-H-Abstände von 2.46 bis 2.90 Å nicht von bindenden Wechselwirkungen sprechen.

Tabelle 3.5.1: Kristallstrukturdaten von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}][\text{CpZrCl}_2]_2$  27.

Verbindung:	$\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}_2\text{Cp}]_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{FeCp}\}\text{SiCH}_3\cdot\text{CDCl}_3$	
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{Zr}_2\text{FeCl}_7\text{Si}$	
Molmasse	$M = 930.15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Cc (Nr. 9)	
Gitterparameter	$a = 22.9634(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.32020(10) \text{ \AA}$	$\beta = 128.6100(10)^\circ$
	$c = 14.9739(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellenvolumen	$3579.00(10) \text{ \AA}^3$	
Anzahl der Einheiten pro Zelle	$Z = 4$	
Dichte (berechnet)	$\rho = 1.726 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
F(000)	1848	
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer Siemens Smart	
Mo $K\alpha$ -Strahlung	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu (\text{Mo } K\alpha) 1.550 \text{ mm}^{-1}$	
Scan-Modus	$\omega$ -Scan	
Messbereich	$3.8 \leq 2\theta \leq 55$	
h,k,l-Bereich	$-31 \leq h \leq 32, -18 \leq k \leq 19, -18 \leq l \leq 21$	
Messtemperatur	Raumtemperatur	
Auswertungsprogramme	SHELX86, SHELX93	
Kristallgröße	$0.55 \times 0.30 \times 0.28 \text{ mm}^3$	
Max./min. Transmission	0.7282 / 0.5253	
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	13622	
davon symmetrieunabhängige Reflexe	5726 [ $R_{(\text{int})} = 0.0864$ ]	
Verfeinerung (gegen $F^2$ )	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
für Verfeinerung verwendete Reflexe	$n = 5721$	
Parameterzahl	$p = 389$	
Absoluter Struktur Parameter (fluck)	0.03(3)	
max/min. Restelektronendichte	$.591$ und $-.559 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	
$\text{GOF} = S = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)]^2 / (n-p)]^{1/2}$	0.940	
$R = \sum\tau F_o\sigma - \sigma F_c\tau / \sum\sigma F_o\sigma$	0.0466 [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ], 0.0789 (alle Daten)	
$wR_2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)]^2]^{1/2}$	0.951 [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ], 0.1296 (alle Daten)	

Tabelle 3.5.2: Bindungsabstände [Å] in MeSi(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CpFe][CpZrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 27.

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Fe-C(1)	2.059(8)	Zr(1)-Cl(1)	2.425(3)	Zr(2)-Cl(3)	2.442(2)
Fe-C(2)	2.062(9)	Zr(1)-Cl(2)	2.464(2)	Zr(2)-Cl(4)	2.442(2)
Fe-C(3)	2.052(9)	Zr(1)-C(11)	2.555(6)	Zr(2)-C(21)	2.509(7)
Fe-C(4)	2.050(10)	Zr(1)-C(12)	2.529(8)	Zr(2)-C(22)	2.508(7)
Fe-C(5)	2.030(8)	Zr(1)-C(13)	2.515(9)	Zr(2)-C(23)	2.490(8)
Fe-C(6)	2.025(10)	Zr(1)-C(14)	2.464(9)	Zr(2)-C(24)	2.524(8)
Fe-C(7)	2.026(10)	Zr(1)-C(15)	2.507(7)	Zr(2)-C(25)	2.494(7)
Fe-C(8)	2.049(10)	Zr(1)-C(16)	2.492(10)	Zr(2)-C(26)	2.532(10)
Fe-C(9)	2.034(10)	Zr(1)-C(17)	2.509(12)	Zr(2)-C(27)	2.535(10)
Fe-C(10)	2.049(9)	Zr(1)-C(18)	2.501(10)	Zr(2)-C(28)	2.504(9)
Si-C(31)	1.830(8)	Zr(1)-C(19)	2.537(10)	Zr(2)-C(29)	2.478(10)
Si-C(1)	1.857(8)	Zr(1)-C(20)	2.468(11)	Zr(2)-C(30)	2.477(10)
C(1)-C(5)	1.430(12)	Si-C(11)	1.884(7)	Si-C(21)	1.882(7)
C(1)-C(2)	1.468(11)	C(11)-C(15)	1.405(11)	C(21)-C(22)	1.414(11)
C(2)-C(3)	1.421(14)	C(11)-C(12)	1.450(11)	C(21)-C(25)	1.421(10)
C(3)-C(4)	1.44(2)	C(12)-C(13)	1.361(12)	C(22)-C(23)	1.424(11)
C(4)-C(5)	1.390(12)	C(13)-C(14)	1.359(14)	C(23)-C(24)	1.391(14)
C(6)-C(7)	1.42(2)	C(14)-C(15)	1.420(11)	C(24)-C(25)	1.394(11)
C(6)-C(10)	1.42(2)	C(16)-C(17)	1.41(2)	C(26)-C(30)	1.360(14)
C(7)-C(8)	1.367(14)	C(16)-C(20)	1.41(2)	C(26)-C(27)	1.43(2)
C(8)-C(9)	1.42(2)	C(17)-C(18)	1.37(2)	C(27)-C(28)	1.40(2)
C(9)-C(10)	1.40(2)	C(18)-C(19)	1.39(2)	C(28)-C(29)	1.35(2)
Cl(5)-C(32)	1.738(10)	C(19)-C(20)	1.34(2)	C(29)-C(30)	1.411(13)
		Cl(6)-C(32)	1.734(12)	Cl(7)-C(32)	1.726(11)

Tabelle 3.5.3: Ausgewählte Bindungswinkel in MeSi(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CpFe][CpZrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 27.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Cl(1)-Zr(1)-Cl(2)	94.25(9)	Cl(6)-C(32)-Cl(5)	108.3(6)
C(31)-Si-C(1)	112.2(4)	Cl(3)-Zr(2)-Cl(4)	94.21(9)
C(31)-Si-C(21)	107.2(3)	C(1)-Si-C(21)	108.2(3)
C(31)-Si-C(11)	112.5(3)	C(1)-Si-C(11)	108.0(4)
C(5)-C(1)-C(2)	106.6(7)	C(21)-Si-C(11)	108.6(3)
C(3)-C(2)-C(1)	106.4(9)	C(7)-C(6)-C(10)	107.0(10)
C(2)-C(3)-C(4)	109.4(8)	C(8)-C(7)-C(6)	108.4(10)
C(5)-C(4)-C(3)	107.3(9)	C(7)-C(8)-C(9)	109.2(10)
C(4)-C(5)-C(1)	110.3(9)	C(10)-C(9)-C(8)	107.0(11)
C(15)-C(11)-C(12)	104.8(7)	C(9)-C(10)-C(6)	108.2(10)
C(13)-C(12)-C(11)	108.7(9)	C(22)-C(21)-C(25)	105.3(6)
C(14)-C(13)-C(12)	110.0(8)	C(21)-C(22)-C(23)	108.6(8)
C(13)-C(14)-C(15)	107.8(8)	C(24)-C(23)-C(22)	108.2(8)
C(11)-C(15)-C(14)	108.6(8)	C(23)-C(24)-C(25)	107.4(7)
C(17)-C(16)-C(20)	107.8(10)	C(24)-C(25)-C(21)	110.4(8)
C(18)-C(17)-C(16)	107.1(11)	C(30)-C(26)-C(27)	107.2(10)
C(17)-C(18)-C(19)	107.9(11)	C(28)-C(27)-C(26)	105.7(11)
C(20)-C(19)-C(18)	110.0(11)	C(29)-C(28)-C(27)	110.9(10)
C(19)-C(20)-C(16)	106.9(12)	C(28)-C(29)-C(30)	106.3(10)
Cl(7)-C(32)-Cl(6)	111.6(6)	C(26)-C(30)-C(29)	109.9(10)
Cl(7)-C(32)-Cl(5)	110.0(6)		

Tabelle 3.5.4: Bindungswinkel in  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}][\text{CpZrCl}_2]_2$  27.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Cl(1)-Zr(1)-C(14)	135.9(2)	Cl(3)-Zr(2)-Cl(4)	94.21(9)
Cl(1)-Zr(1)-Cl(2)	94.25(9)	Cl(3)-Zr(2)-C(29)	134.3(3)
C(14)-Zr(1)-Cl(2)	98.2(2)	Cl(4)-Zr(2)-C(29)	106.2(3)
Cl(1)-Zr(1)-C(20)	134.9(3)	Cl(3)-Zr(2)-C(30)	107.1(3)
C(14)-Zr(1)-C(20)	81.0(4)	Cl(4)-Zr(2)-C(30)	135.1(2)
Cl(2)-Zr(1)-C(20)	106.2(3)	C(29)-Zr(2)-C(30)	33.1(3)
Cl(1)-Zr(1)-C(16)	106.8(4)	Cl(3)-Zr(2)-C(23)	97.3(2)
C(14)-Zr(1)-C(16)	94.3(4)	Cl(4)-Zr(2)-C(23)	134.3(2)
Cl(2)-Zr(1)-C(16)	134.0(3)	C(29)-Zr(2)-C(23)	96.7(4)
C(20)-Zr(1)-C(16)	33.1(4)	C(30)-Zr(2)-C(23)	82.5(4)
Cl(1)-Zr(1)-C(18)	88.4(3)	Cl(3)-Zr(2)-C(25)	96.7(2)
C(14)-Zr(1)-C(18)	133.8(4)	Cl(4)-Zr(2)-C(25)	81.3(2)
Cl(2)-Zr(1)-C(18)	88.3(3)	C(29)-Zr(2)-C(25)	126.1(3)
C(20)-Zr(1)-C(18)	53.6(4)	C(30)-Zr(2)-C(25)	132.4(3)
C(16)-Zr(1)-C(18)	53.1(4)	C(23)-Zr(2)-C(25)	53.5(3)
Cl(1)-Zr(1)-C(15)	114.9(2)	Cl(3)-Zr(2)-C(28)	118.1(3)
C(14)-Zr(1)-C(15)	33.2(3)	Cl(4)-Zr(2)-C(28)	82.4(3)
Cl(2)-Zr(1)-C(15)	130.2(2)	C(29)-Zr(2)-C(28)	31.5(4)
C(20)-Zr(1)-C(15)	81.6(3)	C(30)-Zr(2)-C(28)	52.7(4)
C(16)-Zr(1)-C(15)	76.8(3)	C(23)-Zr(2)-C(28)	128.1(4)
C(18)-Zr(1)-C(15)	129.4(4)	C(25)-Zr(2)-C(28)	142.4(3)
Cl(1)-Zr(1)-C(17)	80.5(3)	Cl(3)-Zr(2)-C(21)	129.5(2)
C(14)-Zr(1)-C(17)	126.9(4)	Cl(4)-Zr(2)-C(21)	84.2(2)
Cl(2)-Zr(1)-C(17)	119.2(3)	C(29)-Zr(2)-C(21)	93.5(3)
C(20)-Zr(1)-C(17)	54.4(4)	C(30)-Zr(2)-C(21)	109.0(3)
C(16)-Zr(1)-C(17)	32.7(4)	C(23)-Zr(2)-C(21)	54.9(2)
C(18)-Zr(1)-C(17)	31.7(3)	C(25)-Zr(2)-C(21)	33.0(2)
C(15)-Zr(1)-C(17)	105.4(4)	C(28)-Zr(2)-C(21)	111.7(3)
Cl(1)-Zr(1)-C(13)	112.6(3)	Cl(3)-Zr(2)-C(22)	129.8(2)
C(14)-Zr(1)-C(13)	31.7(3)	Cl(4)-Zr(2)-C(22)	115.7(2)
Cl(2)-Zr(1)-C(13)	79.1(2)	C(29)-Zr(2)-C(22)	76.9(4)
C(20)-Zr(1)-C(13)	110.5(4)	C(30)-Zr(2)-C(22)	80.0(3)
C(16)-Zr(1)-C(13)	125.5(4)	C(23)-Zr(2)-C(22)	33.1(3)
C(18)-Zr(1)-C(13)	156.0(4)	C(25)-Zr(2)-C(22)	53.6(3)
C(15)-Zr(1)-C(13)	53.1(3)	C(28)-Zr(2)-C(22)	105.7(4)
C(17)-Zr(1)-C(13)	157.6(4)	C(21)-Zr(2)-C(22)	32.7(2)
Cl(1)-Zr(1)-C(12)	84.2(2)	Cl(3)-Zr(2)-C(24)	79.2(2)
C(14)-Zr(1)-C(12)	53.0(3)	Cl(4)-Zr(2)-C(24)	109.4(2)
Cl(2)-Zr(1)-C(12)	93.9(2)	C(29)-Zr(2)-C(24)	128.0(4)
C(20)-Zr(1)-C(12)	132.2(3)	C(30)-Zr(2)-C(24)	113.2(4)
C(16)-Zr(1)-C(12)	127.9(3)	C(23)-Zr(2)-C(24)	32.2(3)
C(18)-Zr(1)-C(12)	172.5(4)	C(25)-Zr(2)-C(24)	32.3(3)
C(15)-Zr(1)-C(12)	53.4(3)	C(28)-Zr(2)-C(24)	159.1(4)
C(17)-Zr(1)-C(12)	144.3(3)	C(21)-Zr(2)-C(24)	54.7(2)
C(13)-Zr(1)-C(12)	31.3(3)	C(22)-Zr(2)-C(24)	53.9(3)
Cl(1)-Zr(1)-C(19)	120.2(3)	Cl(3)-Zr(2)-C(26)	80.7(3)
C(14)-Zr(1)-C(19)	103.3(4)	Cl(4)-Zr(2)-C(26)	122.9(3)
Cl(2)-Zr(1)-C(19)	82.0(3)	C(29)-Zr(2)-C(26)	53.8(3)
C(20)-Zr(1)-C(19)	31.0(3)	C(30)-Zr(2)-C(26)	31.5(3)
C(16)-Zr(1)-C(19)	52.1(4)	C(23)-Zr(2)-C(26)	102.6(4)
C(18)-Zr(1)-C(19)	32.1(3)	C(25)-Zr(2)-C(26)	155.7(3)
C(15)-Zr(1)-C(19)	112.0(3)	C(28)-Zr(2)-C(26)	53.1(3)
C(17)-Zr(1)-C(19)	52.5(4)	C(21)-Zr(2)-C(26)	140.5(3)
C(13)-Zr(1)-C(19)	124.8(4)	C(22)-Zr(2)-C(26)	110.1(3)
C(12)-Zr(1)-C(19)	155.4(4)	C(24)-Zr(2)-C(26)	124.9(4)
Cl(1)-Zr(1)-C(11)	84.7(2)	Cl(3)-Zr(2)-C(27)	86.6(3)
C(14)-Zr(1)-C(11)	54.4(3)	Cl(4)-Zr(2)-C(27)	90.4(3)
Cl(2)-Zr(1)-C(11)	126.9(2)	C(29)-Zr(2)-C(27)	53.7(4)
C(20)-Zr(1)-C(11)	111.4(3)	C(30)-Zr(2)-C(27)	53.3(4)
C(16)-Zr(1)-C(11)	95.9(3)	C(23)-Zr(2)-C(27)	134.2(4)
C(18)-Zr(1)-C(11)	144.5(3)	C(25)-Zr(2)-C(27)	171.3(4)
C(15)-Zr(1)-C(11)	32.2(2)	C(28)-Zr(2)-C(27)	32.1(3)
C(17)-Zr(1)-C(11)	112.9(3)	C(21)-Zr(2)-C(27)	143.7(4)
C(13)-Zr(1)-C(11)	53.6(2)	C(22)-Zr(2)-C(27)	129.4(4)
C(12)-Zr(1)-C(11)	33.1(3)	C(24)-Zr(2)-C(27)	156.2(4)
C(19)-Zr(1)-C(11)	142.4(3)	C(26)-Zr(2)-C(27)	32.8(4)
C(6)-Fe-C(1)	157.0(5)	C(6)-Fe-C(10)	40.9(5)
C(7)-Fe-C(1)	121.7(4)	C(7)-Fe-C(10)	68.1(5)
C(5)-Fe-C(1)	40.9(3)	C(5)-Fe-C(10)	124.2(5)
C(9)-Fe-C(1)	124.7(4)	C(9)-Fe-C(10)	40.0(4)
C(8)-Fe-C(1)	109.0(3)	C(8)-Fe-C(10)	67.2(5)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(4)-Fe-C(1)	68.5(3)	C(4)-Fe-C(10)	107.5(5)
C(3)-Fe-C(1)	68.5(3)	C(3)-Fe-C(10)	121.7(4)
C(2)-Fe-C(1)	41.7(3)	C(2)-Fe-C(10)	156.2(4)
C(10)-Fe-C(1)	160.8(5)	C(6)-Fe-C(9)	68.5(4)
C(6)-Fe-C(2)	120.1(5)	C(7)-Fe-C(9)	68.1(5)
C(7)-Fe-C(2)	106.9(4)	C(5)-Fe-C(9)	108.5(4)
C(5)-Fe-C(2)	69.2(4)	C(6)-Fe-C(8)	67.3(4)
C(9)-Fe-C(2)	161.8(4)	C(7)-Fe-C(8)	39.2(4)
C(8)-Fe-C(2)	124.6(4)	C(5)-Fe-C(8)	124.1(4)
C(4)-Fe-C(2)	69.1(5)	C(9)-Fe-C(8)	40.8(5)
C(3)-Fe-C(2)	40.4(4)	C(6)-Fe-C(7)	41.0(5)
C(6)-Fe-C(3)	106.8(4)	C(7)-Fe-C(4)	160.9(4)
C(7)-Fe-C(3)	124.1(5)	C(5)-Fe-C(4)	39.8(3)
C(5)-Fe-C(3)	67.8(4)	C(9)-Fe-C(4)	121.4(5)
C(9)-Fe-C(3)	156.9(5)	C(8)-Fe-C(4)	158.0(5)
C(8)-Fe-C(3)	160.2(5)	C(6)-Fe-C(5)	160.1(5)
C(4)-Fe-C(3)	41.0(4)	C(7)-Fe-C(5)	157.9(4)
C(6)-Fe-C(4)	123.6(4)	C(31)-Si-C(11)	112.5(3)
C(31)-Si-C(1)	112.2(4)	C(1)-Si-C(11)	108.0(4)
C(31)-Si-C(21)	107.2(3)	C(21)-Si-C(11)	108.6(3)
C(1)-Si-C(21)	108.2(3)	C(7)-C(6)-C(10)	107.0(10)
C(5)-C(1)-C(2)	106.6(7)	C(7)-C(6)-Fe	69.6(5)
C(5)-C(1)-Si	129.9(6)	C(10)-C(6)-Fe	70.5(7)
C(2)-C(1)-Si	123.5(7)	C(8)-C(7)-C(6)	108.4(10)
C(5)-C(1)-Fe	68.5(5)	C(8)-C(7)-Fe	71.3(6)
C(2)-C(1)-Fe	69.2(5)	C(6)-C(7)-Fe	69.5(6)
Si-C(1)-Fe	125.6(4)	C(7)-C(8)-C(9)	109.2(10)
C(3)-C(2)-C(1)	106.4(9)	C(7)-C(8)-Fe	69.5(6)
C(3)-C(2)-Fe	69.4(5)	C(9)-C(8)-Fe	69.1(6)
C(1)-C(2)-Fe	69.0(5)	C(10)-C(9)-C(8)	107.0(11)
C(2)-C(3)-C(4)	109.4(8)	C(10)-C(9)-Fe	70.6(6)
C(2)-C(3)-Fe	70.1(5)	C(8)-C(9)-Fe	70.2(6)
C(4)-C(3)-Fe	69.4(6)	C(9)-C(10)-C(6)	108.2(10)
C(5)-C(4)-C(3)	107.3(9)	C(9)-C(10)-Fe	69.4(6)
C(5)-C(4)-Fe	69.3(5)	C(6)-C(10)-Fe	68.6(6)
C(3)-C(4)-Fe	69.6(6)	Cl(7)-C(32)-Cl(6)	111.6(6)
C(4)-C(5)-C(1)	110.3(9)	Cl(7)-C(32)-Cl(5)	110.0(6)
C(4)-C(5)-Fe	70.8(5)	Cl(6)-C(32)-Cl(5)	108.3(6)
C(1)-C(5)-Fe	70.6(5)	C(22)-C(21)-C(25)	105.3(6)
C(15)-C(11)-C(12)	104.8(7)	C(22)-C(21)-Si	129.7(6)
C(15)-C(11)-Si	127.3(6)	C(25)-C(21)-Si	123.9(6)
C(12)-C(11)-Si	127.7(6)	C(22)-C(21)-Zr(2)	73.6(4)
C(15)-C(11)-Zr(1)	72.0(4)	C(25)-C(21)-Zr(2)	72.9(4)
C(12)-C(11)-Zr(1)	72.4(4)	Si-C(21)-Zr(2)	127.6(3)
Si-C(11)-Zr(1)	123.5(3)	C(21)-C(22)-C(23)	108.6(8)
C(13)-C(12)-C(11)	108.7(9)	C(21)-C(22)-Zr(2)	73.7(4)
C(13)-C(12)-Zr(1)	73.8(5)	C(23)-C(22)-Zr(2)	72.7(5)
C(11)-C(12)-Zr(1)	74.4(4)	C(24)-C(23)-C(22)	108.2(8)
C(14)-C(13)-C(12)	110.0(8)	C(24)-C(23)-Zr(2)	75.2(5)
C(14)-C(13)-Zr(1)	72.1(5)	C(22)-C(23)-Zr(2)	74.2(4)
C(12)-C(13)-Zr(1)	74.9(5)	C(23)-C(24)-C(25)	107.4(7)
C(13)-C(14)-C(15)	107.8(8)	C(23)-C(24)-Zr(2)	72.5(5)
C(13)-C(14)-Zr(1)	76.2(6)	C(25)-C(24)-Zr(2)	72.7(4)
C(15)-C(14)-Zr(1)	75.0(5)	C(24)-C(25)-C(21)	110.4(8)
C(11)-C(15)-C(14)	108.6(8)	C(24)-C(25)-Zr(2)	75.0(5)
C(11)-C(15)-Zr(1)	75.8(4)	C(21)-C(25)-Zr(2)	74.1(4)
C(14)-C(15)-Zr(1)	71.8(5)	C(30)-C(26)-C(27)	107.2(10)
C(17)-C(16)-C(20)	107.8(10)	C(30)-C(26)-Zr(2)	72.0(6)
C(17)-C(16)-Zr(1)	74.3(7)	C(27)-C(26)-Zr(2)	73.7(5)
C(20)-C(16)-Zr(1)	72.5(6)	C(28)-C(27)-C(26)	105.7(11)
C(18)-C(17)-C(16)	107.1(11)	C(28)-C(27)-Zr(2)	72.7(5)
C(18)-C(17)-Zr(1)	73.8(6)	C(26)-C(27)-Zr(2)	73.5(5)
C(16)-C(17)-Zr(1)	73.0(6)	C(29)-C(28)-C(27)	110.9(10)
C(17)-C(18)-C(19)	107.9(11)	C(29)-C(28)-Zr(2)	73.2(6)
C(17)-C(18)-Zr(1)	74.5(6)	C(27)-C(28)-Zr(2)	75.1(6)
C(19)-C(18)-Zr(1)	75.4(6)	C(28)-C(29)-C(30)	106.3(10)
C(20)-C(19)-C(18)	110.0(11)	C(28)-C(29)-Zr(2)	75.3(6)
C(20)-C(19)-Zr(1)	71.6(6)	C(30)-C(29)-Zr(2)	73.4(6)
C(18)-C(19)-Zr(1)	72.5(6)	C(26)-C(30)-C(29)	109.9(10)
C(19)-C(20)-C(16)	106.9(12)	C(26)-C(30)-Zr(2)	76.5(6)
C(19)-C(20)-Zr(1)	77.4(7)	C(29)-C(30)-Zr(2)	73.5(6)
C(16)-C(20)-Zr(1)	74.4(7)		

Tabelle 3.5.5: Interplanarwinkel\* [ $^{\circ}$ ] von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}][\text{CpZrCl}_2]_2$  **27**.

$\sphericalangle$ Ebene 1 - Ebene 2	1.21 (0.41)	$\sphericalangle$ Ebene 1 - Ebene 3	66.01 (0.35)
$\sphericalangle$ Ebene 3 - Ebene 4	53.69(0.39)	$\sphericalangle$ Ebene 1 - Ebene 5	59.89 (0.29)
$\sphericalangle$ Ebene 5 - Ebene 6	52.96 (0.43)	$\sphericalangle$ Ebene 3 - Ebene 5	61.22 (0.25)
$\sphericalangle$ Ebene 3 - Ebene 7	26.75 (0.45)	$\sphericalangle$ Ebene 5 - Ebene 8	25.44 (0.33)
$\sphericalangle$ Ebene 4 - Ebene 7	26.99 (0.24)	$\sphericalangle$ Ebene 6 - Ebene 8	27.57 (0.44)
Ebene 1: [C1-C5] (C1: 0.009)		$\ddagger$ Fe: -1.650 $\ddagger$ Si: 0.016	
Ebene 2: [C6-C10] (C9: 0.020)		$\ddagger$ Fe: 1.650	
Ebene 3: [C11-C15] (C13: 0.018)		$\ddagger$ Zr1: -2.213 $\ddagger$ Si: 0.127	
Ebene 4: [C16-C20] (C19: 0.034)		$\ddagger$ Zr1: 2.207	
Ebene 5: [C21-C25] (C23: 0.014)		$\ddagger$ Zr2: -2.200 $\ddagger$ Si: 0.276	
Ebene 6: [C26-C30] (C27: 0.008)		$\ddagger$ Zr2: 2.209	
Ebene 7: [Zr1, C11, C12]			
Ebene 8: [Zr2, C13, C14]			

\* Die größte Auslenkung von der Ausgleichsebene ist zusammen mit dem betreffenden Atom in Klammern angegeben (in  $\text{\AA}$ , ohne Standardabweichung).

$\ddagger$  Abstand des Atoms von der Ausgleichsebene (in  $\text{\AA}$ , mit Standardabweichung).

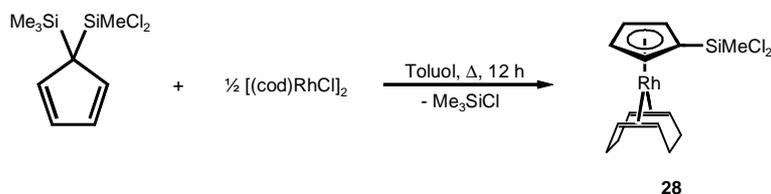
### 3.5.4 [(Dichloromethylsilyl)- $\eta^5$ -cyclopentadienyl]( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)rhodium, $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]\text{Rh}(\text{cod})$ **28**

Neben der Darstellung des substituierten Ferrocens **25** sollen noch weitere Organometallkomplexe mit funktionalisierten Cyclopentadienyl-Liganden synthetisiert werden, um zu heterotrimetallischen Komplexen zu gelangen. Bei der in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Eisenverbindung **25** wurde die Silyl-Gruppe an einen bereits koordinierten Cyclopentadienylring eingeführt.

Eine alternative Synthesemethode eröffnet sich durch die Verwendung eines substituierten Cyclopentadienylringes, der anschließend mit einem geeigneten Übergangsmetall komplexiert wird. Die Arbeitsgruppe von *Royo* beschrieb vor wenigen Jahren die disubstituierte Cyclopentadien-Verbindung  $(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{SiMeCl}_2)(\text{SiMe}_3)^{110}$ . Dieses Reagenz eignet sich hervorragend zur Synthese von Organometallkomplexen mit einem silylsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden.

Der Rhodiumkomplex **28** entsteht in einer Metathesereaktion von  $(C_5H_4)(SiMeCl_2)(SiMe_3)$  mit einem halben Äquivalent  $[(cod)RhCl]_2$  in Toluol (s. Schema 3.5.4). Das homogene Reaktionsgemisch wird zwölf Stunden lang bei 110 °C gerührt. Bei der Reaktion wird die  $SiMe_3$ -Gruppe selektiv eliminiert, wobei der  $SiMeCl_2$ -substituierte Cyclopentadienylring an das Rhodiumzentrum übertragen wird. Die Abspaltung des elektronegeren  $SiMeCl_2$ -Substituenten wird bei der Umsetzung nicht beobachtet, so daß diese Methode ausschließlich zu dem gewünschten Rhodiumkomplex **28** führt.

Nach Beendigung der Reaktion werden das Lösungsmittel und das  $Me_3SiCl$  im Vakuum entfernt. Die Reinigung der Verbindung **28** erfolgt durch Sublimation im Hochvakuum. Bei einer Temperatur von 80 °C scheidet sich der Rhodiumkomplex **28** in Form gelber Kristalle am Kühlfinger ab.



Schema 3.5.4: Synthese von  $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$  **28**.

Die Zielverbindung **28** wird mit Hilfe der Elementaranalyse, Massenspektrometrie und Kernresonanzspektroskopie charakterisiert. Das Massenspektrum zeigt bei  $m/z = 388$  das Molekülion mit einer Intensität von 72 %. Bei  $m/z = 280$  findet man mit 45 %iger Häufigkeit das Ion  $[M^+ - cod]$ ; der Basispeak wird durch das Fragment  $[(C_5H_4)Rh(cod)]^+$  gebildet und bei  $m/z = 275$  detektiert.

Die Strukturaufklärung des Rhodiumkomplexes **28** erfolgt mittels Kernresonanzspektroskopie. Das in Abbildung 3.5.7 dargestellte  $^1H$ -NMR-Spektrum von **28** zeigt bei 0.85 ppm ein Singulett für die Methylprotonen des  $SiMeCl_2$ -Substituenten. Die *exo*- und *endo*-ständigen Methylenprotonen des Cyclooctadien-Liganden erscheinen bei 1.83 und 2.11 ppm als Multipletts. Für die olefinischen Wasserstoffatome des Cyclooctadien-Liganden beobachtet man ein weiteres Multiplett bei 3.91 ppm. Die Protonen des substituierten Cyclopentadienylringes bilden ein  $AA'BB'$ -Spinsystem. Bei einer chemischen Verschiebung von 4.52 ppm treten die distalen Protonen als Pseudotriplett mit einer Aufspaltung von 2.0 Hz in Resonanz. Das Signal der proximalen Wasserstoffatome ist durch die Kopplung mit dem

Rhodiumzentrum zusätzlich aufgespalten und erscheint bei 5.19 ppm in Form eines Dubletts von Pseudotriplets. Die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante beträgt 2.0 Hz und die  $J_{\text{RhH}}$ -Kopplungskonstante 0.8 Hz.

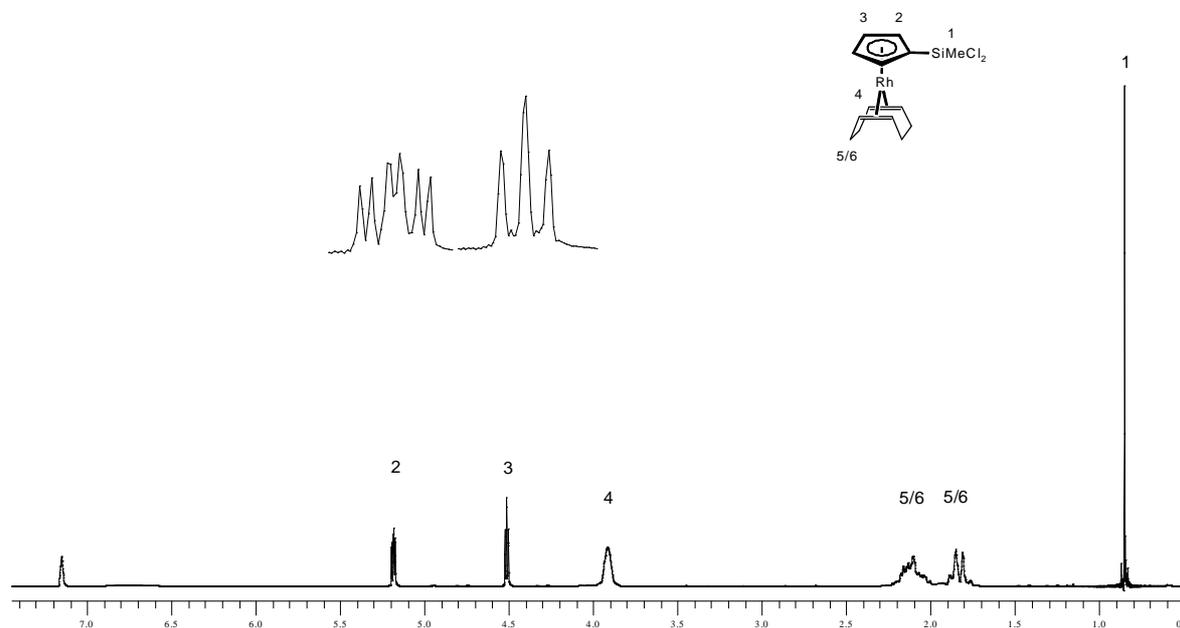


Abbildung 3.5.7: 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]\text{Rh}(\text{cod})$  **28** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

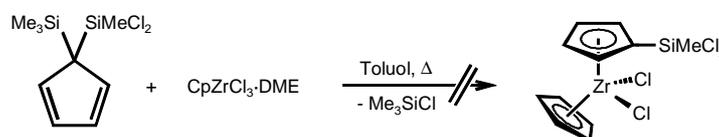
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **28** tritt das Methylkohlenstoffatom der  $\text{SiMeCl}_2$ -Gruppe bei 7.15 ppm in Resonanz. Die Methylenkohlenstoffatome beobachtet man als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 32.37 ppm, während das Signal der olefinischen Kohlenstoffatome durch die Kopplung mit dem Zentralmetall zu einem Dublett aufgespalten ist und bei 65.47 ppm erscheint; die  $J_{\text{RhC}}$ -Kopplungskonstante liegt mit einem Wert von 13.7 Hz im erwarteten Bereich. Die Signale der  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methinkohlenstoffatome des Cyclopentadienyl-Liganden beobachtet man bei 90.12 und 93.11 ppm, sie weisen eine  $J_{\text{RhC}}$ -Kopplungskonstante von 4.1 Hz auf. Das Singulett des *ipso*-Kohlenstoffatoms ist deutlich tieffeldverschoben und ist bei 131.51 ppm zu sehen.

### 3.5.5 [(Dichloromethylsilyl)- $\eta^5$ -cyclopentadienyl]trichlorozirkonium-DME, [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)SiMeCl<sub>2</sub>]ZrCl<sub>3</sub>·DME **29**

In den Kapiteln 3.5.1 und 3.5.4 wurden einkernige SiMeCl<sub>2</sub>-substituierte Komplexe mit späten Übergangsmetallen beschrieben. Diese können, wie in Kapitel 3.5.3 gezeigt wurde, als Synthesebausteine zur Darstellung heterotrimetallischer Verbindungen mit späten und frühen Übergangsmetallen verwendet werden.

Neben der Synthese dreikerniger Organometallkomplexe mit elektronenarmen und -reichen Übergangsmetallen soll auch ein Zugang zu heterotrimetallischen Komplexen mit verschiedenen Metallen der 4. Gruppe gefunden werden.

Eine geeignete Ausgangsverbindung ist ein funktionalisiertes Zirkonocendichlorid. Die einfachste Syntheseroute zu dem gewünschten Komplex [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)SiMeCl<sub>2</sub>]CpZrCl<sub>2</sub> ist die Umsetzung von CpZrCl<sub>3</sub>·DME mit (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(SiMeCl<sub>2</sub>)(SiMe<sub>3</sub>) (s. Schema 3.5.5). Jedoch kann selbst bei höheren Reaktionstemperaturen das Zirkonocendichlorid nicht erhalten werden. Das Protonenresonanzspektrum des Rohproduktes zeigt nur die Signale der Edukte.

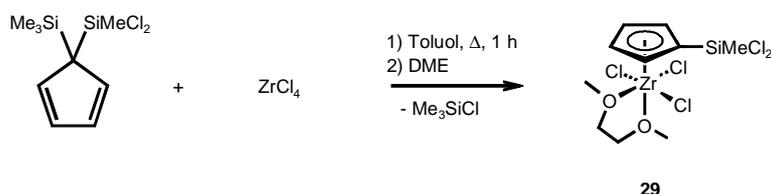


Schema 3.5.5: Versuch zur Darstellung von [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)SiMeCl<sub>2</sub>]CpZrCl<sub>2</sub>.

Da dieser Syntheseweg nicht zum gewünschten Komplex führt, wird zunächst die Halbsandwichverbindung **29** mit einem funktionalisierten Cyclopentadienyl-Liganden dargestellt, die in einer Folgereaktion zum gewünschten Zirkonocendichlorid [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)SiMeCl<sub>2</sub>]CpZrCl<sub>2</sub> umgesetzt wird.

Die Reaktion von (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(SiMeCl<sub>2</sub>)(SiMe<sub>3</sub>) und ZrCl<sub>4</sub> führt unter den in Kapitel 3.2.2 gewählten Bedingungen nicht zum Erfolg. Deshalb wird die Synthese in Toluol bei 80 °C durchgeführt (s. Schema 3.5.6). Nach wenigen Minuten entsteht unter Auflösung des ZrCl<sub>4</sub> eine bräunliche Lösung. Die Reaktion wird nach einer Stunde beendet, und zu der warmen Lösung gibt man DME, um den monomeren 16VE Komplex **29** zu erhalten. Anschließend

wird die Lösung eingengt und auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gestellt. Der Halbsandwichkomplex **29** fällt in Form eines ockerfarbenen Feststoffes aus.



Schema 3.5.6: Synthese von  $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]\text{ZrCl}_3\cdot\text{DME}$  **29**.

Die Daten der Elementaranalyse von **29** stimmen mit den theoretisch berechneten Werten überein. Die weitere Charakterisierung des Zirkoniumkomplexes **29** erfolgt mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie.

Unter EI-Bedingungen im Massenspektrometer wird der DME-Ligand abgespalten, und man findet im Massenspektrum von **29** das Fragment  $[\text{M}^+ - \text{DME}]$  bei  $m/z = 376$  mit einer Intensität von 2 %. Als Basispeak wird das Ion  $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]^+$  bei  $m/z = 142$  detektiert.

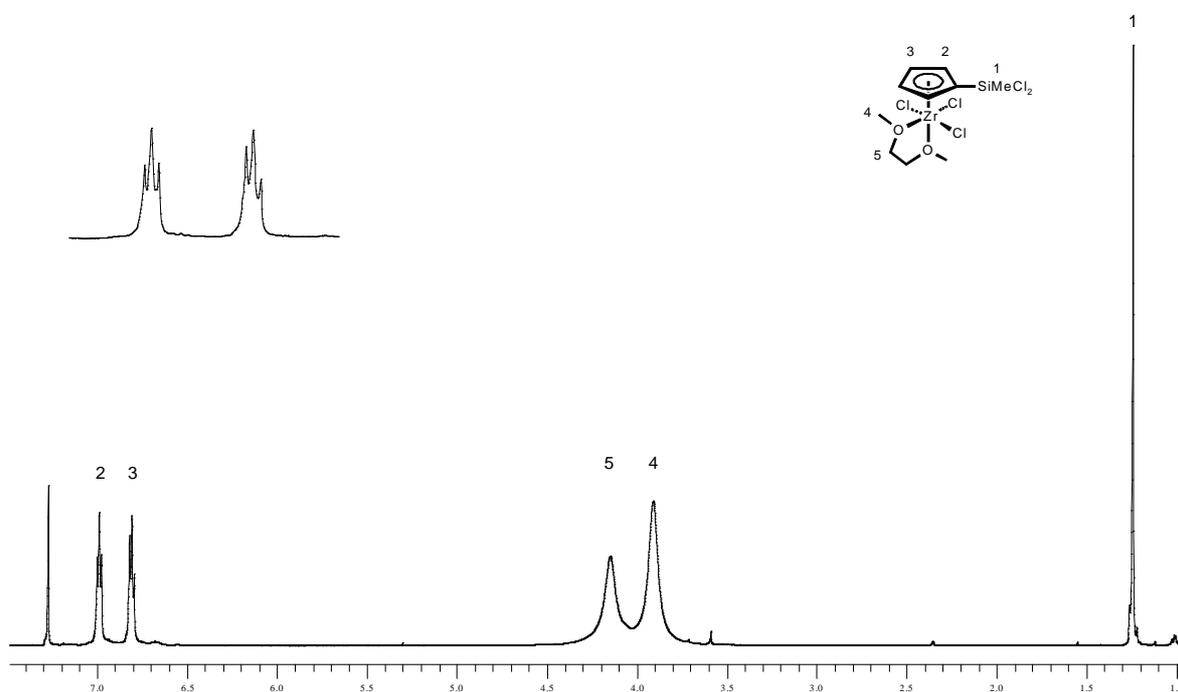


Abbildung 3.5.8: 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]\text{ZrCl}_3\cdot\text{DME}$  **29** in  $\text{CDCl}_3$ .

Im in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommenen Protonenresonanzspektrum von **29** werden fünf Signale beobachtet (s. Abbildung 3.5.8). Die Protonen der  $\text{SiMeCl}_2$ -Gruppe treten bei 1.24 ppm als Singulett in Resonanz. Die Wasserstoffatome des Cyclopentadienylringes bilden wie erwartet

ein AA'BB'-Spinsystem. Die distalen und proximalen Protonen erscheinen jeweils in Form eines Pseudotripletts bei 6.81 und 6.99 ppm; die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante beträgt jeweils 2.6 Hz. Darüber hinaus ergeben die unterschiedlichen Protonen des DME-Liganden zwei breite Signale bei 3.91 und 4.16 ppm.

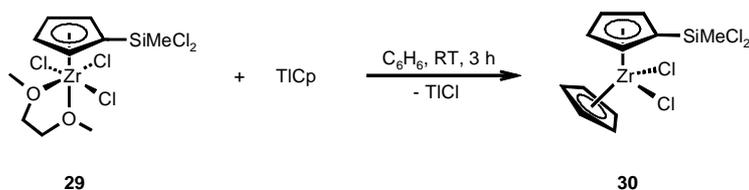
Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Zirkoniumkomplexes **29** zeigt nur vier Signale. Wie bei Verbindung **8** werden die Kohlenstoffatome des DME-Liganden nicht gefunden. Das Methylkohlenstoffatom des  $\text{SiMeCl}_2$ -Substituenten tritt bei einer chemischen Verschiebung von 7.21 ppm in Resonanz. Im Cyclopentadienyl-Bereich beobachtet man bei 122.35 und 126.23 ppm die Signale der Methinkohlenstoffatome des Cyclopentadienyl-Liganden. Das *ipso*-Kohlenstoffatom wird bei 117.79 ppm detektiert.

### 3.5.6 [(Dichloromethylsilyl)- $\eta^5$ -cyclopentadienyl]( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-dichlorozirkonium, $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]\text{CpZrCl}_2$ **30**

Die im vorherigen Kapitel beschriebene Halbsandwichverbindung **29** besitzt zwei Arten verschieden gebundener Chloratome. Die drei Zirkonium-Chlor- und die beiden Silicium-Chlor-Bindungen zeigen unterschiedliche Reaktivitäten.

Durch Umsetzung von **29** mit einem Äquivalent TICp gelingt es, selektiv einen Chloro-Liganden am Zirkoniumzentrum zu substituieren, während die beiden Silicium-Chlor-Bindungen erhalten bleiben. Die Reaktionsparameter werden mit Hilfe NMR-spektroskopischer Untersuchungen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ermittelt. Das Protonenresonanzspektrum gibt keine Hinweise auf eine Reaktion an der Silicium-Gruppe. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den von *Cuenca et al.* durchgeführten Untersuchungen zur Synthese der Metallocendichlorid-Komplexe  $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}_2\text{Cl}]\text{CpMCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ )<sup>111</sup>.

Die Metathese von **29** und einem Äquivalent TICp in Benzol bei Raumtemperatur liefert das funktionalisierte Zirkonocendichlorid **30** bereits nach drei Stunden (s. Schema 3.5.7). Das Thalliumchlorid wird im Anschluß abgetrennt und die farblose Lösung zur Trockne gebracht. Man erhält die Zielverbindung **30** in Form eines weißen Feststoffes.



Schema 3.5.7: Synthese von  $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]\text{CpZrCl}_2$  **30**.

Die Charakterisierung des Zirkoniumkomplexes **30** erfolgt mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie. Im Massenspektrum wird das Molekülion als Peakgruppe bei  $m/z = 404$  mit 9 %iger Intensität detektiert. Die Signalgruppe bei  $m/z = 367$  mit einer Häufigkeit von 6 % kann dem Fragment  $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$  zugeordnet werden. Der Basispeak wird bei  $m/z = 339$  durch das Ion  $[\text{M}^+ - \text{Cp}]$  gebildet. Weiterhin findet man bei  $m/z = 142$  den Peak des Liganden  $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]^+$  mit einer Intensität von 58 %.

In Abbildung 3.5.9 ist das in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des funktionalisierten Zirkonocendichlorids **30** dargestellt. Die Methyl-Wasserstoffatome der Silyl-Gruppe ergeben ein Singulett bei 1.14 ppm. Im Cyclopentadienyl-Bereich beobachtet man drei Signale. Das Singulett bei 6.56 ppm stammt von den fünf Protonen des unsubstituierten Cyclopentadienylringes. Wie erwartet bilden die Wasserstoffatome des funktionalisierten Cp-Liganden ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem. Das Pseudotriplett bei 6.56 ppm kann den distalen Protonen zugeordnet werden, während das Signal der proximalen Wasserstoffatome etwas tieffeldverschoben ist und bei 6.64 ppm erscheint. Die vicinalen Kopplungskonstanten betragen 2.6 Hz und liegen im erwarteten Bereich.

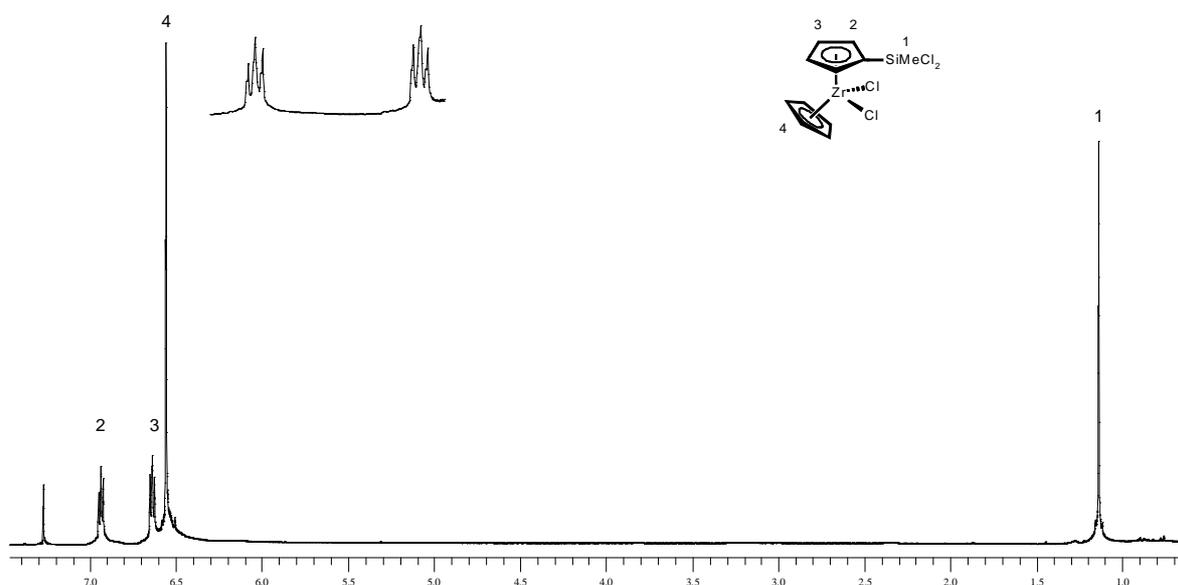


Abbildung 3.5.9: 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]\text{CpZrCl}_2$  **30** in  $\text{CDCl}_3$ .

Im in  $C_6D_6$  aufgenommenen Kohlenstoffresonanzspektrum von **30** tritt die MeSi-Gruppe bei 6.42 ppm in Resonanz. Das Signal der fünf äquivalenten Kohlenstoffatome des unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden beobachtet man bei 116.47 ppm. Die beiden Methinkohlenstoffatome des funktionalisierten Cp-Ringes zeigen Resonanzen bei 117.30 und 125.21 ppm; das *ipso*-Kohlenstoffatom wird nicht gefunden.

### 3.5.7 Versuche zum stufenweisen Aufbau dreifach verbrückender Liganden mit den Komplexen **28** und **30**

Die  $SiMeCl_2$ -funktionalisierten Organometallkomplexe **28** und **30** stellen neue Synthesebausteine zum stufenweisen Aufbau des  $Tris(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{methylsilan}$ -Liganden dar. Die beiden Verbindungen zeigen unterschiedliche Reaktivitäten. Während beim Rhodiumkomplex **28** nur die beiden Silicium-Chlor-Bindungen angegriffen werden können, besitzt der funktionalisierte Zirkoniumkomplex **30** zwei verschiedene Angriffszentren. Mit den beiden Silicium-Chlor-Bindungen konkurrieren die beiden Zirkonium-Chlor-Bindungen bei nukleophilen Substitutionsreaktionen.

Im folgenden werden die anfänglichen Versuche zum Aufbau eines dreifach verbrückenden Liganden an den Verbindungen **28** und **30** beschrieben.

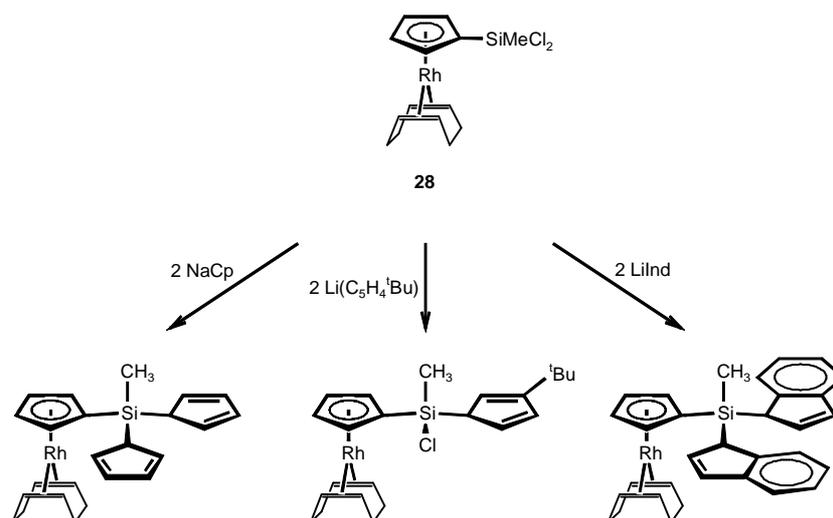
Bei der Rhodiumverbindung **28** sollen die beiden Chlor-Substituenten der  $SiMeCl_2$ -Gruppe durch verschiedene Cyclopentadienyl- und Indenylreste ausgetauscht werden.

Hierzu wird zunächst eine Lösung des Rhodiumkomplexes **28** in Tetrahydrofuran bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit zwei Äquivalenten  $NaCp$  umgesetzt (s. Schema 3.5.8). Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur und rührt eine Stunde lang. Das Massenspektrum des Rohproduktes zeigt, daß die beiden Chloratome durch zwei Cyclopentadienylringe substituiert wurden. Allerdings entstehen bei der Reaktion weitere, nicht identifizierbare metallorganische Verbindungen, so daß Ausbeuteverluste der gewünschten Verbindung entstehen. Bedingt durch die hohe Oligomerisierungsneigung der beiden Cyclopentadienringe ist es bisher jedoch nicht gelungen, die Zielverbindung zu isolieren.

Durch Einführung von *tert*-Butylgruppen soll die Oligomerisierung der Cyclopentadienringe verhindert werden. Die Zielverbindung wird dadurch stabilisiert und kann z. B. durch chromatographische Methoden getrennt werden.

Allerdings wird bei der Reaktion von **28** mit zwei Äquivalenten  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})$  nur ein Chlor-Substituent der  $\text{SiMeCl}_2$ -Gruppe nukleophil von einem  $(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})^-$ -Anion angegriffen (s. Schema 3.5.8). Durch den sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe wird der Angriff auf das zweite Chloratom verhindert. Auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur liefert die gewünschte Verbindung nicht.

Die Reaktion von **28** mit zwei Äquivalenten  $\text{LiInd}$  liefert wie bei der Umsetzung mit  $\text{NaCp}$  den gewünschten disubstituierten Komplex (s. Schema 3.5.8). Auch hier zeigt das Massenspektrum des Rohproduktes noch weitere Verbindungen, die nicht identifizierbar sind. Aufgrund der geringen Ausbeute ist es bisher noch nicht gelungen, die Zielverbindung zu isolieren. Beim Versuch der chromatographischen Reinigung ist der Komplex auf der stationären Phase ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) verblieben.



Schema 3.5.8: Reaktionen von **28** mit  $\text{NaCp}$ ,  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})$  und  $\text{LiInd}$ .

Bei der Zirkoniumverbindung **30** wird die Substitution der Chlor-Substituenten der  $\text{SiMeCl}_2$ -Gruppe dadurch erschwert, daß der Komplex aufgrund der Zirkonium-Chlor-Bindungen weitere Reaktivitätszentren besitzt, die nukleophil angegriffen werden können. Wie bereits in Kapitel 3.5.6 gezeigt wurde, reagiert  $\text{TICp}$  nur mit den Chloro-Liganden am Zirkonium.

In der Absicht, die Chloratome der  $\text{SiMeCl}_2$ -Gruppe mit Cyclopentadienringen zu substituieren, wird Verbindung **30** mit  $\text{NaCp}$  umgesetzt (s. Schema 3.5.9). Das Massenspektrum des Rohproduktes zeigt bei  $m/z = 465$  eine Peakgruppe, die dem Molekülion der Zielverbindung zugeordnet werden kann.

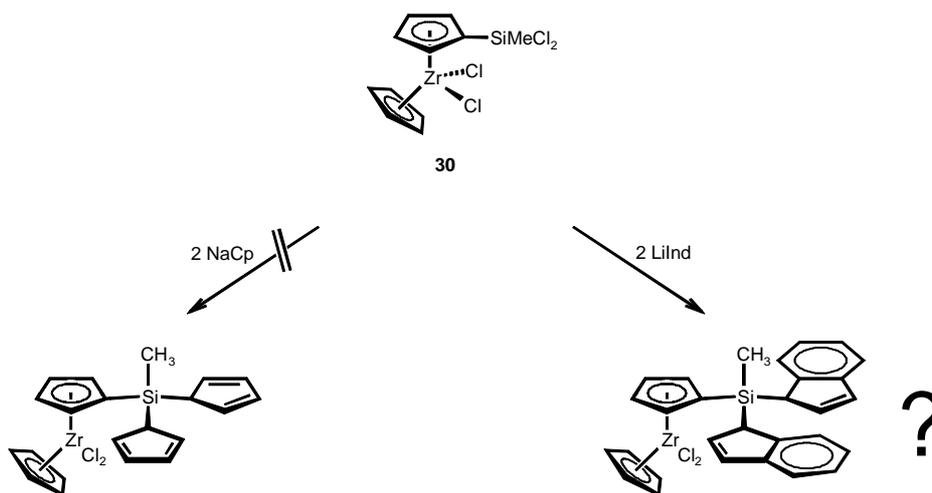
Das in  $C_6D_6$  aufgenommene  $^1H$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt allerdings nur drei Singulets bei 5.68, 5.89 und 6.03 ppm im Verhältnis 3:3:1. Weder die Signale des erwarteten  $AA'BB'$ -Spinsystems des verbrückten Cyclopentadienylringes noch diejenigen der beiden Cyclopentadienringe werden detektiert. Auch im Bereich der MeSi-Gruppe wird kein Signal beobachtet. Dieses Ergebnis widerspricht der Bildung der Zielverbindung. Der Angriff des NaCp findet wahrscheinlich an den Zirkonium-Chlor-Bindungen statt.

Im Gegensatz hierzu zeigt die Umsetzung des Komplexes **30** mit zwei Äquivalenten LiCp in  $C_6D_6$  bei Raumtemperatur keinen Erfolg. Selbst bei längerer Reaktionszeit findet man im  $^1H$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur die Signale der Verbindung **30**.

Ein Grund hierfür können die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in NaCp und LiCp sein. Während NaCp ionischen Charakter besitzt, liegt in LiCp deutlich kovalentes Bindungsverhalten vor. Dadurch soll der nukleophile Angriff des Cyclopentadienylringes auf die Zirkonium-Chlor-Bindungen verhindert werden. Allerdings findet auch an der Silylgruppe keine Reaktion statt.

Eine Möglichkeit, die Reaktion in Richtung der Chloratome an der SiMeCl<sub>2</sub>-Gruppe zu dirigieren, kann durch die Wahl eines sperrigeren Cyclopentadienyl-Substituenten erzielt werden. Allerdings zeigt die oben beschriebene Umsetzung von **28** mit Li(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu), daß die Reaktion auf der Stufe der Monosubstitution stehenbleiben kann.

Aus diesem Grund wird der Zirkoniumkomplex **30** mit zwei Äquivalenten LiInd umgesetzt und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach einer Stunde in  $C_6D_6$  bei Raumtemperatur sind im Protonenresonanzspektrum die Signale von **30** verschwunden. Dafür treten im aromatischen Bereich Signale der Indenylreste auf. Durch die Einführung der beiden Indenylringe an der MeSi-Gruppe geht die Symmetrie des substituierten Cyclopentadienylringes verloren, und man erwartet im  $^1H$ -NMR-Spektrum anstelle des  $AA'BB'$ -Spinsystems ein ABCD-Spinsystem (s. Kapitel 3.5.3). Die beiden Pseudotriplets der distalen und proximalen Cp-Protonen sind im  $^1H$ -NMR-Spektrum verschwunden, wobei mehrere neue Signale zu beobachten sind, die einem ABCD-Spinsystem zugeordnet werden können. Es ist jedoch noch nicht gelungen, die Zielverbindung zu isolieren und das Spektrum eindeutig zu interpretieren.



Schema 3.5.9: Reaktionen von **30** mit NaCp und LiInd.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen zum stufenweisen Aufbau eines dreifach verbrückenden Liganden an den Komplexen **28** und **30** liefern erste erfolgsversprechende Resultate. Im Rahmen dieser Arbeit werden diese Versuche allerdings nicht weiter verfolgt. Vielmehr sollen sie als Anknüpfungspunkte für spätere Arbeiten dienen.

### 3.6 Katalytische Reaktionen

Der homotrimetallische Zirkoniumkomplex  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpZrCl}_2]_3$  **16** wird bei der Polymerisation von Ethylen auf seine katalytische Aktivität hin getestet. Als Referenz wird die Reaktion unter gleichen Reaktionsbedingungen mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  durchgeführt. Die Polymerisationsreaktionen werden in einem Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz durchgeführt. Zunächst wird der Komplex in Toluol gelöst und unter einer Schutzgasatmosphäre in den Autoklaven überführt. Die Aktivierung des Katalysators erfolgt mit Methylaluminoxan (MAO), wobei ein tausendfacher Überschuss von Al eingesetzt wird. Der Cokatalysator hat hierbei folgende Aufgaben: (a) Alkylierung des Metallocendichlorids<sup>112,113</sup>, (b) Stabilisierung der kationischen Metallocen-Alkyl-Spezies als Gegenion<sup>112</sup>, (c) Rolle als „scavenger“, d.h. Beseitigung von Verunreinigungen wie z.B. Wasser- und Sauerstoffspuren<sup>112</sup>.

Nach der Zugabe des MAOs wird das System zunächst 10 Minuten gerührt, bevor ein Ethylen-Druck von 5 bar eingestellt wird. Die Polymerisationen werden bei einer Temperatur von 30 °C eine Stunde lang durchgeführt; hierbei wird der Druck von 5 bar aufrechterhalten. Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator mit einem Gemisch aus Methanol und Salzsäure gequenchet und das entstandene Polymer abfiltriert.

Die charakteristischen Daten der bei der Ethylenpolymerisation gebildeten Polymere sind in Tabelle 3.6.1 dargestellt. Die Daten zeigen, daß der homotrimetallische Zirkoniumkomplex **16** eine geringere Aktivität ( $370 \text{ kg PE}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) hat als das Katalysatorsystem  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  ( $594 \text{ kg PE}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Ein möglicher Grund hierfür kann die sterische Abschirmung der einzelnen Zirkoniumzentren eines Katalysatormoleküls durch die bereits gewachsenen Polyethylenketten sein. Das Polymer, das mit dem dreikernigen Katalysator **16** gebildet wird, hat einen Schmelzpunkt von  $134 \text{ }^\circ\text{C}$ ; das mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  erhaltene Polyethylen schmilzt bei einer Temperatur von  $129 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabelle 3.6.1: Daten der Ethylenpolymerisation

Verbindung	n (Kat.) [ $\mu\text{mol}$ ]	Ausbeute [g]	Aktivität [ $\text{kg PE}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ]	Schmp. [ $^\circ\text{C}$ ]	$M_n$	$M_w/M_n$
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	6.84	4.068	594	129	5211	3.07
<b>16</b>	2.28 (6.84) <sup>b</sup>	0.84	370 (123) <sup>b</sup>	134	35264	4.01

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 5 bar Monomerdruck,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1 \text{ h}$ , 20 ml Toluol,  $\text{Al/Zr} = 1000$

<sup>b</sup> Die Werte in Klammern beziehen sich jeweils auf ein Zr-Zentrum.

Die Molekulargewichtsverteilungen wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt und sind in Abbildung 3.6.1 dargestellt<sup>114</sup>. Unter der Molekulargewichtsverteilung versteht man den Quotienten  $M_w/M_n$ , wobei  $M_w$  (mittlere Molmasse) als die arithmetisch gemittelte Molmasse über alle Polymerketten definiert ist;  $M_n$  ist die Molmasse der am häufigsten vorkommenden Polymerkette<sup>115</sup>. Für beide Polymere erhält man recht breite Verteilungen mit Werten von 3.07 für  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  und 4.01 für Komplex **16**. In der Literatur findet man verschiedene Polymerisationsuntersuchungen für den zweikernigen Komplex  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpZrCl}_2]_2$ . Bei den gebildeten Polyethylenen wurden Molekulargewichtsverteilungen von  $3.22^{50}$  und  $5.40^{41}$  gefunden.

Auffällig ist, daß die Molekülmasse  $M_w$  für das mit dem dreikernigen Zirkoniumkomplex **16** gebildete Polyethylen einen Wert von 141552 aufweist und damit um den Faktor 10 größer ist als die des Polymers, das mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  erhalten wird ( $M_w = 15981$ ). Trotz der breiten Molekulargewichtsverteilung des mit **16** gebildeten Polyethylens gibt es keinen Hinweis auf eine bimodale Verteilung (s. Abbildung 3.6.1).

Dieses Ergebnis kann auf eine mögliche kooperative Wechselwirkung zwischen den drei Zirkoniumzentren eines Katalysatormoleküls deuten, durch die während der Polymerisation mehr als eine Art aktiver Spezies gebildet wird<sup>116</sup>.

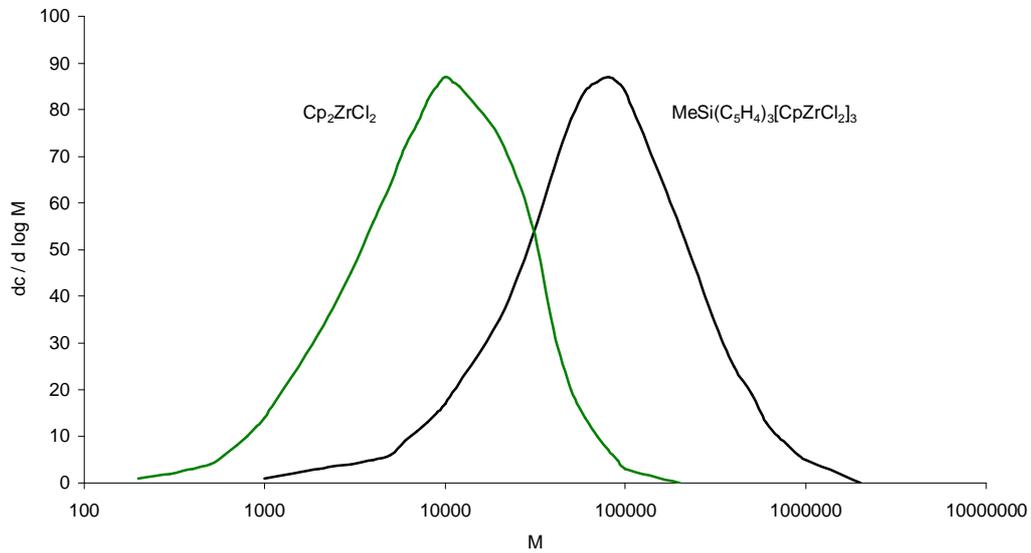
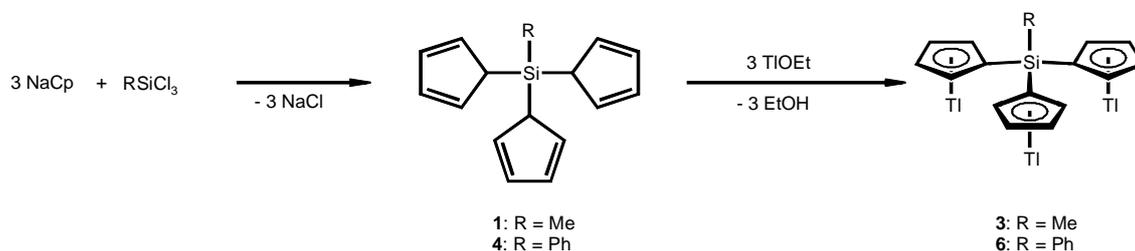


Abbildung 3.6.1: Molekulargewichtsverteilungen der mit  $Cp_2ZrCl_2$  und  $MeSi(C_5H_4)_3[CpZrCl_2]_3$  **16** gebildeten Polyethylene.

## 4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein Syntheseweg zur Darstellung von neuartigen dreikernigen Organometallkomplexen mit verbrückten Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)silan-Liganden entwickelt. Mehrkernige Übergangsmetallkomplexe sind in der metallorganischen Chemie von besonderem Interesse, da durch die intramolekulare Wechselwirkung der einzelnen Metallzentren neue Reaktivitäten hervorgerufen werden können, die speziell bei der katalytischen Anwendung dieser Verbindungen neue Erkenntnisse liefern können.

Zu Beginn der Untersuchungen wird die Synthese der siliciumverbrückten Ligandensysteme ausgehend von preiswerten und einfach zugänglichen Edukten beschrieben. Nach der Optimierung der Reaktionsparameter lassen sich die Verbindungen **1** und **4** durch Metathesereaktionen darstellen (s. Schema 4.1). Infolge von Diels-Alder-Reaktionen neigen die Silane sehr rasch zur Oligomerisierung. Durch Deprotonierung mit TIOEt können sie in hohen Ausbeuten in die stabilen Trithalliumverbindungen **3** und **6** überführt werden. Bei der Verwendung anderer Basen werden die entsprechenden Trianionen nicht gebildet.

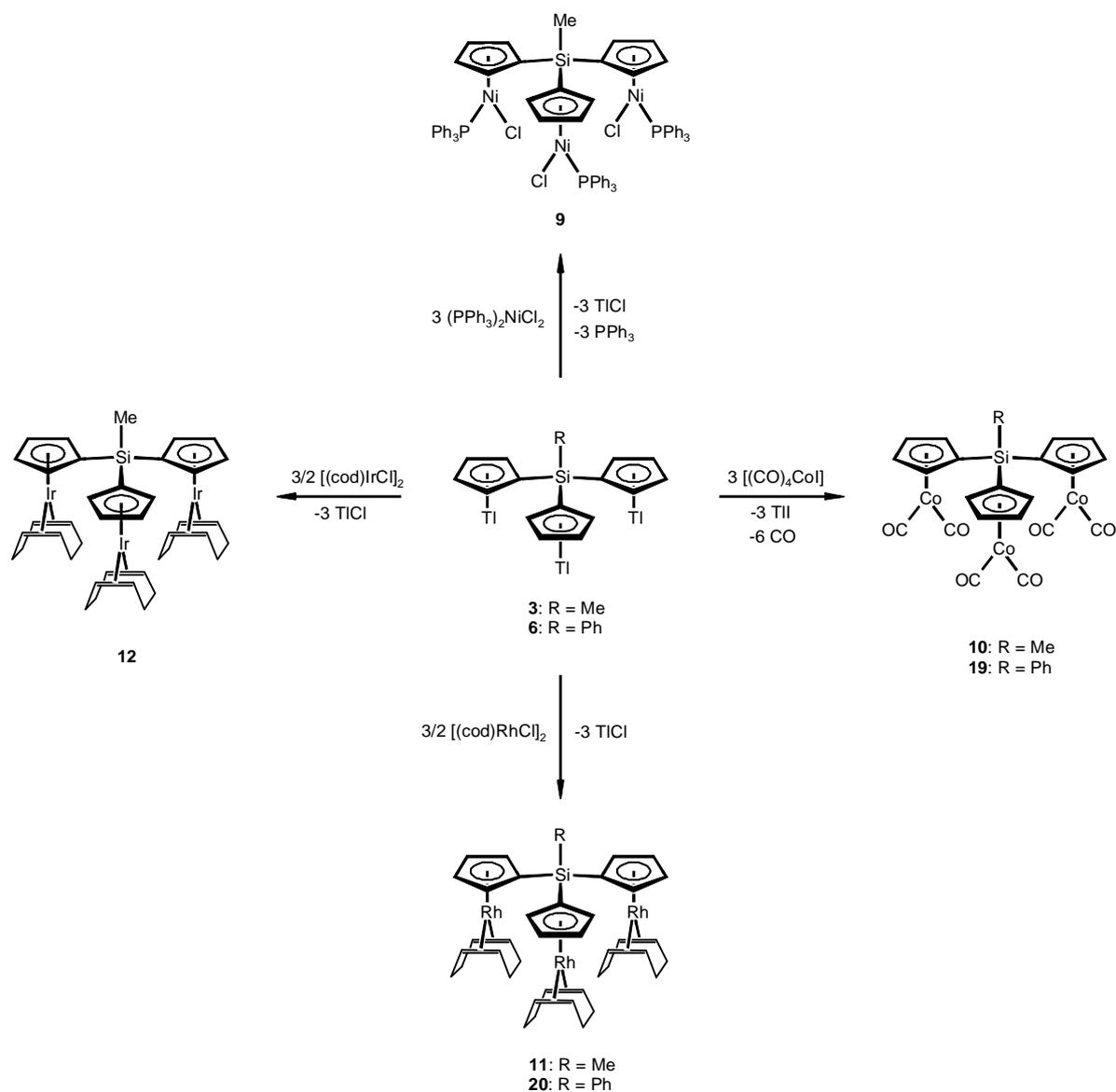


Schema 4.1: Darstellung neuartiger Tris(cyclopentadienyl)silane und ihrer Trithalliumverbindungen.

Im Vordergrund steht zunächst die Darstellung elektronenreicher Organometallkomplexe mit den neuartigen Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)silan-Liganden. Im Rahmen dieser Untersuchungen werden sechs neue Komplexe synthetisiert. Bei den Nickel-, Cobalt-, Rhodium- und Iridiumverbindungen **9**, **10-12**, **19** und **20** handelt es sich um die ersten homotrimetallischen Komplexe, die direkt mittels Metathesereaktionen aus den Trithalliumverbindungen dargestellt werden konnten (s. Schema 4.2).

Die Komplexe zeigen eine hohe Stabilität und können mittels chromatographischer Trennmethoden oder Extraktion gereinigt werden. Die eindeutige Charakterisierung der neuen Verbindungen gelingt mit Hilfe der Massenspektrometrie und der NMR-Spektroskopie. Die

NMR-Daten zeigen, daß alle Komplexe einen  $C_3$ -symmetrischen Aufbau besitzen. Die einzelnen  $(C_5H_4)ML_n$ -Einheiten innerhalb einer Verbindung sind äquivalent.



Schema 4.2: Darstellungsmethode für neue dreikernige Organometallkomplexe mit elektronenreichen ÜM.

Der aufgrund der NMR-spektroskopischen Daten angenommene Aufbau der dreikernigen Verbindungen kann durch die erhaltene Einkristall-Röntgenstruktur des Rhodiumkomplexes **20** bestätigt werden (s. Abbildung 4.1). Die drei äquivalenten  $(C_5H_4)Rh(cod)$ -Fragmente sind propellerartig um die PhSi-Brücke angeordnet, so daß ihre gegenseitige sterische Hinderung minimal ist.

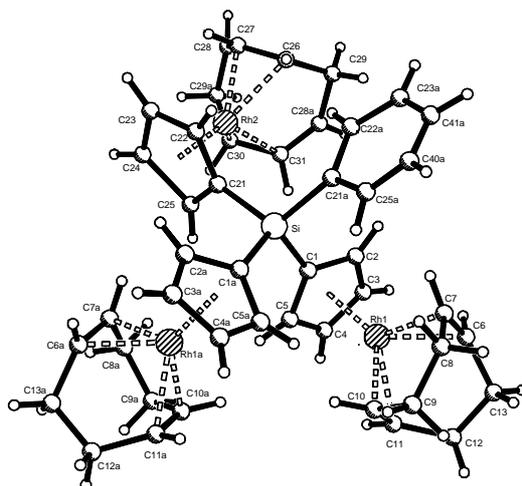
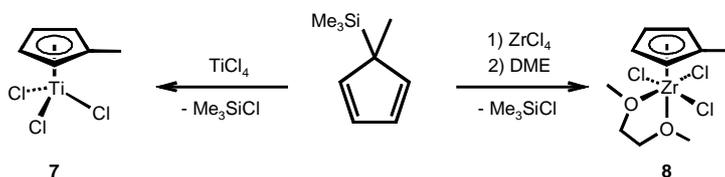


Abbildung 4.1: PLUTON-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Rh}(\text{cod})]_3$  **20**.

Durch die umfangreichen Studien zur Darstellung der elektronenreichen Komplexe **9**, **10-12**, **19** und **20** konnten wichtige Erkenntnisse gewonnen werden, die sich bei der Darstellung dreikerniger Metallocendichlorid-Verbindungen als hilfreich erwiesen haben. Bei den Komplexen mit frühen Übergangsmetallen scheiden chromatographische Trennmethode aufgrund ihrer Oxophilie aus. Die Reinheit der verwendeten Edukte spielt deshalb bei den Synthesen eine entscheidende Rolle.

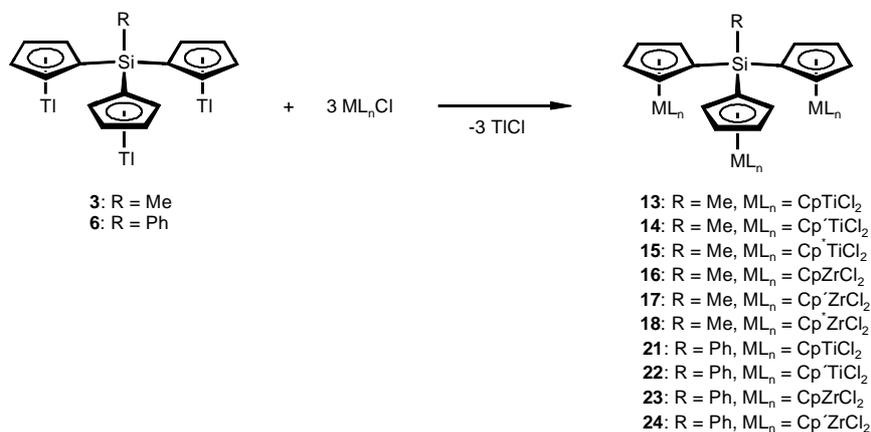
Zunächst werden die Halbsandwichverbindungen **7** und **8** als Edukte synthetisiert (s. Schema 4.3), um eine Reihe verschiedener trimetallischer Metallocen-Komplexe mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften zu erhalten. Die Öffnungswinkel der Metallocen-Einheiten lassen sich durch Einführung von Cp-, Cp'- und Cp\*-Liganden variieren.



Schema 4.3: Darstellungsmethode für neue ( $\eta^5$ -Methylcyclopentadienyl)metalltrichloride.

Die Metathese der Trithalliumverbindungen **3** und **6** mit verschiedenen Titan- und Zirkonium-Halbsandwichverbindungen führt zu zehn neuen dreikernigen Metallocendichloriden (s. Schema 4.4). Bei diesen Komplexen handelt es sich um eine neue Verbindungsklasse, die bisher noch nicht bekannt war. In den Komplexen **13-18** und **21-24** sind drei Metallocendichlorid-Einheiten über eine Silylbrücke miteinander verknüpft.

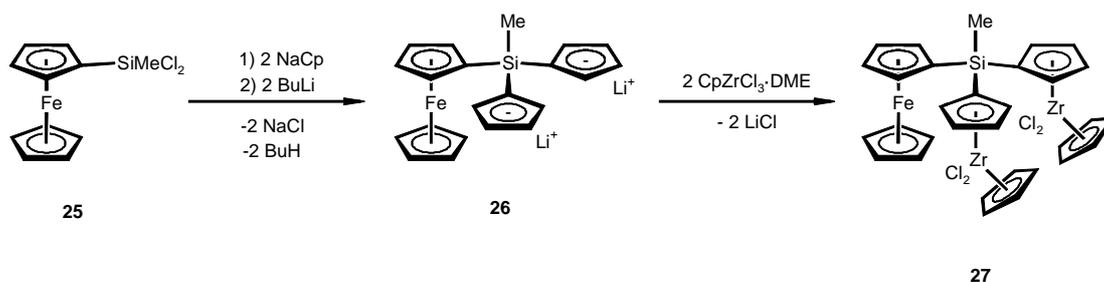
Alle Komplexe können durch NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden. Während die Verbindungen mit Cp- und Cp'-Liganden bereits bei Raumtemperatur entstehen, müssen die Synthesen der Komplexe **15** und **18** mit den sterisch anspruchsvollen Cp\*-Liganden in der Siedehitze durchgeführt werden. Zur Reinigung der Komplexe haben sich Extraktion und Kristallisation als einzige Methoden erwiesen.



Schema 4.4: Darstellungsmethode für neue homotrimetallische Metallocen-Komplexe.

In einem weiteren Teil der Arbeit wird ein systematischer Syntheseweg zur Darstellung dreikerniger Komplexe mit verschiedenen Übergangsmetallen erarbeitet. Die sukzessive Umsetzung der Trithalliumverbindungen mit verschiedenen Organometallhalogeniden führt nicht zu den heterotrimetallischen Komplexen. Durch die mögliche Produktvielfalt ist eine Reinigung nicht möglich.

Der dreifach verbrückende Ligand  $MeSi(C_5H_4)_3$  kann in drei Schritten an Ferrocen aufgebaut werden. Die Umsetzung von Monolithioferrocen mit  $MeSiCl_3$  liefert den funktionalisierten Eisenkomplex **25**, aus dem die Dilithioverbindung **26** erhalten wird. Dadurch ist bereits ein Übergangsmetall am  $MeSi(C_5H_4)_3$ -Liganden koordiniert. Die Reaktion mit zwei Äquivalenten  $CpZrCl_3 \cdot DME$  führt zu dem Eisen-Zirkonium-Komplex **27** (s. Schema 4.5). Bei der Verbindung **27** handelt es sich um den ersten heterotrimetallischen Organometallkomplex mit einem dreifach verbrückenden Cyclopentadienyl-Liganden.



Schema 4.5: Syntheseroute zu dem neuartigen heterotrimetallischen Eisen-Zirkonium-Komplex **27**.

Neben der vollständigen Charakterisierung mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie wird die Molekülstruktur von **27** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt (s. Abbildung 4.2 (a)). Wie bei der homotrimetallischen Rhodiumverbindung **20** sind in **27** die drei Organometallfragmente windradähnlich angeordnet. Die beiden Zirkonocendichlorid-Einheiten sind gleichwertig. Bei der Kristallisation von **27** wird ein Molekül  $\text{CDCl}_3$  im Kristall eingeschlossen. Der Einschluß des Lösungsmittelmoleküls übt einen ordnenden Effekt bei der Kristallisation aus, so daß ein dreidimensionales Netzwerk aufgebaut wird (s. Abbildung 4.2 (b)).

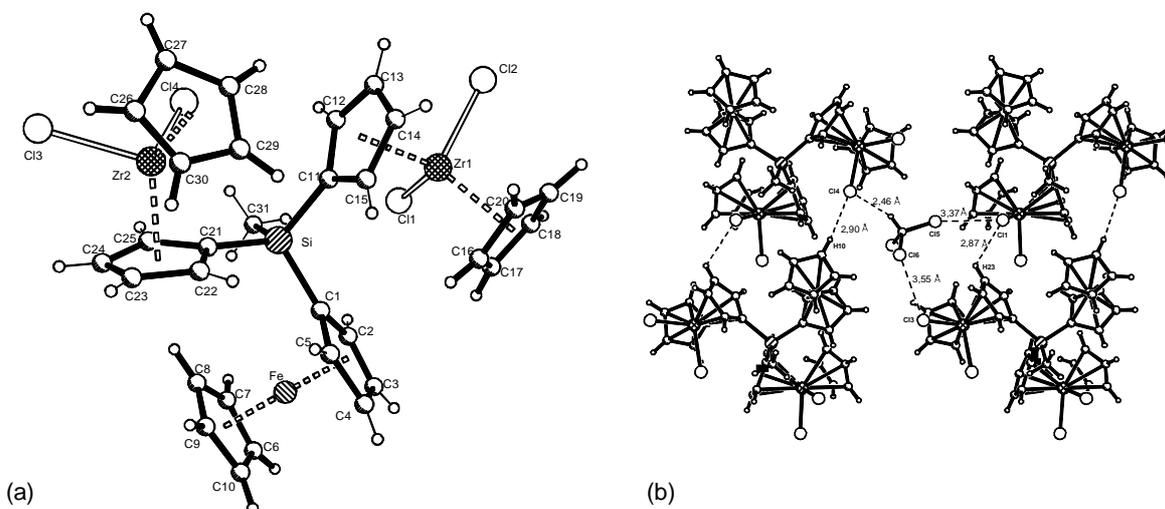
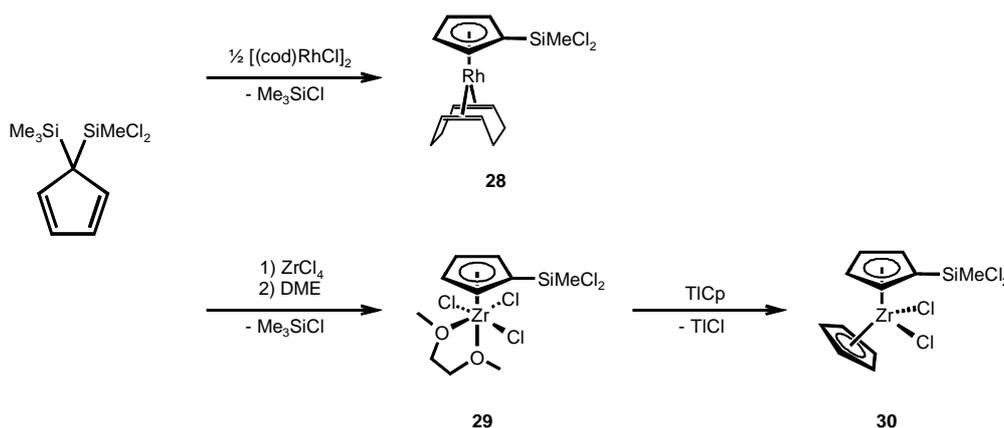


Abbildung 4.2: PLUTON-Darstellung der Molekülstruktur (a) und der Elementarzelle (b) von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}][\text{CpZrCl}_2]_2$  **27**.

Im Anschluß an die erfolgreiche Darstellung des heterotrimetallischen Übergangsmetallkomplexes **27** werden weitere Synthesebausteine zum Aufbau eines Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)silan-Liganden synthetisiert. Bei der Eisenverbindung **25** wird die  $\text{SiMeCl}_2$ -Gruppe an einem bereits koordinierten Cyclopentadienylring eingeführt. Eine alternative Synthesemethode zu funktionalisierten Organometallkomplexen geht von dem disubstituierten Cyclopentadien  $(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{SiMeCl}_2)(\text{SiMe}_3)$  aus. Die Metathese mit einem

halben Äquivalent  $[(cod)RhCl]_2$  liefert den Rhodiumkomplex **28** (s. Schema 4.6). Die direkte Darstellung des Zirkonocendichlorids **30** aus  $CpZrCl_3 \cdot DME$  und  $(C_5H_4)(SiMeCl_2)(SiMe_3)$  gelingt nicht. Aus diesem Grund wird zunächst die Halbsandwichverbindung **29** synthetisiert. Durch die weitere Umsetzung von **29** mit einem Äquivalent TICp wird der Zirkoniumkomplex **30** unter Erhalt der beiden Silicium-Chlor-Bindungen selektiv dargestellt (s. Schema 4.6).



Schema 4.6: Darstellungsmethode für die funktionalisierten Rhodium- und Zirkoniumkomplexe **28**, **29** und **30**.

Weiterhin werden erste Versuche unternommen, dreifach verbrückende Liganden an einem bereits koordinierten Übergangsmetallfragment durch Reaktionen der neuen Synthesebausteine **28** und **30** mit NaCp, LiCp,  $Li(tBuC_5H_4)$  und LiInd aufzubauen. Obwohl einige erfolgsversprechende Ergebnisse erzielt wurden, ist es bisher noch nicht gelungen, die gewünschten Verbindungen zu isolieren. Diese Ansätze sollen jedoch in folgenden Arbeiten weiter untersucht werden.

Abschließend wird die katalytische Aktivität der homotrimetallischen Zirkoniumverbindung **16** bei der Polymerisation von Ethylen untersucht. Im Vergleich hierzu werden die Versuche mit  $Cp_2ZrCl_2$  wiederholt, um die Ergebnisse besser interpretieren zu können. Die Molekulargewichtsverteilungen der beiden Polymere zeigen deutlich unterschiedliche Werte. Das mit dem dreikernigen Komplex erhaltene Polyethylen hat eine um den Faktor zehn höhere Molekularmasse (s. Abbildung 4.3). Dieses Ergebnis deutet auf mögliche kooperative Wechselwirkungen der einzelnen katalytisch aktiven Zentren bei der Polymerisation hin.

Weitere katalytische Untersuchungen mit homo- und heterotrimetallischen Organometallkomplexen sollen in späteren Arbeiten fortgeführt werden.

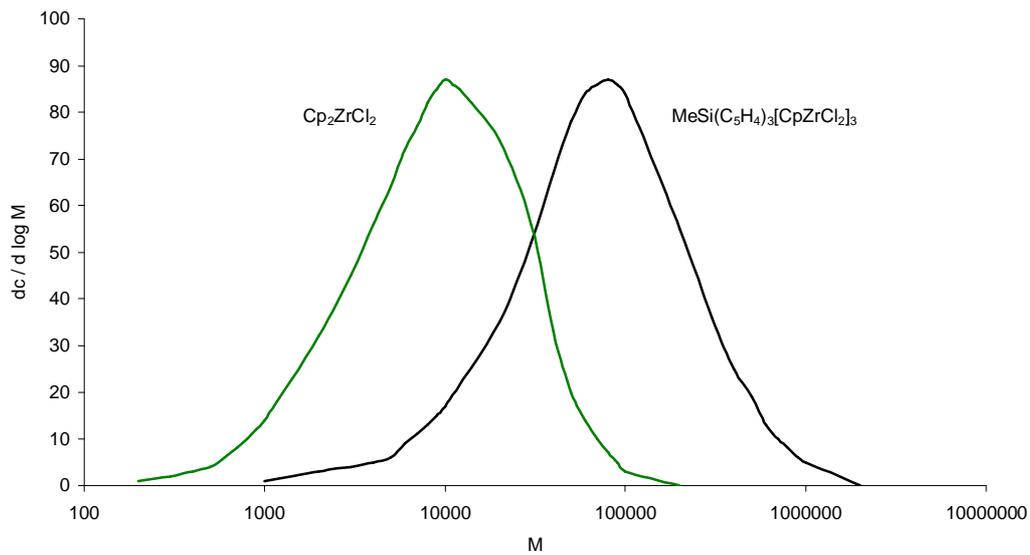


Abbildung 4.3: Molekulargewichtsverteilungen der mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  und  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpZrCl}_2]_3$  **16** gebildeten Polyethylene.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es im Rahmen dieser Arbeit gelungen ist, eine Reihe homotrimetallischer Komplexe mit frühen und späten Übergangsmetallen erfolgreich darzustellen. Außerdem wurden ein Syntheseweg zur gezielten Darstellung heterotrimetallischer Komplexe erarbeitet und erste Untersuchungen zur katalytischen Aktivität dreikerniger Zirkoniumverbindungen bei der Ethylenpolymerisation durchgeführt.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Umsetzungen erfolgten unter Zuhilfenahme von Standard-Schlenktechniken<sup>117</sup>. Die Glasapparaturen wurden vor der Verwendung im Ölpumpenvakuum bei  $10^{-2}$  mbar evakuiert, mit Stickstoff begast, erneut evakuiert und mit einem Bunsenbrenner ausgeflammt. Nach dem Abkühlen wurde mit Stickstoff gespült, nochmals evakuiert und mit Stickstoff begast.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch durch Standardmethoden<sup>118</sup> getrocknet und entgast: Benzol, Diethylether, Dioxan, n-Hexan, n-Pentan, Tetrahydrofuran und Toluol wurden über Natrium/Benzophenon bis zur Violettfärbung in einer Schutzgasatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Methylenechlorid und Chloroform wurden über Phosphorpentoxid in einer Inertgasatmosphäre unter Rückfluß getrocknet. Vor ihrer Verwendung wurden die Lösungsmittel frisch destilliert.

Die chromatographischen Reinigungen erfolgten unter Inertgasatmosphäre. Hierbei wurde als stationäre Phase Aluminiumoxid 60 (Merck) verwendet, das zuvor im Hochvakuum bei 100 °C getrocknet wurde. Anschließend wurde die gewünschte Aktivitätsstufe durch Zugabe von entgastem Wasser eingestellt.

### 5.2 Analysenmethoden

#### 5.2.1 Elementaranalyse

Die Bestimmung der Massengehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff erfolgte an einem *Perkin-Elmer* Series II CHNS/O-Analyzer 2400. Dazu wurde eine definierte Probenmenge von 1-2 mg mit reinem Sauerstoff verbrannt. Die Verbrennungsprodukte wurden mittels GC getrennt und der jeweilige prozentuale Anteil an Kohlenstoff und Wasserstoff durch Wärmeleitfähigkeitsmessung bestimmt.

### 5.2.2 Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem von der Firma AMD modifizierten Spektrometer des Typs *Varian* 311 A durchgeführt. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoß (EI) mit einer Energie von 70 eV. Die Beschleunigungsspannung betrug 5 kV. In den Vorschriften werden von charakteristischen Fragmentationen nur die intensivsten Signale einer Peakgruppe mit ihrer relativen Intensität in Prozent aufgeführt.

### 5.2.3 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur an einem ARX 200 ( $^1\text{H}$ , 200.13 MHz;  $^{13}\text{C}$ , 50.32 MHz) oder ARX 400 ( $^1\text{H}$ , 400.13 MHz;  $^{13}\text{C}$ , 100.64 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm relativ zur Restprotonen- bzw.  $^{13}\text{C}$ -Absorption des verwendeten Lösemittels ( $\text{CDCl}_3$ :  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ : 7.27/77.00 ppm;  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ : 7.15/128.00 ppm;  $\text{d}_6$ -Aceton:  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ : 2.04/29.80 ppm;  $\text{d}_8$ -THF:  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ : 1.73/25.20 ppm) als interner Standard angegeben. Die Aufnahme luftempfindlicher Proben erfolgte in abgeschmolzenen Quarzglas-Röhrchen. Alle verwendeten deuterierten Lösemittel wurden über Molekularsieb (Merck, 4 Å) getrocknet, im Vakuum umkondensiert und unter Stickstoff aufbewahrt.

### 5.2.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Die Einkristall-Röntgenstrukturen wurden an einem *Siemens* SMART CCD Flächendetektor-Diffraktometer mit Tieftemperaturanlage (Graphitkristall-Monochromator,  $\text{Mo-K}\alpha = 71.069 \text{ pm}$ ) gemessen.

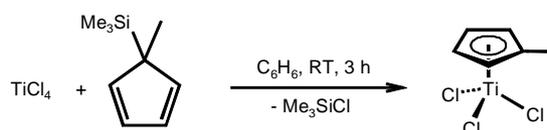
## 5.3 Synthese der Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:  $\text{CpTiCl}_3$ <sup>70</sup>,  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ <sup>119</sup>,  $\text{CpZrCl}_3\cdot\text{DME}$ <sup>71</sup>,  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3\cdot 2\text{THF}$ <sup>73</sup>,  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$ <sup>119</sup>,  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ <sup>120</sup>,  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ <sup>121</sup>,  $\text{Cp}^*\text{SiMe}_3$ <sup>122</sup>,  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ <sup>123</sup>, Monolithioferrocen<sup>104</sup>,  $(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{SiMeCl}_2)(\text{SiMe}_3)$ <sup>110</sup>.

## 5.4 Arbeitsvorschriften

### 5.4.1 Synthese der Monocyclopentadienylmetalltrichloride

#### 5.4.1.1 Synthese von Cp\*TiCl<sub>3</sub> 7



In einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter werden 17.26 g (91.00 mmol) TiCl<sub>4</sub> in 50 ml Benzol gelöst. Zu der gelben Suspension werden langsam 13.85 g (91.00 mmol) Cp\*SiMe<sub>3</sub> in 20 ml Benzol zugetropft. Während des Zutropfens bildet sich eine braunrote Lösung. Das Reaktionsgemisch wird unter ständigem Stickstofffluß 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden das Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der gelbbraune Rückstand in eine Sublimationsapparatur überführt. Das gewünschte Produkt sublimiert im Hochvakuum bei einer Temperatur von 80 °C in Form eines gelborangen kristallinen Feststoffes.

Ausbeute: 19.45 g (92 %)

Schmp.: 176 °C

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>Ti (M = 233.36 g/mol)

Ber.: C 30.88, H 3.02; gef.: C 30.47, H 2.93.

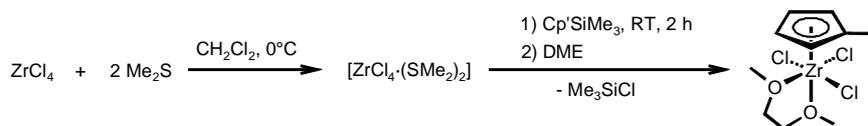
<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.83 [t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 2H, (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)], 6.95 [t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 2H, (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)] ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 1.82 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.87 [t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, 2H, (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)], 5.99 [t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, 2H, (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)] ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 17.52 (CH<sub>3</sub>), 123.71, 124.06 [C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)], 140.19 [C<sub>ipso</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)] ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 16.86 (CH<sub>3</sub>), 123.42, 123.78 [C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)], 139.59 [C<sub>ipso</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)] ppm.

MS [54 °C, m/z (%): 234 (22), 196 (100), 161 (17), 79 (74).

5.4.1.2 Synthese von Cp'ZrCl<sub>3</sub>·DME 8

In einem 250 ml Dreihalskolben werden 13.40 g (57.50 mmol) ZrCl<sub>4</sub> in 100 ml Dichlormethan suspendiert. Die weiße Suspension wird im Eisbad auf 0 °C abgekühlt und danach mit 8.44 ml (0.115 mol) Dimethylsulfid versetzt. Hierbei entsteht eine klare Lösung, zu der langsam 8.76 g (57.50 mmol) Cp'SiMe<sub>3</sub> zugetropft werden. Nach wenigen Minuten fällt ein weißer Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Danach werden 20 ml DME zugegeben, und das Volumen der Suspension wird im Vakuum bis auf ca. 30 ml eingeeengt. Der gebildete weiße Feststoff wird über eine D3-Fritte abgetrennt, zweimal mit je 50 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das gewünschte Produkt wird in Form eines weißen kristallinen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 13.08 g (62 %)

Schmp.: 190 °C (Zers.)

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Zr (M = 366.82 g/mol)

Ber.: C 32.74, H 4.67; gef.: C 32.43, H 4.31.

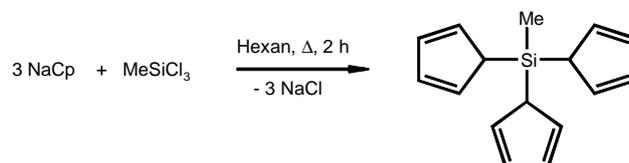
<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.90 (s, br, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.12 (s, br, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.39 [t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 2H, (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)], 6.50 [t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 2H, (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)] ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 16.41 (CH<sub>3</sub>), 118.40, 120.62 [C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)], 131.68 [C<sub>ipso</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)] ppm. OCH<sub>2</sub> und OCH<sub>3</sub> wurden nicht gefunden.

MS [70 °C, m/z (%): 276 (10), 240 (50), 90 (10).

## 5.4.2 Synthese der Liganden

### 5.4.2.1 Synthese von $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ 1



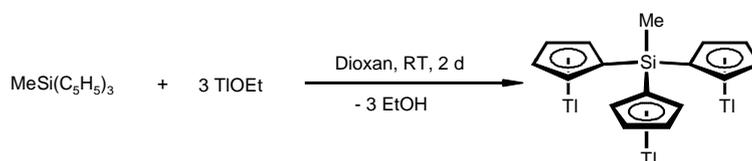
23.45 g (0.26 mol) NaCp werden in 150 ml Hexan suspendiert und langsam mit 7.0 ml (0.06 mol)  $\text{MeSiCl}_3$  versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß erhitzt, wobei die überstehende Lösung sich gelb verfärbt. Nach Beendigung der Reaktion werden das entstandene NaCl und das unverbrauchte NaCp über eine D3-Fritte abgetrennt. Das gelbe Filtrat wird im Vakuum auf ein Volumen von ca. 20 ml eingengt und mit Hexan über eine 5 cm hohe Schicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, 5 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) filtriert. Das hierbei erhaltene gelbe Filtrat wird im Vakuum zur Trockne gebracht und innerhalb von einer Stunde im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Die Zielverbindung wird in Form eines gelben Öls erhalten.

Ausbeute: 5.01 g (35 %)

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Si}$  (M = 238.40 g/mol)

MS [96 °C,  $m/z$  (%): 238 (10), 173 (100).

### 5.4.2.2 Synthese von $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$ 3



Zu einer Lösung von 4.6 ml (65.10 mmol) TIOEt in 50 ml Dioxan werden bei Raumtemperatur 5.01 g (21.01 mmol)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  in 50 ml Dioxan zugetropft. Dabei fällt sofort ein hellgelber Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird 2 Tage unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der gelbe Feststoff über eine

D3-Fritte abgetrennt, mit 30 ml Dioxan und danach zweimal mit je 50 ml Pentan gewaschen. Der Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet, und man erhält das Produkt in Form eines hellgelben Pulvers.

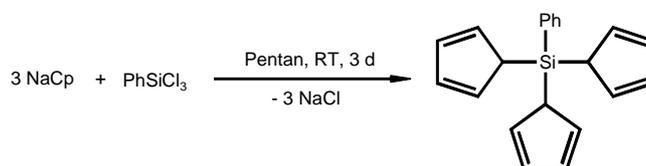
Ausbeute: 16.94 g (90 %)

$C_{16}H_{15}SiTi_3$  (M = 848.53 g/mol)

Ber.: C 22.65, H 1.78; gef.: C 22.92, H 2.03.

**MS** [189 °C,  $m/z$  (%): 848 (4), 833 (1), 646 (3), 581 (11), 377 (17), 205 (100).

### 5.4.2.3 Synthese von $PhSi(C_5H_5)_3$ 4



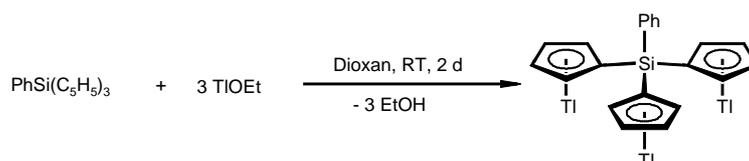
Zu einer Suspension von 11.91 g (135 mmol) NaCp in 150 ml Pentan werden bei 0 °C langsam 4.9 ml (30.7 mmol) PhSiCl<sub>3</sub> zutropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die überstehende Lösung färbte sich hierbei gelb. Das bei der Reaktion entstandene NaCl und das überschüssige NaCp werden über eine D3-Fritte abgetrennt. Das gelbe Filtrat wird im Vakuum auf ca. 20 ml eingeeengt und mit Pentan über eine 5 cm hohe Schicht Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, 5 % H<sub>2</sub>O) filtriert. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert, und flüchtige Bestandteile werden innerhalb einer Stunde im Hochvakuum entfernt. Das Produkt bleibt in Form eines gelben Öls zurück.

Ausbeute: 890 mg (10 %)

$C_{21}H_{20}Si$  (M = 300.47 g/mol)

**MS** [76 °C,  $m/z$  (%): 300 (7), 235 (100).

### 5.4.2.4 Synthese von $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$ **6**



In einem 100 ml Rundkolben werden 0.7 ml (9.88 mmol) TIOEt in 50 ml Dioxan gelöst. Zu der hellgelben Lösung werden langsam 890 mg (2.96 mmol)  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  in 40 ml Dioxan zugetropft, wobei sofort ein gelber Niederschlag entsteht. Das Reaktionsgemisch wird für 2 Tage unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der gelbe Feststoff über eine D3-Fritte abgetrennt, mit 30 ml Dioxan und danach zweimal mit je 50 ml Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt in Form eines gelben Pulvers erhalten.

Ausbeute: 2.51 g (93 %)

Schmp.: 210 °C (Zers.)

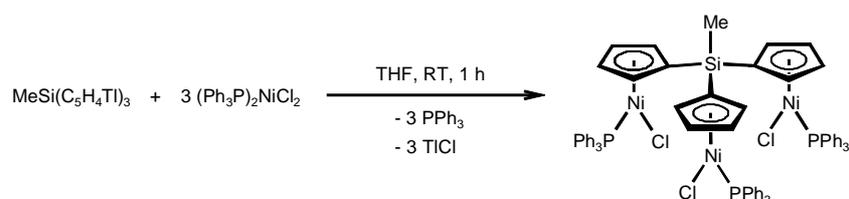
$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{SiTi}_3$  (M = 910.57 g/mol)

Ber.: C 27.70, H 1.88; gef.: C 27.52, H 1.97.

MS [208 °C,  $m/z$  (%): 912 (3), 707 (3), 643 (10), 439 (20), 270 (11), 205 (100).

## 5.4.3 Synthese von Komplexen mit Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilyl-Liganden

### 5.4.3.1 Synthese von $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3[\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_3$ **9**



In einem 100 ml Rundkolben werden 981 mg (1.50 mmol)  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$  zusammen mit 424 mg (0.50 mmol)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  eingewogen und in 30 ml THF suspendiert. Die anfangs

dunkelgrüne Suspension wird bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach wenigen Minuten färbt sich die überstehende Reaktionslösung rot. Es wird eine Stunde gerührt und danach das bei der Reaktion entstandene  $\text{TiCl}_4$  abzentrifugiert. Der Niederschlag wird mit 10 ml THF gewaschen und das rote Filtrat anschließend zur Trockne gebracht. Man überführt den Feststoff in eine Soxhletapparatur und extrahiert das bei der Reaktion frei gewordene  $\text{PPh}_3$  24 h lang mit Hexan. Anschließend wird der zurückgebliebene rote Feststoff mit THF extrahiert. Die Lösung wird bis zur Trockne eingengt, und das Produkt wird aus Benzol/Pentan umkristallisiert. Man erhält den Komplex als rotes Pulver.

Ausbeute: 365 mg (56 %)

Schmp.: 218 °C (Zers.)

$\text{C}_{70}\text{H}_{60}\text{Cl}_3\text{Ni}_3\text{P}_3\text{Si}$  (M = 1304.69 g/mol)

Ber.: C 64.44, H 4.64; gef.: C 64.75, H 4.29.

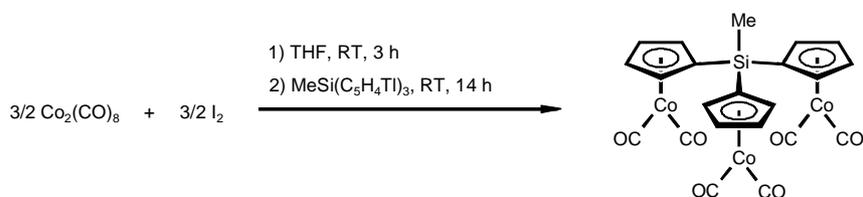
$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.99 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 4.78 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 5.13 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 7.32 - 7.74 (m, 45H,  $\text{PPh}_3$ ) ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.45 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 5.01 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 5.27 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 6.91 - 7.10, 7.84 - 8.05 (m, 45H,  $\text{PPh}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (50.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 2.23 ( $\text{SiCH}_3$ ), 96.97 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 98.77 [d,  $J_{\text{PC}} = 4.6$  Hz,  $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 107.68 [ $\text{C}_{\text{ipso}}$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 130.37 ( $\text{C}_{\text{para}}$   $\text{PPh}_3$ ), 133.11 [d,  $J_{\text{PC}} = 45.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$   $\text{PPh}_3$ ], 134.54 [d, 10.6 Hz,  $\text{C}_{\text{ortho}}$   $\text{PPh}_3$ ] ppm; ( $\text{C}_{\text{meta}}$   $\text{PPh}_3$ ) liegt unter dem Signal von  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (81.01 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 27.23 ppm.

### 5.4.3.2 Synthese von $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Co}(\text{CO})_2]_3$ 10



467 mg (1.37 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  werden in 150 ml THF gelöst und mit 352 mg (1.38 mmol) Iodkristallen versetzt. Das orangefarbene Reaktionsgemisch wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entsteht eine grüne Lösung, zu der 807 mg (0.95 mmol)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{TI})_3$

gegeben werden. Man rührt die Suspension 14 h bei Raumtemperatur, wobei sich die überstehende Reaktionslösung rotbraun verfärbt. Anschließend wird das entstandene TII über eine D3-Fritte abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Das Rohprodukt wird über eine 10 cm hohe Schicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, 7.5 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) filtriert und mit Hexan eluiert. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, und man erhält ein rotbraunes Öl, das bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  aus Pentan auskristallisiert wird.

Ausbeute: 223 mg (42 %)

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{Co}_3\text{O}_6\text{Si}$  ( $M = 580.23\text{ g/mol}$ )

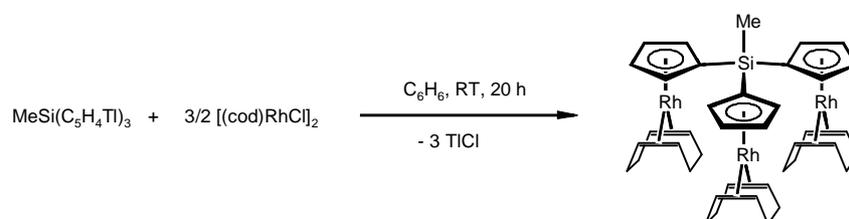
$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.51$  (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 4.58 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.0\text{ Hz}$ , 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 4.71 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.0\text{ Hz}$ , 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (50.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.11$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 88.98, 89.77 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 90.14 [ $\text{C}_{\text{ipso}}$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 204.84 (CO) ppm.

**MS** [100  $^\circ\text{C}$ ,  $m/z$  (%):  $m/z = 552$  (51), 524 (20), 496 (12), 468 (17), 440 (100).

**HRMS**: ( $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Co}_3\text{O}_5\text{Si}$ ) Ber.: 551.86847; gef.: 551.86930.

### 5.4.3.3 Synthese von $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Rh}(\text{cod})]_3$ 11



In einem 50 ml Rundkolben werden 507 mg (1.03 mmol)  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  in 20 ml Benzol gelöst. Die orange Lösung wird mit 583 mg (0.69 mmol)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei färbt sich die überstehende Lösung langsam gelb. Das entstandene  $\text{TiCl}$  wird über eine 5 cm hohe Schicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, 5 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) abfiltriert und das gewünschte Produkt anschließend mit Diethylether als gelbe Bande eluiert. Danach destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und erhält einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 257 mg (43 %)

Schmp.:  $287\text{ }^\circ\text{C}$  (Zers.)

$C_{40}H_{51}Rh_3Si$  (M = 868.64 g/mol)

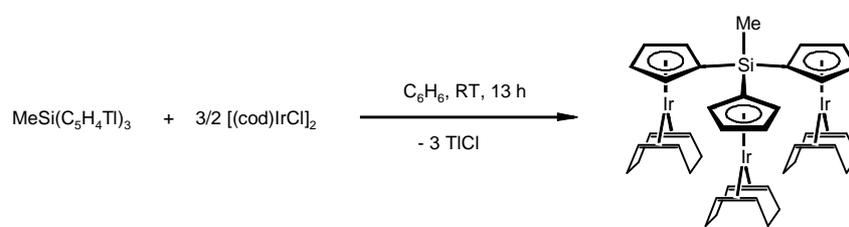
Ber.: C 55.31, H 5.92; gef.: C 54.92, H 5.76.

$^1H$ -NMR (200.13 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.97 (s, 3 H,  $SiCH_3$ ), 1.96 (m, 12 H,  $CH_2$ ), 2.28 (m, 12 H,  $CH_2$ ), 3.99 (m, 12 H, CH), 4.89 [t,  $^3J_{HH}$  = 1.9 Hz, 6 H, ( $C_5H_4$ )], 5.31 [dt,  $^3J_{HH}$  = 1.9 Hz,  $J_{RhH}$  = 0.8 Hz, 6 H, ( $C_5H_4$ )] ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -0.93 ( $SiCH_3$ ), 32.76 [ $CH_2$  (cod)], 63.38 [d,  $J_{RhC}$  = 13.8 Hz, CH (cod)], 90.51 [d,  $J_{RhC}$  = 2.5 Hz,  $C_2$ - $C_5$  ( $C_5H_4$ )], 91.51 [d,  $J_{RhC}$  = 3.7 Hz,  $C_2$ - $C_5$  ( $C_5H_4$ )], 94.63 [d,  $J_{RhC}$  = 3.6 Hz,  $C_{ipso}$  ( $C_5H_4$ )] ppm.

MS [223 °C,  $m/z$  (%): 868 (100), 758 (92), 648 (78), 168 (57).

#### 5.4.3.4 Synthese von $MeSi(C_5H_4)_3[Ir(cod)]_3$ 12



Eine Mischung aus 615 mg (0.92 mmol)  $[(cod)IrCl]_2$  und 520 mg (0.61 mmol)  $MeSi(C_5H_4)_3$  wird in 20 ml Benzol suspendiert. Die rote Suspension wird anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. einer halben Stunde ist die überstehende Reaktionslösung grün gefärbt. Es wird noch für 13 h bei Raumtemperatur gerührt, und anschließend filtriert man das entstandene  $TiCl_4$  über eine 5 cm hohe Schicht  $Al_2O_3$  (neutral, 5 %  $H_2O$ ) ab. Das Produkt wird mit Diethylether als hellgelbe Bande eluiert. Danach wird das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht und der hellbraune Rückstand nacheinander mit je 20 ml Hexan und 20 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt wird als weißes Pulver erhalten und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 242 mg (35 %)

Schmp.: >300 °C

$C_{40}H_{51}Ir_3Si$  (M = 1136.53 g/mol)

Ber.: C 42.27, H 4.52; gef.: C 42.46, H 4.21.

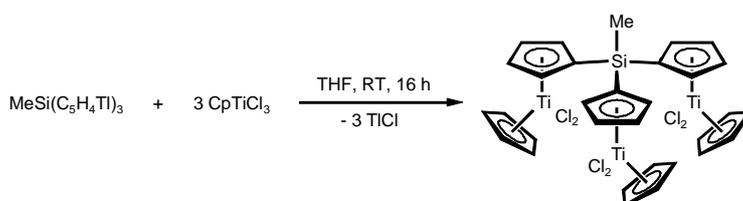
**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.97$  (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 1.94 (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.19 (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.85 (m, 12 H, CH), 4.78 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 6 H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 5.21 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 6 H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.74$  (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 1.75 (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.04 (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.69 (m, 12 H, CH), 4.84 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 6 H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 5.46 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 6 H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.64 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -1.22$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 33.76 [ $\text{CH}_2$  (cod)], 46.36 [CH (cod)], 85.90, 86.45 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.  $\text{C}_{\text{ipso}}$  wurde nicht gefunden.

**MS** [264 °C,  $m/z$  (%): 1136 (100), 1026 (21), 914 (11), 771 (28), 663 (11).

### 5.4.3.5 Synthese von $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpTiCl}_2]_3$ 13



In einem 50 ml Rundkolben werden 799 mg (0.94 mmol)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  in 30 ml THF suspendiert und mit 620 mg (2.83 mmol)  $\text{CpTiCl}_3$  versetzt. Die gelbe Suspension wird bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die überstehende Lösung nach wenigen Minuten rot färbt. Man rührt das Reaktionsgemisch 16 h und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Anschließend wird der rotbraune Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und in ein Zentrifugenschlenkrohr überführt. Das entstandene  $\text{TiCl}_4$  wird abzentrifugiert und zweimal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten roten Filtrate werden zur Trockne gebracht, und der Rückstand wird dreimal mit je 20 ml Benzol/Hexan (1:3) gewaschen. Man erhält einen roten Feststoff, der bei  $-30$  °C aus Dichlormethan umkristallisiert und anschließend im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 503 mg (68 %)

Schmp.: 243 °C (Zers.)

$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{Cl}_6\text{SiTi}_3$  ( $M = 787.02$  g/mol)

Ber.: C 47.31, H 3.84; gef.: C 47.71, H 4.10.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.94$  (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 6.58 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.64 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 6.99 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.

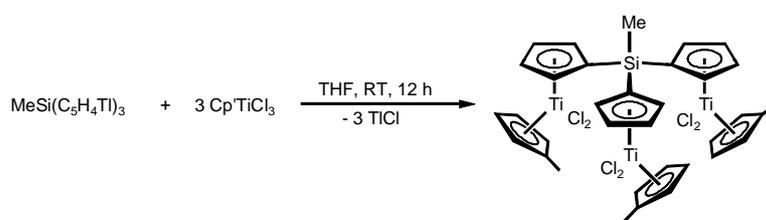
**$^1\text{H-NMR}$**  [200.13 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ]:  $\delta = 1.20$  (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 6.45 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.81 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 6.98 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $d_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 1.10$  (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 6.46 (s, 15H  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.68 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 6.89 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.64 MHz,  $d_8\text{-THF}$ ):  $\delta = -1.55$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 121.46 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 122.70 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 129.51 [ $\text{C}_{\text{ipso}}$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 130.13 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )].

**MS** [227 °C,  $m/z$  (%): 538 (3), 503 (3), 473 (7), 437 (3), 183 (100), 148 (44).

#### 5.4.3.6 Synthese von $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$ 14



In einem 50 ml Schlenkkolben werden 1.044 g (1.23 mmol)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  vorgelegt und in 20 ml THF suspendiert. Die gelbe Suspension wird anschließend mit 862 mg (3.69 mmol)  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach wenigen Minuten verfärbt sich die überstehende Lösung rot. Man rührt das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der rote Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen. Dabei löst sich das Produkt in Dichlormethan, das bei der Reaktion entstandene  $\text{TiCl}_4$  jedoch nicht. Man zentrifugiert danach das  $\text{TiCl}_4$  ab und wäscht zweimal mit je 10 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum auf ein Volumen von ca. 5 ml eingengt, vorsichtig mit 30 ml Diethylether überschichtet und bei  $-30$  °C gelagert. Dabei fällt das Produkt als roter Feststoff aus, der abgetrennt und mit 10 ml kaltem Diethylether gewaschen wird. Der Komplex wird im Vakuum getrocknet. Die Mutterlauge wird erneut etwas eingengt und in der Kälte gelagert, um weiteres Produkt zu isolieren.

Ausbeute: 755 mg (74 %)

Schmp.: 241 °C (Zers.)

$C_{34}H_{36}Cl_6SiTi_3$  (M = 829.10 g/mol)

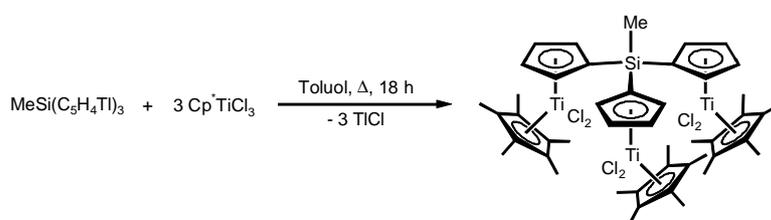
Ber.: C 49.25, H 4.38; gef.: C 48.91, H 4.22.

$^1H$ -NMR (200.13 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.84 (s, 3H,  $SiCH_3$ ), 2.38 (s, 9H,  $CH_3$ ), 6.27 [t,  $^3J_{HH}$  = 2.6 Hz, 6H, ( $C_5H_4Me$ )], 6.46 [t,  $^3J_{HH}$  = 2.6 Hz, 6H, ( $C_5H_4Me$ )], 6.62 [t,  $^3J_{HH}$  = 2.5 Hz, 6H, ( $C_5H_4$ )], 7.01 [t,  $^3J_{HH}$  = 2.5 Hz, 6H, ( $C_5H_4$ )] ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50.32 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -0.82 ( $SiCH_3$ ), 16.41 ( $CH_3$ ), 116.06 [ $C_2$ - $C_5$  ( $C_5H_4Me$ )], 121.63 [ $C_2$ - $C_5$  ( $C_5H_4$ )], 124.78 [ $C_2$ - $C_5$  ( $C_5H_4Me$ )], 128.05 [ $C_{ipso}$  ( $C_5H_4$ )], 128.65 [ $C_2$ - $C_5$  ( $C_5H_4$ )], 135.33 [ $C_{ipso}$  ( $C_5H_4Me$ )] ppm.

MS [241 °C,  $m/z$  (%): 552 (3), 517 (5), 473 (11), 437 (4), 197 (100).

### 5.4.3.7 Synthese von $MeSi(C_5H_4)_3[Cp^*TiCl_2]_3$ 15



In einem 50 ml Dreihalskolben werden 1.050 g (1.24 mmol)  $MeSi(C_5H_4Ti)_3$  vorgelegt und in 30 ml Toluol suspendiert. Man versetzt die gelbe Suspension mit 1.040 g (3.59 mmol)  $Cp^*TiCl_3$  und erwärmt langsam auf 110 °C. Das Reaktionsgemisch wird 18 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die überstehende Lösung tiefrot verfärbt. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den roten Rückstand in 30 ml Dichlormethan auf. Das entstandene  $TiCl_4$  wird abzentrifugiert und zweimal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten roten Filtrate werden zur Trockne gebracht, und man erhält einen roten Feststoff. Dieser wird zunächst dreimal mit je 20 ml Diethylether und anschließend dreimal mit je 25 ml Benzol/Hexan (1:4) gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das Produkt in Form eines roten Feststoffes isoliert.

Ausbeute: 799 mg (67 %)

$C_{46}H_{60}Cl_6SiTi_3$  (M = 997.42 g/mol)

Ber.: C 55.39, H 6.06; gef.: C 55.04, H 5.70.

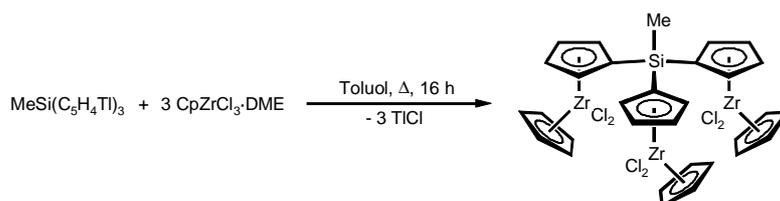
$^1H$ -NMR (200.13 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.04 (s, 3H,  $SiCH_3$ ), 1.99 [s, 45H ( $C_5Me_5$ )], 6.09 [t,  $^3J_{HH}$  = 2.5 Hz, 6H, ( $C_5H_4$ )], 6.46 [t,  $^3J_{HH}$  = 2.5 Hz, 6H, ( $C_5H_4$ )] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.71$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 13.49 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 118.45 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 129.72 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 129.80 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 133.20 [ $\text{C}_{ipso}$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.

MS [267 °C,  $m/z$  (%): 608 (1), 573 (2), 536 (2), 473 (1), 135 (100).

#### 5.4.3.8 Synthese von $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpZrCl}_2]_3$ 16

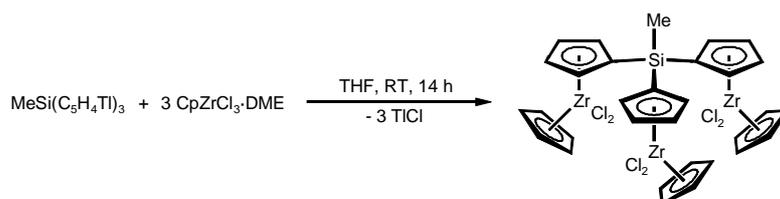
Methode a)



542 mg (0.64 mmol)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  werden in einem 100 ml Dreihalskolben eingewogen und in 50 ml Toluol suspendiert. Die gelbe Suspension wird mit 677 mg (1.92 mmol)  $\text{CpZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  versetzt und langsam auf 110 °C erwärmt. Nach wenigen Minuten färbt sich die überstehende Lösung leicht gelb. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 16 h unter Rückfluß und destilliert im Anschluß das Lösungsmittel im Vakuum ab. Es bleibt ein gelber Feststoff zurück, der in 30 ml Dichlormethan aufgenommen wird. Das entstandene  $\text{TiCl}_4$  wird über eine 1 cm hohe Schicht Celite abfiltriert. Das gelbe Filtrat wird zur Trockne gebracht und der Rückstand dreimal mit je 20 ml Hexan/Benzol (3:1) gewaschen. Es bleibt ein weißer Feststoff zurück, der aus Dichlormethan bei -30 °C umkristallisiert wird. Der Niederschlag wird abgetrennt und im Vakuum getrocknet, wobei man das Produkt in Form eines weißen Pulvers erhält.

Ausbeute: 428 mg (73 %)

Methode b)



In einem 50 ml Rundkolben werden 1.685 g (1.99 mmol)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  und 2.022 g (5.73 mmol)  $\text{CpZrCl}_2 \cdot \text{DME}$  eingewogen und in 40 ml THF suspendiert. Die gelbe Suspension wird bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich bereits nach wenigen Minuten die überstehende Lösung gelb färbt. Man rührt das Reaktionsgemisch 14 h und destilliert danach das Lösungsmittel im Vakuum ab. Es bleibt ein gelber Feststoff zurück, der in 40 ml Dichlormethan aufgenommen wird. Das entstandene  $\text{TiCl}_4$  wird abzentrifugiert und zweimal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen. Die gelben Filtrate werden vereinigt und zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird dreimal mit je 25 ml Benzol/Hexan (1:4) gewaschen und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus Dichlormethan umkristallisiert. Das Produkt fällt in Form eines weißen Pulvers aus und wird nach dem Abtrennen im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.366 g (78 %)

Schmp.:  $237\text{ }^\circ\text{C}$  (Zers.) $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{Cl}_6\text{SiZr}_3$  (M = 917.04 g/mol)

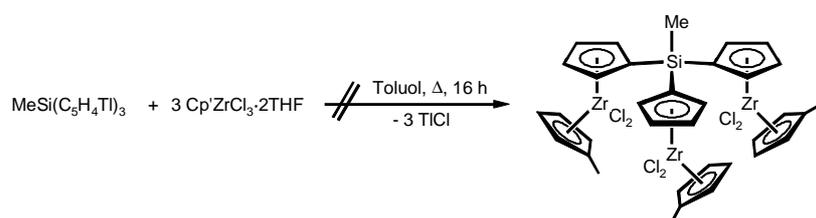
Ber.: C 40.60, H 3.30; gef.: C 40.78, H 3.23.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.37 [s, 15H, ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )], 6.61 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 6.77 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.64 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.63$  ( $\text{CH}_3$ ), 116.34 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 118.14 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 122.79 [ $\text{C}_{\text{ipso}}$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 125.33 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.

**MS** [ $308\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m/z$  (%): 853 (1), 624 (6), 589 (22), 559 (27), 523 (23), 292 (36), 227 (100).

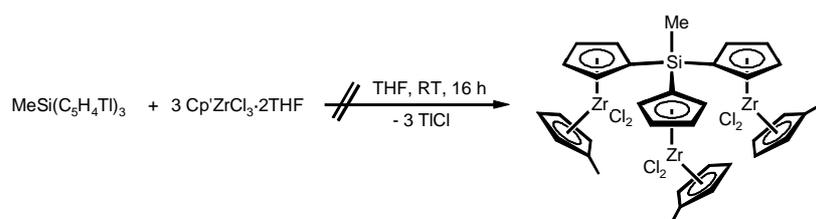
#### 5.4.3.9 Synthese von $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}'\text{ZrCl}_2]_3$ 17



## Methode a)

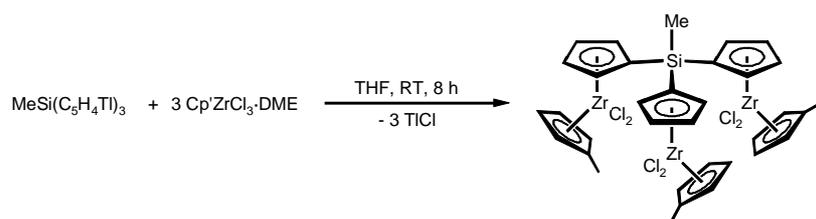
867 mg (1.02 mmol)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  und 1.287 g (3.06 mmol)  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  werden in einem 50 ml Dreihalskolben eingewogen und in 30 ml Toluol suspendiert. Anschließend erhitzt man die gelbe Suspension langsam auf 110 °C und rührt 16 h unter Rückfluß des Lösungsmittels. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der weiße Rückstand in 30 ml Dichlormethan aufgenommen. Die unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert und zweimal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne gebracht. Das in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rückstands zeigt nur die Signale für  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$ .

## Methode b)



In einem 50 ml Dreihalskolben werden 1.143 g (1.16 mmol)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  in 20 ml THF suspendiert. Die gelbe Suspension wird mit 1.671 g (3.97 mmol)  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$  versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 16 h entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und nimmt den Rückstand in 20 ml Dichlormethan auf. Die unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert und zweimal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen. Man vereinigt die gelben Filtrate und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie in  $\text{CDCl}_3$  charakterisiert und als  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$  identifiziert.

Methode c)



In einem 50 ml Schlenkrohr werden 1.698 g (2.00 mmol)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  in 40 ml THF suspendiert und mit 2.203 g (6.00 mmol)  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2\text{-DME}$  versetzt. Man rührt die gelbe Suspension bei Raumtemperatur, wobei sich die überstehende Lösung nach wenigen Minuten gelb färbt. Die Reaktion wird nach 8 h beendet; danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Anschließend nimmt man den weißen Rückstand in 30 ml Dichlormethan auf, zentrifugiert das entstandene  $\text{TiCl}$  ab und wäscht zweimal mit je 10 ml Dichlormethan. Die vereinigten gelben Filtrate werden zur Trockne gebracht. Das Rohprodukt wird erneut in THF aufgenommen und vorsichtig mit Pentan überschichtet. Bei Lagerung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  fällt ein weißer Feststoff aus. Das Produkt wird abgetrennt, im Vakuum getrocknet und als weißes Pulver isoliert.

Ausbeute: 1.342 g (70 %)

$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Cl}_6\text{SiZr}_3$  ( $M = 959.13\text{ g/mol}$ )

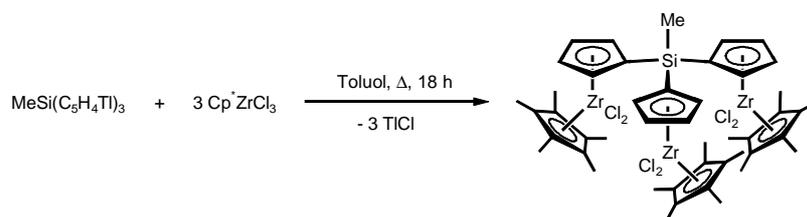
Ber.: C 42.58, H 3.78; gef.: C 42.24, H 3.73.

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.14$  (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 2.27 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 6.09 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$ , 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ )], 6.15 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$ , 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ )], 6.58 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$ , 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 6.76 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.45$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 15.54 ( $\text{CH}_3$ ), 112.49 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ )], 117.89 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 118.48 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ )], 122.57 [ $\text{C}_{\text{ipso}}$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 124.77 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 131.44 [ $\text{C}_{\text{ipso}}$  ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ )] ppm.

**MS** [ $235\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m/z$  (%): 880 (9), 638 (13), 603 (46), 561 (56), 523 (43), 203 (59), 79 (100).

### 5.4.3.10 Synthese von $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]_3$ **18**



In einem 50 ml Dreihalskolben werden 810 mg (0.95 mmol)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  vorgelegt und in 30 ml Toluol suspendiert. Zu der gelben Suspension gibt man 944 mg (2.84 mmol)  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3$  und erhitzt langsam auf 110 °C. Nach wenigen Minuten färbt sich die überstehende Lösung gelb. Das Reaktionsgemisch wird 18 h unter Rückfluß des Lösungsmittels erhitzt. Danach entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und nimmt den gelben Rückstand in 20 ml Dichlormethan auf. Das entstandene  $\text{TiCl}_4$  wird abzentrifugiert und zweimal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen. Die gelben Filtrate werden vereinigt und zur Trockne gebracht. Anschließend wäscht man den gelben Rückstand dreimal mit je 25 ml Benzol/Hexan (1:4) und trocknet den Feststoff im Vakuum. Das Produkt wird in Form eines weißen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 771 mg (72 %)

$\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{Cl}_6\text{SiZr}_3$  ( $M = 1127.44 \text{ g/mol}$ )

Ber.: C 49.01, H 5.36; gef.: C 48.78, H 5.51.

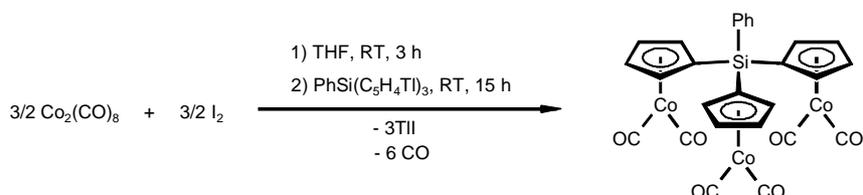
$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.15$  (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 1.99 (s, 45H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 6.09 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5 \text{ Hz}$ , 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 6.46 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5 \text{ Hz}$ , 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.64 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -3.12$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 12.41 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 115.73 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 124.31 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 126.27 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 126.60 [ $\text{C}_{\text{ipso}}$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.

**MS** [317 °C,  $m/z$  (%): 991 (5), 765 (6), 695 (5), 561 (11), 135 (62).

## 5.4.4 Synthese von Komplexen mit Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)phenylsilyl-Liganden

### 5.4.4.1 Synthese von $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Co}(\text{CO})_2]_3$ **19**



In einem 50 ml Rundkolben werden 790 mg (2.31 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  eingewogen und in 20 ml THF gelöst. Anschließend wird die Lösung mit 586 mg (2.31 mmol) Iodkristallen versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch nach einiger Zeit grün verfärbt. Man versetzt das *in situ* erzeugte  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{I}$  mit 1.402 g (1.54 mmol)  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{TI})_3$  und rührt weitere 15 h bei Raumtemperatur. Danach filtriert man das gelbe TII ab und wäscht den Niederschlag mit 10 ml THF. Das rotbraune Filtrat wird zur Trockne gebracht. Anschließend wird der rotbraune Rückstand mit Hexan über eine 5 cm hohe Schicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, 5 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) filtriert. Man destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab und chromatographiert den Rückstand mit Pentan über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, 5 %  $\text{H}_2\text{O}$ ). Die erste gelbe Fraktion wird verworfen, und das Produkt wird in der zweiten gelben Fraktion eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels kann das Produkt in Form eines rotbraunen Feststoffes isoliert werden.

Ausbeute: 237 mg (24 %)

$\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{Co}_3\text{O}_6\text{Si}$  (M = 642.31 g/mol)

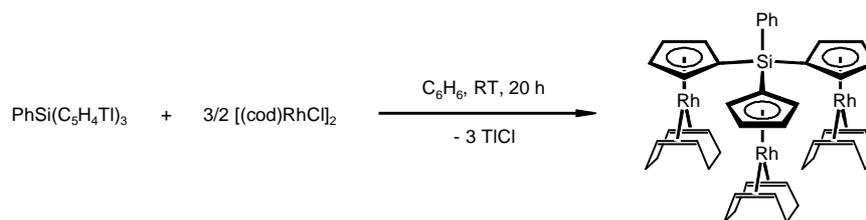
$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 4.75 [s, 12H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 7.23 [m, 3H, ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 7.93 [m, 2H ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 88.80 [ $\text{C}_{\text{ipso}}$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 89.33, 90.46 [ $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 130.71, 133.50, 135.78 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 204.60 (CO) ppm.

MS [125 °C,  $m/z$  (%]):  $m/z$  = 614 (32), 586 (18), 558 (14), 530 (20), 502 (100), 474 (42).

HRMS: ( $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{Co}_3\text{O}_5\text{Si}$ ) Ber.: 613.88409; gef.: 613.88630.

### 5.4.4.2 Synthese von $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Rh}(\text{cod})]_3$ **20**



506 mg (1.03 mmol)  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  werden in 20 ml Benzol gelöst, und die orange Lösung wird mit 623 mg (0.68 mmol)  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{TI})_3$  versetzt. Man rührt das Reaktionsgemisch für 20 h bei Raumtemperatur, wobei sich die überstehende Reaktionslösung gelb verfärbt. Das bei der Reaktion entstandene  $\text{TiCl}_4$  wird abzentrifugiert und das gelbe Filtrat mit Diethylether über eine 5 cm hohe Schicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, 5 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) filtriert. Die gelbe Lösung bringt man anschließend im Vakuum zur Trockne. Es bleibt ein gelber schaumartiger Feststoff zurück. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml Pentan extrahiert, und nach erneutem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produkt in Form eines gelben Feststoffes erhalten. Durch Kristallisation aus Diethylether können röntgenfähige Einkristalle gezüchtet werden.

Ausbeute: 222 mg (35 %)

Schmp.: 273 °C (Zers.)

$\text{C}_{45}\text{H}_{53}\text{Rh}_3\text{Si}$  ( $M = 930.72$  g/mol)

Ber.: C 58.07, H 5.74; gef.: C 57.91, H 5.63.

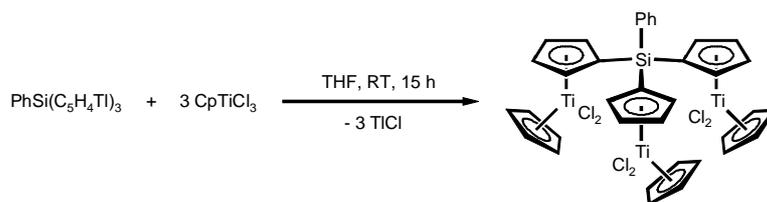
$^1\text{H-NMR}$  [200.13 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ]:  $\delta = 1.85$  (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 2.11 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.75 (m, 12H, CH), 5.01 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 6H,  $(\text{C}_5\text{H}_4)$ ], 5.51 [dt,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $J_{\text{RhH}} = 0.8$  Hz, 6H,  $(\text{C}_5\text{H}_4)$ ], 7.42 [m, 3H,  $(\text{C}_6\text{H}_5)$ ], 8.42 [m, 2H,  $(\text{C}_6\text{H}_5)$ ] ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.91$  (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 2.25 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.91 (m, 12H, CH), 5.05 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 6H,  $(\text{C}_5\text{H}_4)$ ], 5.33 [dt,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $J_{\text{RhH}} = 0.8$  Hz, 6H,  $(\text{C}_5\text{H}_4)$ ], 7.33 [m, 3H,  $(\text{C}_6\text{H}_5)$ ], 8.59 [m, 2H,  $(\text{C}_6\text{H}_5)$ ] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 32.61$  [ $\text{CH}_2$  (cod)], 64.02 [d,  $J_{\text{RhC}} = 13.9$  Hz, CH (cod)], 90.37 [d,  $J_{\text{RhC}} = 3.5$  Hz,  $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 90.72 [d,  $J_{\text{RhC}} = 3.5$  Hz,  $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 127.37, 129.59, 136.29 [ $\text{C}_2\text{-C}_6$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 137.64 [ $\text{C}_{\text{ipso}}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )] ppm. [ $\text{C}_{\text{ipso}}$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] nicht gefunden.

**MS** [245 °C,  $m/z$  (%): 930 (100), 820 (84), 710 (53).

### 5.4.4.3 Synthese von $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpTiCl}_2]_3$ 21



In einem 50 ml Rundkolben werden 853 mg (0.94 mmol)  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  eingewogen und in 30 ml THF suspendiert. Man versetzt die gelbe Suspension mit 623 mg (2.84 mmol)  $\text{CpTiCl}_3$  und rührt bei Raumtemperatur. Bereits nach wenigen Minuten färbt sich die überstehende Lösung rot. Die Reaktion wird nach 15 h abgebrochen und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der rote Rückstand wird in 25 ml Dichlormethan aufgenommen, wobei das Reaktionsprodukt in Lösung geht. Anschließend zentrifugiert man das bei der Reaktion entstandene  $\text{TiCl}_4$  ab und wäscht zweimal mit je 10 ml Dichlormethan. Die Filtrate werden vereinigt und zur Trockne gebracht. Danach wäscht man den roten Rückstand dreimal mit je 25 ml Hexan/Benzol (4:1). Der Feststoff wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus THF/Pentan umkristallisiert. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet und in Form eines orangeroten Pulvers isoliert.

Ausbeute: 681 mg (86 %)

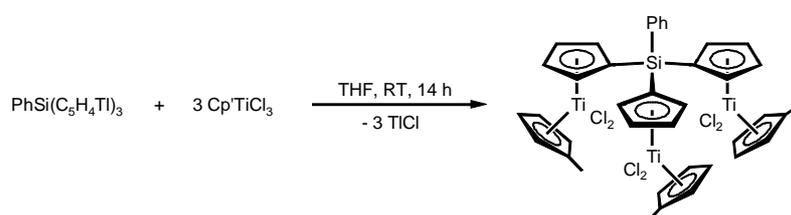
$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Cl}_6\text{SiTi}_3$  ( $M = 849.09\text{ g/mol}$ )

Ber.: C 50.92, H 3.80; gef.: C 51.21, H 3.97.

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.41$  [s, 15H, ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )], 6.66 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$ , 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 7.07 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$ , 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 7.49 [m, 3H, ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 7.88 [m, 2H, ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.64 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 121.08$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 121.19 [ $\text{C}_{ipso}$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 122.24 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 127.73, 127.87 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.59 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 130.75 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 136.86 [ $\text{C}_{ipso}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )] ppm.

### 5.4.4.4 Synthese von $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]_3$ 22



In einem 50 ml Rundkolben werden 1.027 g (1.13 mmol)  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  vorgelegt und in 30 ml THF suspendiert. Man versetzt die gelbe Suspension mit 762 mg (3.27 mmol)  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  und rührt bei Raumtemperatur. Bereits nach wenigen Minuten färbt sich die überstehende Lösung rot. Das Reaktionsgemisch wird zur Vervollständigung der Reaktion für weitere 14 h gerührt. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den roten Rückstand in 25 ml Dichlormethan auf. Das Produkt geht dabei in Lösung, das bei der Reaktion gebildete  $\text{TiCl}_3$  wird abzentrifugiert und dreimal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden zur Trockne gebracht, und man erhält einen roten Feststoff. Man wäscht den Rückstand dreimal mit je 25 ml eines Gemischs aus Benzol/Hexan (1:4). Das Produkt wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert und in Form eines roten Pulvers isoliert.

Ausbeute: 967 mg (94 %)

Schmp.:  $256\text{ }^\circ\text{C}$  (Zers.)

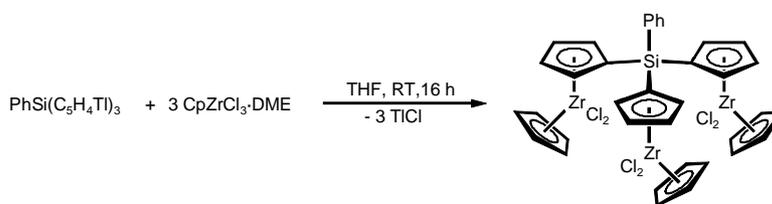
$\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{SiTi}_3$  (M = 891.17 g/mol)

Ber.: C 52.56, H 4.30; gef.: C 52.38, H 4.19.

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.33$  (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 6.14 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ )], 6.18 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ )], 6.62 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 7.05 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 7.46 [m, 3H, ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 7.85 [m, 2H, ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.32$  ( $\text{CH}_3$ ), 115.81 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ )], 121.94 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 125.45 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ )], 126.94 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.73 [ $\text{C}_{\text{ipso}}$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 128.82 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 130.97 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.13 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 135.53 [ $\text{C}_{\text{ipso}}$  ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ )], 136.79 [ $\text{C}_{\text{ipso}}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )] ppm.

#### 5.4.4.5 Synthese von $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]_3$ 23



Man wiegt 360 mg (0.40 mmol)  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  in einem 50 ml Dreihalskolben ein und fügt 20 ml THF zu. Die gelbe Suspension wird danach mit 450 mg (1.28 mmol)  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach wenigen Minuten färbt sich die überstehende

Reaktionslösung gelb. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen. Das Produkt geht in Lösung, das gebildete  $\text{TiCl}_4$  wird abzentrifugiert und zweimal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten gelben Filtrate werden im Vakuum zur Trockne gebracht. Man wäscht den gelben Rückstand dreimal mit je 20 ml eines Gemischs aus Hexan/Benzol (3:1). Das Produkt bleibt als weißes Pulver zurück und wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 266 mg (68 %)

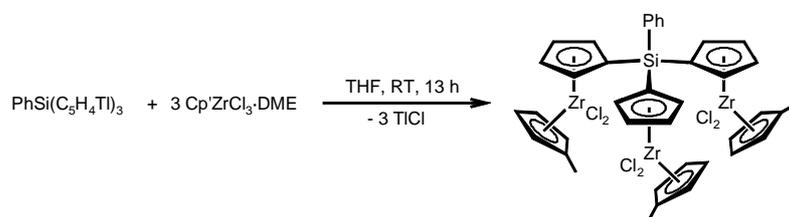
Schmp.: 228 °C (Zers.)

$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Cl}_6\text{SiZr}_3$  (M = 979.11 g/mol)

Ber.: C 44.16 %, H 3.29 %; gef.: C 44.38, H 3.03.

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.26 [s, 15H, ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )], 6.66 [t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.6 Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 6.92 [t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.6 Hz, 6H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 7.53 [m, 3H, ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )], 7.96 [m, 2H, ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )] ppm.

#### 5.4.4.6 Synthese von $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]_3$ 24



In einem 50 ml Schlenkrohr werden 886 mg (0.97 mmol)  $\text{PhSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti})_3$  zusammen mit 1.074 g (2.93 mmol)  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2 \cdot \text{DME}$  eingewogen und in 30 ml THF suspendiert. Man rührt die gelbe Suspension bei Raumtemperatur, wobei sich die überstehende Lösung bereits nach wenigen Minuten gelb färbt. Das Reaktionsgemisch wird 13 h bei Raumtemperatur gerührt, und anschließend destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der gelbe Rückstand wird in 25 ml Dichlormethan aufgenommen. Hierbei geht das Produkt in Lösung; das entstandene  $\text{TiCl}_4$  wird abzentrifugiert und zweimal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne gebracht. Der gelbe Rückstand wird dreimal mit je 25 ml eines Gemischs aus Benzol/Hexan (1:4) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird in Form eines weißen Pulvers isoliert.

Ausbeute: 806 mg (81 %)

$C_{39}H_{38}Cl_6SiZr_3$  (M = 1021.19 g/mol)

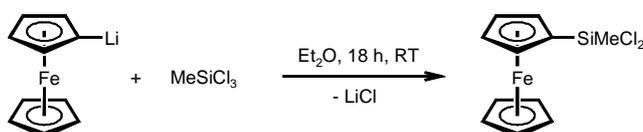
Ber.: C 45.87, H 3.75; gef.: C 45.63, H 3.96.

$^1H$ -NMR (200.13 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.24 (s, 9H,  $CH_3$ ), 5.97 [m, 12H, ( $C_5H_4Me$ )], 6.63 [t,  $^3J_{HH} = 2.6$  Hz, 6H, ( $C_5H_4$ )], 6.91 [t,  $^3J_{HH} = 2.6$  Hz, 6H, ( $C_5H_4$ )], 7.51 [m, 3H, ( $C_6H_5$ )], 7.95 [m, 2H, ( $C_6H_5$ )] ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50.32 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 15.48 ( $CH_3$ ), 112.52 [ $C_2$ - $C_5$  ( $C_5H_4Me$ )], 118.89 [ $C_2$ - $C_5$  ( $C_5H_4Me$ )], 119.01 [ $C_2$ - $C_5$  ( $C_5H_4$ )], 120.73 [ $C_{ipso}$  ( $C_5H_4$ )], 125.48 [ $C_2$ - $C_5$  ( $C_5H_4$ )], 127.98 ( $C_6H_5$ ), 131.37 [ $C_{ipso}$  ( $C_5H_4Me$ )], 136.71 [ $C_{ipso}$  ( $C_6H_5$ )] ppm. 2 Signale des Phenylsubstituenten wurden nicht gefunden.

## 5.4.5 Stufenweiser Aufbau des Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylsilan-Liganden

### 5.4.5.1 Synthese von $(C_5H_5)Fe(C_5H_4)SiMeCl_2$ 25



In einem 500 ml Dreihalskolben werden 60 ml (0.51 mol)  $MeSiCl_3$  in 100 ml Diethylether gelöst und im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend tropft man innerhalb von 30 Minuten eine Suspension von 21.64 g (0.11 mol) Monolithioferrocen in 250 ml Diethylether zu. Man erwärmt danach die orange Suspension auf Raumtemperatur und rührt 18 h. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 100 ml Hexan aufgenommen. Das bei der Reaktion entstandene  $LiCl$  filtriert man über eine 1 cm hohe Schicht Celite ab und wäscht zweimal mit je 50 ml Hexan. Das rote Filtrat wird zur Trockne gebracht, und man erhält dabei das Produkt in Form eines roten Feststoffes.

Ausbeute: 27.01 g (82 %)

$C_{11}H_{12}Cl_2FeSi$  (M = 299.05 g/mol)

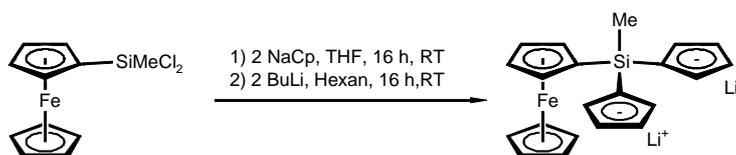
Ber.: C 44.18, H 4.04; gef.: C 44.36, H 3.91.

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.01$  (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 4.25 [s, 5H, ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )], 4.34 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 4.51 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.53$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 66.44 [ $C_{\text{ipso}}$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 69.22 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 72.25, 72.98 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.

**MS** [72 °C,  $m/z$  (%): 298 (100), 283 (5), 263 (6), 233 (23).

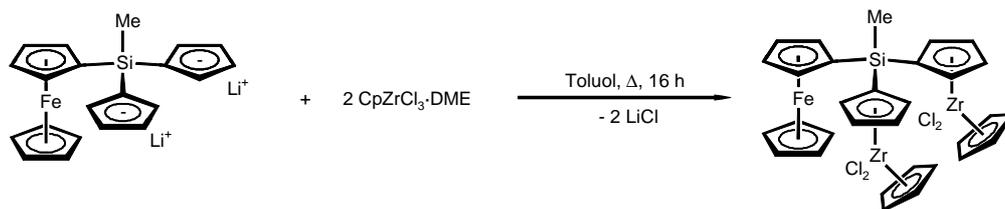
#### 5.4.5.2 Synthese von $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}]\text{Li}_2$ 26



In einem 1 l Dreihalskolben werden 17.67 g (200.61 mmol) NaCp vorgelegt und in 300 ml THF gelöst. Die klare Lösung kühlt man anschließend auf  $-78$  °C ab und tropft langsam eine Lösung von 26.56 g (88.81 mmol)  $\text{FcSiMeCl}_2$  in 100 ml THF zu. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt. Danach destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den roten Rückstand in 200 ml Hexan auf. Dabei geht das Reaktionsprodukt in Lösung, und das entstandene NaCl filtriert man über eine D3-Fritte ab. Das rote Filtrat wird auf  $-78$  °C abgekühlt und langsam mit 72 ml (180.00 mmol) einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan ( $c = 2.5$  mol/l) versetzt. Während der Zugabe fällt das Produkt in Form eines gelben Feststoffes aus. Im Anschluß erwärmt man auf Raumtemperatur und rührt 16 h. Danach wird das Produkt über eine D3-Fritte abfiltriert und dreimal mit je 50 ml Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das Produkt in Form eines gelben Pulvers isoliert.

Ausbeute: 14.14 g (43 %)

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Li}_2\text{FeSi}$  ( $M = 370.20$  g/mol)

5.4.5.3 Synthese von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpZrCl}_2]_2[\text{CpFe}]$  27

In einem 50 ml Dreihalskolben werden 209 mg (0.56 mmol)  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpFe}]\text{Li}_2$  zusammen mit 380 mg (1.08 mmol)  $\text{CpZrCl}_3 \cdot \text{DME}$  in 20 ml Toluol suspendiert. Die orange Suspension wird langsam auf 110 °C erhitzt und für 16 h unter Rückfluß des Lösungsmittels gerührt. Danach destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den Rückstand in 20 ml Dichlormethan auf, wobei das Produkt in Lösung geht. Das bei der Reaktion entstandene  $\text{LiCl}$  filtriert man über eine 1 cm hohe Schicht Celite ab und wäscht zweimal mit je 5 ml Dichlormethan. Die orange Lösung wird auf ein Volumen von ca. 2 ml eingeeengt und in 30 ml Hexan eingetropft. Es fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der abgetrennt und dreimal mit je 20 ml Hexan gewaschen wird. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das Produkt in Form eines hellgelben Pulvers erhalten. Aus Deuteriochloroform konnten zur Einkristall-Röntgenuntersuchung geeignete Kristalle gezüchtet werden.

Ausbeute: 297 mg (68 %)

Schmp.: 223 °C (Zers.)

$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{FeSiZr}_2$  ( $M = 810.76$  g/mol)

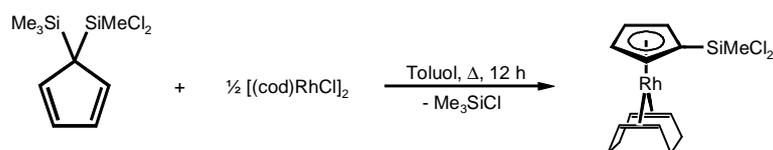
Ber.: C 45.92, H 3.73; gef.: C 45.81, H 3.58.

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.11$  (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 4.05 [s, 5H, ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )], 4.20 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 2H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 4.48 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 2H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 6.17 [s, 10H, ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )], 6.57 [dt,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9, 2.8$  Hz, 2H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 6.74 [dt,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9, 2.8$  Hz, 2H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 6.80 - 6.88 [m, 4H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -3.57$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 67.89 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 68.60 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 71.81 ( $\text{C}_{\text{ipso}} \text{C}_5\text{H}_4$ ), 74.38 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 116.34 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 117.05, 121.19, 123.04, 123.23, 125.03 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ) ppm.

**MS** [234 °C,  $m/z$  (%): 809 (12), 619 (5), 554 (5), 518 (4), 481 (6), 292 (34), 186 (100).

### 5.4.5.4 Synthese von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ 28



In einem 50 ml Rundkolben werden 685 mg (1.39 mmol)  $[(cod)RhCl]_2$  vorgelegt und in 30 ml Toluol gelöst. Die gelbe Lösung versetzt man mit 699 mg (2.78 mmol)  $(C_5H_4)(SiMeCl_2)(SiMe_3)$  und erhitzt langsam auf 110 °C. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach werden das Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt, und es bleibt ein gelboranger Feststoff zurück. Man überführt den Rückstand in eine Sublimationsappatur. Man sublimiert das Produkt bei 80 °C im Hochvakuum. Der Komplex scheidet sich in Form hellgelber Kristalle am Kühlfinger ab.

Ausbeute: 860 mg (80%)

$C_{14}H_{19}Cl_2SiRh$  ( $M = 389.20$  g/mol)

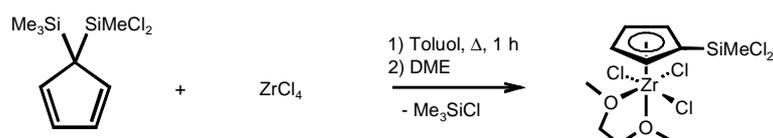
Ber.: C 43.21, H 4.92; gef.: C 42.92, H 4.61.

$^1H$ -NMR (200.13 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.85$  (s, 3H,  $SiMeCl_2$ ), 1.83, (m, 4H,  $CH_2$ ), 2.11 (m, 4H,  $CH_2$ ), 3.91 (m, 4H, CH), 4.52 [t,  $^3J_{HH} = 2.0$  Hz, 2H,  $(C_5H_4)$ ], 5.19 [dt,  $^3J_{HH} = 2.0$  Hz,  $J_{RhH} = 0.8$  Hz, 2H,  $(C_5H_4)$ ] ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50.32 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.15$  ( $SiMeCl_2$ ), 32.37 [ $CH_2$  (cod)], 65.47 [d,  $J_{RhC} = 13.7$  Hz, CH (cod)], 90.12, 93.11 [d,  $J_{RhC} = 4.1$  Hz,  $C_2-C_5$  ( $C_5H_4$ )], 131.51 [ $C_{ipso}$  ( $C_5H_4$ )] ppm.

MS [72 °C,  $m/z$  (%): 388 (72), 280 (45), 275 (100).

### 5.4.5.5 Synthese von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]ZrCl_3 \cdot DME$ 29



In einem 50 ml Schlenkrohr werden 950 mg (4.08 mmol)  $ZrCl_4$  in 20 ml Toluol suspendiert und anschließend mit 1.044 g (4.12 mmol)  $(C_5H_4)(SiMeCl_2)(SiMe_3)$  versetzt. Danach versieht man das Schlenkrohr mit einem Überdruckventil und erhitzt unter Rühren langsam auf 80 °C.

Die anfangs weiße Suspension verfärbt sich hierbei unter Auflösung des  $ZrCl_4$  nach orangerot. Nach 1 h wird die Reaktion beendet, und es werden 20 ml DME hinzugefügt. Danach zentrifugiert man den noch vorhandenen Feststoff ab, engt die Lösung auf ca. 20 ml ein und stellt die orangerote Lösung über Nacht auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Es fällt ein gelber Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Feststoff zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man das gewünschte Produkt in Form eines ockerfarbenen Pulvers.

Ausbeute: 1.65 g (87 %)

$C_{10}H_{17}Cl_5O_2SiZr$  ( $M = 465.81\text{ g/mol}$ )

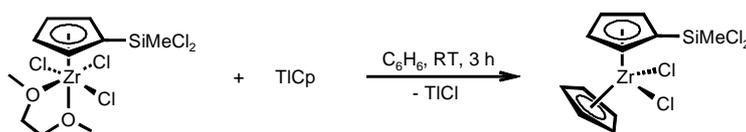
Ber.: C 25.79, H 3.68; gef.: C 25.58, H 3.76.

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.24$  (s, 3H SiMeCl<sub>2</sub>), 3.91 (s, br, 6H OCH<sub>3</sub>), 4.16 (s, br, 4H OCH<sub>2</sub>), 6.81 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6\text{ Hz}$ , 2H, (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)], 6.99 ppm, [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6\text{ Hz}$ , 2H, (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (50.32 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.21$  (SiMeCl<sub>2</sub>), 117.79 [ $C_{\text{ipso}}$  (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)], 122.35, 126.23 [C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)] ppm.

MS [ $85\text{ }^\circ\text{C}$ , m/z (%): 376 (2), 361 (1), 339 (3), 142 (100).

#### 5.4.5.6 Synthese von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]CpZrCl_2$ 30



In einem 50 ml Dreihalskolben suspendiert man 1.057 g (2.27 mmol)  $[(C_5H_4)SiMeCl_2]ZrCl_3 \cdot DME$  in 20 ml Benzol und versetzt mit 612 mg (2.27 mmol) TICp. Hierbei schlägt die Farbe der Suspension schlagartig nach weiß um. Das Reaktionsgemisch wird anschließend für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach dekantiert man die überstehende farblose Lösung ab und wäscht den weißen Feststoff zweimal mit je 10 ml Dichlormethan. Die vereinigten Lösungen werden zur Trockne gebracht wobei die Verbindung in Form eines weißen Feststoffes isoliert wird.

Ausbeute: 846 mg (92 %)

$C_{11}H_{12}Cl_4SiZr$  ( $M = 405.33\text{ g/mol}$ )

Ber.: C 32.60, H 2.98; gef.: C 32.78, H 3.11.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.95$  (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 5.78 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 2H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 5.93 [s, 5H ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )], 6.40 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 2H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.14$  (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 6.56 [s, 5H ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )], 6.64 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 2H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )], 6.94 [t,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 2H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (50.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta = 6.42$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 116.47 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 117.30, 125.21 [ $\text{C}_2\text{-C}_5$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )] ppm,  $C_{\text{ipso}}$  wurde nicht gefunden.

**MS** [92 °C, m/z (%): 404 (9), 367 (6), 339 (100), 142 (58).

## 5.4.6 Polymerisation von Ethylen

### 5.4.6.1 Katalysator: $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$

In den Glaseinsatz eines Edelstahlautoklaven werden 20 ml Toluol vorgelegt. Zu dem Lösungsmittel fügt man 4.6 ml (6.84 mmol) einer 10 %igen Lösung von MAO in Toluol hinzu, und der Autoklav wird im Wasserbad auf 30 °C erhitzt. Nach 15 Minuten gibt man 1 ml (6.84  $\mu\text{mol}$ ) einer Lösung von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  in Toluol ( $c = 6.84 \cdot 10^{-3}$  mol/l) zu und rührt weitere 5 Minuten. Danach wird ein Ethylen-Druck von 5 bar eingestellt. Die Polymerisation wird bei konstantem Druck eine Stunde lang durchgeführt. Anschließend entspannt man den Autoklaven und gibt vorsichtig 10 ml einer 20 %igen Lösung von HCl in Methanol zu. Das Reaktionsgemisch wird in 200 ml der HCl-Lösung gegossen und das Polymer über einen Büchnertrichter abfiltriert. Anschließend wäscht man mit Wasser und Methanol. Das Polyethylen wird bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 4.068 g

Schmp.: 129 °C

### 5.4.6.2 Katalysator: $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpZrCl}_2]_3$

In den Glaseinsatz eines Edelstahlautoklaven werden 18 ml Toluol vorgelegt. Zu dem Lösungsmittel fügt man 4.6 ml (6.84 mmol) einer 10 %igen Lösung von MAO in Toluol hinzu, und der Autoklav wird im Wasserbad auf 30 °C erhitzt. Nach 15 Minuten gibt man 2.79 ml (2.28  $\mu\text{mol}$ ) einer Lösung von  $\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3[\text{CpZrCl}_2]_3$  **16** in Toluol ( $c = 8.18 \cdot 10^{-4}$  mol/l) zu und rührt weitere 5 Minuten. Danach wird ein Ethylen-Druck von 5 bar eingestellt. Die Polymerisation wird bei konstantem Druck eine Stunde lang durchgeführt. Anschließend entspannt man den Autoklaven und gibt vorsichtig 10 ml einer 20 %igen Lösung von HCl in Methanol zu. Das Reaktionsgemisch wird in 200 ml der HCl-Lösung gegossen und das Polymer über einen Büchnertrichter abfiltriert. Anschließend wäscht man mit Wasser und Methanol. Das Polyethylen wird bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 844 mg

Schmp.: 134 °C

## 6 Anhang

### 6.1 Abkürzungsverzeichnis

br	breites Signal (NMR)
Bu	n-Butyl
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
cod	Cycloocta-1,5-dien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp <sup>*</sup>	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp <sup>′</sup>	Methylcyclopentadienyl
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DME	1,2-Dimethoxyethan
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
Fc	Ferrocenyl
HRMS	Hochauflösungsmassenspektrometrie
Ind	Indenyl
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
M	Metall
m	Multipllett
m/z	Masse/Ladungsverhältnis in atomaren Einheiten
M <sup>+</sup>	Molekülion
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
ML <sub>n</sub>	Übergangsmetallfragment
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernspin-Resonanz-Spektroskopie
Ph	Phenyl
R	organischer Rest

---

s	Singulett
Schmp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
ÜM	Übergangsmetall
Zers.	Zersetzung

## 6.2 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1993**, 13.
- <sup>2</sup> (a) W. C. Zeise, *Ann. Physik* **1827**, 9, 632; (b) W. C. Zeise, *Ann. Physik* **1832**, 21, 498; (c) W. C. Zeise, *Ann. Physik* **1832**, 21, 542.
- <sup>3</sup> L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc. (London)* **1890**, 57, 749.
- <sup>4</sup> P. L. Pauson, T. J. Kealy, *Nature* **1951**, 168, 1039.
- <sup>5</sup> S. A. Miller, J. A. Tebboth, T. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- <sup>6</sup> E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, 7, 377.
- <sup>7</sup> G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- <sup>8</sup> (a) B. Cornils, W. A. Herrmann, C. Kohlpaintner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 544, (b) B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2219.
- <sup>9</sup> (a) W. Reppe, *Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und des Kohlenoxids*, Springer, Berlin, **1949**, 24; (b) W. Reppe, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 582, 1.
- <sup>10</sup> (a) K. Ziegler, H. Breil, H. Martin, E. Holzkamp, DE 973.626 **1953/1960**; (b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541; (c) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545.
- <sup>11</sup> (a) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, IT 535.712 **1954/1955**; (b) G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393.
- <sup>12</sup> B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1+2, VCH, Weinheim, **1996**; (b) K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; (c) A. Behr, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem., 6th Ed., Electronic Release*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- <sup>13</sup> J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 176.
- <sup>14</sup> (a) J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1965**, 131; (b) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
- <sup>15</sup> W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 251.
- <sup>16</sup> D. Forster, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 255.

- <sup>17</sup> (a) H. Brunner, W. Zettelmeier (Hrsg.), *Handbook of Enantioselective Catalysis*, Vol. 1+2; VCH, Weinheim, **1993**; (b) I. Ojima (Hrsg.), *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH Publishers, New York, **1993**; (c) R. Noyori (Hrsg.), *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley & Sons, Chichester, **1994**.
- <sup>18</sup> W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507.
- <sup>19</sup> (a) A. Togni, R. L. Halterman (Hrsg.), *Metallocenes*, Vol. 1+2, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; (b) H.-H. Brintzinger, *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.), Springer, Berlin, **1988**, 249; (c) G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger (Hrsg.), *Ziegler Catalysts*, Springer, Berlin, **1995**; (d) W. Kaminsky (Hrsg.) *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Springer, Berlin, **1999**.
- <sup>20</sup> D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41.
- <sup>21</sup> S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637.
- <sup>22</sup> R. D. Adams, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2251.
- <sup>23</sup> (a) C. P. Casey, R. M. Bullock, W. C. Fultz, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1982**, *1*, 1591; (b) M. D. Rausch, B. H. Edwards, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3882; (c) F. T. Ladipo, G. K. Anderson, N. P. Rath, *Organometallics* **1994**, *13*, 4741; (d) P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, A. M. Arif, *Organometallics* **1996**, *15*, 904.
- <sup>24</sup> (a) N. E. Schore, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7410; (b) T. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer, A. Woltermann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 321; (c) J. C. LeBlanc, C. Moïse, A. Maisonnat, R. Poilblanc, C. Charier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *231*, C43; (d) D. R. Tueting, S. R. Iyer, N. E. Schore, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 349.
- <sup>25</sup> (a) R. T. Kettenbach, W. Bonrath, H. Butenschön, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1657; (b) M. Sawamura, R. Kuwano, Y. Ito, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 92; (c) H. C. L. Abbenhuis, U. Burckhardt, V. Gramlich, A. Togni, A. Albinati, B. Müller, *Organometallics* **1994**, *13*, 4481; (d) B. Bosch, G. Erker, R. Fröhlich, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 446.
- <sup>26</sup> (a) H.-H. Brintzinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7301; (b) J. C. Smart, C. Curtis, *J. Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1788; (c) M. L. H. Green, M. L. Poveda, J. Bashkin, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 30; (d) E. Royo, P. Royo, T. Cunenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2000**, *19*, 5559.
- <sup>27</sup> (a) K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1676; (b) K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *Organometallics* **1984**, *3*, 82; (c) M. J. Freeman, A. G.

- Orpen, N. G. Connelly, I. Manners, S. J. Raven, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2283; (d) M. Lacoste, D. Astruc, M.-T. Garland, F. Varret, *Organometallics* **1988**, 7, 2253.
- <sup>28</sup> K. C. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6050.
- <sup>29</sup> (a) H. Köpf, W. Kahl, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 64, C37; (b) C. S. Bajgur, W. R. Tikkanen, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2539; (c) G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8103; (d) J. Müller, F. Lüdemann, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, 167; (e) V. P. Conticello, L. Brard, M. A. Giardello, Y. Tsuji, M. Sabat, C. L. Stern, T. J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2761.
- <sup>30</sup> E. W. Abel, S. Moorhouse, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 29, 227.
- <sup>31</sup> (a) J. Weaver, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1439; (b) P. A. Wegner, V. A. Uski, R. P. Kiester, S. Dabestani, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4846; (c) H. E. Bryndza, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4766; (d) M. E. Wright, T. M. Mezza, G. O. Nelson, N. R. Armstrong, V. W. Day, M. R. Thompson, *Organometallics* **1983**, 2, 1711; (e) W. Abriel, J. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 302, 363; (f) C. Lo Sterzo, *Organometallics* **1990**, 9, 3185; (g) H. G. Alt, S. J. Palackal, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 388, 105; (h) J. Heck, J. Körnich, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 543, 153.
- <sup>32</sup> G. Erker, K. Berg, L. Treschanke, K. Engel, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1277.
- <sup>33</sup> P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, 1, 793.
- <sup>34</sup> K. P. Reddy, J. L. Petersen, *Organometallics* **1989**, 8, 2107.
- <sup>35</sup> (a) K. P. Reddy, J. L. Petersen, *Organometallics* **1989**, 8, 547; (b) J. Cacciola, K. P. Reddy, J. L. Petersen, *Organometallics* **1992**, 11, 665.
- <sup>36</sup> T. Cuenca, J. C. Flores, R. Gómez, P. Gómez-Sal, M. Parra-Hake, P. Royo, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3608.
- <sup>37</sup> S. Ciruelos, T. Cuenca, J. C. Flores, R. Gómez, P. Gómez-Sal, P. Royo, *Organometallics* **1993**, 12, 944.
- <sup>38</sup> I. E. Nifant'ev, K. A. Butakov, Z. G. Aliev, I. F. Urazovski, *Organomet. Chem. USSR* **1991**, 4, 622.
- <sup>39</sup> I. E. Nifant'ev, M. V. Borzov, A. V. Churakov, *Organometallics* **1992**, 11, 3942.
- <sup>40</sup> (a) R. J. Burt, J. Chatt, G. J. Leigh, J. H. Teuben, A. Westerhof, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 129, C33; (b) P. Jutzi, M. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 173, 221; (c) O. T.

- Beachley, J. F. Less, T. E. Glassman, M. R. Churchill, L. A. Buttrey, *Organometallics* **1990**, *9*, 2488.
- 41 T. Ushioda, M. L. H. Green, J. Haggitt, X. Yan, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 155.
- 42 G. M. Diamond, M. L. H. Green, N. A. Popham, A. N. Chernega, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 727.
- 43 J. L. Huhmann, J. Y. Corey, N. P. Rath, *Organometallics* **1996**, *15*, 4063.
- 44 J. L. Huhmann, J. Y. Corey, N. P. Rath, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 61.
- 45 J. Y. Corey, J. L. Huhmann, N. P. Rath, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3203.
- 46 A. M. Cano, J. Cano, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 1.
- 47 H. Lang, S. Blau, A. Muth, K. Weiß, U. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, C32.
- 48 S. K. Noh, J. Kim, J. Jung, C. S. Ra, D. Lee, H. B. Lee, S. W. Lee, W. S. Huh, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 90.
- 49 S. Jüngling, R. Mülhaupt, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, 191.
- 50 M. Mitani, K. Oouchi, M. Hayakawa, T. Yamada und T. Mukaiyama, *Polym. Bull.* **1995**, *35*, 677.
- 51 G. M. Diamond, A. N. Chernega, P. Mountford, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 921.
- 52 M. L. H. Green, N. H. Popham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1049.
- 53 P. Escarpa Gaede, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *616*, 29.
- 54 M. Mitani, M. Hayakawa, T. Yamada, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2967.
- 55 T. Kinoshita, S. Tatsumi, Y. Zanka, S. Tsuji, Y. Takamuki, M. Fukumasa, K. Takeuchi, K. Okamoto; *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6673.
- 56 A. Bonny, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 224.
- 57 M. Stradiotto, S. S. Rigby, D. W. Hughes, M. A. Brook, A. D. Bain, M. J. McGlinchey, *Organometallics* **1996**, *15*, 5645.
- 58 H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 21.
- 59 J. Müller, K. Ha, O. Lettau, R. Schubert, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 192.
- 60 (a) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975; (b) D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072.
- 61 (a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99; (b) H. Sinn, W. Kaminsky H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396.

- <sup>62</sup> (a) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325; (b) M. Bochmann, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1993**, 41, 1220; (c) M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1206.
- <sup>63</sup> (a) P. Cossee, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 12, 17; (b) P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 80; (c) E. J. Arlman, *J. Catal.* **1964**, 3, 89; (d) E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
- <sup>64</sup> (a) D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 81; (b) W. P. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5312; (c) W. P. Long, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1953.
- <sup>65</sup> (a) P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 1; (b) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255; (c) M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255.
- <sup>66</sup> W. Kaminsky (Hrsg.), *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Springer, Berlin, **1999**.
- <sup>67</sup> H. P. Fritz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 313.
- <sup>68</sup> J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 181.
- <sup>69</sup> R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4211.
- <sup>70</sup> A. M. Cardoso, R. J. H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1156.
- <sup>71</sup> E. C. Lund, T. Livinghouse, *Organometallics* **1990**, 9, 2426.
- <sup>72</sup> U. Siemling, P. Jutzi, B. Neumann, H. G. Stammer, *Organometallics* **1992**, 11, 1328.
- <sup>73</sup> G. Erker, C. Sarter, M. Albrecht, S. Dehnicke, C. Krüger, E. Raabe, R. Schlund, R. Benn, A. Rufinska, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 89.
- <sup>74</sup> N. J. Wells, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, C17.
- <sup>75</sup> M. D. Rausch, Y. F. Chang, H. B. Gordon, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1355.
- <sup>76</sup> Y. A. Ustynyuk, T. I. Voevodskaya, N. A. Zharikova, N. A. Ustynyuk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1968**, 181, 372.
- <sup>77</sup> C. Moberg, M. Nilsson, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 49, 243.
- <sup>78</sup> H. Werner, V. Harder, E. Deckelmann, *Helv. Chim. Acta* **1969**, 52, 1081.
- <sup>79</sup> T. A. Huber, F. Bélanger-Gariépy, D. Zargarian, *Organometallics* **1995**, 14, 4997.
- <sup>80</sup> R. Wang, F. Bélanger-Gariépy, D. Zargarian, *Organometallics* **1999**, 18, 5548.
- <sup>81</sup> J. D. Atwood (Hrsg.), *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, VCH Publishers, New York, **1997**, 96.
- <sup>82</sup> M. Tasi, T. Ranga, G. Palyi, *Organometallic Synthesis*, (R. B. King, J. J. Eisch, Hrsg.), Vol.4, **1988**, 262.
- <sup>83</sup> (a) E. W. Abel, S. Moorhouse, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 211; (b) N. E. Schore, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 173, 301.

- 84 J. Müller, K. Qioa, *Z. anorg. allg Chem.* **1995**, 621, 1293.
- 85 J. Müller, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 725.
- 86 J. R. Sowa, Jr., R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2537.
- 87 S. D. Robinson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4997.
- 88 B. J. Grimmond, J. Y. Corey, N. P. Rath, *Organometallics* **1999**, 18, 404.
- 89 P. Burger, K. Hortmann, H.-H. Brintzinger, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 66, 127.
- 90 K. Hortmann, H.-H. Brintzinger, *New. J. Chem.* **1992**, 16, 51.
- 91 S. Mansel, U. Rief, M.-H. Prosenc, R. Kirsten, H.-H. Brintzinger, *J. Organometal. Chem.* **1996**, 512, 225.
- 92 P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Mol. Catal.* **1992**, 77, 41.
- 93 C. Janiak, K. C. H. Lange, U. Versteeg, D. Lentz, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1517.
- 94 M. Bochmann, S. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 434, C1.
- 95 D. Cam, F. Sartori, A. Maldotti, *Macromol. Chem. Phys* **1994**, 195, 2817.
- 96 G. C. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1347.
- 97 D.-H. Lee, S. K. Noh, *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, W. Kaminsky (Hrsg.), Springer, Berlin, **1999**, 397.
- 98 R. Schubert, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **1996**.
- 99 A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.
- 100 P. H. Moran, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **1998**.
- 101 K. Pannell, J. Rozell, J. M. Zeigler, *Macromolecules* **1988**, 21, 276.
- 102 D. Foucher, R. Ziembinski, R. Petersen, J. Pudelski, M. Edwards, Y. Ni, J. Massey, C. R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* **1994**, 27, 3992.
- 103 F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 46, 4011.
- 104 B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterböck, K.-H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* **1999**, 18, 4325.
- 105 M. J. MacLachlan, A. J. Lough, W. E. Geiger, I. Manners, *Organometallics* **1998**, 17, 1873.
- 106 M. I. Levenberg, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2634.
- 107 J. Y. Corey, X.-H. Zhu, L. Brammer, N. P. Rath, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1995**, 51, 565.
- 108 R. M. Shaltout, J. Y. Corey, N. P. Rath, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 503, 205.

- <sup>109</sup> P. Seiler, J. D. Dunits, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, 35, 1068.
- <sup>110</sup> B. Royo, P. Royo, L. M. Cadenas, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 551, 293.
- <sup>111</sup> S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Polyhedron* **1998**, 17, 1055.
- <sup>112</sup> J. C. W. Chien, R. Sugimoto, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **1991**, 29, 459.
- <sup>113</sup> J. C. W. Chien, B.-P. Wang, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **1988**, 26, 3089.
- <sup>114</sup> M. O. Kristen, BASF AG Ludwigshafen/Rh., pers. Mitteilung.
- <sup>115</sup> M. Aulbach, F. Küber, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, 28, 197.
- <sup>116</sup> H. Rudolf, W. Trautvetter, K. Wierauch, *Chemische Technologie*, K. Winnacker, L. Kuchler (Hrsg.), Vol. 5, C. Hauser, München, **1972**, 60.
- <sup>117</sup> S. Herzog, J. Dehnert, *Z. Chem.* **1964**, 4, 1.
- <sup>118</sup> D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth & Heinemann, Oxford, **1988**.
- <sup>119</sup> G. Hidalgo, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 37.
- <sup>120</sup> G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 218.
- <sup>121</sup> J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 18.
- <sup>122</sup> A. Davison, P. E. Rakka, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4479.
- <sup>123</sup> K. W. Barnett, *J. Chem. Educ.* **1974**, 51, 422.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Matthias Wolfgang Ludwig Edelmann  
Anschrift Freiligrathstr. 11  
10967 Berlin  
Geburtsdatum: 04. März 1972  
Geburtsort: Ludwigshafen am Rhein  
Familienstand: ledig

## Schulbildung

1978 – 1982 Besuch der Goethe-Mozart-Grundschule in Ludwigshafen-Oppau  
1982 – 1991 Besuch des Wilhelm-von-Humboldt-Gymnasiums in  
Ludwigshafen-Edigheim  
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife am 27. Mai 1991

## Hochschulstudium

10/1991 – 03/1997 Chemiestudium an der Universität Kaiserslautern  
10/1993 Ablegung der Diplom-Vorprüfung  
04/1996 Ablegung der Diplom-Hauptprüfung  
05/1996 – 02/1997 Anfertigung der Diplomarbeit im Ammoniaklaboratorium der BASF  
AG in Ludwigshafen am Rhein unter Betreuung von  
Prof. Dr. M. Regitz  
Thema: Synthese potentieller Zwischenstufen der Carbonylierung von  
Acetylen mit Rhodium-Komplexen und die Untersuchung deren  
Reaktionsverhalten  
04/1997 Wechsel an die Technische Universität Berlin  
04/1997 – 02/2002 Bearbeitung der Dissertation mit dem Thema „Synthese homo- und  
heterotrimetallischer Übergangsmetallkomplexe mit verbrückten  
Cyclopentadienyl-Liganden“ unter Betreuung von Prof. Dr. J. Müller

### **Auslandsaufenthalt**

11/1994 – 03/1995 Studium und Bioanorganisches Praktikum im Rahmen des ERASMUS-Programmes im Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Catania, Italien

### **Stipendium**

04/1997 – 03/2000 Erhalt eines Doktorandenstipendiums im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“

### **Berufstätigkeit**

Seit 04/2000 Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter mit Lehraufgaben am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin

### **Vorträge und Poster**

16.08. – 21.08.98 ICOMC '98, XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry, München  
Poster: "Synthesis and characterisation of homotrimetallic transition metal complexes with a triscyclopentadienyl ligand"

13.05. – 15.05.99 E.O. Fischer Tagung, Schloß Haindorf, bei Wien, Österreich  
Vortrag: "Homo- und heterotrimetallische Cyclopentadienyl-Komplexe als potentielle Katalysatoren"