

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Bis(phosphanimino)methanid als Ligandensystem

Seit geraumer Zeit beschäftigen sich einige Arbeitsgruppen mit dem Phosphanimino-methan  $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2$  als potentielle Vorstufe zu stabilen Metallkomplexen. Das zentrale Kohlenstoffatom von  $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2$  sollte in Analogie zu den anorganischen Ligandensystemen  $[(\text{EPPh}_2)_2\text{N}]^-$  und  $[(\text{EPPh}_2)_2\text{CH}]^-$  (E = O, S, Se) aziden Charakter aufweisen. So wurde gezeigt, daß die mono- und dianionische Verbindungen  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$  bzw.  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{C}\}^{2-}$  durch Deprotonierung der Neutralverbindung  $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2$  erhalten werden können. Beide Liganden fanden bereits in der Haupt- und Übergangsmetallchemie Anwendung und kurz nach dem Beginn der hier vorgestellten Arbeiten mit dem  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden gelang in der Arbeitsgruppe von Cavell die Darstellung des ersten Samariumkomplexes mit dem zweifach deprotonierten Analogon  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{C}\}^{2-}$ .<sup>51</sup>

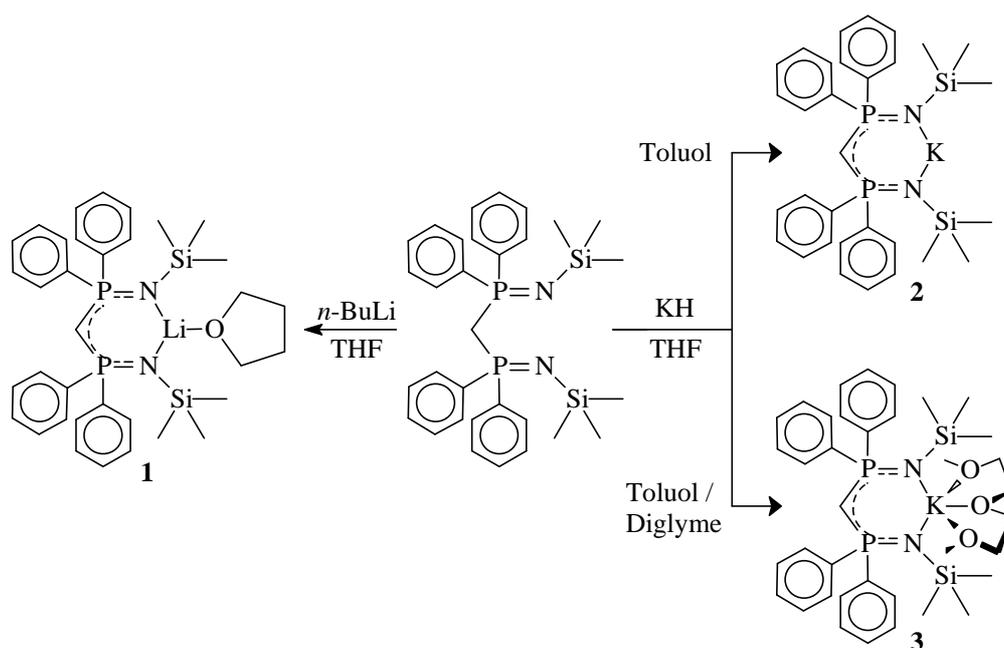
Zur Untersuchung von Reaktivität und Koordinationsverhalten des  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden bezüglich der Seltenerdmetalle war zunächst die Darstellung geeigneter Transferreagenzien auf Alkalimetallbasis vorgesehen, mit welchen dann über Metathesereaktionen ausgehend von wasserfreien Seltenerdmetalltrichloriden die entsprechenden  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Komplexe synthetisiert werden sollten. Die nachfolgenden Derivate sollten in ihrem Aufbau an dem in der Aufgabenstellung vorgestellten Schema eines Polymerisationskatalysators orientiert sein.

#### 3.1.1 {Bis(phosphanimino)methanid}alkalimetallkomplexe

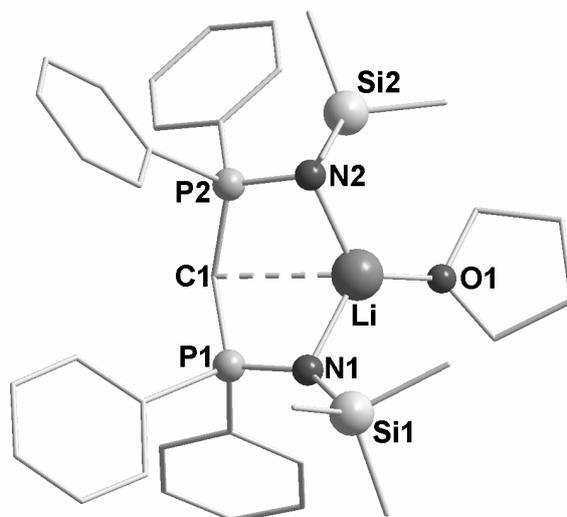
Vor kurzem wurde über die Lithiumderivate  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Li}]$  und  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{C}\}\text{Li}_2]_2$  berichtet. Hierbei wurde die Struktur der Dilithiumverbindung unabhängig von zwei Arbeitsgruppen beschrieben,<sup>52</sup> wobei wiederholte Versuche der Charakterisierung der Monolithiumspezies mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse ohne Erfolg blieben. Als Transferreagenzien sollten nun das bekannte Lithiumsalz und alternativ

das Kaliumsalz des  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden dargestellt werden, um die Unterschiede bezüglich ihrer Reaktivität mit Seltenerdmetalltrichloriden zu untersuchen. Die Lithiumverbindung  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Li}(\text{THF})]$  (**1**) wurde analog der bestehenden Literaturvorschrift durch Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2$  mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium in THF dargestellt (Schema 17). Die beobachteten  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten zeigen eine weitgehende Übereinstimmung mit den Literaturangaben.<sup>52b</sup> Die Beschreibung als Monolithiumsalz wird hierbei durch ein charakteristisches Triplett der Methinprotonensignals bei  $\delta$  1.67 im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum unterstützt, welches jedoch in früheren Berichten bei deutlich tieferem Feld beobachtet wurde ( $\delta$  3.62). Die gemessene Verschiebung ist konsistent mit denen der analogen Kaliumverbindungen ( $\delta$  1.58), wobei der Literaturwert eher im Bereich der Signale des Neutralliganden  $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2$  ( $\delta$  3.51) liegt. Die Molekülstruktur von **1** im Festkörper konnte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelt werden (Abbildung 8).

Verbindung **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen Komplex pro Elementarzelle in Form von farblosen Quadern. Es liegt eine pseudo-triangularare Koordinationssphäre um das Lithiumatom vor, definiert durch die beiden Stickstoffatome (Li-N1 199.3(7) pm, Li-N2 199.9(7) pm) und das Sauerstoffatom des THF-Moleküls (Li-O 192.2(8) pm). Der Bindungswinkel N1-Li-N1 beträgt  $114.5(3)^\circ$  und die Bindungswinkel



**Schema 17:** Alkalimetallkomplexe von  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ .



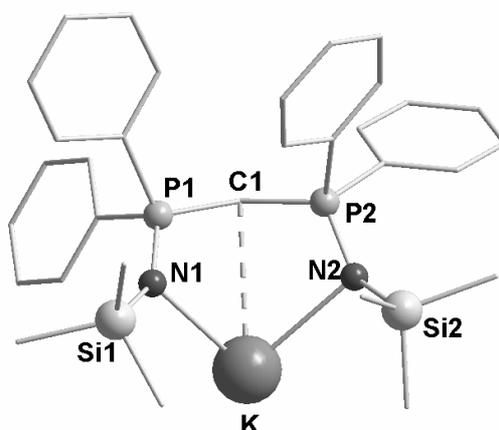
**Abbildung 8:** Molekülstruktur von **1** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: N1-P1 158.0(3), N1-Si1 170.0(3), N1-Li 199.3(7), N2-P2 157.3(3), N2-Si2 168.8(3), N2-Li 199.9(7), O-Li 192.2(8), C1-P2 171.7(4), C1-P1 172.4(3), C1-Li 256.0(8); P1-N1-Si1 134.2(2), P1-N1-Li 97.0(2), P2-N2-Si2 143.6(2), P2-N2-Li 97.0(3), P2-C1-P1 130.3(2), Si1-N1-Li 127.9(3), Si2-N2-Li 118.3(3), N1-Li-N2 114.5(3), O-Li-N1 122.5(4), O-Li-N2 122.9(4).

N1-Li-O 122.5(4)° bzw. N2-Li-O 122.9(4)°. Die Ligandengeometrie entspricht der Erwartung und ein sechsgliedriger N1-P1-C1-P2-N2-Li-Metallazyklus wird durch den Liganden und das Lithiumatom gebildet. Der Metallazyklus liegt in einer Wannenkonformation vor, in welcher das Kohlenstoff- und das Lithiumatom aus der nahezu planaren N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Ebene um 46 pm bzw. 101 pm herausragen. Der Abstand zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und dem Lithiumatom ist mit 256.0(8) pm länger als übliche Li-C-Bindungsabstände,<sup>53</sup> wobei die Verzerrung des sechsgliedrigen Ringes in Richtung des Lithiumatoms durch eine schwache Wechselwirkung hervorgerufen sein könnte. Eine ähnliche Konformation ist bei [{(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [{(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}GaCl<sub>2</sub>]<sup>54</sup> beobachtet worden. Verbindung **1** weist senkrecht zur Ebene des sechsgliedrigen Ringes eine nichtkristallographische Spiegelebene durch C1 und Li auf.

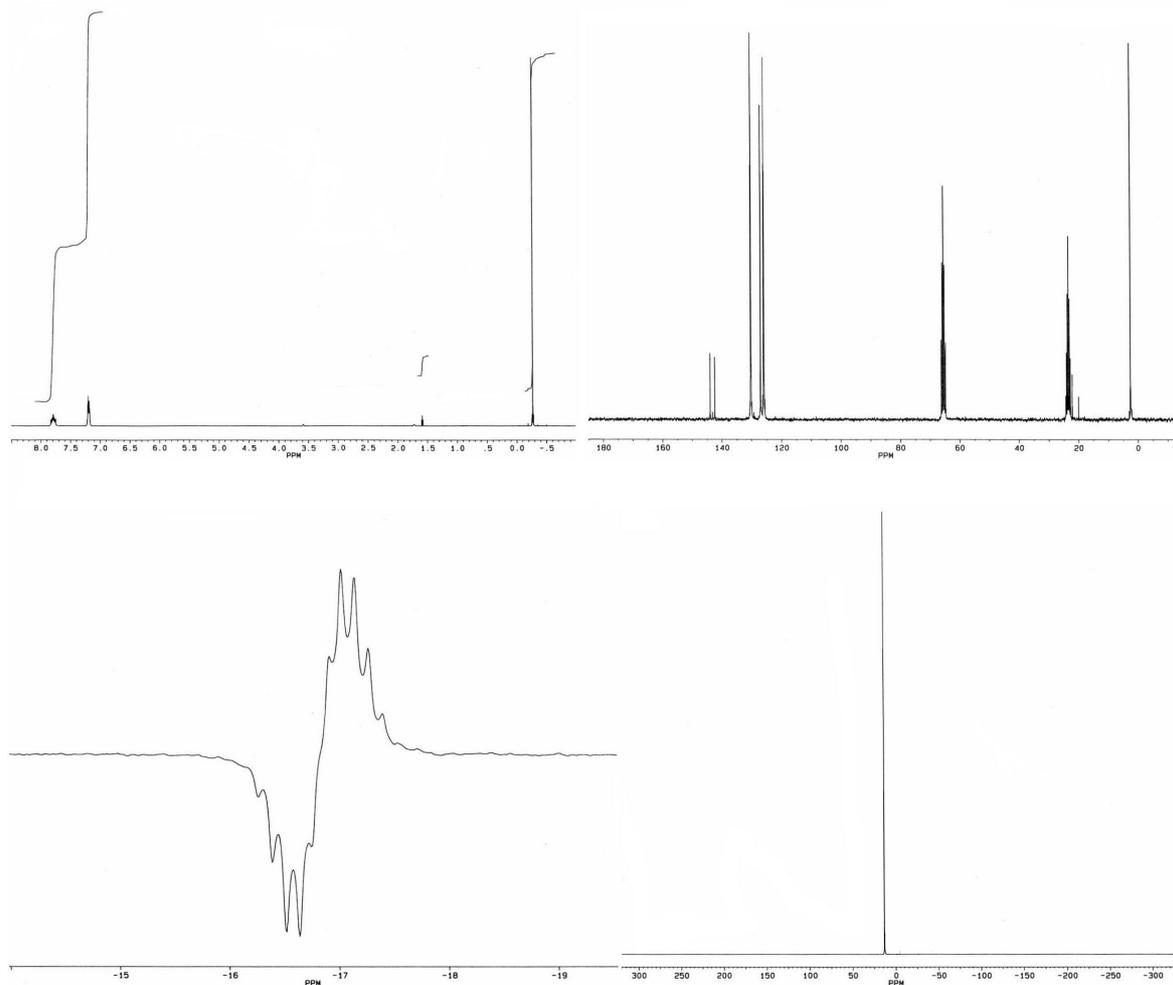
Das Kaliumsalz [{(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}K] (**2**) wurde durch Umsetzung des Neutralliganden mit einem Überschuß von KH in THF synthetisiert. Nach der Kristallisation des Rohproduktes aus Toluol konnte **2** in Form von luftempfindlichen, farblosen Kristallen isoliert und mittels <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie (Abbildung 10) charakterisiert werden. Die Molekülstruktur von **2** im Festkörper wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 9).

Verbindung **2** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen Komplex pro Elementarzelle in Form von farblosen Würfeln. **2** zeigt hier im Vergleich mit **1** einen ähnlichen Aufbau bei der Koordination des Liganden an das Metallatom. Der bereits bei **1** beobachtete sechsgliedrige N1-P1-C1-P2-N2-K-Metallzyklus liegt ebenfalls in Wannenkonformation vor, wobei das zentrale Kohlenstoffatom und das Kaliumatom aus der nahezu planaren N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Ebene um 57 pm bzw. 171 pm herausragen. Im Unterschied zu den Verbindungen **1** und **3** ist kein weiteres Lösungsmittelmolekül an das Alkalimetallatom koordiniert. Der Abstand zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und dem Kaliumatom beträgt 321.8(3) pm, wobei man analog zu **1** eine schwache attraktive Wechselwirkung vermuten kann. Im Festkörper liegen zwei Kaliumatome aus zwei Molekülen **2** immer vis-à-vis vor, wobei der intermolekulare K-K-Abstand etwa 368 pm beträgt. Somit kann **2** als ein loses Dimer oder als eine Verbindung mit einem niedrig koordinierten Kaliumatom angesehen werden.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet man keinerlei Koordination von THF an das Alkalimetallkation von **2**. Dies steht im Unterschied zu der analogen Lithiumspezies **1**, in welcher ein Äquivalent THF an das Lithiumatom gebunden ist. Man kann wiederum eine deutliche Hochfeldverschiebung des Methinprotonensignals bei *d* 1.58 gegenüber dem Neutralliganden (*d* 3.51) erkennen, welche in Analogie zu **1** (*d* 1.67) steht. Ein vergleichbarer Trend wird für das Methinkohlenstoffsignal in den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren beobachtet (*d* 24.4 (**1**), 22.1 (**2**), 37.9 (Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)).



**Abbildung 9:** Molekülstruktur von **2** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: C1-K 321.8(3), N1-K 274.1(2), N2-K 278.9(2), N1-P1 156.0(2), N1-Si1 168.8(2), N2-P2 158.8(2), N2-Si2 170.3(2), C1-P1 172.5(2), C1-P2 172.4(2); P1-N1-Si1 146.84(13), P1-N1-K 100.53(9), P2-N2-Si2 136.51(12), P2-N2-K 103.58(9), P2-C1-P1 130.27(14), Si1-N1-K 112.61(9), Si2-N2-K 111.39(9), N1-K-N2 87.06(6).

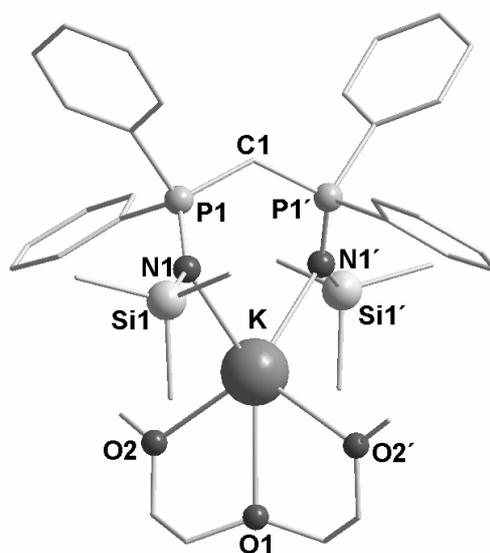


**Abbildung 10:**  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2** in  $d_8$ -THF.

Analog zur Darstellung von **2**, aber durch Kristallisation aus Toluol/Diglyme (Diglyme = Diethylenglykoldimethylether) wurde  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}\text{K}(\text{Diglyme})]$  (**3**) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. Verbindung **3** wurde durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert, wobei die beobachteten chemischen Verschiebungen für alle gemessenen Kerne nahezu identisch mit jenen von **2** sind. Die Signale der Methingruppe im  $^1\text{H}$ - ( $d$  1.58 (**2**),  $d$  1.58 (**3**)),  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ( $d$  22.1 (**2**),  $d$  24.0 (**3**)) und die Phosphorsignale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $d$  13.0 (**2**), 12.9 (**3**)) liegen jeweils eng beisammen. Die Molekülstruktur von **3** im Festkörper konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 11).

Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Molekülen Komplex pro Elementarzelle in Form von farblosen Würfeln. Bedingt durch die Koordination eines Moleküls Diglyme an das Kaliumatom ist das Ligandengerüst

verglichen mit **1** und **2** unterschiedlich angeordnet. Die P-N-Einheiten liegen nicht in einer Ebene, sondern sind gegenseitig um  $66.22^\circ$  verdreht. Dadurch kommt es zu einer linearen Anordnung von C1, K und O1, so daß in der Molekülstruktur von **3** eine kristallographische  $C_2$ -Symmetrieachse durch diese Atome führt. Eine Wannenkongformation des Metallzyklus analog zu **1**, **2**,  $[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}]\text{Al}(\text{CH}_3)_2$  und  $[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}]\text{GaCl}_2$  wird nicht beobachtet. Der Diglyme-Ligand schirmt das Kaliumatom ab und erzwingt anscheinend dadurch diese unterschiedliche Konformation.



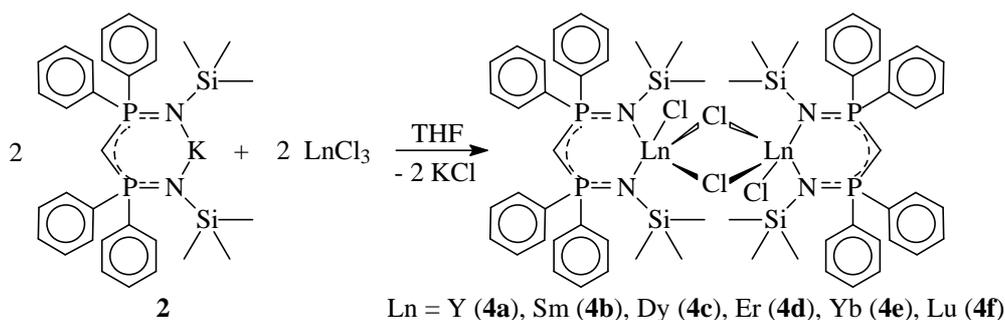
**Abbildung 11:** Molekülstruktur von **3** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: N-P 157.7(2), N-Si 168.4(2), N-K 280.4(2), C1-P 171.3(2), O1-K 280.9(4), O2-K 277.6(3); P-C1-P' 128.0(3), P-N-Si 139.00(15), P-N-K 111.72(11), Si-N-K 109.28(11), N-K-N' 86.52(10), N-K-O1 136.74(5), N-K-O2 107.73(9), O2-K-O1 59.76(6).

Die Motivation zur Synthese des durch Diglyme koordinierten Kaliumsalzes **3** lag ursprünglich in einer Steigerung der Ausbeute bezüglich **2**. Allerdings zeigte sich im direkten Vergleich eine deutlich höhere Reaktivität der donorfreen Verbindung. Umsetzungen mit **3** gelangen meist erst nach längerem Erhitzen in Toluol, wobei die gleichen Reaktionen mit **2** bereits bei Raumtemperatur oder zumindest einer wesentlich kürzeren Erwärmungszeit abliefen. Nachdem jedoch durch eine Optimierung der Synthese von **2** eine Ausbeutesteigerung von ursprünglich 60 % auf 85 % erreicht werden konnte, wurde die Synthese in Anwesenheit von chelatisierenden Donorliganden uninteressant.

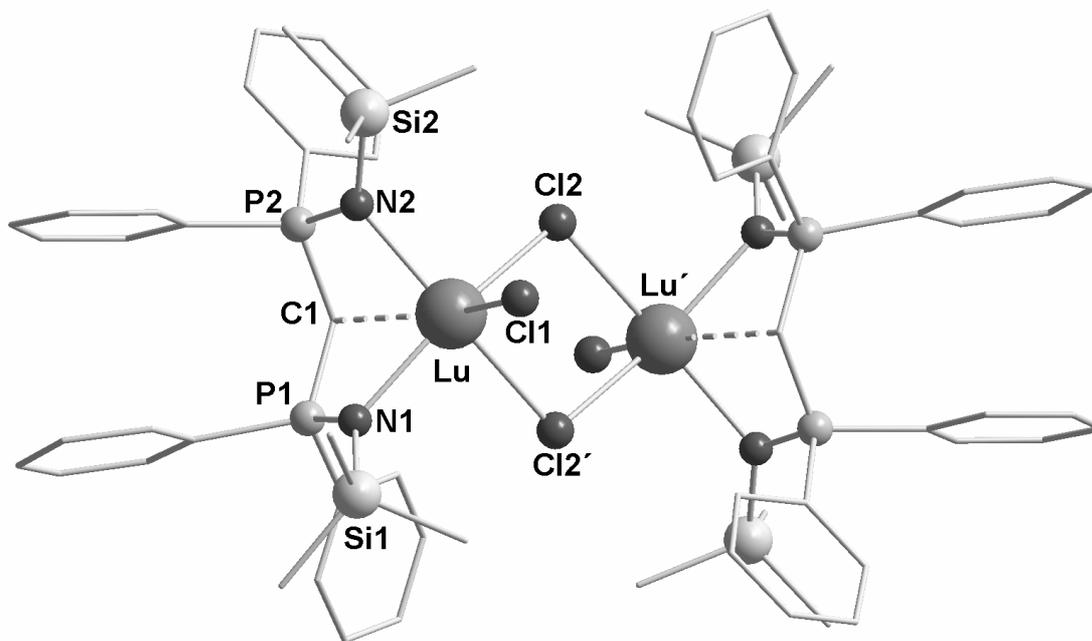
### 3.1.2 {Bis(phosphanimino)methanid}lanthanoidkomplexe

Nach der Darstellung geeigneter Transferreagenzien sollten mit diesen nun die eigentlichen Ausgangsverbindungen auf Seltenerdmetallbasis synthetisiert werden. Bewußt wurde hierbei das Kaliumreagenz **2** gegenüber dem Lithiumreagenz **1** bevorzugt, da die leichteren Alkalimetallhalogenide zu einem nichtstöchiometrischen Einbau in die Koordinationssphäre der entstehenden Seltenerdmetallkomplexe neigen. Zusätzlich wird dadurch die problematische Abtrennung von mikrokristallinem Lithiumchlorid vermieden, welches je nach verwendetem Lösungsmittel oftmals nur unvollständig abfiltriert werden kann.

Die Metathese von **2** mit wasserfreien Seltenerdmetalltrichloriden im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1.1 in THF führt zu den dimeren Komplexen  $[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{LnCl}_2$  (Ln = Y (**4a**), Sm (**4b**), Er (**4c**), Dy (**4d**), Yb (**4e**), Lu (**4f**)) in guten Ausbeuten (Schema 18). Während die Komplexe **4a**, **4e** und **4f** bereits bei Raumtemperatur erhalten werden, ist für die leichteren Lanthanoide **4b**, **4c** und **4d** aufgrund der verminderten Löslichkeit ihrer Trichloride ein zusätzliches Erwärmen der Reaktionsmischung erforderlich, um eine vollständigere Umsetzung zu gewährleisten. Die gewonnenen neuen Komplexe wurden mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-, sowie IR-Spektroskopie analysiert und charakterisiert. Durch Umkristallisation der Rohprodukte aus heißem Toluol konnten Einkristalle von **4a-f** mit charakteristischen Färbungen erhalten werden (Yttrium, Dysprosium und Lutetium farblos; Samarium und Ytterbium gelb; Erbium rosa). Die Aufklärung der Molekülstrukturen im Festkörper gelang mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse. Als Beispiel ist in Abbildung 12 die Molekülstruktur der Lutetiumverbindung **4f** dargestellt. Innerhalb der Verbindungen **4a-f** ist Samarium das größte Seltenerdmetall, für welches Einkristalle erhalten werden konnten. Mit den größeren Seltenerdmetallen Lanthan und Neodym scheiterten die Kristallisationsversuche.



**Schema 18:** Reaktion von  $[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{K}$  mit Lanthanoidtrichloriden.

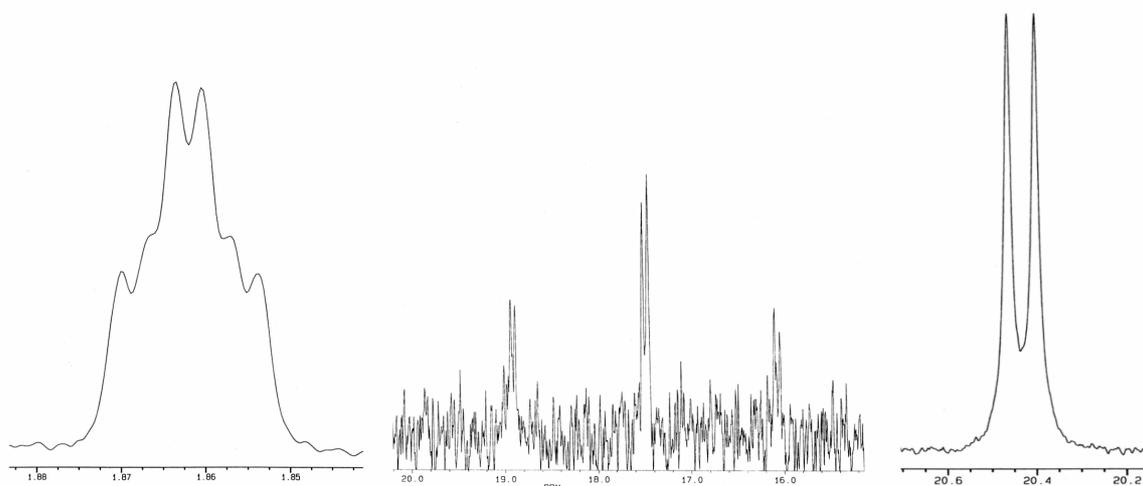


**Abbildung 12:** Molekülstruktur von **4f** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: **4a** Y-C1 264.2(4), Y-N1 233.5(3), Y-N2 235.7(3), Y-Cl1 254.84(13), Y-Cl2 271.70(11), Y-Cl2' 268.26(12), P1-N1 160.8(3), P2-N2 160.6(3), P1-C1 175.1(4), P2-C1 174.9(4); Cl2-Y-Cl2' 77.51(4), Cl1-Y-Cl2 98.38(5), N1-Y-Cl1 99.32(9), N1-Y-Cl2 160.41(9), N2-Y-Cl1 105.17(9), N2-Y-Cl2 86.91(9), N1-Y-N2 96.47(12), Y-Cl2-Y' 102.49(4), P1-C1-P2 124.5(2), P1-N1-Y 99.7(2), P2-N2-Y 99.7(2). **4b** Sm-C1 272.0(5), Sm-N1 239.1(4), Sm-N2 240.0(4), Sm-Cl1 261.4(3), Sm-Cl2 277.7(2), Sm-Cl2' 273.2(2), P1-N1 160.7(4), P2-N2 161.1(4), P1-C1 175.1(4), P2-C1 173.4(4); Cl2-Sm-Cl2' 76.99(6), Cl1-Sm-Cl2 99.40(10), N1-Sm-Cl1 100.45(13), N1-Sm-Cl2 158.35(9), N2-Sm-Cl1 107.94(12), N2-Sm-Cl2 86.91(10), N1-Sm-N2 95.09(12), Sm-Cl2-Sm' 103.01(4), P1-C1-P2 124.7(2), P1-N1-Sm 101.7(2), P2-N2-Sm 100.5(2). **4c** Dy-C1 264.1(3), Dy-N1 233.0(3), Dy-N2 234.4(3), Dy-Cl1 254.52(11), Dy-Cl2 270.77(10), Dy-Cl2' 267.43(10), P1-N1 159.8(3), P2-N2 159.8(3), P1-C1 174.1(3), P2-C1 173.7(4); Cl2-Dy-Cl2' 77.46(3), Cl1-Dy-Cl2 100.04(4), N1-Dy-Cl1 99.38(8), N1-Dy-Cl2 160.12(8), N2-Dy-Cl1 105.47(7), N2-Dy-Cl2 86.90(7), N1-Dy-N2 96.18(11), Dy-Cl2-Dy' 102.54(3), P1-C1-P2 124.5(2), P1-N1-Dy 100.89(14), P2-N2-Dy 99.94(14). **4d** Er-C1 262.5(7), Er-N1 232.7(6), Er-N2 234.4(6), Er-Cl1 254.1(3), Er-Cl2 269.9(2), Er-Cl2' 266.8(2), P1-N1 161.6(6), P2-N2 161.0(6), P1-C1 174.9(7), P2-C1 174.3(7); Cl2-Er-Cl2' 77.63(6), Cl1-Er-Cl2 98.28(9), N1-Er-Cl1 99.0(2), N1-Er-Cl2 160.84(15), N2-Er-Cl1 104.56(15), N2-Er-Cl2 87.11(14), N1-Er-N2 96.6(2), Er-Cl2-Er' 102.37(6), P1-C1-P2 124.7(4), P1-N1-Er 100.2(3), P2-N2-Er 99.6(3). **4e** Yb-C1 260.7(5), Yb-N1 230.1(4), Yb-N2 231.7(4), Yb-Cl1 251.1(2), Yb-Cl2 267.7(2), Yb-Cl2' 264.3(2), P1-N1 161.1(4), P2-N2 160.9(4), P1-C1 175.6(5), P2-C1 174.7(5); Cl2-Yb-Cl2' 78.00(5), Cl1-Yb-Cl2 97.48(6), N1-Yb-Cl1 99.07(11), N1-Yb-Cl2 161.48(11), N2-Yb-Cl1 104.18(12), N2-Yb-Cl2 86.72(11), N1-Yb-N2 97.21(15), Yb-Cl2-Yb' 102.00(1), P1-C1-P2 124.1(3), P1-N1-Yb 100.2(2), P2-N2-Yb 99.5(2). **4f** Lu-C1 259.6(5), Lu-N1 229.1(4), Lu-N2 231.3(4), Lu-Cl1 250.0(2), Lu-Cl2 266.67(15), Lu-Cl2' 263.09(15), P1-N1 160.7(4), P2-N2 160.6(4), P1-C1 176.1(5), P2-C1 174.0(5); Cl2-Lu-Cl2' 77.96(5), Cl1-Lu-Cl2 97.57(6), N1-Lu-Cl1 99.01(12), N1-Lu-Cl2 161.51(12), N2-Lu-Cl1 103.74(11), N2-Lu-Cl2 86.80(11), N1-Lu-N2 97.1(2), Lu-Cl2-Lu' 102.04(1), P1-C1-P2 123.8(3), P1-N1-Lu 100.5(2), P2-N2-Lu 99.2(2).

Die Produkte wurden als farbloses (Lanthan), bzw. blaues Öl (Neodym) erhalten und mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Die Spektren bestätigen eine erfolgreiche Umsetzung, aber die Anzahl an koordinierten  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}$ -Liganden konnte dadurch nicht ermittelt werden (aufgrund des Ölcharakters der Produkte kann man bei den größeren Lanthanoiden die Koordination von mehr als einem Liganden vermuten). Die

Aufarbeitung der Öle für eine weiterführende Charakterisierung (z.B. Elementaranalyse oder Massenspektrometrie) scheiterte bislang.

Die Komplexe **4a-f** kristallisieren bedingt durch die ähnlichen Ionenradien der Seltenerdmetalle isostrukturell in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül Komplex und zwei Molekülen Toluol pro Elementarzelle. **4a-f** liegen als dimere Komplexe vor, in welchen die Metallzentren asymmetrisch durch zwei Chloratome  $m$ -verbrückt werden. Inmitten der Ln-Cl<sub>2</sub>-Ln'-Cl<sub>2</sub>'-Ebene liegt ein kristallographisches Inversionszentrum. Ein Vergleich der kleinsten und größten Bindungswinkel Ln-Cl<sub>2</sub>-Ln' (102.00(1)° (**4e**), 103.01(4)° (**4b**)) mit Cl<sub>2</sub>-Ln-Cl<sub>2</sub>' (76.99(6)° (**4b**), 78.00(5)° (**4e**)) zeigt nur einen relativ kleinen Einfluß des Zentralatoms auf die Geometrie des Dimers. Der räumliche Aufbau des Liganden entspricht der Erwartung, wobei die Bindungsabstände P-N und P-C, ebenso wie der Bindungswinkel P1-C1-P2, nur leicht innerhalb von **4a-f** variieren. Durch Koordination der Stickstoffatome der beiden Trimethylsilylimingruppen wird ein sechsgliedriger N1-P1-C1-P2-N2-Ln-Metallazyklus gebildet. Die Bindungsabstände Ln-N und Ln-Cl<sub>1</sub> vergrößern sich wie erwartet linear mit zunehmendem Ionenradius des Zentralmetalls. Der Metallazyklus liegt in Wannenkongformation vor, wobei das zentrale Kohlenstoffatom und das Lanthanoidatom aus der nahezu planaren N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Ebene herausragen. Die Ln-C1-Abstände werden mit zunehmendem Ionenradius des Zentralmetalls größer (259.6(5) pm (**4f**), 272.0(5) pm (**4b**)), womit sie länger als übliche Ln-C-Bindungsabstände sind.<sup>55</sup> Die deutliche Verzerrung des Ringsystems läßt sich analog zu den Alkalimetallkomplexen durch eine schwache Ln-C1-Wechselwirkung begründen. Die resultierende dreizählige Koordination des Liganden wurde ebenfalls bei den Komplexen **1-3**, [ {(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ], [ {(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}GaCl<sub>2</sub> ] und [ {(p-Tolyl)NPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}Ir(COD) ] (COD = Cyclooctadien) beobachtet. Der Sm-C1-Abstand in **4b** (272.0(5) pm) ist länger als der entsprechende Bindungsabstand in dem carbenanalogen Komplex [ {(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C}Sm(NCy<sub>2</sub>)(THF) ] (246.7(4) pm, Cy = Cyclohexyl),<sup>51</sup> wobei sich Unterschiede in der Koordinationschemie des monoanionischen {(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}<sup>-</sup> und des dianionischen {(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}<sup>2-</sup>-Ligandensystems zeigen. Die endozyklischen P-C-Bindungsabstände (173.4(4)-176.1(5) pm) liegen gegenüber den exozyklischen (180.8(4)-183.1(5) pm) signifikant verkürzt vor, woraus man auf eine Delokalisierung der Elektronendichte im Rückgrat des Liganden schließen kann.



**Abbildung 13:** Charakteristische Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4a**. Links ist das Signal des Methinprotons ( $\delta$  1.93, dt,  $^2J(\text{H,P}) = 1.94$  Hz,  $^2J(\text{H,Y}) = 0.92$  Hz), in der Mitte das Signal des Methinkohlenstoffatoms ( $\delta$  17.6, dt, CH,  $^1J(\text{C,P}) = 89.1$  Hz,  $^1J(\text{C,Y}) = 3.6$  Hz) und rechts das Signal der äquivalenten Phosphoratome ( $\delta$  20.4, d,  $^2J(\text{P,Y}) = 5.8$  Hz) zu sehen.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der diamagnetischen Verbindungen **4a** und **4f** zeigen im Vergleich zu **2** eine leichte Tieffeldverschiebung des Signals der Methingruppe ( $\delta$  1.58 (**2**),  $\delta$  1.93 (**4a**),  $\delta$  1.97 (**4f**)) bei einer kleineren  $^2J(\text{H,P})$ -Kopplungskonstanten (2.8 Hz (**2**), 1.94 Hz (**4a**), 1.95 Hz (**4f**)). Weiterhin beobachtet man für **4a** eine Feinaufspaltung des Signals in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, welche durch eine  $^2J(\text{H,Y})$ -Kopplung (0.92 Hz) bzw. eine  $^1J(\text{C,Y})$ -Kopplung (3.6 Hz) hervorgerufen wird. Die Kopplungskonstanten sind um einiges kleiner als sie beispielsweise bei vergleichbaren  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)^-$ -Komplexen beobachtet wurden ( $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Y}(\text{THF})_2]$ ,  $^2J(\text{H,Y}) = 2.3$  Hz,  $^1J(\text{C,Y}) = 35.7$  Hz),<sup>56</sup> allerdings liegt die  $^1J(\text{C,Y})$ -Kopplungskonstante im Bereich eines  $h^8$ -koordinierten COT-Liganden, z.B. in  $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Y}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2\}(\text{THF})]$ ,  $^1J(\text{C,Y}) = 2.0$  Hz).<sup>57</sup> Die kleine Kopplungskonstante bei **4a** könnte ihre Ursache in dem großen Y-C1-Bindungsabstand haben. Die beobachteten Kopplungen lassen auf eine rigide Struktur von **4** in Lösung schließen. Die Signale der Phenylprotonen liegen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum verbreitert vor. Die Komplexe **4a** und **4f** zeigen beide scharfe Signale in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ( $\delta$  20.4 (**4a**),  $\delta$  20.5 (**4f**)), welche verglichen mit **2** ( $\delta$  13.0) um etwa 10 ppm in Richtung Tieffeld verschoben vorliegen. Die Phosphoratome sind in Lösung chemisch äquivalent, wobei bei **4a** zusätzlich eine Aufspaltung des Signals zu einem Dublett mit einer  $^2J(\text{P,Y})$ -Kopplungskonstanten von 5.8 Hz beobachtet werden kann. Für **4b** konnten ebenfalls  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren erhalten werden, welche mit denen von **4a** und **4f** quantitativ

vergleichbar sind. Allerdings weichen die beobachteten chemischen Verschiebungen durch den Einfluß des paramagnetischen Samariumzentrums teils deutlich voneinander ab (z.B.  $\delta$  31.2 im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum).

Die Festkörper IR-Spektren von **4** sind untereinander sehr ähnlich und weisen allesamt eine intensive  $\nu_{\text{P=N}}$  Absorption um  $1245\text{ cm}^{-1}$  auf. In den Massenspektren konnte jeweils der Molekülpeak und eine charakteristische Fragmentierung beobachtet werden. Die Isotopenaufspaltungsmuster der detektierten Signalgruppen stehen in guter Übereinstimmung mit der berechneten theoretischen Intensitätsverteilung.

Zum besseren Verständnis der Ln-C1-Kontakte wurden quantenchemische Rechnungen der asymmetrischen Einheit von **4a** auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT)<sup>58</sup> durchgeführt. Diese Rechnungen entstanden in Kooperation mit S. Dehnen (Universität Karlsruhe) und werden daher nur kurz wiedergegeben. Die Strukturoptimierungen sind mittels DFT-Methoden mit einer nachfolgenden Populationsanalyse (basierend auf Besetzungszahlen nach Ehrhardt und Ahlrichs)<sup>59</sup> unter Verwendung des Programmpackets *TURBOMOLE*<sup>60</sup> angefertigt worden. Bedingt durch die Reduzierung der dimeren auf eine monomere Spezies (Koordinationszahl 5 anstatt 6), konnte die Koordinationssphäre um das Metallzentrum nicht exakt reproduziert werden. Dennoch befinden sich die meisten der berechneten Bindungsabstände in guter Übereinstimmung zu den experimentell ermittelten (maximale Abweichung ca. 4 pm). Eine Ausnahme stellt eine der Y-C1-Bindungen dar, was auf eine unterschiedliche sterische und elektronische Umgebung aufgrund der reduzierten Koordinationssphäre zurückzuführen ist. Eine weitere Ausnahme ist der um etwa 7.5 pm zu lang berechnete Y-C1-Kontakt, was jedoch ein typisches Ergebnis für DFT-Untersuchungen von schwächeren und eher dispersen Wechselwirkungen darstellt. Bei DFT-Methoden werden eben diese dispersen Wechselwirkungen nicht explizit berücksichtigt, weshalb die optimierte monomere Struktur als Grundlage für eine Populationsanalyse herangezogen wurde. Als Ergebnis konnte die sogenannte „shared electron number“ (SEN) von 0.40 für den Y-C1-Kontakt errechnet, welche mit den Werten für die Y-N-Bindungen übereinstimmt ( $\text{SEN}_{\text{Y-N}}$ : 0.40 und 0.41). Dies bestätigt die Existenz einer bindenden Y-C-Wechselwirkung. Erwartungsgemäß fallen die Werte der Nachbaratome deutlich kleiner aus ( $\text{SEN}_{\text{Y-P}}$ : 0.19 und 0.20,  $\text{SEN}_{\text{Y-Si}}$ : 0.09). In Abbildung 14 ist das berechnete Molekül mit den ermittelten SEN Werten schematisch dargestellt.

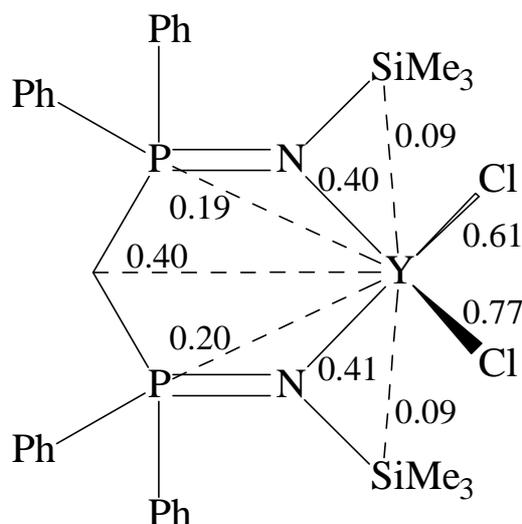


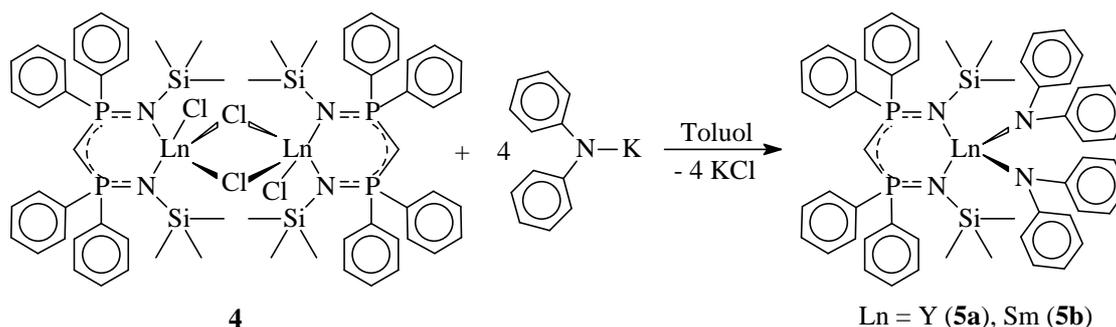
Abbildung 14: Berechnete „shared electron numbers“ für Verbindung **4a**.

Mit den Verbindungen **4a-f** konnten die ersten Seltenerdmetallkomplexe mit dem monoanionischen  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden synthetisiert und charakterisiert werden. In Hinblick auf das spätere Synthesziel wurde damit als Anfangsschritt der Steuerligand erfolgreich in die Koordinationssphäre des Zentralatoms eingebracht. Im weiteren Verlauf werden die Verbindungen **4** auch als Ausgangsverbindungen bezeichnet.

### 3.1.2.1 Derivate mit Diphenylamidliganden

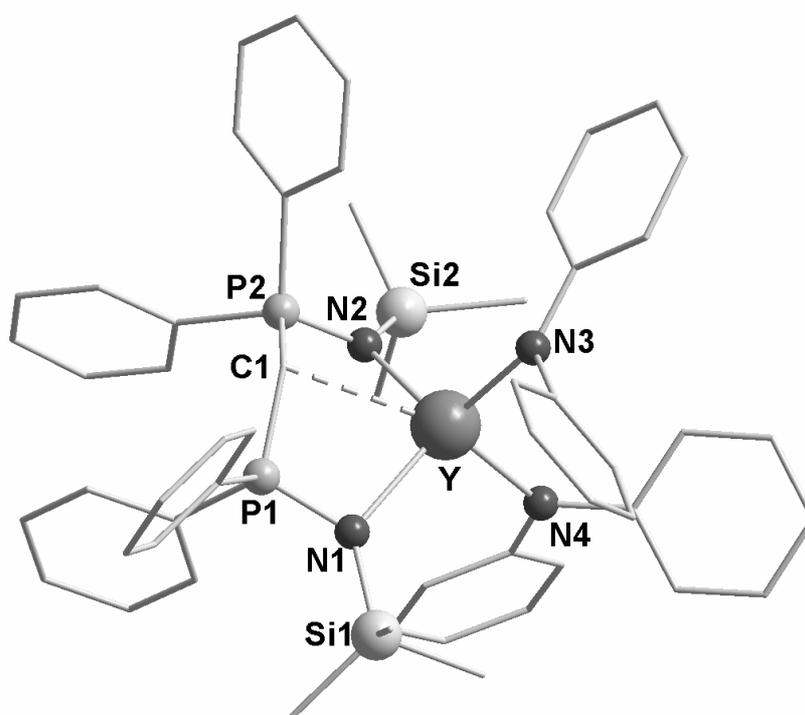
Für erste Derivatisierungen der Ausgangsverbindungen fiel die Wahl zunächst auf Diphenylamid  $(\text{Ph}_2\text{N})^-$  als Coligand. Aufgrund seiner eher geringen Größe sollte eine zweifache Koordination von  $(\text{Ph}_2\text{N})^-$  an die Ausgangsverbindungen möglich sein. Von den resultierenden Komplexen auf Amid-, bzw. Phosphaniminbasis wurde bedingt durch die zahlreichen Phenylgruppen zusätzlich ein gutes Kristallisationsverhalten erwartet.

Die Metathesereaktion der Yttrium- und Samariumverbindungen **4a** bzw. **4b** mit  $(\text{Ph}_2\text{N})\text{K}$  in Toluol führt zu den entsprechenden Komplexen  $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}]\text{Ln}(\text{NPh}_2)_2\}$  (Ln = Y (**5a**), Sm (**5b**)) in Form kristalliner Feststoffe (Schema 19). Die gewonnenen Verbindungen wurden mittels üblicher analytischer und spektroskopischer Methoden charakterisiert, wobei von der Yttriumverbindung die Molekülstruktur im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte (Abbildung 15).



**Schema 19:** Reaktion von **4** mit Kaliumdiphenylamid.

**5a** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen Komplex und zwei Molekülen Toluol in der Elementarzelle. Mit N-Y-N-Winkeln im Bereich von  $101.90(10)^\circ$  (N2-Y-N4) bis  $117.84(10)^\circ$  (N1-Y-N3) weist der Komplex eine verzerrt tetraedrische Anordnung der Stickstoffatome um das Yttriumatom auf. Die Bindungsabstände Y-N1 ( $234.8(2)$  pm) und Y-N2 ( $236.4(3)$  pm) zum  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden sind um etwa 10 pm länger als Y-N3 ( $225.0(3)$  pm) und Y-N4 ( $227.8(3)$  pm) zum  $(\text{Ph}_2\text{N})^-$ -Liganden. Yttriumkomplexe mit vergleichbaren mehrzähligen monoanionischen Liganden, z. B.



**Abbildung 15:** Molekülstruktur von **5a** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Y-C1  $272.4(3)$ , Y-N1  $234.8(2)$ , Y-N2  $236.4(3)$ , Y-N3  $225.0(3)$ , Y-N4  $227.8(3)$ , P1-N1  $161.5(2)$ , P2-N2  $162.1(3)$ , P1-C1  $174.6(3)$ , P2-C1  $173.6(3)$ ; P2-C1-P1  $128.21(19)$ , N1-P1-C1  $108.59(14)$ , N2-P2-C1  $107.99(14)$ , N1-Y-N2  $108.58(9)$ , N1-Y-N3  $117.84(10)$ , N1-Y-N4  $104.36(9)$ , N2-Y-N3  $117.29(10)$ , N2-Y-N4  $101.90(10)$ , N3-Y-N4  $104.63(10)$ .

[[*(i*Pr)<sub>2</sub>ATI}Y(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (Y-N 239.8(2) pm und 239.0(3) pm)<sup>61</sup>) oder [{PhN=C(Ph)-C(Ph)=NPh}Y(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (Y-N 240.8(4) pm),<sup>62</sup> weisen ähnliche Bindungsabstände auf. Die Abstände zum (Ph<sub>2</sub>N)<sup>-</sup>-Liganden befinden sich in guter Übereinstimmung mit anderen Y-N-Verbindungen, wie beispielsweise den Amidkomplexen [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>Y<sup>63</sup> (∅ Y-N 221.1(9) pm) oder [{*t*Bu(Ar)<sub>2</sub>SiO}Y{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (Ar = 2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (∅ Y-N 223.7(9) pm).<sup>64</sup> Analog zu **4a-f** bildet der {(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}<sup>-</sup>-Ligand und das Yttriumatom einen sechsgliedrigen N1-P1-C1-P2-N2-Y-Metallazyklus in Wannenkongformation aus. Der Abstand zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom C1 und dem Yttriumatom ist mit 272.4(3) pm deutlich länger als in der Ausgangsverbindung **4a** (264.2(4) pm).

Die NMR-Daten der gemessenen Kerne von **5** stehen in guter Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **5a** zeigt eine Tieffeldverschiebung des Protonensignals der Methingruppe (*d* 2.20) im Vergleich zu **4a** (*d* 1.93). Im Gegensatz zu **4a** kann auch keine <sup>2</sup>J(H,Y)-Kopplung beobachtet werden, was aus dem verlängerten Y-C-Abstand resultieren dürfte. Das Signal ist jedoch erwartungsgemäß durch eine <sup>2</sup>J(H,P)-Kopplung von 4.9 Hz in ein Triplet aufgespaltet. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von Komplex **5a** beobachtet man bei *d* 22.1 ein Dublett (<sup>2</sup>J(P,Y) = 6.2 Hz), welches gegenüber **4a** um 1.7 ppm tieffeldverschoben vorliegt. Bedingt durch den paramagnetischen Einfluß des Samariumatoms sind die NMR-Signale bei **5b** über einen größeren Bereich verteilt. So wird beispielsweise das Signal der Trimethylsilylgruppe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bedingt durch eine deutliche Hochfeldverschiebung bei *d* -0.76 beobachtet. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Signal von **5b** (*d* 33.4) liegt im Vergleich zu [(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C}Sm(NCy<sub>2</sub>)(THF)]<sup>51</sup> (*d* 43.3) um etwa 10 ppm hochfeldverschoben vor.

In den Massenspektren von **5a** und **5b** kann der Molekülpeak und eine charakteristische Fragmentierung beobachtet werden. Die Isotopenaufspaltungsmuster der detektierten Signalgruppen stehen in guter Übereinstimmung mit der berechneten theoretischen Intensitätsverteilung.

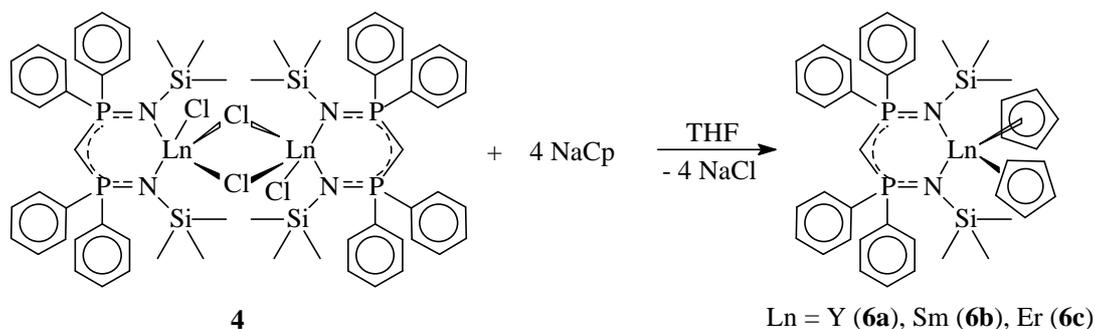
Mit den Verbindungen **5** gelang die vollständige Substitution beider Chloratome der Ausgangsverbindungen durch den (Ph<sub>2</sub>N)<sup>-</sup>-Liganden. Die Komplexe zeigen eine extreme Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren, bei **5a** konnte bereits bei -70 °C im Stickstoffstrom des Diffraktometers die beginnende Zersetzung in Form einer leichten Schwärzung des Einkristalls beobachtet werden. Das mikrokristalline Pulver

beider Verbindungen verbrannte unter Atmosphäreneinfluß innerhalb weniger Augenblicke und bei Lagerung unter Schutzgas zeigte sich nach einer Woche eine deutliche Verfärbung der Substanzen. Aufgrund des geringen sterischen Anspruchs und der hohen Reaktivität von **5a** wurde  $(\text{Ph}_2\text{N})^-$  als geeigneter Abgangsligand auf Amidbasis ausgewählt. Die katalytische Aktivität von **5** wird zur Zeit im Rahmen einer Masterarbeit in unserem Arbeitskreis untersucht.

### 3.1.2.2 Derivate mit Cyclopentadienylliganden

Zum weiteren Vergleich von Koordinationsverhalten und Raumbedarf des  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden sollten Derivate mit Cp als Coligand synthetisiert werden. Da in der Literatur zahlreiche wohldefinierte Cp-Verbindungen der Seltenerdmetalle vorliegen und die Reaktivität der Transferreagenzien (hauptsächlich NaCp) gut abzuschätzen ist, erschien Cp auch für einen Hilfsliganden gut geeignet zu sein.

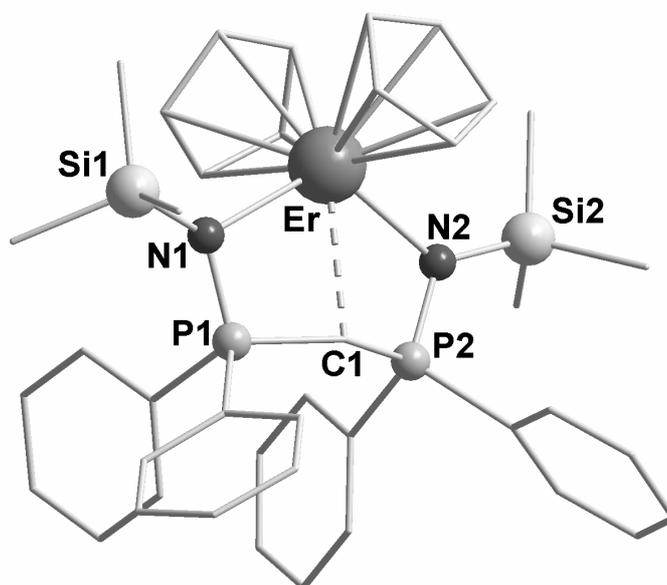
Bei Umsetzungen von **4a**, **4b** und **4d** mit zwei Äquivalenten NaCp konnten die entsprechenden Komplexe  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**6a**), Sm (**6b**), Er (**6c**)) in kristalliner Form mit guten Ausbeuten dargestellt werden (Schema 20). Alternativ können **6a-c** auch in Eintopfreaktionen aus den jeweiligen Lanthanoidtrichloriden, **2** und NaCp im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 : 2 gewonnen werden. Eine äquimolare Umsetzung von Ausgangsverbindung und NaCp führt nach Erhitzen in Toluol unter Rückfluß ebenfalls zu einer zweifachen Substitution durch Cp, wodurch sich **6** als das thermodynamisch stabilere Produkt auszeichnet. Durch Kristallisation aus Toluol oder THF/*n*-Pentan wurden Kristalle erhalten, anhand derer die Molekülstrukturen



**Schema 20:** Reaktion von **4** mit NaCp.

von **6a-c** im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnten. Als repräsentatives Beispiel ist in Abbildung 16 die Molekülstruktur der Erbiumverbindung dargestellt.

Die Verbindungen **6a-c** kristallisieren isostrukturell in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen Komplex pro Elementarzelle. Die Struktur zeigt wie erwartet eine  $h^5$ -Koordination der Cp-Liganden, die ihrerseits innerhalb des planaren Kohlenstoffrings keinerlei signifikante Verzerrung aufweisen (durchschnittlicher C-C-Bindungsabstand 139.9(5) pm (**6a**), 139.9(5) pm (**6b**) und 140.6(7) pm (**6c**)). Die Ln-C<sub>Cp</sub>-Abstände liegen im Bereich zwischen 269.4(3)-271.8(3) pm ( $\bar{\Delta}$  270.2(3) pm) (**6a**), 273.0(2)-277.2(3) pm ( $\bar{\Delta}$  275.0(2) pm) (**6b**), sowie 269.2(4)-270.2(4) pm ( $\bar{\Delta}$  269.0(4) pm) (**6c**) mit einem Ln-C<sub>R</sub>-Abstand (C<sub>R</sub> = Ringzentrum der Cp-Liganden) von 242.6(12) pm und 241.2(13) pm (**6a**), 248(2) pm und 247(2) pm (**6b**), sowie 241.0(15) pm und 240(1) pm (**6c**). Die Daten stehen in guter Übereinstimmung mit anderen Biscyclopentadienylkomplexen der Lanthanoide,<sup>65</sup> wie beispielsweise [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ln{N(SPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (Y-C<sub>R</sub> 239.4 pm und 237.7 pm; Er-C<sub>R</sub> 237.8



**Abbildung 16:** Molekülstruktur von **6c** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: **6a** N1-Y 253.7(2), N2-Y 252.0(2), N1-P1 159.7(2), N2-P2 160.2(2), C1-Y1 263.8(3), C1-P1 172.0(3), C1-P2 170.9(3), C<sub>R1</sub>-Y 242.6(12), C<sub>R2</sub>-Y 241.2(13); N1-Y-N2 121.23(7), N1-Y-C1 61.19(8), N2-Y-C1 61.89(8), C<sub>R1</sub>-Y-C<sub>R2</sub> 123.44(1), P1-N1-Y 97.67(10), P2-N2-Y 98.43(10), P1-C(100)-P2 143.0(2). **6b** N1-Sm 255.5(2), N2-Sm 254.0(2), N1-P1 159.1(2), N2-P2 159.4(2), C1-Sm 269.7(2), C1-P1 171.7(2), C1-P2 171.0(2), C<sub>R1</sub>-Sm 248(2), C<sub>R2</sub>-Sm 247(2); N1-Sm-N2 119.39(6), N1-Sm-C1 60.32(6), N2-Sm-C1 61.02(6), C<sub>R1</sub>-Sm-C<sub>R2</sub> 122.86(0), P1-N1-Sm 98.37(8), P2-N2-Sm 99.23(8), P1-C1-P2 142.11(13). **6c** N1-Er 251.7(3), N2-Er 250.1(3), N1-P1 160.3(3), N2-P2 160.3(3), C1-Er 262.1(3), C1-P1 172.0(3), C1-P2 171.8(3), C<sub>R1</sub>-Er 241.0(15), C<sub>R2</sub>-Er 240(2); N1-Er-N2 121.94(9), N1-Er-C1 61.52(9), N2-Er-C1 62.33(10), C<sub>R1</sub>-Er-C<sub>R2</sub> 123.41(0), P1-N1-Er 97.70(14), P2-N2-Er 98.52(14), P1-C1-P2 142.2(2), (C<sub>R</sub> = Ringzentrum der Cp-Liganden).

pm und 236.2 pm).<sup>66</sup> Die Geometrie des  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden entspricht dabei der Erwartung. Die Bindungsabstände P-N, P-C und die Bindungswinkel P1-C1-P2 variieren nur geringfügig innerhalb **6a-c**. Ein sechsgliedriger N1-P1-C1-P2-N2-Ln-Metallazyklus wird durch die Koordination der Stickstoffatome des Ligandensystems an das Lanthanoidatom gebildet. Die Ln-N-Bindungsabstände liegen bei 252.0(2) pm und 253.7(2) pm (**6a**), 254.0(2) pm und 255.5(2) pm (**6b**), sowie 250.1(3) pm und 251.7(3) pm (**6c**). Der Metallazyklus liegt wie bereits zuvor beobachtet in Wannenkongformation vor, wobei der Abstand zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom C1 und dem Lanthanoidatom 263.8(3) pm (**6a**), 269.7(2) pm (**6b**) bzw. 262.1(3) pm (**6c**) beträgt und damit wiederum länger als übliche Ln-C-Bindungsabstände vorliegt.<sup>55</sup>

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet man eine signifikante Tieffeldverschiebung des Methinprotonensignals von **6a** ( $\delta$  2.75) gegenüber der Ausgangsverbindung **4a** ( $\delta$  1.94). Weiterhin ist die  $^2J(\text{H,P})$ -Kopplungskonstante des gleichen Signals mit 13.0 Hz deutlich größer als bei **4a** (1.9 Hz) und liegt damit in der Größenordnung von  $(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}_2$  (13.9 Hz).<sup>67</sup> Im Gegensatz zu **4a** kann auch bei Tieftemperaturaufnahmen (-70 °C) keine  $^2J(\text{H,Y})$ -Kopplung beobachtet werden. Dieses Resultat kann durch eine dynamische Inversion des Metallazyklus von **6a** in Lösung erklärt werden, was bei einer Wechselfrequenz unterhalb derer von NMR-Aufnahmen die Kopplung zum Yttriumatom verschwinden ließe. Im Spektrum von **6a** kann bei  $\delta$  6.18 erwartungsgemäß ein scharfes Singulett für die Protonen des  $\text{h}^5$ -koordinierten Cp-Liganden beobachtet werden. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegt ein Dublett bei  $\delta$  15.7 vor, welches gegenüber der Ausgangsverbindung **4a** ( $\delta$  20.4) um etwa 5 ppm hochfeldverschoben ist. Die beiden Phosphoratome liegen auch hier in Lösung chemisch äquivalent vor, wobei die Aufspaltung des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signals durch eine  $^2J(\text{P,Y})$ -Kopplung von 5.5 Hz hervorgerufen wird.

Die Massenspektren von **6a-c** weisen sowohl den Molekülpeak, als auch eine charakteristische Fragmentierung auf. Die Intensität des Molekülpeaks ist relativ gering und die größte Intensität kann dem Fragment  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$  zugeordnet werden. Die Isotopenaufspaltungsmuster der detektierten Signalgruppen stehen in guter Übereinstimmung mit der berechneten theoretischen Intensitätsverteilung.

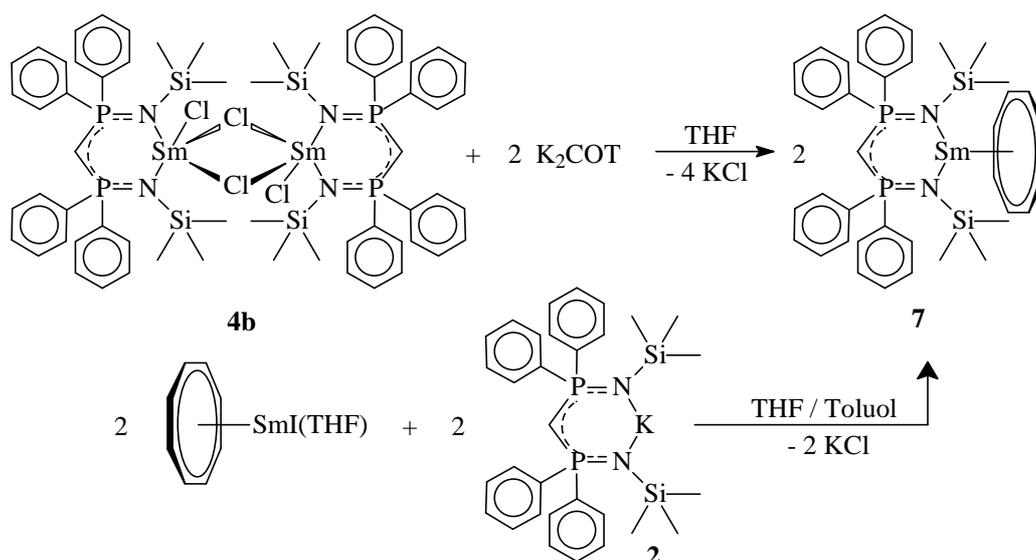
Analog zum  $(\text{Ph}_2\text{N})^-$ -Liganden läßt sich Cp ebenfalls zweimal an die Ausgangsverbindungen **4** koordinieren. Da nun neben dem Steuer- und den Hilfsliganden kein weiterer Abgangsligand in den Komplex eingebracht werden kann, ist das ursprüngliche

Synthesekonzept nicht zu erreichen. Die entsprechenden einfachsubstituierten Komplexe konnten nicht isoliert werden.

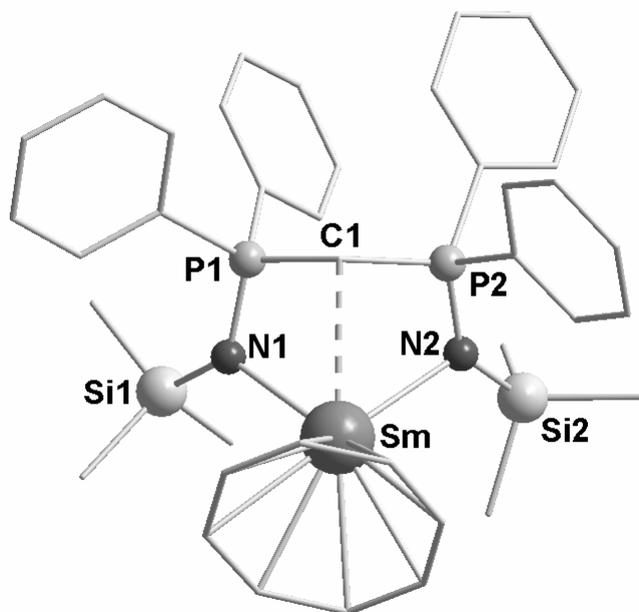
### 3.1.2.3 Derivate mit Cyclooctatetraenidliganden

Cyclooctatetraen stellt in Form seines zweifach negativ geladenen Anions  $(C_8H_8)^{2-}$  (COT) einen sterisch anspruchsvollen aromatischen  $10\pi$ -Elektronen-Liganden dar. Bezüglich der Darstellung von Seltenerdmetallkomplexen mit  $\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}^-$  und COT in der Koordinationssphäre stellte sich die Frage, ob die bisher beobachteten Koordinationsarten von  $\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}^-$  auch in diesen Verbindungen bestehen bleiben, oder ob aufgrund intramolekularer Wechselwirkungen zwischen den beiden großen Liganden womöglich ein anderes Koordinationsverhalten auftreten wird.

Die Metathese von **4b** mit einer frisch dargestellten Lösung von  $K_2COT$  in THF führt unter Abspaltung von KCl zu  $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}Sm(C_8H_8)]$  (**7**). Alternativ kann das Produkt durch die Reaktion von Cyclooctatetraenidsamariumiodid mit einem Äquivalent **2** erhalten werden (Schema 21). Der Komplex wurde mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie, sowie IR-,  $^1H$ -,  $^{29}Si$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Aus THF/*n*-Pentan konnten Kristalle gewonnen werden, anhand derer die Molekülstruktur von **7** im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt wurde (Abbildung 17).



**Schema 21:** Syntheserouten zu Komplex **7**.



**Abbildung 17:** Molekülstruktur von **7** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: C<sub>R</sub>-Sm 191.3(1), C1-Sm 272.4(5), C1-P1 174.1(4), C1-P2 172.3(4), N1-P1 159.1(4), N2-P2 159.9(4), N1-Sm 245.7(0), N2-Sm 253.2(2); C<sub>R</sub>-Sm-N1 131.61(0), C<sub>R</sub>-Sm-N2 137.76(0), C<sub>R</sub>-Sm-C1 131.97(0), P1-C1-N2 123.9(3), N1-P1-C1 109.5(2), N2-P2-C1 108.2(2), P1-N1-Sm 100.08(18), P2-N2-Sm 96.76(17), (C<sub>R</sub> = Ringzentrum des COT-Liganden).

Komplex **7** kristallisiert lösungsmittelfrei in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen Komplex pro Elementarzelle in Form von großen roten Platten. Die Wannenkongformation des N1-P1-C1-P2-N2-Sm-Metallazyklus bleibt auch in dieser Struktur erhalten. Der Sm-C1-Bindungsabstand liegt mit 272.4(5) pm gegenüber den Samariumkomplexen **4b** (270.0(4) pm) und **6b** (269.7(2) pm) leicht verlängert vor. Auffällig sind die unterschiedlichen Sm-N-Bindungsabstände innerhalb des Metallazyklus. Sm-N1 ist mit 245.7(0) pm länger als der äquivalente Abstand in **4b** (239.1(4) pm), aber deutlich kürzer als in **6b** (255.5(2) pm). Der Sm-N2-Bindungsabstand unterscheidet sich mit 253.2(2) pm hingegen nur unwesentlich bezüglich **6b** (254.0(2) pm). Diese unterschiedlichen Abstände äußern sich einer leichten Verzerrung des Metallazyklus, wodurch die beiden P-N-Einheiten gegenseitig um jeweils 6.9° aus einer idealisierten N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Ebene herausgedreht vorliegen. Analog dazu beobachtet man unterschiedlich lange Sm-C<sub>COT</sub>-Bindungsabstände. Diese variieren von 259.5(7)-267.3(5) pm (Ø 264.6(6) pm), wobei sich das am weitesten vom Samariumzentrum entfernte C<sub>COT</sub> oberhalb N2 – dem Stickstoffatom mit dem größeren Bindungsabstand zu Samarium – befindet und somit das COT in Richtung N1 verkippt vorliegt. Bei Betrachtung der Molekülpackung im

Kristallgitter lassen sich jedoch keine schlüssigen intermolekularen Wechselwirkungen finden, welche die Verkippung des Rings bzw. die Verzerrung des Metallazyklus begründen würden. Intramolekular zeigen sich allerdings auch keine konkreten Anhaltspunkte für eine direkte gegenseitige sterische Hinderung der beiden Liganden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegen die verschiedenen Protonensignale verbreitert und über einen großen Bereich verschoben vor, was auf den paramagnetischen Einfluß des Samariumzentrums zurückzuführen ist. Das charakteristische Signal der Methingruppe ist stark verbreitert und nur andeutungsweise als Triplet zu erkennen. Es unterliegt mit  $\delta$  3.87 einer deutlichen Tieffeldverschiebung gegenüber **2** ( $\delta$  1.58) und **4b** ( $\delta$  2.61). Die Signale der Phenylprotonen sind teilweise in Multipletts aufgespalten und unterliegen im Vergleich zu **2** ( $\delta$  7.16-7.82) starken Tieffeld- (z.B.  $\delta$  9.74), als auch Hochfeldverschiebungen (z.B.  $\delta$  6.40). Das Signal der COT-Protonen bei  $\delta$  10.73 ist im Vergleich zum Edukt  $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{SmI}(\text{THF})]$  ( $\delta$  12.4) in Richtung Hochfeld verschoben und liegt damit im selben Bereich wie das analog aufgebaute donorstabilisierte  $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{SmI}(\text{HMPA})_3]$  ( $\delta$  10.7, HMPA = Hexamethylphosphorsäuretrisamid).<sup>68</sup> Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum beobachtet man ein leicht verbreitertes Singulett bei  $\delta$  56.1, welches gegenüber **4b** ( $\delta$  31.2) und **6b** ( $\delta$  30.7) deutlich tieffeldverschoben vorliegt.

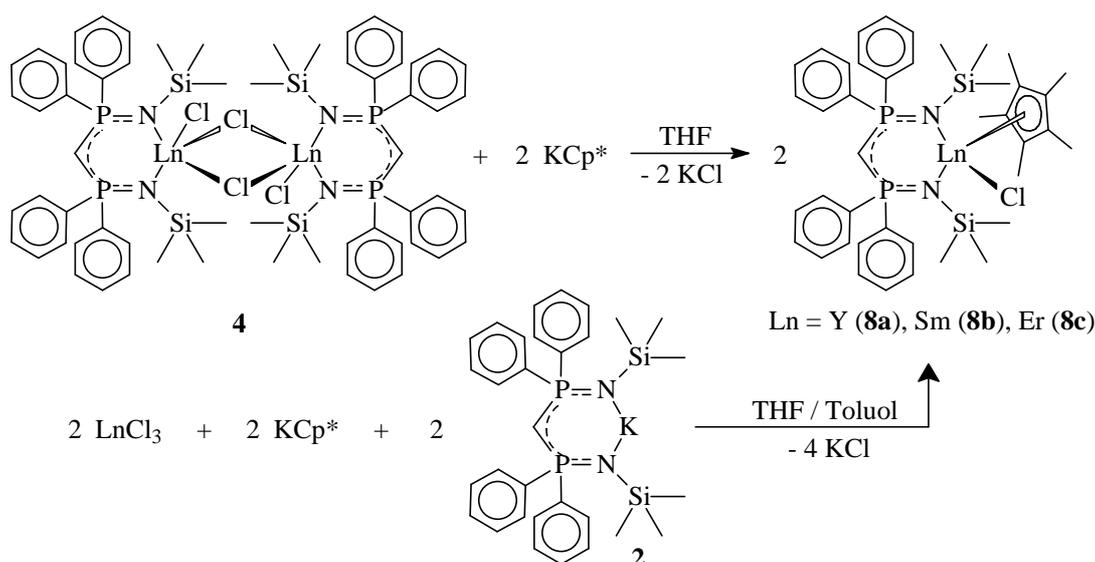
Im Massenspektrum sind neben dem Molekülpeak auch Signale von charakteristischen Fragmenten vorhanden, wobei die intensivste Signalgruppe  $[(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\text{Sm}]^+$  zugeordnet werden kann, welches auch in zweifach geladener Form bei dementsprechend halber Masse auftritt. Die Isotopenaufspaltungsmuster der detektierten Signalgruppen stehen in guter Übereinstimmung mit der berechneten theoretischen Intensitätsverteilung.

Die Darstellung von **7** gelang auf zwei unterschiedlichen Synthesewegen, bei denen einmal der COT- und einmal der  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Ligand in einen bestehenden Komplex mit dem jeweils anderen Liganden eingebracht wurde. Das Produkt war in beiden Fällen identisch, was eine flexible Reaktionsführung zuläßt und zeigt, daß  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$  auch neben großen Coliganden die charakteristische dreizählige Koordination über den Metallazyklus beibehält. Die leichte Verzerrung bzw. Verkippung bei der Koordination der Liganden deutet allerdings auf eine gegenseitige Interaktion bezüglich einer optimalen Anordnung um das Zentralmetall hin.

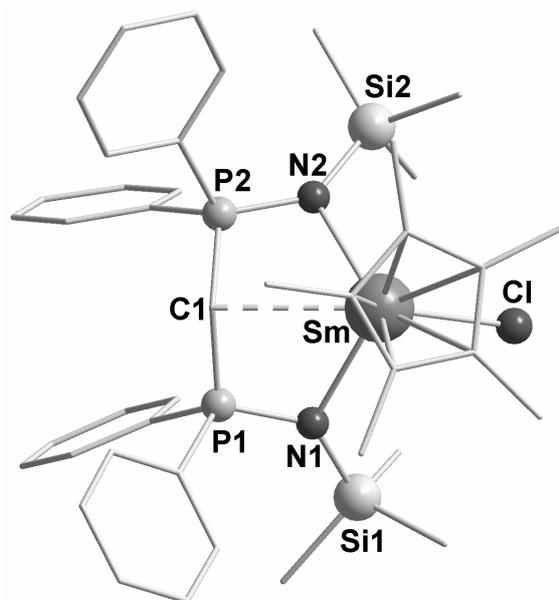
### 3.1.2.4 Derivate mit Pentamethylcyclopentadienylliganden

Wie man bei den Komplexen **6a-c** beobachten kann, ist der Raumanpruch des Cp-Liganden klein genug um eine Substitution beider Chloratome der Ausgangsverbindungen **4** zu ermöglichen. Eine gewisse Analogie sieht man auch beim COT-Liganden in Verbindung **7**, wobei hier die zweifache Substitution mit nur einem, allerdings zweifach negativ geladenen Liganden erfolgt. Im Hinblick auf das Synthesziel ist zunächst die Substitution von nur einem Chloratom wünschenswert. Um dies zu erreichen muß der sterische Anspruch des neuen Hilfsliganden etwas größer als der von Cp sein, so daß er lediglich einmal an das Zentralmetall koordinieren kann. Hier bietet sich nun Cp\* als sterisch anspruchsvollerer monoanionischer Ligand an, da er als Cp-Derivat dessen Vorzüge (stabile und wohldefinierte Komplexe) mit einem vergrößerten Raumanpruch kombiniert.

Die Metathesereaktionen von **4a**, **4b** bzw. **4d** mit einem Äquivalent KCp\* in THF führen zu den jeweiligen Seltenerdmetallkomplexen  $[\{(Me_3SiNPPh)_2CH\}Ln(C_5Me_5)Cl]$  (Ln = Y (**8a**), Sm (**8b**), Er (**8c**)). Ein alternativer Zugang besteht auch durch eine Eintopfsynthese aus jeweils einem Äquivalent wasserfreiem Seltenerdmetalltrichlorid, **2** und KCp\* (Schema 22). Die Reaktion von **4** mit einem Überschuß von mehr als zwei Äquivalenten an KCp\* führt ebenfalls zu **8**, was den größeren sterischen Anspruch gegenüber Cp bestätigt. Die Komplexe wurden mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie, sowie



**Schema 22:** Syntheserouten zu den Komplexen **8a-c**.



**Abbildung 18:** Molekülstruktur von **8b** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: **8a**  $C_R$ -Y 238.6(7), Cl-Y 257.57(14), C1-Y 264.8(4), N1-Y 239.6(3), N2-Y 240.2(4), C1-P1 173.4(4), C1-P2 175.0(4), P1-N1 160.2(4), P2-N2 160.3(3);  $C_R$ -Y-Cl 108.48(0),  $C_R$ -Y-Cl 107.48(0),  $C_R$ -Y-N1 126.56(0),  $C_R$ -Y-N2 126.64(0), P1-C1-P2 127.3(2), N1-Y-N2 99.33(12), C1-Y-Cl 143.98(9), C1-P1-N1 108.3(2), C1-P2-N2 108.3(2), P1-N1-Y 99.0(2), P2-N2-Y 99.11(15). **8b**  $C_R$ -Sm 245.1(9), Cl-Sm 263.36(9), C1-Sm 271.2(3), N1-Sm 245.8(3), N2-Sm 246.1(2), C1-P1 173.8(3), C1-P2 174.5(3), P1-N1 160.0(3), P2-N2 159.5(3);  $C_R$ -Sm-Cl 107.74(0),  $C_R$ -Sm-Cl 107.34(0),  $C_R$ -Sm-N1 126.61(0),  $C_R$ -Sm-N2 126.72(0), P1-C1-P2 127.4(2), N1-Sm-N2 97.32(8), C1-Sm-Cl 144.53(6), C1-P1-N1 108.71(14), C1-P2-N2 109.13(13), P1-N1-Sm 99.58(12), P2-N2-Sm 99.54(11). **8c**  $C_R$ -Er 238.5(9), Cl-Er 254.2(3), C1-Er 261.6(8), N1-Er 235.6(8), N2-Er 239.4(7), C1-P1 174.7(8), C1-P2 173.9(9), P1-N1 159.2(8), P2-N2 160.2(8);  $C_R$ -Er-Cl 108.47(0),  $C_R$ -Er-Cl 106.83(0),  $C_R$ -Er-N1 125.02(0),  $C_R$ -Er-N2 125.25(0), P1-C1-P2 126.7(5), N1-Er-N2 102.7(3), C1-Er-Cl 144.7(2), C1-P1-N1 108.8(4), C1-P2-N2 108.3(4), P1-N1-Er 98.4(4), P2-N2-Er 99.0(4), ( $C_R$  = Ringzentrum des Cp\*-Liganden).

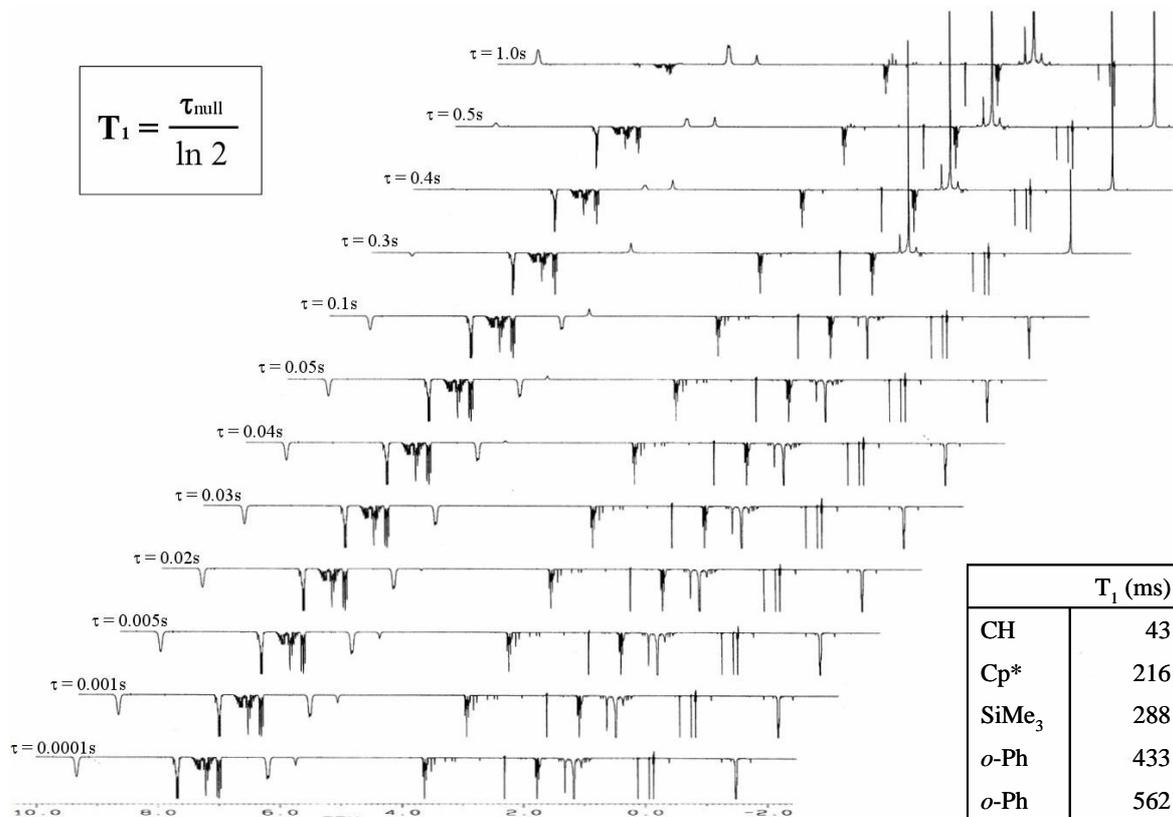
IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Aus heißem Toluol oder THF/*n*-Pentan konnten Kristalle gewonnen werden, durch welche die Molekülstrukturen von **8a-c** im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnten. Als repräsentatives Beispiel ist in Abbildung 18 die Molekülstruktur der Samariumverbindung **8b** dargestellt.

In Abhängigkeit vom Lösungsmittel kristallisieren die Produkte isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen Komplex und zwei Molekülen Toluol pro Elementarzelle (Kristallisation aus Toluol bei **8a** und **8b**) oder in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen Komplex pro Elementarzelle (Kristallisation aus THF/*n*-Pentan bei **8c**). Alle Verbindungen wurden zunächst aus THF/*n*-Pentan kristallisiert, jedoch war die Qualität der erhaltenen Einkristalle bei **8a** und **8b** deutlich schlechter als nach der Kristallisation aus Toluol. Die N1-P1-C1-P2-N2-Ln-Metallazyklen

weisen eine Wannenkongformation mit einer nahezu planaren  $N_2P_2$ -Ebene auf (N1-P1-P2-N2-Torsionswinkel  $1.12(1)^\circ$  (**8a**),  $1.03(1)^\circ$  (**8b**) und  $0.62(1)^\circ$  (**8c**)). Die Ln-C1-Bindungsabstände betragen 264.8(4) pm (**8a**), 271.2(3) pm (**8b**) und 261.6(8) pm (**8c**) und liegen im Bereich der entsprechenden Verbindungen **4** und **6**. Die Ln-N-Bindungsabstände zeigen innerhalb der einzelnen Verbindungen nur geringe Unterschiede (Y-N1 239.6(3) pm, Y-N2 240.2(4) pm (**8a**); Sm-N1 245.8(3) pm, Sm-N2 246.1(2) pm (**8b**); Er-N1 235.6(8), Er-N2 239.4(7) (**8c**)) und sind bezüglich **4** durchschnittlich um 5.3 pm (**8a**), 6.2 pm (**8b**) und 4.0 pm (**8c**) verlängert. Die Ln-C<sub>Cp\*</sub>-Bindungsabstände zum  $h^5$ -koordinierten Cp\*-Liganden liegen zwischen 265.8(5)-267.8(5) pm ( $\emptyset$  266.7(5) pm, **8a**), 271.6(3)-273.2(3) pm ( $\emptyset$  272.5(3) pm, **8b**) und 265.3(6)-268.3(5) pm ( $\emptyset$  266.9(6) pm, **8c**). Die Bindungswinkel  $C_R$ -Ln-N1 und  $C_R$ -Ln-N2 ( $C_R$  = Ringmitte des Cp\*-Liganden) sind innerhalb der Komplexe praktisch identisch ( $126.56^\circ$  und  $126.64^\circ$  (**8a**);  $126.61^\circ$  und  $126.72^\circ$  (**8b**);  $125.02^\circ$  und  $125.25^\circ$  (**8c**)), wodurch der Cp\*-Ligand jeweils nahezu parallel bezüglich einer imaginären N1-N2-Verbindungsgeraden ausgerichtet ist. Beim genauen Vergleich der Molekülstrukturen in den verschiedenen Kristallsystemen sind kleine Unterschiede bei der Orientierung des Cp\*-Liganden und des Chloratoms zu erkennen. Während bei **8c** sich in grober Näherung eine nichtkristallographische Spiegelebene durch Ln-C1 und  $C_R$  legen läßt – welche den Metallzyklus, den Cp\*-Ring und das Chloratom jeweils halbiert – liegt in **8a** und **8b** der Cp\*-Ligand in Blickrichtung zum Zentralmetall leicht nach rechts verdreht und das Chloratom in entgegengesetzter Richtung zu N1 hin leicht ausgelenkt vor (in beiden Fällen jeweils etwa  $6^\circ$ - $7^\circ$ ), wodurch diese Symmetrie gebrochen wird.

Mit den dia- bzw. leicht paramagnetischen Komplexen **8a** und **8b** konnten NMR-Untersuchungen durchgeführt werden. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **8a** beobachtet man gegenüber der Ausgangsverbindung **4a** nur leichte Änderungen in den chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonensignale. Das charakteristische Signal des Methinprotons liegt verbreitert vor, so daß eine Analyse der Kopplungskonstanten nicht eindeutig möglich ist. Das Signal der Methylgruppen von Cp\* bei  $\delta$  1.73 wird vom breiten Signal des nicht vollständig deuterierten THF überlagert. Bei  $\delta$  2.30 ( $CH_3$ ), bzw.  $\delta$  7.05-7.39 ( $C_6H_5$ ) beobachtet man die Signale des im Kristall eingelagerten Toluols. Im  $^{31}P\{^1H\}$ -Spektrum liegt das in ein Dublett aufgespaltete Phosphorsignal bei  $\delta$  18.8 gegenüber **4a** leicht um 1.6 ppm hochfeldverschoben vor und die  $^2J(P,Y)$ -Kopplungskonstante ist um 1.1

Hz auf 6.9 Hz vergrößert. Die NMR-Signale von **8b** sind aufgrund des paramagnetischen Einflusses des Samariumzentrums erwartungsgemäß verbreitert und über einen weiteren Bereich verschoben. Besonders deutlich wird dies im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8b**, dort unterliegt das Signal der Methingruppe ( $\delta$  5.74) einer extremen Tieffeldverschiebung von 3.13 ppm gegenüber **4b** ( $\delta$  2.61). Aufgrund dieser intensiven Verschiebung bot sich Komplex **8b** für Spin-Gitter-Relaxationsuntersuchungen ( $T_1$ ) im  $^1\text{H}$ -NMR-Experiment an.<sup>69,70</sup> Mittels dieser Messungen können  $T_1$ -Relaxationszeiten für die unterschiedlichen Signale berechnet und damit Aussagen über die Distanz der jeweiligen Protonen zum Samariumzentrum erhalten werden. In Abbildung 19 sind  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **8b** mit von unten nach oben zunehmenden Werten für die jeweilige verstrichene Zeit ( $\tau$ ) vom Ende der Einstrahlung bis zum Beginn der Messung abgebildet. Die  $T_1$ -Relaxationszeiten verlaufen proportional zum Zeitpunkt der Nullpunktdurchschreitung des Signals ( $\tau_{\text{null}}$ , Formel siehe Abbildung 19). Die Resonanz mit der kürzesten Relaxationszeit entspricht dem vom Samariumzentrum am wenigsten weit entfernten Proton, wobei die Wechselwirkung mit zunehmender Distanz zum Zentrum stark abnimmt ( $\sim 1/r^6$ ). Das

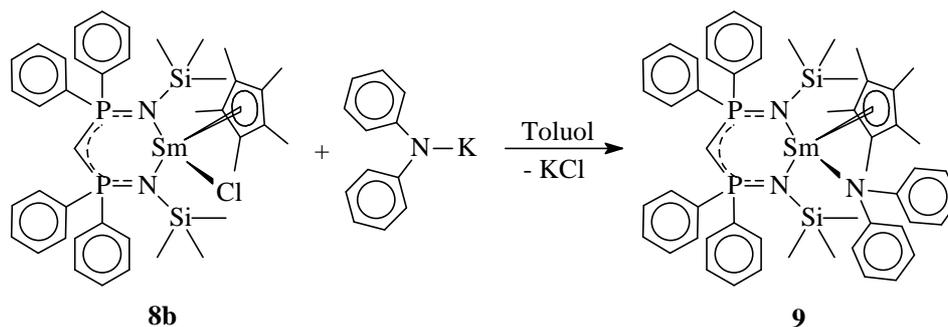


**Abbildung 19:**  $T_1$ -Relaxationsexperiment von **8b** in  $d_8$ -THF.

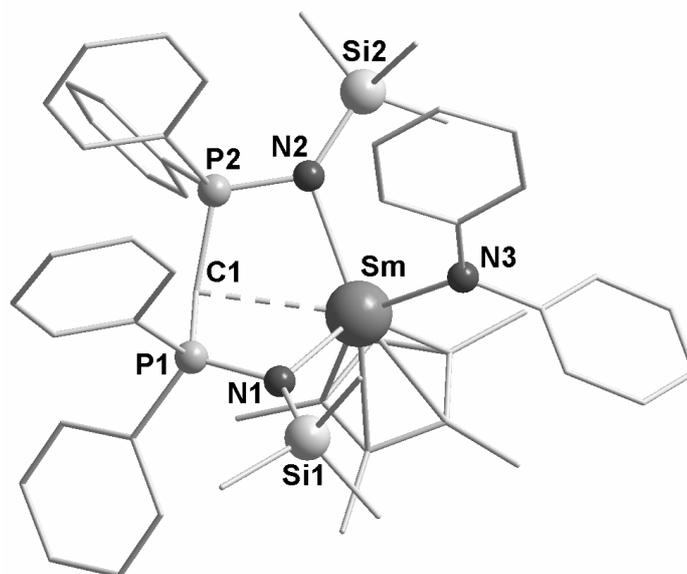
durchgeführte Experiment bestätigt die Zuordnung des Signals bei  $\delta$  5.74 zur Methingruppe, denn der Abstand vom Samariumzentrum zur berechneten Wasserstoffposition von  $H_{C1}$  ist mit 325.5(1) pm der kürzeste Sm-H-Abstand innerhalb des Moleküls. Der  $\tau_{\text{null}}$  Wert beträgt etwa 0.03 s, was umgerechnet einer  $T_1$ -Relaxationszeit von 43 ms entspricht. Das nächste Signal welches den Nullpunkt durchläuft kann dem Cp\*-Liganden ( $T_1 \sim 216$  ms) zugeordnet werden, gefolgt von dem Signal der Trimethylsilylgruppen ( $T_1 \sim 288$  ms) und den *ortho*-Protonen der Phenylringe ( $T_1 \sim 433$  ms und 562 ms). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von **8b** beobachtet man ein einzelnes, leicht verbreitertes Signal bei  $\delta$  41.7, welches gegenüber **4b** um 10.5 ppm tieffeldverschoben vorliegt.

Die Massenspektren von **8a-c** weisen sowohl den Molekülpeak, als auch eine charakteristische Fragmentierung auf. Die Intensität des Molekülpeaks ist relativ gering und die intensivste Signalgruppe kann dem Fragment  $[(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\{\text{LnCl}\}]^+$  zugeordnet werden. Die Isotopenaufspaltungsmuster der detektierten Signalgruppen stehen in guter Übereinstimmung mit der berechneten theoretischen Intensitätsverteilung.

Nachdem durch die Koordination von Cp\* als Hilfsligand bei den Komplexen **8** der zweite Syntheseschritt in Richtung des Zielmoleküls erfolgreich abgeschlossen wurde, bestand nun der letzte Schritt in der Substitution des verbliebenen Chloratoms durch einen geeigneten Abgangsliganden. Um dies zu bewerkstelligen mußte der entsprechende Ligand klein genug sein um in die verbleibende Lücke zwischen dem  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$  und dem Cp\*-Liganden zu passen und sollte relativ leicht abgespalten werden können. Nach den Erkenntnissen aus der Darstellung und Charakterisierung von Verbindung **5a** erschien Diphenylamid ein geeigneter Ligand zu sein, der diese Ansprüche erfüllen könnte. Als Transferreagenz wurde aus bekannten Gründen wiederum das entsprechende Kaliumsalz verwendet, dessen Darstellung durch Deprotonierung von  $\text{Ph}_2\text{NH}$  mit KH in THF erfolgte. Setzt man  $(\text{Ph}_2\text{N})\text{K}$  mit **8b** in Toluol um, so erhält man unter Abspaltung von Kaliumchlorid den Komplex  $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{NPh}_2)]$  (**9**) in Form von orangefarbenen Quadern (Schema 23). Die Verbindung wurde mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie, sowie  $^1\text{H}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung von **9** in Toluol auf  $-18$  °C konnten Kristalle gewonnen werden, anhand derer durch Einkristallröntgenstrukturanalyse die Bestimmung der Molekülstruktur im Festkörper gelang (Abbildung 20).



**Schema 23:** Umsetzung von **8b** mit Kaliumdiphenylamid.



**Abbildung 20:** Molekülstruktur von **9** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: C<sub>R</sub>-Sm 253.2(14), C1-Sm 275.6(5), N1-Sm 248.8(4), N2-Sm 251.4(4), N3-Sm 237.6(4), C1-P1 173.4(4), C1-P2 174.4(5), P1-N1 160.5(4), P2-N2 160.8(4); C<sub>R</sub>-Sm-C1 107.0(0), C<sub>R</sub>-Sm-N1 117.44(0), C<sub>R</sub>-Sm-N2 122.11(0), C<sub>R</sub>-Sm-N3 119.2(0), P1-C1-P2 132.5(3), N1-Sm-N2 106.61(12), C1-P1-N1 109.8(2), C1-P2-N2 109.1(2), C1-Sm-N3 133.78(14), P1-N1-Sm 99.62(18), P2-N2-Sm 100.7(2), (C<sub>R</sub> = Ringzentrum des Cp\*-Liganden).

Verbindung **9** kristallisiert lösungsmittelfrei in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit acht Molekülen Komplex pro Elementarzelle. Das Zentralmetall ist verzerrt tetragonalpyramidal koordiniert, wobei der N1-P1-C1-P2-N2-Sm-Metallazyklus auch in diesem Komplex erwartungsgemäß in Wannenkonformation vorliegt. Die Pyramidenspitze wird von dem  $h^5$ -koordinierten Cp\*-Liganden besetzt, während die Grundfläche durch den  $h^3$ -koordinierten  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden (C1, N1, N2) und das Stickstoffatom des  $(\text{Ph}_2\text{N})^-$ -Liganden (N3) aufgespannt wird. Innerhalb des Metallazyklus ist der Sm-C1-Bindungsabstand um 4.4 pm gegenüber **8b** auf 275.6(5) pm verlängert, analog dazu liegen die Sm-N-Bindungsabstände (Sm-N1 248.8(4) pm, Sm-N2 251.4(4) pm) um 3.0 bzw. 5.3

pm länger vor. Der Sm-N3-Bindungsabstand befindet sich mit 237.6(4) pm in guter Übereinstimmung mit dem vergleichbaren Komplexen [(THF)<sub>2</sub>Na(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>Sm(NPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (Sm-N 237.4(3) und 237.7(3) pm)<sup>71</sup> und [(THF)<sub>2</sub>Na(Ph<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Sm{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (Sm-N 237.0 pm).<sup>72</sup> Die Sm-C<sub>Cp\*</sub>-Abstände variieren von 276.8(4)-284.7(5) pm (Ø 280.3(5) pm) und sind durchschnittlich um 8 pm gegenüber **8b** verlängert. Die unterschiedlichen Sm-C<sub>Cp\*</sub>-Bindungsabstände zeigen sich in einer Verkippung des Cp\*-Ringes. Die übrigen Bindungsabstände und Bindungswinkel weisen im Vergleich mit **8b** keine ungewöhnlichen Abweichungen auf.

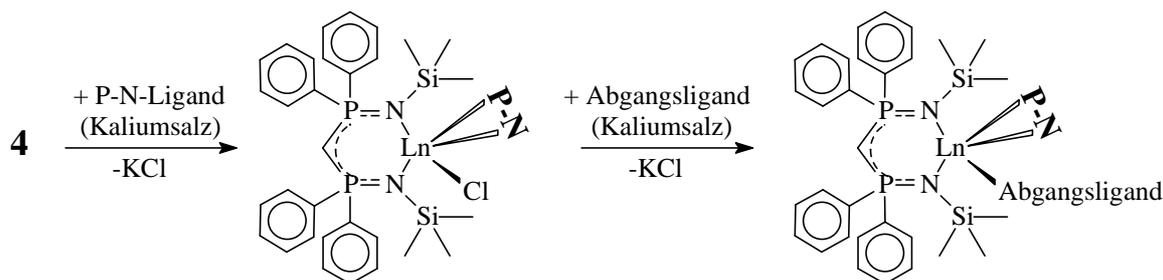
Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **9** beobachtet man eine deutliche Signalverbreiterung aufgrund des paramagnetischen Samariumatoms, im direkten Vergleich mit **8b** liegen die Signale jedoch über einen schmäleren Bereich verschoben vor. Das charakteristische Signal des Methinprotons um 0.82 ppm auf 4.92 ppm und das der Methylgruppen von Cp\* um 0.19 ppm auf 0.96 ppm in Richtung hohes Feld verschoben vor, das Signal der Trimethylsilylgruppen hingegen um 1.33 ppm auf -0.18 ppm in Richtung tiefes Feld. Ähnliches beobachtet man im Phenylbereich, da die beiden stark verbreiterten Signale der *ortho*-Phenylprotonen nicht mehr so extrem hoch- bzw. tieffeldverschoben vorliegen. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-Spektrum ist ein verbreitertes Signal bei 29.0 ppm zu beobachten.

Im Massenspektrum von **9** zeigen sich neben dem schwachen Molekülpeak auch charakteristische Fragmente. Die intensivste Signalgruppe stellt [C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> dar, was dem {(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}<sup>-</sup>-Liganden abzüglich einer abgespaltenen Methylgruppe entspricht. Die Isotopenaufspaltungsmuster der detektierten Signalgruppen stehen in guter Übereinstimmung mit der berechneten theoretischen Intensitätsverteilung. Die auf den Molekülpeak folgenden Signale lassen sich charakteristischen Abbauprodukten wie [{(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}Sm(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sup>+</sup> und [{(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}Sm]<sup>+</sup> zuordnen.

Mit Komplex **9** konnte die Synthese des in der Aufgabenstellung geforderten Zielmoleküls abgeschlossen werden. Der systematische Aufbau aus Steuer-, Hilfs- und Abgangsligand gelang durch eine schrittweise Substitution der Chloratome von SmCl<sub>3</sub> durch die Liganden {(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}<sup>-</sup>, Cp\* und (Ph<sub>2</sub>N)<sup>-</sup>. Die Gesamtausbeute über alle Synthesestufen betrug dabei 39%. Untersuchungen zur katalytischen Aktivität, z.B. bei der Polymerisation von MMA, stehen allerdings noch aus. Neben einer diesbezüglich angestrebten Kooperation mit Polymerchemikern, soll dieses Themengebiet noch im Rahmen von separaten Arbeiten im Arbeitskreis Roesky untersucht werden.

### 3.1.2.5 Derivate mit Bis(diphenylphosphan)amidliganden

Da in unserer Arbeitsgruppe bevorzugt alternative Systeme gegenüber den in der Seltenerdchemie dominierenden Cp-Liganden zur Anwendung kommen, sollte nun ein zu **9** analoger, rein auf Amidliganden basierender Komplex synthetisiert werden. Dazu war zunächst die Darstellung eines zu den Verbindungen **8** analogen Komplexes vorgesehen, in dem der Cp\*-Ligand formal durch einen P-N-Liganden substituiert vorliegt. Nach erfolgreicher Synthese der Zwischenverbindung war nun wiederum die Einführung eines geeigneten Abgangsliganden über eine Salzmetathese geplant, um so zu der gewünschten, zu **9** analogen Zielverbindung zu gelangen (Schema 24). Bei der Auswahl des neuen Hilfsliganden wurde auf Erkenntnisse aus parallel zu diesem Gebiet durchgeführten Arbeiten mit dem  $\{(Ph_2P)_2N\}^-$ -Liganden zurückgegriffen (siehe Kapitel 3.2). Als Transferreagenz sollte wiederum das Kaliumsalz des P-N-Liganden verwendet werden.

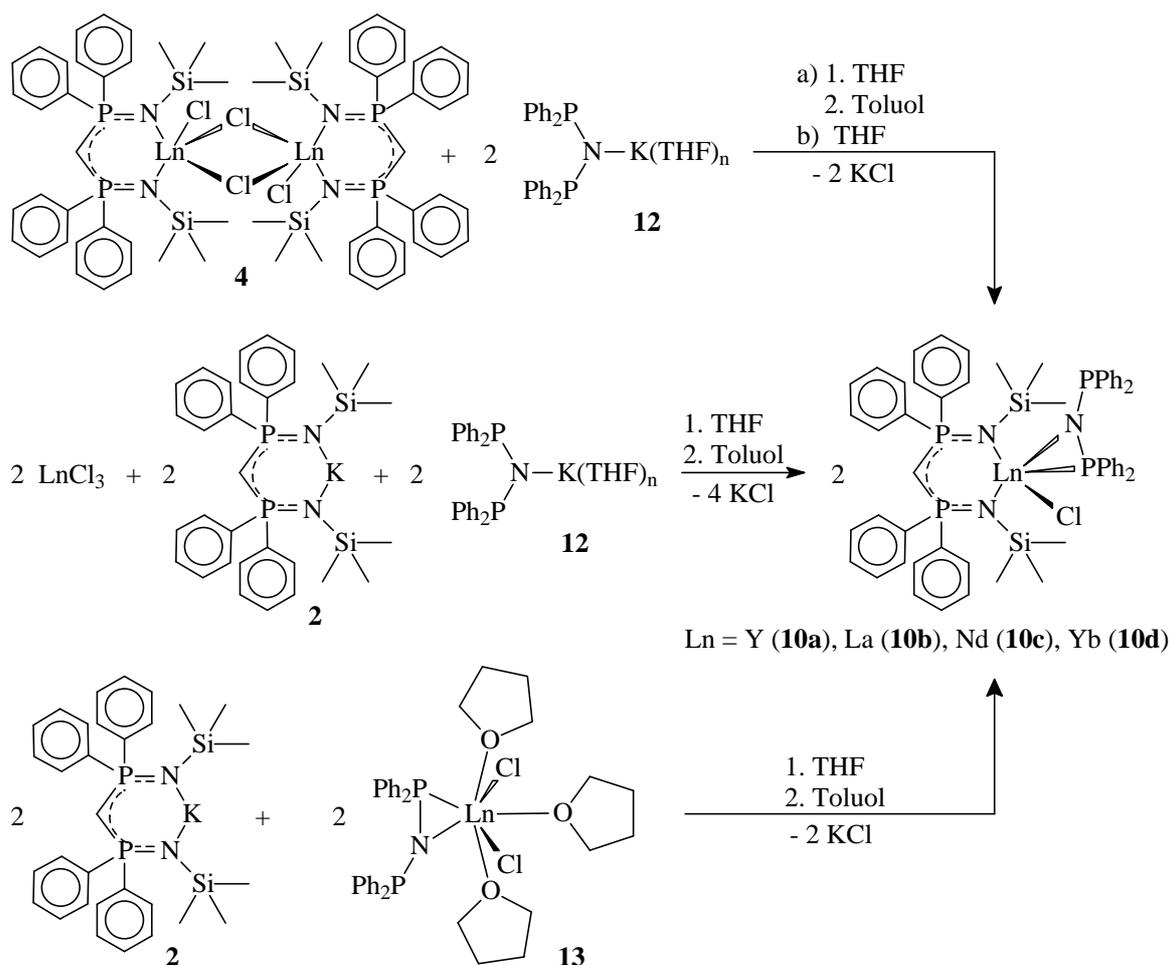


**Schema 24:** Geplante Vorgehensweise zur Darstellung eines cyclopentadienylfreien Katalysatorsystems.

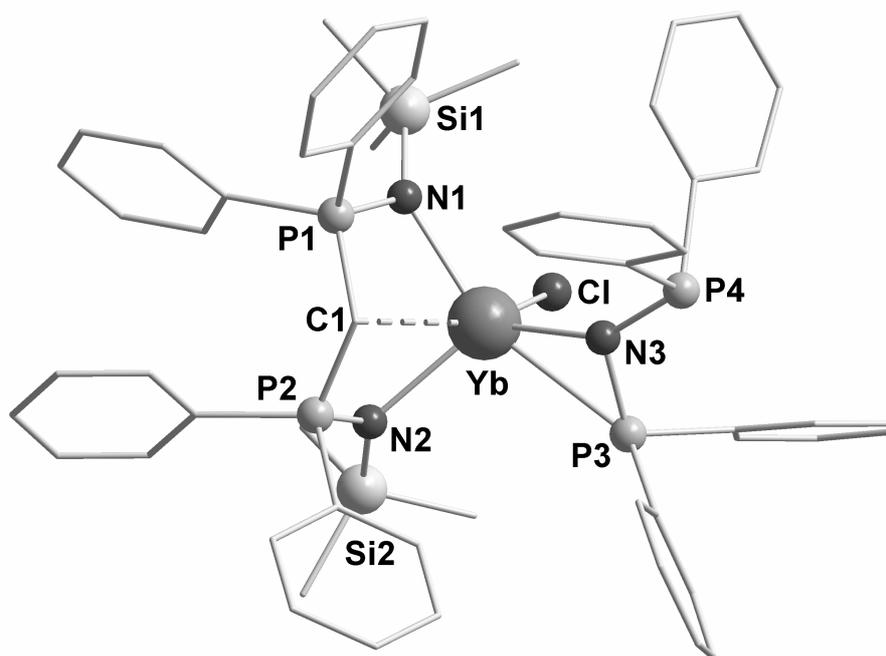
Die Darstellung der zu **8** analogen Verbindungen  $[\{(Me_3SiNPPPh_2)_2CH\}Ln\{N(PPh_2)_2\}Cl]$  (Ln = Y (**10a**), La (**10b**), Nd (**10c**), Yb (**10d**)) gelang auf drei unterschiedlichen Synthesewegen. Von den kleineren Seltenerdmetallen konnten die entsprechenden Komplexe **4a** bzw. **4e** als Ausgangsverbindungen verwendet und durch eine Metathesereaktion mit dem Kaliumsalz von  $\{(Ph_2P)_2N\}^-$  (**12**, Kapitel 3.2.1) zu den gewünschten Produkten **10a** und **10d** umgesetzt werden. Eine zweifache Chloridsubstitution gelingt auch bei einem Überschuss von mehr als zwei Äquivalenten **12** nicht, was analog hierzu bei der Darstellung von Verbindung **8** ebenfalls nicht möglich war. So scheint der  $\{(Ph_2P)_2N\}^-$ -Ligand im direkten Vergleich mit dem Cp\*-Liganden über einen ähnlichen Raumbedarf zu verfügen. Eine Umkehrung der Reaktionsabfolge, d.h. die Umsetzung der Mono{bis(diphenylphosphan)amid}lanthanoidkomplexe (Ln = Y (**13a**), Yb (**13c**); Kapitel 3.2.2) mit einem leichten Überschuss an **2**, führt ebenfalls zum

gewünschten Produkt. Alternativ dazu gelangen die Synthesen von **10a-c** in Eintopfreaktionen aus den entsprechenden Trichloriden, **2** und **12** in äquimolarem Verhältnis (Schema 25). Alle Verbindungen wurden mittels Elementaranalyse charakterisiert, von den diamagnetischen Komplexen wurden zusätzlich  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Durch Kristallisation aus Toluol oder THF/*n*-Pentan konnten Kristalle gewonnen werden, mit denen die Aufklärung der Molekülstrukturen von **10a-d** im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse gelang. Als Beispiel ist in Abbildung 21 die Molekülstruktur des Ytterbiumkomplexes dargestellt.

Bei den Kristallstrukturen von **10** zeigen sich Unterschiede zwischen den großen und den kleinen Lanthanoiden. Während **10a** und **10d** isostrukturell in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen Komplex pro Elementarzelle kristallisieren (farblose (Y) bzw. rote Plättchen (Yb)), liegt die Lanthanverbindung **10b** in der monoklinen Raumgruppe



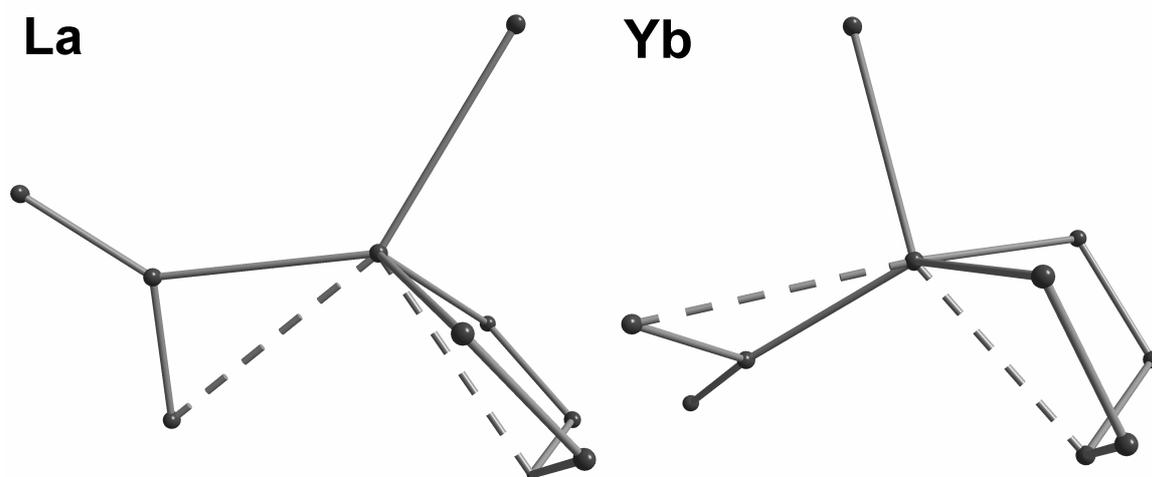
**Schema 25:** Syntheserouten zu den Komplexen **10a-d**.



**Abbildung 21:** Molekülstruktur von **10d** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: **10a** Y-C1 265.5(4), Y-N1 232.2(4), Y-N2 238.5(3), Y-N3 231.6(4), Y-P3 287.8(2), Y-Cl 256.6(2), P1-C1 174.7(4), P2-C1 175.1(4), N1-P1 160.7(3), N2-P2 160.6(3), N3-P3 168.6(3), N3-P4 1.714(3); N3-Y-N1 121.67(12), N3-Y-N2 129.24(12), N1-Y-N2 97.68(12), N3-Y-Cl 103.07(9), N1-Y-Cl 92.25(10), N2-Y-Cl 106.22(10), N3-Y-Cl 102.27(12), Cl-Y-Cl 152.74(9). **10b** La-C1 280.2(4), La-N1 250.2(4), La-N2 249.7(3), La-N3 244.8(3), La-P3 305.33(12), La-Cl 274.40(13), P1-C1 173.1(4), P2-C1 172.2(4), N1-P1 160.2(4), N2-P2 159.9(4), N3-P3 167.3(4), N3-P4 171.8(4); N3-La-N1 110.15(11), N3-La-N2 114.66(12), N1-La-N2 117.32(11), N3-La-Cl 127.05(9), N1-La-Cl 92.59(9), N2-La-Cl 93.39(10), N3-La-Cl 118.79(12), Cl-La-Cl 114.07(9). **10c** Nd-C1 285.0(4), Nd-N1 247.8(3), Nd-N2 243.3(3), Nd-N3 234.3(3), Nd-P3 287.54(11), Nd-Cl 265.67(11), P1-C1 173.0(4), P2-C1 174.6(4), N1-P1 159.1(3), N2-P2 159.6(3), N3-P3 166.8(3), N3-P4 171.4(3); N3-Nd-N1 116.04(11), N3-Nd-N2 128.48(11), N1-Nd-N2 93.72(11), N3-Nd-Cl 97.00(8), N1-Nd-Cl 127.22(8), N2-Nd-Cl 96.21(8), N3-Nd-Cl 96.04(11), Cl-Nd-Cl 158.28(8). **10d** Yb-C1 262.7(4), Yb-N1 229.1(4), Yb-N2 235.8(4), Yb-N3 226.8(4), Yb-P3 284.0(2), Yb-Cl 252.6(2), P1-C1 175.8(4), P2-C1 175.8(4), N1-P1 161.0(4), N2-P2 159.8(4), N3-P3 169.6(4), N3-P4 172.1(4); N3-Yb-N1 121.35(13), N3-Yb-N2 129.77(13), N1-Yb-N2 98.42(13), N3-Yb-Cl 102.91(11), N1-Yb-Cl 92.07(11), N2-Yb-Cl 105.08(11), N3-Yb-Cl 101.81(14), Cl-Yb-Cl 153.57(10).

$P2_1/n$  mit vier Molekülen Komplex und vier Molekülen THF pro Elementarzelle vor (farblose Quader). Die Neodymverbindung **10c** kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen Komplex und zusätzlich zwei Molekülen Toluol pro Elementarzelle (blaue Würfel). Obwohl **10a** und **10d** unter den gleichen Bedingungen wie **10b** bzw. **10c** kristallisiert wurden, weisen sie im Gegensatz zu den größeren Seltenerdmetallen keine Lösungsmittelmoleküle in der Elementarzelle auf. Bezüglich der Molekülstruktur des eigentlichen Komplexes sind alle vier Verbindungen analog zueinander aufgebaut, d.h. auch im Falle des Lanthans findet keine Koordination von THF an das Metallzentrum statt. Bei der Betrachtung der Ln-Cl-Bindungsabstände kann man allerdings bereits erste signifikante Unterschiede bei der Koordination des

$\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden an das jeweilige Seltenerdmetall beobachten. Die Abstände werden von Ytterbium (262.7(4) pm) über Yttrium (265.5(4)pm) zum Neodym (285.0(4) pm) hin länger, beim Lanthan (280.2(4) pm) hingegen wieder kürzer. Bei der Betrachtung des N1-P1-C1-P2-N2-Ln-Metallazyklus erkennt man eine zunehmende Einebnung des Liganden. Dies wird an den Bindungswinkeln P1-C1-P2 (123.8(2)° (**10a**), 138.1(2)° (**10b**), 127.7(2)° (**10c**) und 122.8(2)° (**10d**)) deutlich. Während bei **10a**, **10c** und **10d** noch eine ausgeprägte Wannenkongformation vorliegt, kann man bei **10b** eher von einer Ebene mit herausgeklappten C1-Atom sprechen, da das Lanthan nahezu auf die planare N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Ebene abgesenkt vorliegt (Abbildung 22). Die Bindungsabstände P1-C1 und P2-C1 ändern sich innerhalb des Metallazyklus nur unwesentlich, ebenso verhält es sich mit den Bindungswinkeln C1-P1-N1 und C1-P2-N2. Die Ln-N-Bindungsabstände nehmen erwartungsgemäß vom Yttrium zum Lanthan hin zu (jeweils angegeben Ln-N1, Ln-N2, Ln-N3 in pm: 232.2(4), 238.5(3), 231.6(4) (**10a**); 250.2(4), 249.7(3), 244.8(3) (**10b**); 247.8(3), 243.3(3), 234.3(3) (**10c**); 235.8(4), 229.1(4), 226.8(4) (**10d**)), wobei Ln-N3 zum  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden stets erwartungsgemäß der kürzeste Bindungsabstand ist. Der Ligand selbst koordiniert je nach Seltenerdmetall in unterschiedlichen Ausrichtungen. Während das koordinierende P3-Atom des  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden in **10a** und **10d** zwischen C1 und N2 ausgerichtet ist, liegt es in **10d** im Uhrzeigersinn gedreht direkt in Ausrichtung auf N2 vor. Bei **10b** erfolgt eine weitere Drehung in die gleiche Richtung, so daß P3 nun zwischen P1 und P2 zeigt. Vermutlich wird aufgrund der Abflachung des



**Abbildung 22:** Zur besseren Übersicht vereinfachte Darstellung der reinen Ligandgerüste an den Komplexen **10b** (links) und **10d** an das entsprechende Zentralmetall.

Metallazyklus und der damit einhergehenden Verschiebung der Phenylringe an den Phosphoratomen eine günstigere räumliche Anordnung der Diphenylphosphangruppen des  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden ermöglicht. Die Bindungsabstände zum koordinierenden P3-Atom betragen 287.8(2) pm (**10a**), 305.33(12) pm (**10b**), 287.54(11) pm (**10c**) und 284.0(2) pm (**10d**). Innerhalb des Liganden liegen die Bindungsabstände N3-P3 stets etwas verkürzt gegenüber N3-P4 vor, was auf die  $h^2$ -Koordination der P-N-Einheit an das Seltenerdmetall zurückzuführen ist.

Die durch NMR-Analytik gewonnenen Daten der diamagnetischen Komplexe **10a** und **10b** stehen in guter Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beobachtet man das charakteristische Triplet des Methinprotons bei  $\delta$  1.63 (**10a**) bzw.  $\delta$  1.76 (**10b**). Bei beiden Komplexen liegen die Signale jedoch etwas verbreitert vor, so daß lediglich eine qualitative Analyse möglich ist und die Kopplungskonstanten ( $^2J(\text{H,P})$ ,  $^2J(\text{H,Y})$  (**10a**);  $^2J(\text{H,P})$  (**10b**)) nicht eindeutig bestimmt werden können. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum beobachtet man lediglich zwei verschiedene Signale, wonach die Phosphoratome innerhalb der beiden P-N-Systeme in Lösung äquivalent vorliegen. Daraus resultiert eine dynamische Koordination des  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden an das Seltenerdmetall, dessen Phosphorsignale bei  $\delta$  41.2 (**10a**) bzw.  $\delta$  41.3 (**10b**) beobachtet werden. Eine zwischen P1 und P2 verlaufende pseudo-Spiegelebene führt analog zu den vorausgegangenen Verbindungen zu äquivalenten Phosphorsignalen des  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden bei  $\delta$  20.6 (**10a**) bzw.  $\delta$  19.3 (**10b**). Im Falle von **10a** sind beide Signale zusätzlich durch eine  $^2J(\text{P,Y})$ -Kopplung von jeweils 7.7 Hz in Dubletts aufgespalten.

Mit den Verbindungen **10b** und **10c** wurden erstmals analytisch vollständig charakterisierte  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Komplexe der großen Seltenerdmetalle dargestellt. Dieses Resultat unterstützt die Vermutung bezüglich einer zweifachen Substitution bei der zu **4** analogen Synthese der Ausgangsverbindungen mit Lanthan und Neodym (Kapitel 3.1.2), was jedoch noch durch eine gezielte Synthese dieser Komplexe untermauert werden müßte. Zugleich gelang bezüglich den Verbindungen **8** die formale Substitution des Hilfsliganden  $\text{Cp}^*$  durch  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ , womit der erste Teilschritt in Richtung der Synthese eines zu **9** analogen Katalysatorsystems erfolgreich abgeschlossen werden konnte.

Weiterhin konnten in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von M. Glanz (Technische Universität Berlin) erste vielversprechende Vorversuche bezüglich der katalytischen Aktivität von **10c** bei der Polymerisation von MMA – als Prototypen eines polaren

Monomers – durchgeführt werden. In Analogie zu den klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren, bzw. den Übergangsmetalocenen wird das katalytisch aktive Molekül durch Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{Al}$  bzw.  $\text{Et}_3\text{Al}$  *in situ* generiert. Das verbliebene Chloratom in **10c** wird dabei durch eine Methyl- bzw. Ethylgruppe substituiert und somit ein zu den entsprechenden einfach positiv geladenen Titan- bzw. Zirkoniummetallocenen isoelektronischer Komplex gebildet (siehe Einleitung, Kapitel 1.3). Bei der anschließenden Katalyse beobachtet man eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Ausbeuten und eine Abhängigkeit der Molekulargewichtsverteilung von der Katalysatorkonzentration. Weiterführende Untersuchungen, insbesondere mit anderen Seltenerdmetallen, sind zur Zeit noch in Arbeit. Die Resultate der durchgeführten Polymerisationsreaktionen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

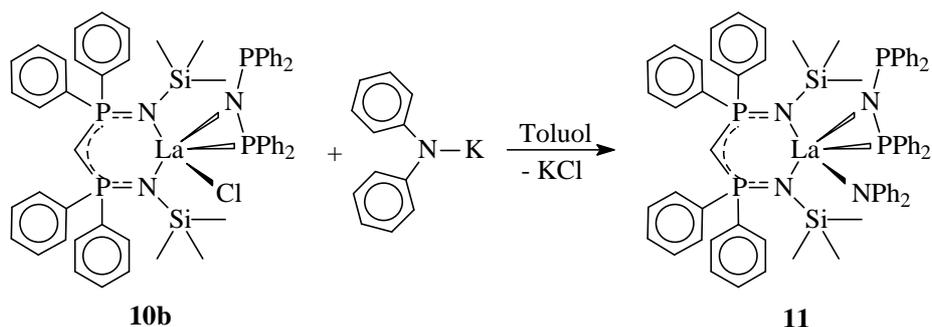
**Tabelle 4:** Polymerisation von MMA mit **10c**.

Katalysator	Cokatalysator	Verhältnis Kat/CoKat/MMA	Temp (°C)	Dauer (h)	Ausbeute (%)	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$
<b>10c</b>	$\text{Me}_3\text{Al}$	1:10:425	25	2	33	11000	1.29
<b>10c</b>	$\text{Et}_3\text{Al}$	1:10:330	-78	2	85	21000	1.79
<b>10c</b>	$\text{Et}_3\text{Al}$	1:10:425	-78	2	100	26000	1.35

$M_n$ = Zahlenmittel des Molekulargewichts,  $M_w$ = Gewichtsmittel des Molekulargewichts,  $M_w/M_n$  = Molekulargewichtsverteilung.

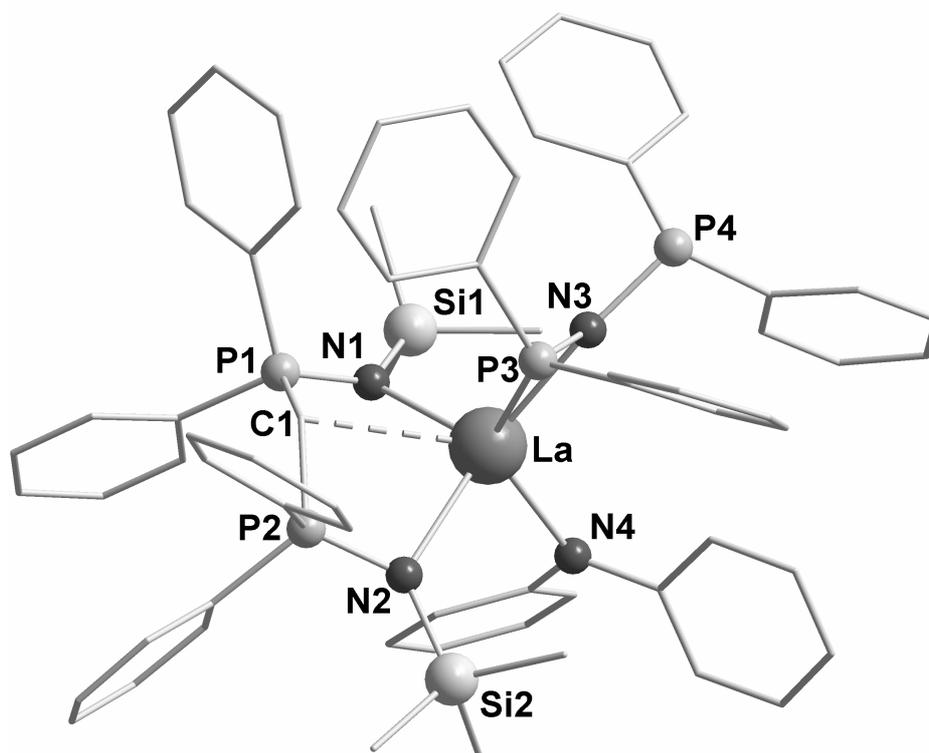
Als zweiter Teilschritt war die Substitution des verbliebenen Chloratoms durch einen geeigneten Abgangsliganden vorgesehen. Geht man dabei weiterhin von einem ähnlichen sterischen Anspruch des  $\text{Cp}^*$ - und des  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden aus, so sollte sich – in einer der Darstellung von Verbindung **9** analogen Umsetzung von **10** mit  $(\text{Ph}_2\text{N})\text{K}$  – die gewünschte Zielverbindung mit  $(\text{Ph}_2\text{N})^-$  in der Position des Abgangsliganden synthetisieren lassen.

Die Metathesereaktion von **10b** mit  $(\text{Ph}_2\text{N})\text{K}$  in Toluol führt unter Abspaltung von Kaliumchlorid zu  $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{La}\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}(\text{NPh}_2)]$  (**11**) in guten Ausbeuten (Schema 26). Der dargestellte Komplex wurde mittels Elementaranalyse, sowie  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Aus dem Rohprodukt konnten durch Kristallisation aus THF/*n*-Pentan Kristalle erhalten werden, mit denen die Aufklärung der Molekülstruktur von **11** mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse gelang (Abbildung 23).



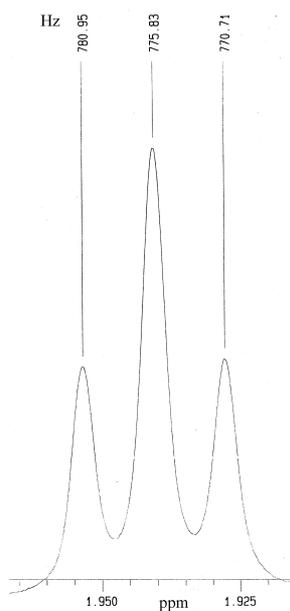
**Schema 26:** Umsetzung von **10b** mit Kaliumdiphenylamid.

Verbindung **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen Komplex pro Elementarzelle in Form von großen farblosen Prismen. Im Unterschied zu **10b** wird kein THF in die Kristallstruktur eingelagert und der N1-P1-C1-P2-N2-La-Metallzyklus des  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden liegt wieder in der bekannten Wannenkongformation vor. Der Bindungsabstand La-C1 ist gegenüber der Ausgangs-



**Abbildung 23:** Molekülstruktur von **11** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: La-C1 284.5(2), La-N1 253.06(14), La-N2 251.22(15), La-N3 250.30(15), La-N4 243.29(15), La-P3 297.44(6), P1-C1 174.2(2), P2-C1 173.04(2), N1-P1 159.81(14), N2-P2 159.98(15), N3-P3 167.80(15), N3-P4 171.86(14); N4-La-N3 114.39(5), N4-La-N2 102.51(5), N4-La-N1 90.76(5), N3-La-N2 115.88(5), N3-La-N1 123.83(5), N2-La-N1 105.05(5).

verbindung um 4.3 pm auf 284.5(2) pm verlängert, die Bindungsabstände La-N1 (253.06(14) pm) und La-N2 (251.22(15) pm) sind hingegen nahezu gleichgroß. Der Bindungswinkel P1-C1-P2 liegt mit  $135.84(11)^\circ$  um  $2.3^\circ$  verkleinert vor. Beim  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden kann ein gegenläufiger Trend innerhalb der Koordination des Liganden beobachtet werden. Der Bindungsabstand La-N3 ist um 5.5 pm auf 250.30(15) pm verlängert und La-P3 um 7.9 pm auf 297.44(6) pm verkürzt. Zugleich liegt der Ligand im Vergleich mit **10b** im Gegenuhrzeigersinn verdreht vor, so daß das koordinierte P3-Atom nun zwischen N2 und P2 ausgerichtet vorliegt. Der Bindungsabstand La-N4 ist mit 243.29(15) pm der kürzeste La-N-Abstand innerhalb des Moleküls und befindet sich damit in guter Übereinstimmung mit z.B.  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)\text{La}(\text{NPh}_2)_3][\text{Li}(\text{DME})_3]$  (La-N  $\varnothing$  245.9(7) pm).<sup>25</sup> Der N3-P3-Abstand liegt mit 167.80(5) pm um 4 pm gegenüber N3-P4 verkürzt vor, was wiederum auf die  $h^2$ -Koordination an das Lanthanatom zurückzuführen ist.



Die gemessenen spektroskopischen Daten stehen in guter Übereinstimmung mit der Molekülstruktur. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können die Phenylsignale von  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$ ,  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  und  $(\text{Ph}_2\text{N})^-$  bedingt durch eine gegenseitige Überlagerung nicht eindeutig zugeordnet werden. Bei **d** 1.94 ist das charakteristische Triplet des Methinprotons mit einer  $^2J(\text{H,P})$ -Kopplungskonstanten von 5.1 Hz deutlich zu erkennen (Abbildung links), wozu im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das analoge Triplet des Methinkohlenstoffatoms bei **d** 16.3 mit einer  $^2J(\text{H,P})$ -Kopplungskonstanten von 110 Hz auftritt. Die übrigen Signale liegen gegenüber der Ausgangsverbindung nur unwesentlich verschoben vor. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum beobachtet man bei **d** 19.9 und **d** 43.1

zwei Signale, wonach die Phosphoratome der innerhalb der entsprechenden P-N-Liganden analog zu **10b** in Lösung äquivalent zueinander vorliegen.

Mit der Darstellung der Zielverbindung **11** konnte der zweite Teilschritt zur Synthese eines cyclopentadienidfreien potentiellen Polymerisationskatalysators erfolgreich durchgeführt werden, womit sich das geplante Syntheschema zur formalen Substitution von  $\text{Cp}^*$  durch  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  in die Realität übertragen lies. Der systematische Aufbau aus Steuer-, Hilfs- und Abgangsligand wurde nun durch  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$ ,  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  und  $(\text{Ph}_2\text{N})^-$  realisiert und zusätzlich konnte die Gesamtausbeute aller Synthesestufen mit 69% deutlich

über die der analogen Verbindung **9** gesteigert werden. Verbindung **11** erwies sich analog zu den Verbindungen **5** als extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Dieses System wird momentan – ebenfalls in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Glanz – auf seine katalytische Aktivität bezüglich Polymerisationsreaktionen untersucht.

## 3.2 Bis(diphenylphosphan)amid als Ligandensystem

Der neutrale Diphenylphosphanligand  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ <sup>73</sup> ist in der Chemie der späten Übergangsmetalle für die Bildung von zwei- und mehrkernigen Metallkomplexen bekannt.<sup>74</sup> Die Alkalimetallderivate  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}\text{Li}(\text{THF})]$ ,<sup>75</sup>  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}\text{Na}(\text{PMDTA})]$ <sup>76a</sup> und  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}\text{K}(\text{PMDTA})]$ <sup>76b</sup> (PMDTA = Pentamethyldiethylentriamin) konnten durch Deprotonierung von  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$  mittels *n*-BuLi, NaH oder *t*-BuOK gewonnen werden. Das Lithiumsalz wurde für weiterführende Reaktionen, wie beispielsweise der Synthese des Titankomplexes  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{TiCl}_2]$ ,<sup>77</sup> verwendet.

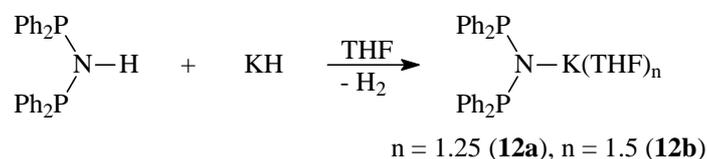
Um die Reaktivität und das Koordinationsverhalten von  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  bezüglich Seltenerdmetallen zu untersuchen, sollten nach der Synthese eines geeigneten Transferreagenzes auf Alkalimetallbasis zunächst Umsetzungen mit Seltenerdmetalltrihalogeniden in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen durchgeführt werden. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand dabei die Frage, ob sich der neue Ligand ähnlich wie der Cp-Ligand ein-, zwei- und dreimal an ein Metallzentrum koordinieren läßt. Eine vierfache Koordination unter Ausbildung eines at-Komplexes wurde aufgrund der Größe des Liganden eher für unwahrscheinlich gehalten.

### 3.2.1 {Bis(diphenylphosphan)amid}kaliumkomplexe

In Analogie zum  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden sollte zunächst ein geeignetes Transferreagenz für die Metathesereaktion zur Darstellung der Ausgangsverbindungen dargestellt werden. Um die bekannte Problematik des Einbaus von Lithiumchlorid<sup>78</sup> und unerwünschten Coliganden wie PMDTA in die Koordinationssphäre des Seltenerdmetalls zu vermeiden, wurde versucht das Kaliumsalz von  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  unter Ausschluß von zusätzlichen Donorliganden zu synthetisieren.

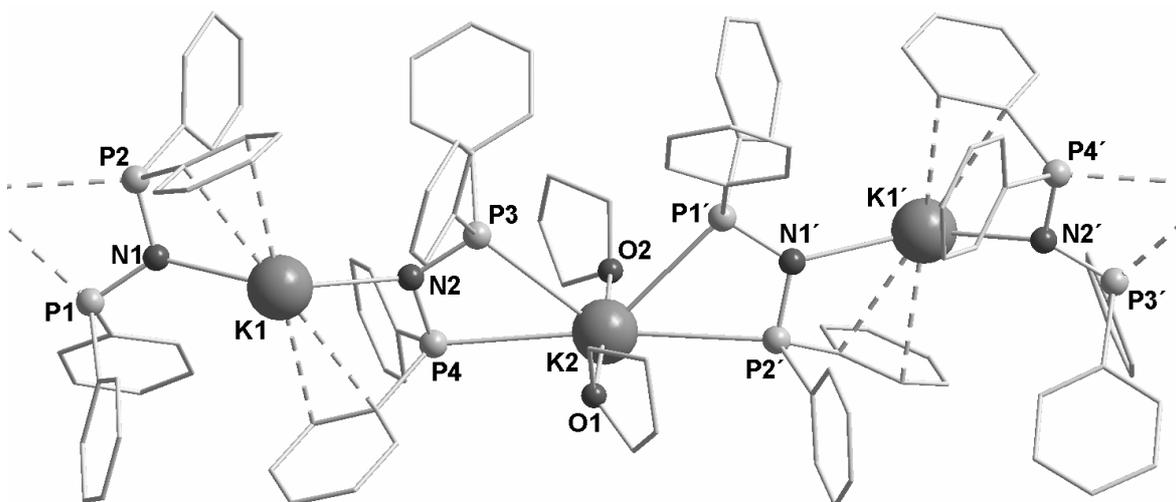
Setzt man  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$  mit KH in siedendem THF um, so gelangt man zum gewünschten Produkt. Die anschließende Kristallisation aus THF/*n*-Pentan führt zu  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{K}(\text{THF})_2\text{K}]_\infty$  (**12a**) und  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}\text{K}(\text{THF})]_\infty$  (**12b**) in guten Ausbeuten (Schema 27). Unter diesen Bedingungen kokristallisieren beide Komplexe als farblose

Blöcke (**12a**) bzw. farblose Nadeln (**12b**). Die Verbindungen wurden mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert und die Molekülstrukturen im Festkörper konnten durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 24 und 25).

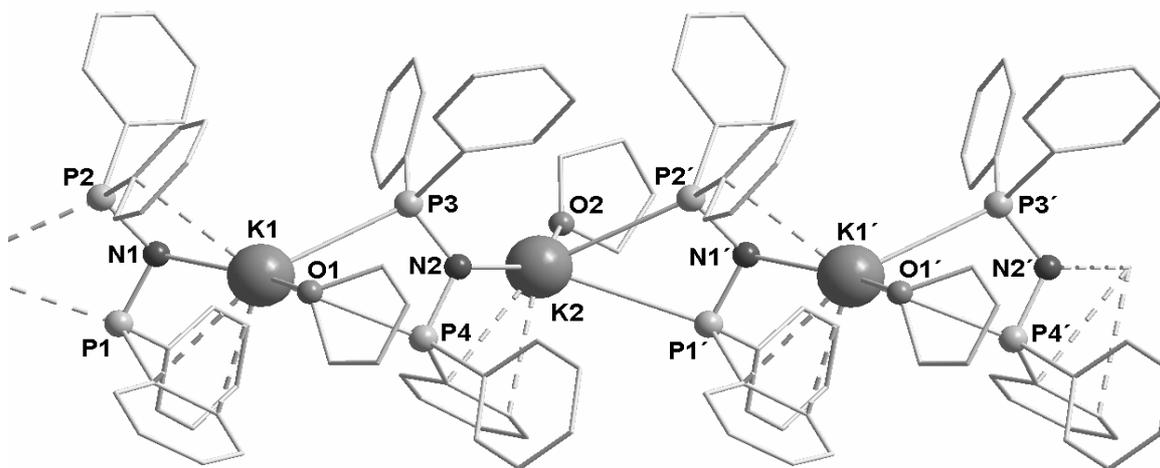


**Schema 27:** Darstellung des Kaliumsalzes von  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ .

Verbindung **12a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit acht Molekülen Komplex und vier Molekülen THF pro Elementarzelle, Verbindung **12b** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen Komplex und vier Molekülen THF pro Elementarzelle. Beide Verbindungen liegen in Form von unendlichen Ketten aus alternierenden  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  und  $\text{K}^+$ -Einheiten vor, wobei sie sich in der Koordination des Liganden und des Lösungsmittels an die Kaliumatome unterscheiden. Verbindung **12b** ist gleichförmig aufgebaut, d.h. alle Kaliumatome liegen durch das Sauerstoffatom eines THF-Moleküls, das Stickstoffatom eines  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  und die beiden Phosphoratome eines zweiten  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden insgesamt vierfach koordiniert vor. Zusätzlich beobachtet man eine teilweise *p*-Koordination der Kaliumatome durch die Phenylgruppen.



**Abbildung 24:** Molekülstruktur von **12a** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: N1-K1 275.5(2), N2-K1 274.8(2), O1-K2 286.9(3), O2-K2 273.4(4), P1-K2 341.35(10), P2-K2 340.23(11), P3-K2 339.41(10), P4-K2 342.04(10); P1-N1-P2 112.57(14), P3-N2-P4 111.82(14); P1-N1-K1 109.02(11), P2-N1-K1 134.86(12), P3-N2-K1 132.58(13), P4-N2-K1 111.71(11), N1-P1-K2 99.48(9), N1-P2-K2 99.95(9), N2-P3-K2 100.87(9), N2-P4-K2 99.70(9).



**Abbildung 25:** Molekülstruktur von **12b** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: N1-K1 276.4(4), N2-K2 273.3(3), O1-K1 265.1(4), O2-K2 268.8(4), P1-K2 348.2(2), P2-K2 338.2(2), P3-K1 332.7(2), P4-K1 352.0(2); P1-N1-P2 113.98(19), P3-N2-P4 115.1(2), N1-P1-K2 96.45(12), N1-P2-K2 100.39(11), N2-P3-K1 101.62(12), N2-P4-K1 94.47(12).

In **12a** zeigt jedes zweite Kaliumatom innerhalb der Kette dieselbe Koordinationssphäre. Eine Hälfte liegt durch die Stickstoffatome zweier benachbarter  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden zweifach koordiniert vor und man beobachtet eine teilweise *p*-Koordination durch die Phenylgruppen. Die verbliebene Hälfte wird durch die vier Phosphoratome von zwei Liganden und zwei Molekülen THF sechsfach koordiniert. Dies zeigt deutlich die strukturellen Unterschiede zu  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}\text{K}(\text{PMDTA})]$ ,<sup>76b</sup> denn in dieser Verbindung wird das Kaliumatom ausschließlich durch Stickstoffatome koordiniert. In **12a** und **12b** hingegen kann man zusätzlich die Koordination aller Phosphoratome der Liganden beobachten. Die Bindungsabstände liegen in beiden Verbindungen in üblichen Bereichen ( $\varnothing$  P-K 340.7(1) pm (**12a**), 342.8(2) pm (**12b**);  $\varnothing$  N-K 275.15(2) pm (**12a**), 274.9(5) pm (**12b**)). Bedingt durch die *h*<sup>2</sup>-Koordination eines Phenylringes jedes Liganden an K2 kann in **12a** eine asymmetrische Koordination der Liganden an K2 – nicht jedoch an K1 – beobachtet werden. Daraus resultierend ist der Bindungswinkel P3-N2-K1 mit 132.58(13)° gegenüber P4-N2-K1 mit 111.71(11)° deutlich aufgeweitet. In Verbindung **12b** zeigt sich eine *h*<sup>2</sup>-Koordination mehrerer Phenylringe an K1 und K2, wodurch jeweils eine asymmetrische Koordination der Liganden um das Kaliumatom vorliegt. Die N-P-K-Bindungswinkel variieren um maximal 6° (beispielsweise N2-P3-K1 101.62(12)°, N2-P4-K1 94.47(12)°).

In Lösung zeigen **12a** und **12b**, abgesehen von den verschiedenen Stöchiometrien bezüglich des THF-Gehaltes, erwartungsgemäß keinerlei Unterschiede. Für weitergehende

Umsetzungen werden deshalb beide Komplexe als Verbindung **12** benannt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sieht man neben den Signalen für das koordinierte THF drei Signalgruppen im Phenylbereich mit einem Intensitätsverhältnis von 2 : 2 : 1 (tiefes Feld ? hohes Feld) zueinander. Bei  $\delta$  6.93-7.00 liegen mehrfach überlagerte Signale in Form eines pseudo-Tripletts vor, welches den *para*-Phenylprotonen zugeordnet werden kann. Analog dazu kann das überlagerte pseudo-Triplett im Bereich von  $\delta$  7.04-7.29 den *ortho*-Phenylprotonen zugeordnet werden. Von  $\delta$  7.56-7.61 erstreckt sich relativ schmales Multiplett der *meta*-Phenylprotonen, bei dem die Kopplungskonstanten analog zu den vorangegangenen pseudo-Tripletts nicht zweifelsfrei bestimmt werden können. Der Gehalt an THF variiert aufgrund der unterschiedlichen Mengenverhältnisse bei der gemeinsamen Kristallisation von **12a** und **12b** von Synthese zu Synthese, außerdem treten durch unterschiedlich lange Trocknungszeiten unter Hochvakuum ebenfalls Schwankungen auf, so daß zur Berechnung der exakten molaren Masse von **12** nach dessen Synthese stets NMR-Analysen ( $^1\text{H}$ ) erforderlich sind. Aus dem Intensitätsverhältnis zwischen den Signalen von THF- und Phenylprotonen läßt sich der Anteil an koordiniertem THF bestimmen. Dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können die zwei Signale der THF-Moleküle und vier Signale im Phenylbereich entnommen werden. Im Unterschied dazu zeigt sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur ein scharfes Signal bei  $\delta$  58.6, wodurch sich eine Äquivalenz der beiden Phosphoratome in Lösung zeigt.

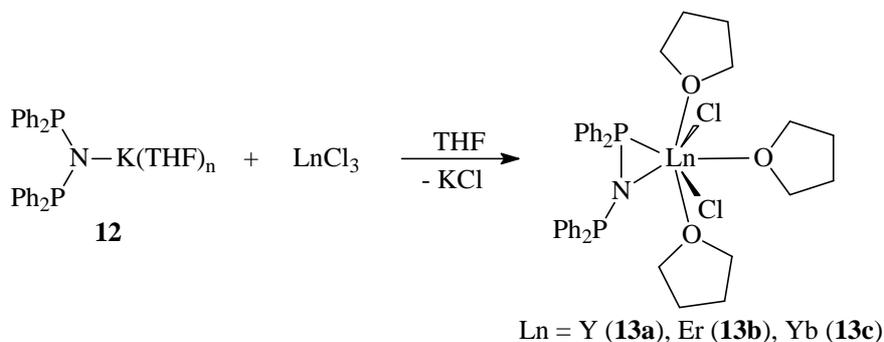
Mit der Synthese von **12** gelang die Darstellung eines Transferreagenzes für den  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden, welches für die Darstellung von Seltenenerdkomplexen über Salzmetathesereaktionen geeignet sein sollte. Mit der Ausnahme von THF-Molekülen befinden sich keine weiteren Coliganden in der Koordinationssphäre des Kaliumatoms. Das relativ einfach aufgebaute Ligandensystem zeigt im Falle seiner Kaliumsalze **12a** und **12b** eine vielfältige und teils recht ungewöhnliche Koordinationschemie.

### 3.2.2 Mono{bis(diphenylphosphan)amid}lanthanoidkomplexe

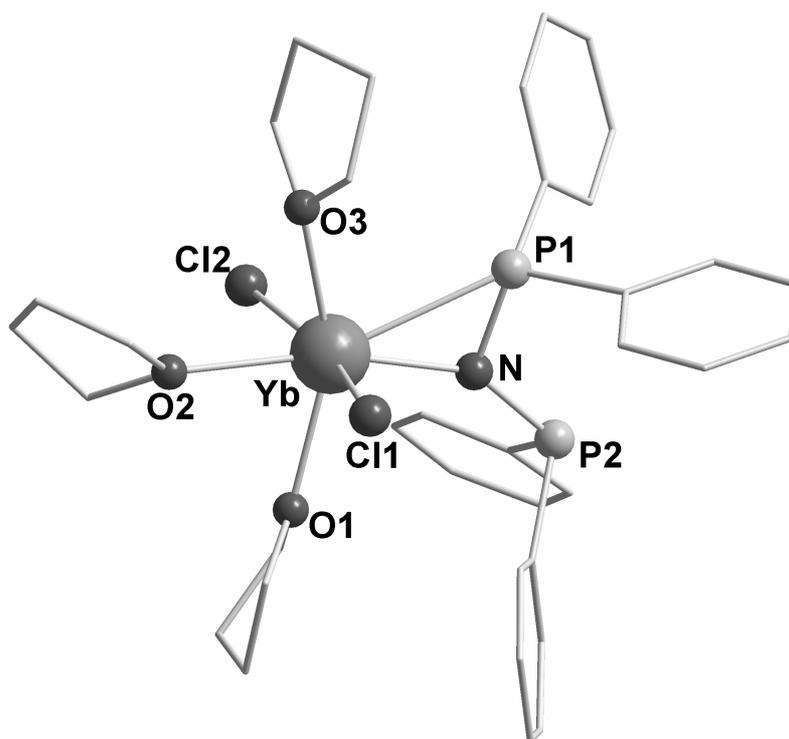
Zur Darstellung von definierten Ausgangsverbindungen sollen nun zunächst Komplexe mit einem einzelnen  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden in der Koordinationssphäre dargestellt werden, womit der Ligand sozusagen in umgekehrter Reihenfolge in Seltenerdmetallkomplexe eingebracht werden kann. Ein Beispiel für eine solche Vorgehensweise ist die Synthese der gemischten P-N-Komplexe **10** (Schema 25, Kapitel 3.1.2.5). Weiterhin werden durch die Analyse der Molekülstrukturen Erkenntnisse über den Raumanpruch und das Koordinationsverhalten von  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  erwartet. Um die Bildung von zweifach-substituierten Komplexen zu unterdrücken, wurde mit einem Überschuß an wasserfreiem Seltenerdmetalltrichloriden gearbeitet.

Die Metathesereaktion von  $\text{LnCl}_3$  mit **12** im Verhältnis 1.1 : 1 in THF führt unter Abspaltung von KCl zur Einfachsubstitution eines Chloratoms durch einen  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden (Schema 28). Durch Überschichtung einer Lösung des Rohproduktes in THF mit *n*-Pentan konnten Kristalle von  $[(\text{PPh}_2)_2\text{N}\text{LnCl}_2(\text{THF})_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**13a**), Er (**13b**), Yb (**13c**)) gewonnen werden, mit denen durch Einkristallröntgenstrukturanalyse eine Bestimmung der Molekülstrukturen im Festkörper gelang. In Abbildung 26 ist stellvertretend die Molekülstruktur der Ytterbiumverbindung im Festkörper dargestellt. Die Verbindungen wurden weiterhin mittels Elementaranalyse und im Falle der Yttriumverbindung durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Komplexe kristallisieren isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen Komplex pro Elementarzelle in Form von farblosen (**13a**), rosa (**13b**) bzw. roten (**13c**) Prismen. Innerhalb aller dreier Komplexe liegen die Bindungsabstände und Bindungswinkel aufgrund der ähnlichen Ionenradien in einem ähnlichen Bereich. Das



**Schema 28:** Reaktion von **12** mit Lanthanoidtrichloriden (1:1).



**Abbildung 26:** Molekülstruktur von **13c** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: **13a** N1-P1 168.8(6), N1-P2 168.9(6), N1-Y 234.5(6), O1-Y 241.8(5), O2-Y 236.2(6), O3-Y 239.1(5), P1-Y 285.6(2), Cl1-Y 260.3(2), Cl2-Y 258.8(2); P1-N1-P2 119.0(4), N1-Y-O1 164.2(2), N1-Y-O2 90.1(2), N1-Y-O3 116.6(2), O2-Y-O3 153.1(2), O2-Y-O1 75.0(2), O3-Y-O1 78.6(2), N1-Y-Cl2 102.10(13), O2-Y-Cl2 86.10(13), O3-Y-Cl2 85.77(12), O1-Y-Cl2 82.29(13), N1-Y-Cl1 93.55(13), O2-Y-Cl1 93.39(12), O3-Y-Cl1 87.73(12), O1-Y-Cl1 82.46(13), Cl2-Y-Cl1 164.34(7). **13b** N1-P1 168.8(7), N1-P2 170.7(6), N1-Er 232.2(6), O1-Er 242.3(7), O2-Er 236.0(7), O3-Er 238.1(6), P1-Er 282.7(2), Cl1-Er 258.3(3), Cl2-Er 257.2(2); P1-N1-P2 118.9(4), N1-Er-O1 164.3(3), N1-Er-O2 89.6(2), N1-Er-O3 117.5(3), O2-Er-O3 152.6(2), O2-Er-O1 75.8(2), O3-Er-O1 77.5(2), N1-Er-Cl2 102.6(2), O2-Er-Cl2 86.3(2), O3-Er-Cl2 84.4(2), O1-Er-Cl2 82.6(2), N1-Er-Cl1 92.9(2), O2-Er-Cl1 93.6(2), O3-Er-Cl1 88.8(2), O1-Er-Cl1 82.3(2), Cl2-Er-Cl1 164.50(8). **13c** N1-P1 168.1(2), N1-P2 170.5(3), N1-Yb 255.61(7), O1-Yb 239.6(2), O2-Yb 233.0(2), O3-Yb 236.4(2), P1-Yb 282.80(8), Cl1-Yb 256.95(8), Cl2-Yb 229.5(2); P1-N1-P2 118.82(14), N1-Yb-O2 89.99(8), N1-Yb-O3 117.01(8), O2-Yb-O3 152.84(8), N1-Yb-O1 164.73(8), O2-Yb-O1 75.56(8), O3-Yb-O1 77.75(8), N1-Yb-Cl2 101.61(6), O2-Yb-Cl2 86.45(5), O3-Yb-Cl2 85.27(6), O1-Yb-Cl2 82.71(6), N1-Yb-Cl1 93.66(6), O2-Yb-Cl1 93.62(6), O3-Yb-Cl1 87.82(6), O1-Yb-Cl1 82.52(6), Cl2-Yb-Cl1 164.72(3).

Zentralmetall ist stark verzerrt pentagonal bipyramidal koordiniert, wobei die Pyramidenspitzen jeweils von den Chloratomen besetzt werden (durchschnittlicher Ln-Cl-Bindungsabstand: 259.6(2) pm (**13a**), 257.8(3) pm (**13b**), 256.28(8) pm (**13c**)). Der P-N-Ligand verdrängt dabei die Chloratome aus einer idealen linearen Anordnung bezüglich dem Zentralmetall in Richtung O2-Atom. Die Bindungswinkel Cl1-Ln-Cl2 sind mit 164.34(7)-164.72(3)° innerhalb der Verbindungen nahezu identisch. In der Ebene liegen die Sauerstoffatome der koordinierten THF-Moleküle und die  $h^2$ -koordinierte N1-P1-Einheit des  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden (wobei das P1-Atom in Richtung O1 zeigt und zu Cl1

hin aus der nahezu planaren O1-O2-O3-N1-Ebene abgelenkt ist). O1 und O3 sind analog zu den Chloratomen in Richtung O2 ausgelenkt, wobei die Ln-O-Bindungsabstände von O1 über O3 zu O2 hin abnehmen (241.8(6) pm, 239.1(5) pm, 236.2(6) pm (**13a**); 242.3(7) pm, 238.1(6) pm, 236.0(7) pm (**13b**), 239.7(2) pm, 236.4(2) pm, 233.0(2) pm (**13c**)), wobei die längeren Ln-O-Abstände auf eine Wechselwirkung mit der benachbarten P-N-Einheit zurückzuführen sein dürften. Die Abstände Ln-N1 und Ln-P1 betragen 234.5(6) und 285.6(2) pm (**13a**), 232.2(6) und 282.7(2) pm (**13b**), sowie 229.5(2) und 282.80(8) pm (**13c**). Man kann innerhalb des Liganden eine geringe Verlängerung des Bindungsabstands N1-P2 gegenüber N1-P1 feststellen, was auf die  $h^2$ -Koordination der N1-P1-Einheit an das Metallzentrum zurückzuführen sein dürfte. Das freie Elektronenpaar am nichtkoordinierten P2-Atom zeigt vom Komplexzentrum aus betrachtet nach außen. Im Gegensatz zu den Festkörperstrukturen der Kaliumkomplexe **12a** und **12b** sind keine intermolekularen Wechselwirkungen zu beobachten.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Yttriumverbindung ist erwartungsgemäß nicht sonderlich charakteristisch. Es sind zwei Signalgruppen des koordinierten THF-Moleküls (Multipletts) und zwei Signalgruppen im Phenylbereich bei  $\delta$  7.06-7.15 und  $\delta$  7.61-7.68 (ebenfalls gegenseitig überlagerte Multipletts) zu beobachten. Das aussagekräftigste Spektrum liefert die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung. Hier wird bei  $\delta$  39.5 ein Dublett des Phosphorsignals mit einer charakteristischen  $^2J(\text{P},\text{Y})$ -Kopplung von 5.3 Hz beobachtet.

### 3.2.2.1 Derivate mit Pentamethylcyclopentadienylliganden

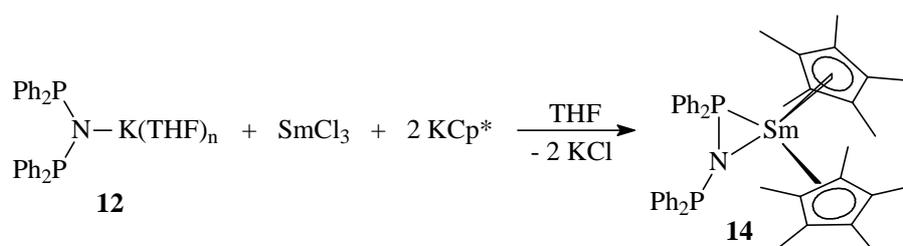
In Analogie zu den Untersuchungen mit den  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Komplexen stellte sich nun auch bezüglich dem  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden die Frage nach dessen sterischen Anspruchs innerhalb verschiedener Komplexverbindungen mit bekannten Ligandensystemen. Hier sollten für erste Derivatisierungen wiederum Cp- und COT-Liganden, sowie deren Derivate aufgrund ihrer gut untersuchten Eigenschaften verwendet werden.

Analog zur Darstellung von **13** wird  $\text{SmCl}_3$  mit einem Äquivalent **12** reagieren gelassen und anschließend ohne weitere Aufarbeitung des Rohproduktes mit zwei Äquivalenten  $\text{KCp}^*$  in einer Metathesereaktion zu  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$  (**14**) umgesetzt. Der Reaktionsverlauf ist in Schema 29 dargestellt. Die Verbindung wurde mittels

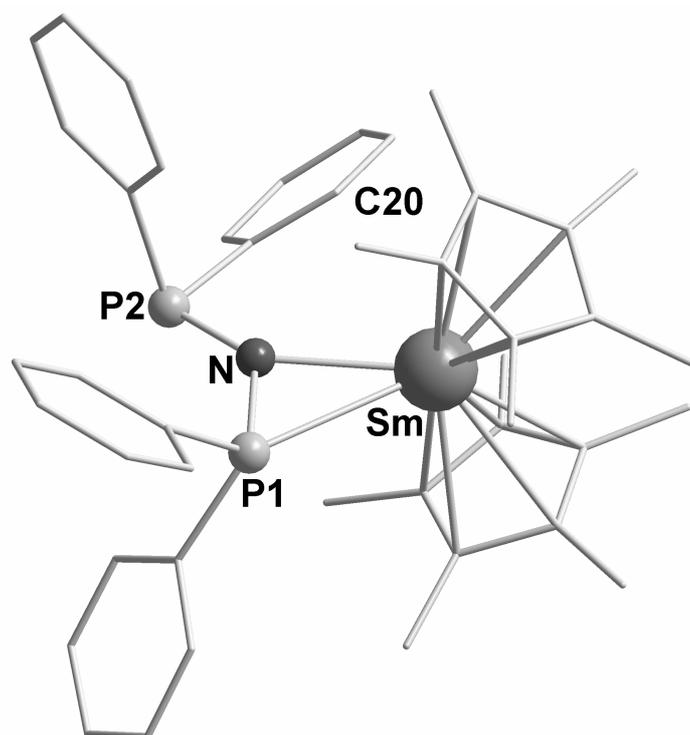
Elementaranalyse,  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Aufklärung der Molekülstruktur im Festkörper gelang durch Einkristallröntgenstrukturanalyse von Kristallen, die aus THF/*n*-Pentan erhalten wurden (Abbildung 27).

Verbindung **14** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen Komplex pro Elementarzelle in Form von roten Würfeln. Das Samariumatom liegt durch die beiden  $\text{Cp}^*$ -Liganden jeweils  $\text{h}^5$ - und durch eine P-N-Einheit des  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden  $\text{h}^2$ -koordiniert vor. Die Summe der Bindungswinkel  $\text{C}_{\text{R}1}\text{-Sm-N1}$  ( $115.1^\circ$ ),  $\text{C}_{\text{R}2}\text{-Sm-N1}$  ( $113.6^\circ$ ) und  $\text{C}_{\text{R}1}\text{-Sm-C}_{\text{R}2}$  ( $131.2^\circ$ ) beträgt exakt  $360^\circ$ , wodurch N1 und die Ringzentren  $\text{C}_{\text{R}1}$  und  $\text{C}_{\text{R}2}$  der  $\text{Cp}^*$ -Liganden zusammen mit dem Zentralatom in einer Ebene liegen. Der Bindungswinkel P1-N-P2 ist mit  $131.4(2)^\circ$  im Unterschied zum homoleptischen Komplex  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_3\text{Nd}]$  ( $\emptyset$   $121.9(2)^\circ$ , Kapitel 3.2.4) deutlich aufgeweitet. Die Ursache dafür könnte eine zwischen die  $\text{Cp}^*$ -Liganden ausgerichtete Phenylgruppe am P2-Atom sein, wodurch ein relativ kurzer Abstand von  $330.1(6)$  pm des *ortho*-Kohlenstoffatoms ( $\text{C}_{20}$ ) zum Samarium zustande kommt. Die dadurch resultierende agostische  $\text{Sm-C}_{\text{ortho}}\text{-H}$ -Wechselwirkung konnte jedoch bislang bei keiner anderen hier vorgestellten Verbindung mit diesem Ligandensystem beobachtet werden, weshalb es sich auch um einen Packungseffekt bedingt durch die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter handeln könnte. Die  $\text{Sm-C}_{\text{Cp}^*}$ -Bindungsabstände variieren leicht von  $272.0(4)$ - $279.9(4)$  pm ( $\emptyset$   $275.8(4)$  pm,  $\text{Cp}^*_{1}$ ) und  $271.5(5)$ - $279.8(4)$  pm ( $\emptyset$   $275.5(5)$  pm,  $\text{Cp}^*_{2}$ ), was sich an einer leichten Verkippung der  $\text{Cp}^*$ -Liganden zeigt.

Der  $\text{Sm-N1}$ -Bindungsabstand liegt mit  $243.0(3)$  pm im Bereich analog aufgebauter Komplexe (z.B.  $242.6(12)$  pm in  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{N}_2\text{Ph}_2)(\text{THF})]$ ),<sup>79</sup> der  $\text{Sm-P1}$ -Bindungsabstand ist mit  $292.75(10)$  pm etwas länger als in vergleichbaren Verbindungen (z.B.  $285.6(1)$  pm in  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{PC}_4\text{Me}_4)]$ ).<sup>80</sup> Der  $\text{N1-P1}$ -Bindungsabstand liegt auch hier mit  $166.0(3)$  pm erwartungsgemäß etwas kürzer als  $\text{N1-P2}$  mit  $169.2(4)$  pm vor.



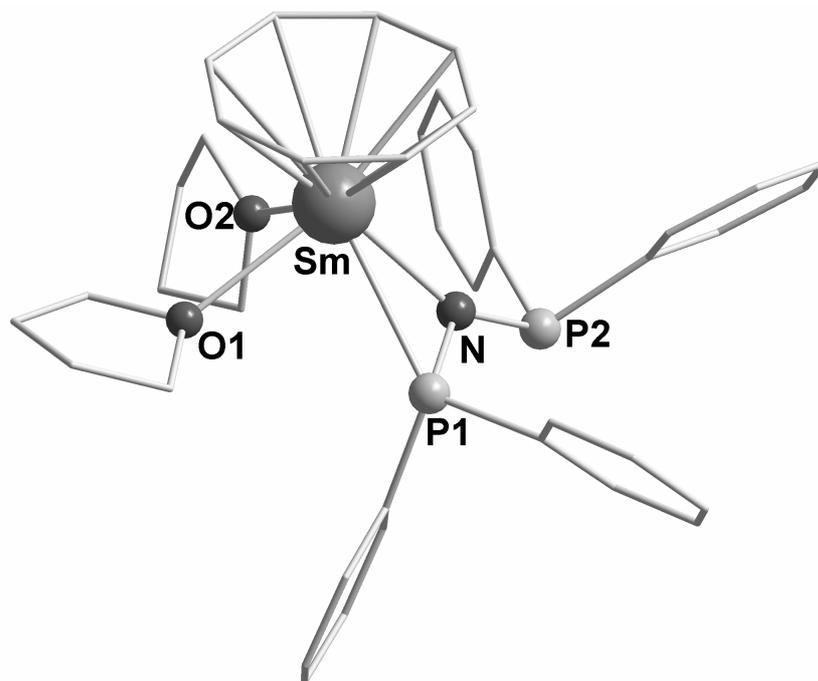
**Schema 29:** Reaktion von **12** mit  $\text{SmCl}_3$  und  $\text{KCp}^*$ .



**Abbildung 27:** Molekülstruktur von **14** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: C<sub>R1</sub>-Sm 244.7(5), C<sub>R2</sub>-Sm 247.9(2), N-Sm 243.0(3), P1-Sm 292.75(10), P1-N 166.0(3), P2-N 169.2(4); C<sub>R1</sub>-Sm-C<sub>R2</sub> 131.2(0), C<sub>R1</sub>-Sm-N 115.08(0), C<sub>R1</sub>-Sm-P1 110.66(0), C<sub>R2</sub>-Sm-P1 107.49(0), C<sub>R2</sub>-Sm-N 113.64(0), P1-N-P2 131.4(2), (C<sub>R</sub> = Ringzentrum des entsprechenden Cp\*-Liganden).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet man bei *d* 1.17 die Signale der Methylprotonen der beiden Cp\*-Liganden und im Bereich von *d* 6.92-7.34, sowie bei *d* 7.59 die leicht verbreiterten und sich teilweise gegenseitig überschneidenden Signale der Phenylprotonen. Das Intensitätsverhältnis der einzelnen Signalgruppen beträgt 15 : 7 : 3 und stimmt mit der Molekülstruktur überein. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum liegt bei *d* 45.8 ein einzelnes verbreitertes Signal vor, welches gegenüber dem Kaliumsalz **2** (*d* 56.8) in Richtung hohes Feld verschoben ist. Aufgrund der äquivalenten Phosphorsignale kann erneut von einer dynamischen Koordination des {(Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>N}<sup>-</sup>-Liganden in Lösung ausgegangen werden. Anhand der erfolgreichen Synthese von **14** zeigt sich beim {(Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>N}<sup>-</sup> im direkten Vergleich mit dem Cp\*-Liganden ein flexiblerer Raumanpruch. Der entsprechende homoleptische Komplex [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sm] ist nur über deutlich aufwendigere Synthesen zugänglich,<sup>81</sup> wodurch diese Aussage gerechtfertigt scheint. Aufgrund des freien Elektronenpaars an der nichtkoordinierenden Diphenylphosphangruppe ist eine spätere Anwendung von **14** als Phosphanligand z.B. für Übergangsmetallcarbonylkomplexe durchaus denkbar.

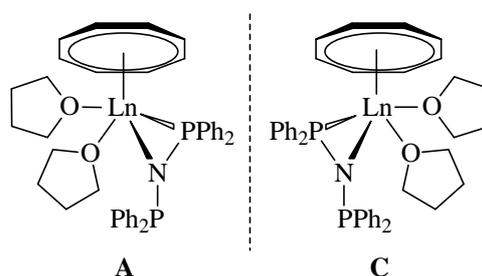




**Abbildung 28:** Molekülstruktur von **15b** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: **15a** C<sub>R</sub>-La 204.7(0), N-P1 166.2(2), N-P2 169.3(3), N-La 250.1(2), O1-La 265.7(2), O2-La 253.9(2), P1-La 300.53(7); C<sub>R</sub>-La-O1 117.02(0), C<sub>R</sub>-La-O2 123.88(0), C<sub>R</sub>-La-N 137.09(0), C<sub>R</sub>-La-P1 134.59(0), P1-N-P2 125.17(13), N-La-O1 100.63(8), N-La-O2 86.13(8), O2-La-O1 71.04(8). **15b** C<sub>R</sub>-Sm 192.5(0), N-P1 165.3(5), N-P2 169.7(5), N-Sm 242.1(5), O1-Sm 258.7(4), O2-Sm 246.1(4), P1-Sm 290.6(2); C<sub>R</sub>-Sm-O1 119.44(0), C<sub>R</sub>-Sm-O2 129.92(0), C<sub>R</sub>-Sm-N 131.42(0), C<sub>R</sub>-Sm-P1 127.98(0), P1-N-P2 124.2(3), N-Sm-O2 84.94(15), N-Sm-O1 101.4(2), O2-Sm-O1 72.40(15), P1-N-P2 125.17(13), N-Sm-O1 100.63(8), N-Sm-O2 86.13(8), O2-Sm-O1 71.04(8), (C<sub>R</sub> = Ringzentrum des COT-Liganden).

bzw. dunkelroten Quadern (Sm). Im Festkörper liegt **15** als chirale Verbindung mit sogenannter Klavierstuhlsymmetrie vor (Schema 31). Als Besonderheit fallen die Kristalle dabei stets enantiomerenrein an, wodurch eine mechanische Trennung in A- und C-Enantiomer theoretisch möglich ist. Das Samariumzentrum liegt insgesamt zwölfmal koordiniert vor, wobei acht Koordinationsstellen durch das  $h^8$ -koordinierte COT, zwei durch das  $h^2$ -koordinierte  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  und die verbliebenen durch jeweils ein Sauerstoffatom der beiden koordinierten THF-Moleküle besetzt werden. Die Ln-C<sub>COT</sub>-Bindungsabstände liegen mit 272.8(4)-275.3(5) pm ( $\varnothing$  274.1(5) pm (**15a**)) bzw. 264.6(11)-269.8(10) pm ( $\varnothing$  267.3(11) pm (**15b**)) im üblichen Bereich. Der N1-P1-Bindungsabstand innerhalb von  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  ist in Analogie zu den vorausgegangenen Verbindungen etwas gegenüber dem N1-P2-Bindungsabstand verkürzt. Die Bindungsabstände zwischen Ln-N1 und Ln-P1 betragen 250.1(2) pm und 300.53(7) pm (**15a**), bzw. 242.1(5) pm und 290.6(2) pm (**15b**). Im direkten Vergleich der Samariumverbindung mit **14** (243.0(3) pm bzw.

292.75(10) pm) beobachtet man nur unwesentlich veränderte Abstände. Im Falle der koordinierten THF-Moleküle zeigt sich ein beträchtlicher Unterschied zwischen den Bindungsabständen Ln-O1 und Ln-O2 (265.7(2) pm, 253.9(3) pm (**15a**); 258.7(4) pm, 246.1(4) pm (**15b**)). Der um etwa 12 pm verlängerte Ln-O1-Abstand dürfte dabei – ähnlich wie in den Komplexen **13** beobachtet – auf eine Wechselwirkung mit der benachbarten Ph<sub>2</sub>P-Gruppe zurückzuführen sein. Die Bindungswinkel P1-Ln-O1 liegen gegenüber N1-Ln-O2 (77.70(5)°, 86.13(8)° (**15a**); 77.86(12)°, 84.94(15)° (**15b**)) um 8.4° bzw. 7.1° verkleinert vor.

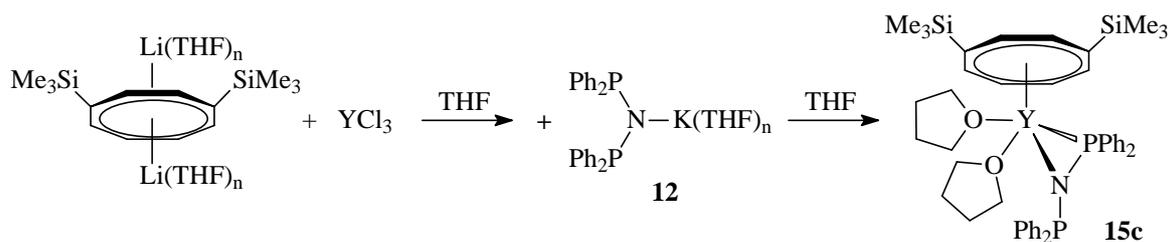


**Schema 31:** A- und C-Enantiomer von Verbindung **15**.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum stehen die beobachteten Signale in guter Übereinstimmung mit der Molekülstruktur. Man sieht beim Vergleich der diamagnetischen Lanthanverbindung mit der Samariumverbindung eine deutliche Verbreiterung der Signale bei gleichzeitiger Verteilung über einen größeren Bereich. Die erwartungsgemäß nicht sonderlich charakteristischen Phenylsignale bei *d* 7.06-7.15, *d* 7.33-7.41 (**15a**) und *d* 6.80-7.10, *d* 7.66 (**15b**) sind im Vergleich zur Ausgangsverbindung **12** nur unwesentlich verschoben. Das Protonensignal von COT liegt bei *d* 6.35 (**15a**) bzw. *d* 10.55 (**15b**). Ein Vergleich von **15b** mit ähnlichen Verbindungen, wie z.B. [(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Sm{(iPr)<sub>2</sub>ATI}(THF)]<sup>83</sup> (*d* 9.33) zeigt eine Verschiebung des Protonensignals in Richtung tiefes Feld. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR kann man bei *d* 97.7 (**15a**) und *d* 82.0 (**15b**) die entsprechenden COT-Signale beobachten, ebenso wie die zwei Signale der THF-Moleküle und mehrere überlagerte Signalgruppen der Phenylkohlenstoffatome. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum beobachtet man wiederum jeweils nur ein Signal bei *d* 42.5 (**15a**) bzw. *d* 43.0 (**15b**), welches gegenüber **12** um etwa 15 ppm hochfeldverschoben vorliegt. Aufgrund der äquivalenten Signale der Phosphoratome ist der {(Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>N}<sup>-</sup>-Ligand erwartungsgemäß variabel an das Zentralmetall koordiniert, wodurch das A- und das C-Enantiomer in Lösung racemisieren.

Im Massenspektrum von **15b** kann der Molekülpeak nicht beobachtet werden, das Signal mit der größten Masse entspricht dem von **15b** abzüglich der beiden koordinierten THF-Moleküle. Die Isotopenaufspaltungsmuster der detektierten Signalgruppen stehen in guter Übereinstimmung mit der berechneten theoretischen Intensitätsverteilung.

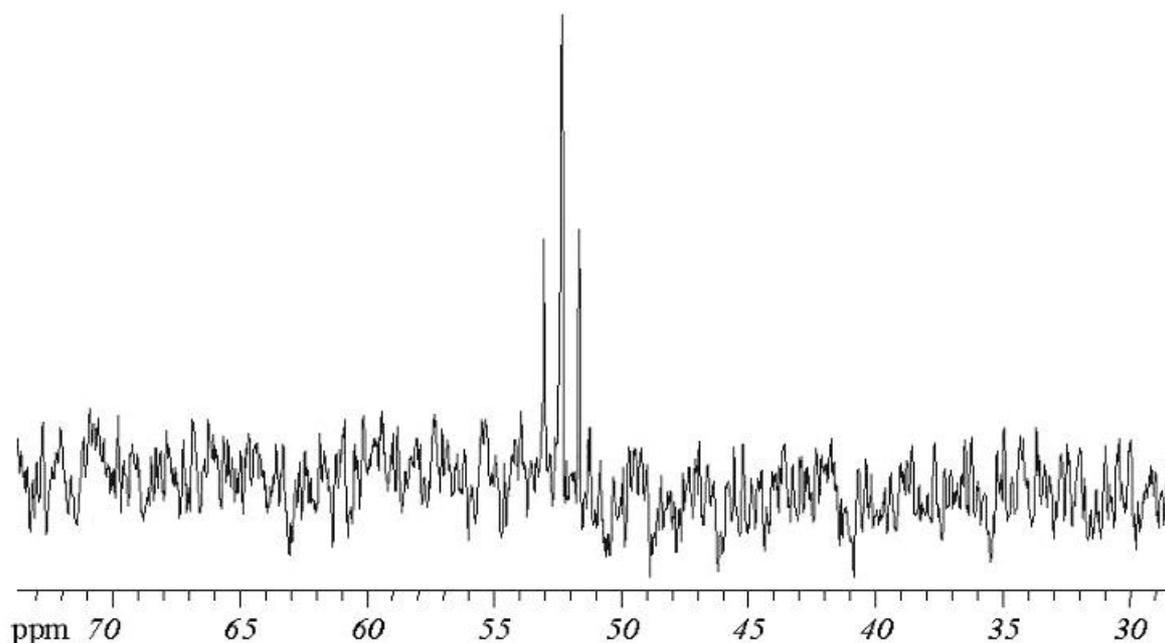
Unter Verwendung von 1,4-disubstituiertem Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenid gelang die Synthese der zu **15a** und **15b** analogen Yttriumverbindung  $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}]\text{Y}(1,4\text{-}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_8\text{H}_6)(\text{THF})_2]$  (**15c**, Schema 32). Der Komplex wurde mittels Elementaranalyse,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Zusätzlich konnte eine  $^{89}\text{Y}$ -NMR-Messung zur Bestätigung der  $^2J(\text{Y},\text{P})$ -Kopplung durchgeführt werden (Abbildung 29), welche bei den bisher vorgestellten P-N-Komplexen nur im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Form der entsprechenden  $^2J(\text{P},\text{Y})$ -Kopplung beobachtet werden konnte. Vorherige  $^{89}\text{Y}$ -NMR-Aufnahmen scheiterten zumeist an der schlechten Löslichkeit der Yttriumkomplexe.



**Schema 32:** Darstellung des Trimethylsilyl-COT-Komplexes **15c**.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet man bei  $\delta$  0.56 das Signal der beiden Trimethylsilylgruppen. Die Signale der COT-Ringprotonen liegen gegenüber dem Singulett der unsubstituierten Verbindung in zwei Gruppen ( $\delta$  6.77-6.84,  $\delta$  6.85) mit einem Intensitätsverhältnis von 2 : 1 aufgespaltet vor. Damit übereinstimmend zeigen sich im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nun vier Signale für die Kohlenstoffatome des COT-Liganden ( $\delta$  100.0,  $\delta$  100.8,  $\delta$  101.4,  $\delta$  102.0) und ein Signal für die Methylkohlenstoffatome der Trimethylsilylgruppen ( $\delta$  2.2), die restlichen Signale weisen gegenüber **15a** nur geringe Abweichungen auf und stimmen mit der Molekülstruktur überein. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum beobachtet man ein Signal um  $\delta$  4.3 und das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt bei  $\delta$  38.1 das zu einem Dublett aufgespaltete Signal der Phosphoratome mit einer  $^2J(\text{P},\text{Y})$ -Kopplungskonstanten von 10.1 Hz. Diese Konstante wird im  $^{89}\text{Y}$ -NMR-Spektrum

bestätigt, hier kann man bei  $\delta$  52.3 ein Triplett mit einer  ${}^2J(\text{Y,P})$ -Kopplungskonstanten von dementsprechend ebenfalls 10.1 Hz beobachten. Das Signal liegt beim Vergleich mit der ähnlich aufgebauten Yttriumverbindung  $[(1,4-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_8\text{H}_6)\text{Y}\{(1,2-(^i\text{PrN})_2\text{C}_7\text{H}_7)(\text{THF})\}]^{\text{83}}$  um 7.6 ppm in Richtung tiefem Feld verschoben vor.



**Abbildung 29:**  ${}^{89}\text{Y}$ -NMR-Spektrum von **15c**.

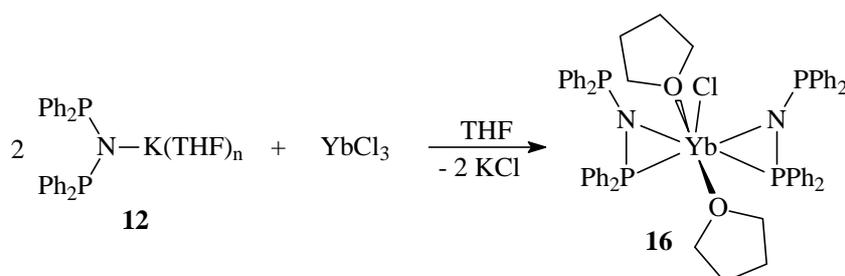
Im direkten Vergleich mit dem analogen  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Komplex **7** zeigen die dargestellten Verbindungen einen deutlich geringeren sterischen Anspruch des  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  gegenüber dem  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Liganden. Während bei **15a-c** noch zwei THF-Moleküle an das Zentralatom koordinieren, beobachtet man bei **7** keinerlei zusätzliche Donorliganden. Diese Beobachtung wird auch durch Verbindung **14** unterstützt, bei deren Synthese die Substitution von zwei Chloratomen durch  $\text{Cp}^*$  gelang, was bei den entsprechenden  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$ -Komplexen **8a-c** nicht möglich war. Als der kleinere P-N-Ligand läßt sich somit  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  wesentlich flexibler als das sperrige  $\{(\text{Me}_3\text{SiNPPH}_2)_2\text{CH}\}^-$  einsetzen. Bedingt durch den ungünstigen Einfluß von an das Seltenerdmetall koordinierten THF-Molekülen ist ein Einsatz der Komplexe als Katalysatoren nicht vorgesehen.

### 3.2.3 Bis{bis(diphenylphosphan)amid}lanthanoidkomplexe

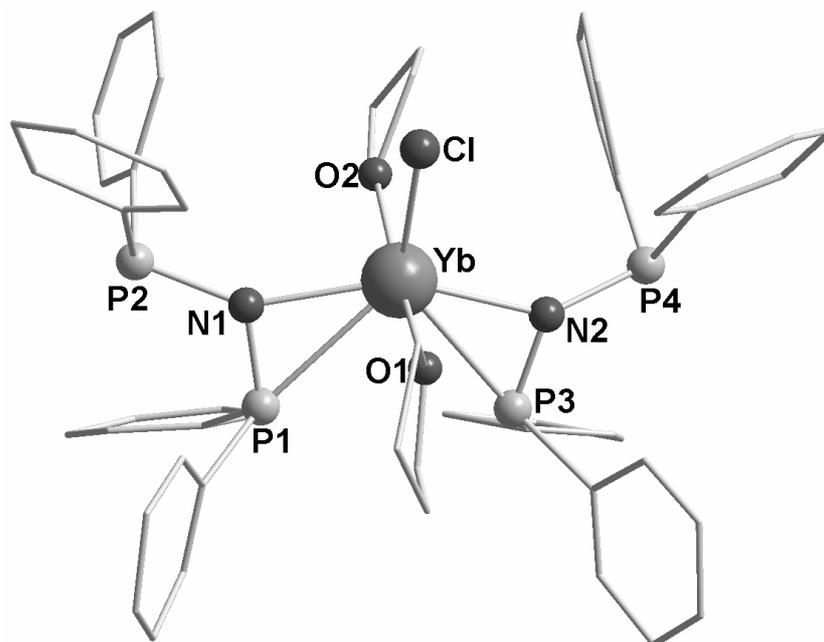
Als weiterer Syntheseschritt in Richtung einer Mehrfachkoordination von  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  an Seltenerdmetalle stand die Darstellung der zweifachsubstituierten Komplexe. Die Umsetzungen von exakt zwei Äquivalenten Transferreagenz mit Seltenerdmetalltrichloriden führt aber im allgemeinen nicht selektiv zu einem reinen Produkt mit der entsprechenden Zusammensetzung. Als Nebenprodukte werden dabei zumeist Spuren des einfachsubstituierten und des homoleptischen dreifachsubstituierten Komplexes während des Reaktionsverlaufes erwartet. Die übliche Reinigung des Rohproduktes findet durch eine Umkristallisation statt, was in diesem Fall aber zu einer Anreicherung der schlechter löslichen monosubstituierten Verbindung führt. Um dies zu unterbinden wird mit einem leichten Überschuß an Transferreagenz gearbeitet, wodurch die Bildung des homoleptischen Komplexes bevorzugt abläuft. Dadurch kann der gewünschte zweifachsubstituierte Komplex aufgrund seiner schlechteren Löslichkeit durch Kristallisation aus THF/*n*-Pentan als analytisch reines Produkt gewonnen werden.

Die Metathese von  $\text{YbCl}_3$  mit **12** im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 2.05 führt unter Abspaltung von  $\text{KCl}$  zu  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{YbCl}(\text{THF})_2]$  (**16**, Schema 33). Das Produkt wurde mittels Elementaranalyse charakterisiert und die Molekülstruktur im Festkörper konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 30).

Verbindung **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei Molekülen Komplex pro Elementarzelle in Form von orange-roten Quadern. Der Komplex liegt im Festkörper als meroedrischer Inversionszwilling vor, der unter Verwendung des entsprechenden TWIN-Parameters mit *SHELXL*<sup>104</sup> verfeinert werden konnte. Aufgrund der Qualität der verzwilligten Kristalle wird auf eine detaillierte Diskussion der Bindungsabstände und -winkel verzichtet. Das Zentralmetall liegt verzerrt pentagonal-



**Schema 33:** Reaktion von **12** mit Ytterbiumtrichlorid (2:1).



**Abbildung 30:** Molekülstruktur von **16** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Yb-N1 233.8(11), Yb-N2 229.0(9), Yb-O1 231(2), Yb-O2 232(2), Yb-Cl 252.6(3), Yb-P1 283.6(3), Yb-P3 283.5(3), P1-N1 159.6(10), P2-N1 179.9(10), P3-N2 164.0(12), P4-N2 177.0(10); O1-Yb-O2 171.7(3), N1-Yb-N2 152.7(3), O1-Yb-N1 87.5(6), O2-Yb-N1 94.7(6), O1-Yb-N2 93.3(6), O2-Yb-N2 88.3(7), N1-Yb-Cl 103.7(2), N2-Yb-Cl 103.6(2), O1-Yb-Cl 85.1(4), O2-Yb-Cl 86.7(4), P1-N1-P2 117.4(5), P3-N2-P4 116.3(5).

bipyramidal koordiniert vor, wobei die Pyramidenspitzen von den Sauerstoffatomen von jeweils einem koordinierenden THF-Molekül besetzt werden. Die Grundfläche wird durch zwei  $h^2$ -koordinierte  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden und das Chloratom aufgespannt. Die nichtkoordinierten Diphenylphosphangruppen beider P-N-Liganden zeigen dabei gleichförmig in Richtung des Chloratoms.

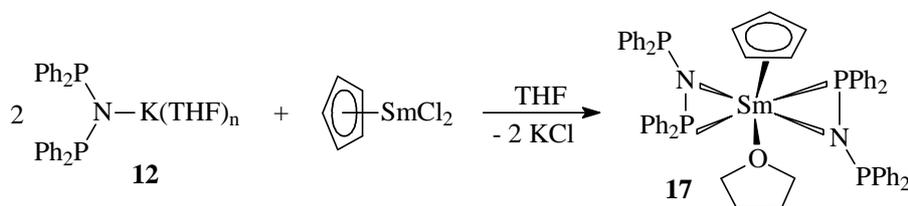
Mit Verbindung **16** gelang die Synthese des ersten Seltenerdmetallkomplexes mit zwei  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden in der Koordinationssphäre. Durch das verbliebene Chloratom kann nun **16** analog zu **13** als Ausgangsverbindung für weitere Derivatisierungen mittels Salzmetathesereaktionen mit entsprechenden Transferreagenzien verwendet werden.

### 3.2.3.1 Derivate mit Cyclopentadienylliganden

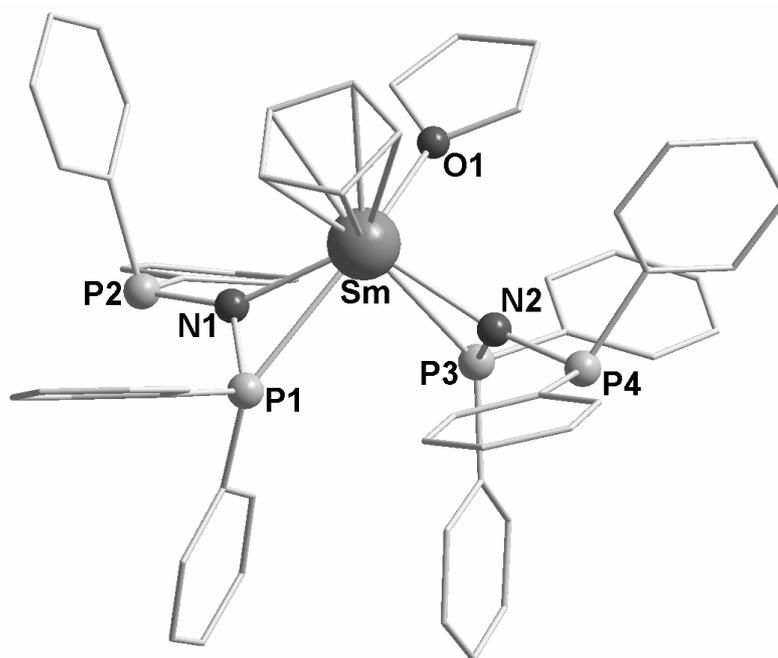
In Analogie zu den vorausgegangenen Untersuchungen wurden auch im Falle der zweifachsubstituierten Ausgangsverbindung **16** zunächst Derivate mit Cp- und analogen Liganden synthetisiert. Entgegen der bisherigen Vorgehensweise ist bei der nachfolgenden

Reaktion die Syntheseabfolge allerdings umgekehrt worden, so daß zunächst ein Monocyclopentadienylkomplex hergestellt wurde, der im Anschluß mit dem  $\{(Ph_2P)_2N\}^-$ -Transferreagenz zum eigentlichen Zielkomplex weiterreagieren sollte. Da die entsprechenden monosubstituierten Komplexe des Typs  $CpLnCl_2$  bekannt sind,<sup>84</sup> wurden sie nach der Synthese ohne zusätzliche Aufarbeitung direkt weiter umgesetzt.

Die Metathesereaktion von einem Äquivalent  $[(C_5H_5)SmCl_2(THF)_3]$  mit zwei Äquivalenten **12** führt zu  $[\{(Ph_2P)_2N\}_2Sm(C_5H_5)THF]$  (**17**) in Form von kleinen roten Kristallen (Schema 34). Der Komplex wurde mittels Elementaranalyse,  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte die in Abbildung 31 dargestellte Molekülstruktur von **17** im Festkörper bestimmt werden.



**Schema 34:** Reaktion von **12** mit  $[(C_5H_5)SmCl_2]$  (2:1).



**Abbildung 31:** Molekülstruktur von **17** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]:  $C_R$ -Sm 245.4(4), N2-Sm 238.5(6), N1-Sm 239.9(8), O1-Sm 246.6(8), P1-Sm 286.5(3), P3-Sm 290.4(2), P1-N1 165.1(8), P2-N1 172.1(8), P3-N2 166.4(10), P4-N2 169.0(7);  $C_R$ -Sm-O1 98.18(1),  $C_R$ -Sm-N1 120.88(1),  $C_R$ -Sm-N2 108.00(1), N2-Sm1-N1 120.8(3), N1-Sm-O1 92.0(3), N2-Sm-O1 113.3(3), P1-N1-P2 119.9(5), P3-N2-P4 123.0(4), ( $C_R$  = Ringzentrum des Cp-Liganden).

Verbindung **17** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit vier Molekülen Komplex pro Elementarzelle in Form von roten Nadeln. Der Komplex liegt im Festkörper als meroedrischer Inversionszwilling vor, dessen Struktur analog zu **16** verfeinert werden konnte. Aufgrund der vorliegenden verzwilligten Kristalle wird auch hier auf eine Diskussion der Bindungsabstände und Bindungswinkel verzichtet. Durch den  $h^5$ -koordinierten Cp-Liganden, das Sauerstoffatom des THF-Moleküls und zwei  $h^2$ -koordinierte  $\{(Ph_2P)_2N\}^-$ -Liganden wird das Samariumatom insgesamt zehnfach koordiniert. Im Unterschied zu Verbindung **16** liegen die beiden  $\{(Ph_2P)_2N\}^-$ -Liganden dabei gegeneinander verdreht vor.

Bedingt durch den Paramagnetismus des Samariumatoms sind die Signale im  $^1H$ -NMR-Spektrum deutlich verbreitert und über einen weiteren Bereich verschoben. Die Phenylprotonen können in drei Gruppen bei  $\delta$  7.00-7.10,  $\delta$  7.12-7.23 und  $\delta$  7.70 beobachtet werden. Das Signal der Cp-Protonen liegt mit  $\delta$  7.88 gegenüber dem Natriumkomplex ( $\delta$  5.60) sehr deutlich in Richtung tiefes Feld verschoben vor. Im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man drei Signalgruppen der Phenylkohlenstoffatome und ein gegenüber dem Natriumsalz tieffeldverschobenes Signal des Cp-Liganden bei  $\delta$  107.8. Im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt sich ein einzelnes stark verbreitertes Phosphorsignal bei  $\delta$  -58.0, wodurch die Phosphoratome von **17** in Lösung erwartungsgemäß äquivalent vorliegen.

Anhand des THF-Moleküls in der Koordinationssphäre zeigt sich eine ungenügende Abschirmung des Zentralmetalls durch den Cp- und die beiden  $\{(Ph_2P)_2N\}^-$ -Liganden, was auch bei rein auf Cp basierenden Komplexen, z.B. dem analogen aufgebauten  $[(C_5H_5)_3Sm(THF)]^{85}$  beobachtet werden kann. Ähnlich wie bei Komplex **14** ist eine Anwendung der Verbindung als verbrückender Diphosphanligand denkbar, beispielsweise zur Darstellung von gemischten Seltenerd-/Übergangsmetallkomplexen bzw. -clustern.

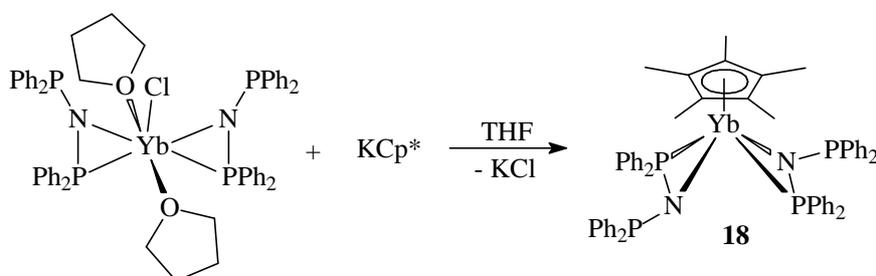
### 3.2.3.2 Derivate mit Pentamethylcyclopentadienylliganden

Mittels der formalen Substitution des Cp-Liganden in Komplex **17** durch ein größeres Ligandensystem sollte eine bessere sterische Abschirmung des Zentralmetalls möglich sein, so daß eine Koordination von Lösungsmittelmolekülen verhindert wird. Hierfür bot

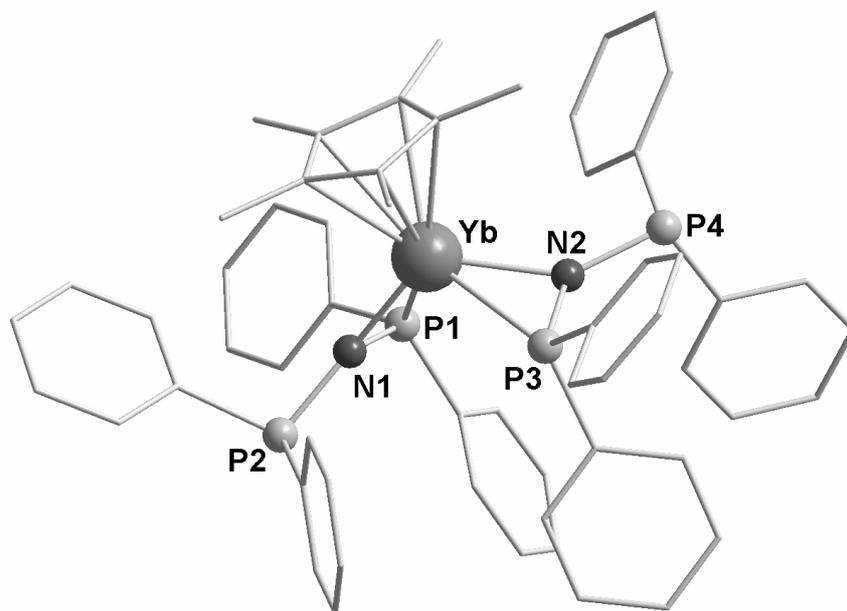
sich erneut der Cp\*-Ligand an, dessen Kaliumsalz als bevorzugtes Transferreagenz für die Chloridsubstitution verwendet wurde.

Setzt man **16** mit KCp\* im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1.1 in einer Metathesereaktion um, so erhält man  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{Yb}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$  (**18**) als mikrokristallines Produkt (Schema 35). Der Komplex wurde mittels Elementaranalyse charakterisiert und die Molekülstruktur im Festkörper konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 32).

Verbindung **18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen Komplex pro Elementarzelle in Form von dunkelroten Quadern. Das Ytterbiumzentrum wird von einem  $h^5$ -koordinierten Cp\*- und zwei  $h^2$ -koordinierten  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden



**Schema 35:** Reaktion von **16** mit KCp\*.



**Abbildung 32:** Molekülstruktur von **18** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: C<sub>R</sub>-Yb 230.0(8), N1-Yb 225.4(2), N2-Yb 225.1(2), P1-Yb 278.44(9), P3-Yb 271.46(7), P1-N1 167.1(2), P2-N1 172.4(2), P3-N2 166.4(2), P4-N2 172.2(2); C<sub>R</sub>-Yb-N1 122.82(1), C<sub>R</sub>-Yb-N2 117.83(1), N2-Yb-N1 119.34(7), P1-N1-P2 120.92(12), P3-N2-P4 127.62(12), (C<sub>R</sub> = Ringzentrum des Cp\*-Liganden).

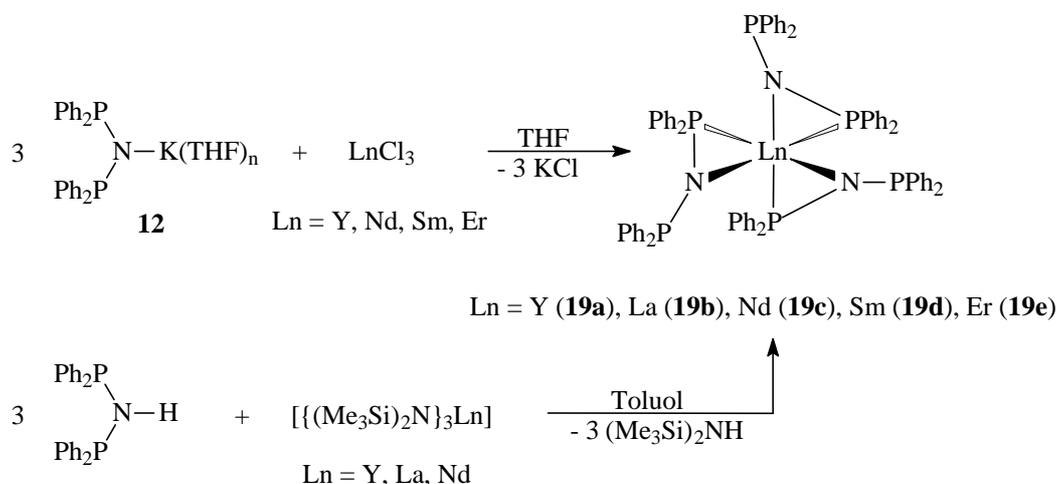
verzerrt pyramidal umgeben. Die Yb-C<sub>Cp\*</sub>-Bindungsabstände reichen von 256.3(2)-262.8(2) pm mit einem durchschnittlichen Abstand von 259.8(3) pm. Im Gegensatz zur Ausgangsverbindung **16** liegen die koordinierten P-N-Einheiten nahezu parallel, aber gegeneinander verdreht vor (N1-P1-N2-P3-Torsionswinkel 30.79(1)°), so daß die nichtkoordinierenden Diphenylphosphangruppen jeweils in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Die P-N-Einheiten können durch eine nichtkristallographische C<sub>2</sub>-Drehachse grob ineinander überführt werden, allerdings wird diese pseudo-Symmetrie durch den Cp\*-Liganden und unterschiedliche Bindungsabstände zu den P-N-Liganden gebrochen. Die Bindungsabstände Yb-N und Yb-P liegen im Vergleich mit **16** um 3.9-8.4 pm bzw. 5.2-12.0 pm verkürzt vor (Yb-N1 225.4(2) pm, Yb-N2 225.1(2) pm, Yb-P1 278.44(9) pm und Yb-P3 271.46(7) pm). Innerhalb der Liganden sind die koordinierten Bindungsabstände P1-N1 (167.1(2) pm) und P3-N2 (166.4(2) pm) gegenüber den endständigen P2-N1 (172.4(2) pm) und P4-N2 (172.2(2) pm) wiederum verkürzt, jedoch nicht mehr so ausgeprägt wie innerhalb von Verbindung **16**.

Der dargestellte Komplex **18** steht in Analogie zu Verbindung **14**, mit dem Unterschied, daß abgesehen von dem unterschiedlichen Seltenerdmetall ein Cp\*- durch einen {(Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>N}<sup>-</sup>-Liganden formal substituiert und somit das Verhältnis der Liganden untereinander umgekehrt wurde. Erwartungsgemäß kann keine Koordination von Lösungsmittelmolekülen (THF) an das Zentralmetall beobachtet werden. Der größere sterische Anspruch des Cp\*- gegenüber dem Cp-Liganden ist ausreichend, um das Seltenerdmetall gegen weitere Donorliganden abzuschirmen. Wie bei den vorausgegangenen Komplexen ist auch hier eine Anwendung als Phosphanligand denkbar.

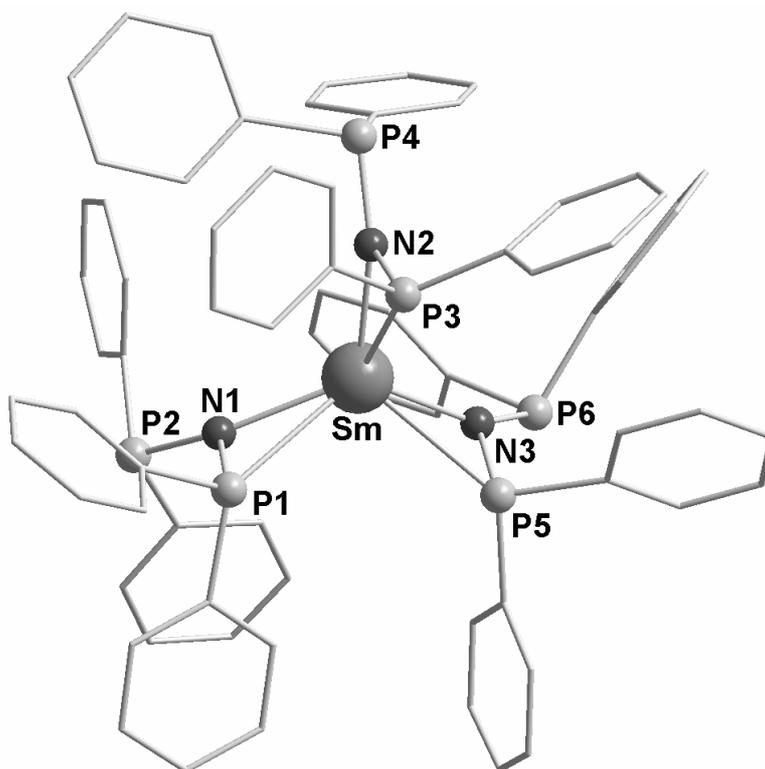
### 3.2.4 Tris{bis(diphenylphosphan)amid}lanthanoidkomplexe

Nachdem der  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Ligand bereits ein- und zweifach an Seltenerdmetalle koordiniert werden konnte, stand abschließend noch die dreifache Substitution in Form der homoleptischen Komplexe aus. Anhand der Erkenntnisse aus den verschiedenen zuvor dargestellten Derivaten kann der Raumanpruch von  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$  zwischen dem von Cp und Cp\* eingeordnet werden. Je nach Komplex und Substitutionsmuster zeigten sich bei den dargestellten Verbindungen Analogien entweder zu dem kleineren oder dem größeren der beiden Cp-Liganden, wodurch die Darstellung der homoleptischen  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Komplexe analog zu den homoleptischen Cp-Komplexen möglich sein sollte. Im Anschluß an die Synthese der Zielverbindung wurden Untersuchungen bezüglich der katalytischen Aktivität angestrebt.

Die Metathesereaktion von **12** mit wasserfreien Seltenerdmetalltrichloriden in THF führt zu den homoleptischen Komplexen  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_3\text{Ln}]$  (Ln = Y (**19a**), La (**19b**), Nd (**19c**), Sm (**19d**), Er (**19e**)) in guten Ausbeuten. Alternativ können die Verbindungen auch durch Metallierung der homoleptischen BTSA-Seltenerdmetallkomplexe  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_3\text{Ln}]$ <sup>86</sup> (Ln = Y, La, Nd) mit drei Äquivalenten  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$  in siedendem Toluol synthetisiert werden (Schema 36). Durch Umkristallisation der Produkte aus heißem Toluol konnten Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse gewonnen werden, wodurch die Bestimmung der Molekülstrukturen im Festkörper gelang. Als repräsentatives Beispiel ist in Abbildung 33 die Samariumverbindung **19d** gezeigt.



**Schema 36:** Syntheserouten zu den Komplexen **19a-e**.



**Abbildung 33:** Molekülstruktur von **19d** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: **19a** N1-P1 167.7(3), N1-P2 171.2(3), N2-P3 167.2(3), N2-P4 171.3(3), N3-P5 167.9(3), N3-P 171.9(3), N1-Y 227.7(4), N2-Y 226.0(3), N3-Y 228.6(3), P1-Y 278.2(4), P3-Y 278.1(2), P5-Y 278.7(3); P1-N1-P2 120.1(2), P3-N2-P4 123.5(2), P5-N3-P6 116.4(2), P1-N1-Y 88.1(2), P2-N1-Y 151.8(2), P3-N2-Y 88.7(2), P4-N2-Y 147.7(2), P5-N3-Y 87.9(2), P6-N3-Y 154.1(2), N1-Y-P1 37.06(8), N2-Y-P3 36.93(8), N3-Y-P5 37.01(9). **19b** N1-P1 165.9(5), N1-P2 170.9(5), N2-P3 165.6(5), N2-P4 170.7(5), N3-P5 166.9(5), N3-P6 170.6(5), N1-La 241.9(5), N2-La 240.9(4), N3-La 244.5(4), P1-La 295.6(2), P3-La 294.94(15), P5-La 294.65(15); P1-N1-P2 122.6(3), P3-N2-P4 125.8(3), P5-N3-P6 119.5(3), P1-N1-La 90.9(2), P2-N1-La 146.3(3), P3-N2-La 91.1(2), P4-N2-La 143.0(3), P5-N3-La 89.4(2), P6-N3-La 149.0(3), N1-La-P1 34.15(12), N2-La-P3 34.15(12), N3-La-P5 34.51(12). **19c** N1-P1 168.0(3), N1-P2 171.1(3), N2-P3 166.6(3), N2-P4 171.0(3), N3-P5 167.8(3), N3-P6 171.7(3), N1-Nd 236.3(3), N2-Nd 235.3(3), N3-Nd 238.0(3), P1-Nd 288.03(10), P3-Nd 288.52(9), P5-Nd 287.44(9); P1-N1-P2 121.6(2), P3-N2-P4 125.7(2), P5-N3-P6 118.5(2), P1-N1-Nd 89.22(11), P2-N1-Nd 148.99(15), P3-N2-Nd 90.08(11), P4-N2-Nd 144.16(15), P5-N3-Nd 88.42(11), P6-N3-Nd 151.23(15), N1-Nd-P1 35.67(7), N2-Nd-P3 35.28(7), N3-Nd-P5 35.70(7). **19d** N1-P1 168.3(3), N1-P2 171.4(2), N2-P3 166.3(3), N2-P4 172.3(3), N3-P5 167.4(3), N3-P6 172.3(2), N1-Sm 234.3(2), N2-Sm 232.7(2), N3-Sm 236.1(2), P1-Sm 286.48(8), P3-Sm 286.41(7), P5-Sm 285.51(8); P1-N1-P2 121.00(14), P3-N2-P4 124.43(14), P5-N3-P6 118.18(14), P1-N1-Sm 89.16(10), P2-N1-Sm 149.75(14), P3-N2-P4 124.43(14), P4-N2-Sm 145.24(13), P5-N3-Sm 88.37(9), P6-N3-Sm 151.67(14), N1-Sm-P1 35.98(6), N2-Sm-P3 35.50(6), N3-Sm-P5 35.89(6). **19e** N1-P1 167.9(3), N1-P2 171.1(3), N2-P3 166.5(3), N2-P4 171.2(3), N3-P5 167.9(3), N3-P6 172.0(3), N1-Er 225.5(3), N2-Er 224.8(2), N3-Er 226.8(2), P1-Er 276.31(9), P3-Er 276.43(8), P5-Er 275.83(8); P1-N1-P2 119.8(2), P3-N2-P4 123.49(15), P5-N3-P6 116.35(15), P1-N1-Er 87.95(11), P2-N1-Er 152.16(15), P3-N2-Er 88.57(11), P4-N2-Er 147.84(15), P5-N3-Er 87.32(10), P6-N3-Er 154.74(15), N1-Er-P1 37.40(6), N2-Er-P3 37.03(7), N3-Er-P5 37.46(7).

Die Komplexe **19a-e** kristallisieren isostrukturell in der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen Komplex und zwei Molekülen Toluol in der Elementarzelle. Die Verbindungen weisen dabei die für das jeweilige Seltenerdmetall typische Färbung auf (Y und La farblos, Nd blau, Sm gelb und Er rosa). Drei symmetrisch chelatisierende

$\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden sind an das Seltenerdmetall  $\mathbf{h}^2$ -koordiniert, wobei durch die P-N-Einheiten ein leicht verzerrtes trigonal prismatisches Koordinationspolyeder um das Zentralatom gebildet wird. Bei dieser Anordnung liegen die drei an das Seltenerdmetall koordinierten Phosphoratome in einer triangularen Ebene des trigonalen Prismas, die Stickstoffatome befinden sich auf der gegenüberliegenden Ebene. Die Ln-N-Bindungsabstände vergrößern sich ebenso wie die Ln-P-Bindungsabstände innerhalb von **19a-e** erwartungsgemäß mit zunehmendem Ionenradius des Seltenerdmetalls ( $\emptyset$  Ln-N 227.4(3) pm (**19a**), 242.4(4) pm (**19b**), 236.5(2) pm (**19c**), 234.3(2) pm (**19d**), 225.7(2) pm (**19e**);  $\emptyset$  Ln-P 278.3(3) pm (**19a**), 295.1(2) pm (**19b**), 288.0(9) pm (**19c**), 286.1(2) pm (**19d**), 276.2(8) pm (**19e**)) und liegen dabei durchweg im üblichen Bereich.<sup>20,87</sup> Im Unterschied zum at-Komplex  $[(\text{Ph}_2\text{PNPh})_4\text{Ln}]^-$ ,<sup>88</sup> bei welchem die Ln-P-Bindungsabstände um bis zu 15 pm variieren, liegen sie bei **19a-e** nahe beisammen. Die Bindungswinkel N-Ln-P sind mit durchschnittlich  $37.0(8)^\circ$  (**19a**),  $34.27(12)^\circ$  (**19b**),  $35.55(7)^\circ$  (**19c**),  $35.79(6)^\circ$  (**19d**) und  $37.3(7)^\circ$  (**19e**) recht klein. Wie auch bei den zuvor untersuchten Verbindungen koordiniert ein Phosphoratom des  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden an das Seltenerdmetall, während das andere vom Zentrum weggerichtet vorliegt. Die Winkel P-N-P innerhalb der Liganden liegen nahe beisammen ( $120.0(2)^\circ$  (**19a**),  $122.6(3)^\circ$  (**19b**),  $121.9(2)^\circ$  (**19c**),  $121.2(2)^\circ$  (**19d**),  $119.9(2)^\circ$  (**19e**)) und die P-N-Bindungsabstände variieren innerhalb der einzelnen Liganden, wobei erwartungsgemäß das an das Lanthanoidatom koordinierte Phosphoratom immer den kürzeren Abstand zum Stickstoffatom aufweist. Die räumliche Anordnung des  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden um das Lanthanoidatom steht im Unterschied zum isoelektronischen Phosphanmethanidliganden  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}\}^-$ , welcher von Karsch *et al.* erstmalig verwendet wurde.<sup>87</sup>  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}\}^-$  liegt in Analogie zu den Heteroallylsystemen stets  $\mathbf{h}^3$ -koordiniert vor. Mit diesem Liganden konnten monomere (z.B.  $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}\}_3\text{La}]$ )<sup>87a</sup> und dimere (z.B.  $[\mathbf{m}\mathbf{h}^3\text{-}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}\}\text{Sm}\{\text{CH}(\text{PPh}_2)_2\}_2]$ )<sup>87c</sup> homoleptische Komplexe dargestellt werden.

Von den diamagnetischen Verbindungen **19a** und **19b**, sowie den paramagnetischen Verbindungen **19c** und **19d** wurden NMR-Daten gemessen, wobei die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen erwartungsgemäß nicht sonderlich charakteristisch sind. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sieht man breite Signale im Bereich von  $\mathbf{d}$  6.94-7.40 (**19a**) und  $\mathbf{d}$  6.93-7.28 (**19b**). Bedingt durch das paramagnetische Neodymzentrum liegen die beobachteten Signale bei **19c** über einen größeren Bereich von  $\mathbf{d}$  6.60-9.13 verschoben vor.

Ungewöhnlich sind hierbei die relativ scharfen Signale bei der Samariumverbindung **19d**. Hier können die Signale bei  $\delta$  6.87 (pseudo-Triplett durch zwei überlagerte Dubletts,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$  und  $7.5$  Hz),  $\delta$  7.07 (Triplett,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$  Hz) und  $\delta$  7.45 (Dublett,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$  Hz) im Signalverhältnis 2 : 1 : 2 eindeutig den *meta*-, *para*- bzw. *ortho*-Phenylprotonen zugeordnet werden. Bei allen drei Signalgruppen läßt sich ein ausgeprägter Dacheffekt beobachten. Bei Raumtemperatur zeigen die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe **19a-c** jeweils ein scharfes Signal ( $\delta$  42.0 (**19a**),  $\delta$  44.6 (**19b**),  $\delta$  44.6 (**19c**)), welches im Vergleich zum Kaliumsalz **12** ( $\delta$  58.6) deutlich hochfeldverschoben vorliegt. Im Gegensatz zu den scharfen Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet man beim Phosphorsignal von **19d** einen deutlichen Einfluß des paramagnetischen Samariumzentrums in Form einer ausgeprägten Hochfeldverschiebung nach  $\delta$  -62.7 und einer starken Signalverbreiterung (Signalbreite an der Basislinie  $\sim 2500$  Hz) aufzeigt. Bei **19a** liegt das Signal bedingt durch eine  $^2J(\text{P,Y})$ -Kopplung von 6.9 Hz in ein charakteristisches Dublett aufgespaltet vor. Da die Molekülstrukturen von **19a-e** im Festkörper zwei nichtäquivalente Phosphoratome aufweisen, wird ein dynamisches Verhalten in Lösung angenommen. Um dies zu belegen, wurden  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen von **19b** bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt (Abbildung 34). In Übereinstimmung mit der Molekülstruktur werden bei tiefen Temperaturen (173 K) zwei

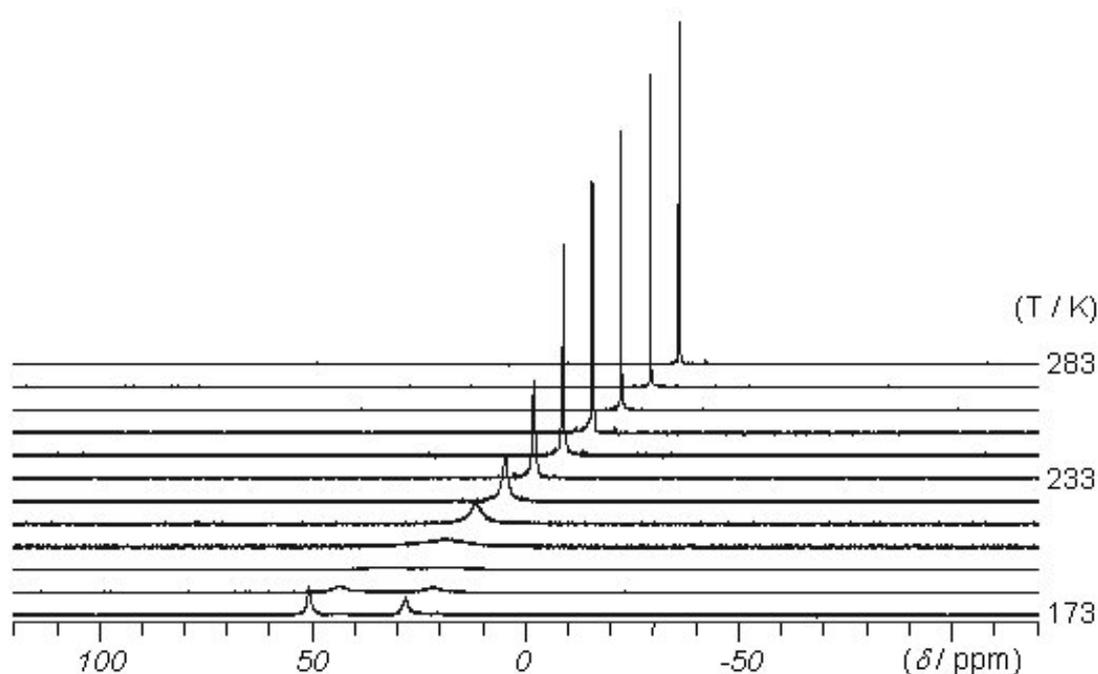


Abbildung 34: Temperatur aufgelöste  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **19b**.

Signale mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen für die beiden Phosphoratome beobachtet, die bedingt durch die geringe Löslichkeit von **19b** bei diesen Temperaturen stark verbreitert vorliegen. Die Signale beginnen mit zunehmender Temperatur zu koaleszieren mit einer Koaleszenztemperatur ( $T_c$ ) von etwa 200 K. Bei höheren Temperaturen (bis zu 233 K) erscheinen die Signale als ein scharfes Singulett. Aus  $T_c$  und der Differenz der beiden koaleszierenden Signale bei tiefer Temperatur ( $\Delta n = 2295.2$  Hz, 101.25 MHz NMR, 173 K) konnte die freie Energie für den Phosphoraustausch berechnet werden ( $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 34.04$  kJ/mol).<sup>89</sup>

In ersten Vorversuchen wurden **19a-c** und **19e** in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von A. Greiner (Philipps-Universität Marburg) auf ihr katalytisches Potential bei der ROP von *e*-Caprolacton getestet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Für das  $M_w/M_n$ -Verhältnis von **19a**, **19b** und **19e** wurden moderate Werte (1.58-1.83) bei nahezu quantitativen Ausbeuten (99%) beobachtet. Bei **19c** zeigte sich eine etwas geringere Ausbeute (95%), dafür aber eine enger beisammen liegende Molekulargewichtsverteilung (1.12), wobei dabei die Beziehung zwischen  $M_w/M_n$  und Größe des Seltenerdmetalls nicht eindeutig relativiert werden konnte. Mit **19d** wurde deshalb noch die Samariumverbindung synthetisiert, die von der Größenordnung des Zentralmetalls zwischen Nd und Er einzuordnen ist (siehe Einleitung). Die Ergebnisse bezüglich der katalytischen Aktivität dieser Verbindung stehen allerdings noch aus.

Tabelle 5: Ergebnisse der katalytischen Ringöffnungspolymerisation von *e*-Caprolacton mit **19**.

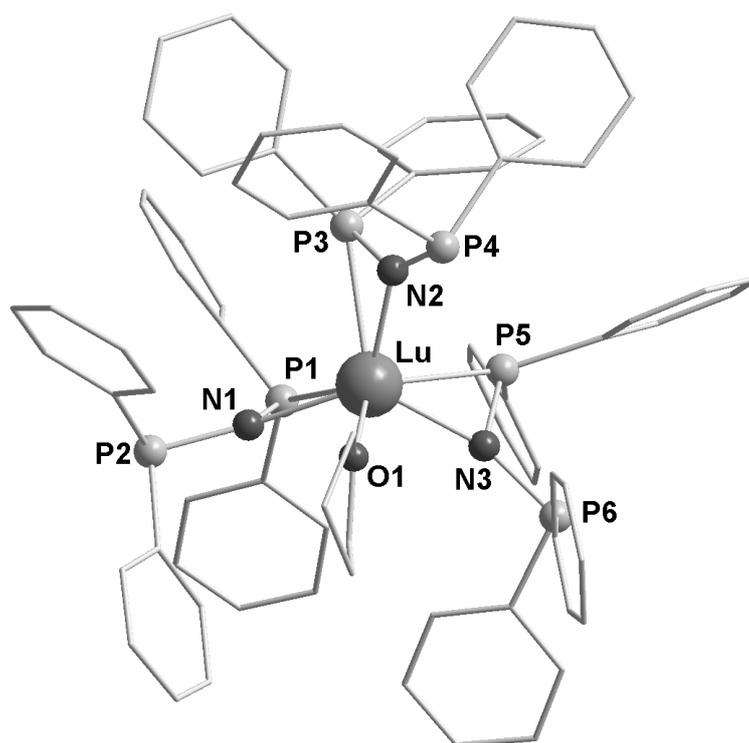
Katalysator	Temp (°C)	Dauer	Ausbeute (%)	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$
<b>19a</b>	20	1 min	99	26200	1.58
<b>19b</b>	20	1 min	99	21600	1.83
<b>19c</b>	20	1 min	95	17200	1.12
<b>19e</b>	20	1 min	99	20700	1.61

0.67 mol % Katalysator (1:150),  $M_n$  = Zahlenmittel des Molekulargewichts,  $M_w$  = Gewichtsmittel des Molekulargewichts,  $M_w/M_n$  = Molekulargewichtsverteilung.

Für ein besseres Verständnis über den Verlauf des Katalysezyklus wurde versucht, die homoleptischen  $\{(Ph_2P)_2N\}^-$ -Komplexe in Gegenwart von Lösungsmittelmolekülen mit Sauerstoffdonorfunktion zu kristallisieren, die eine ähnlichen Aufbau zu *e*-Caprolacton aufweisen.

Analog zu der Darstellung von **19a-e** wird der heteroleptische Phosphanamidkomplex  $[\{(PPh_2)_2N\}_3Lu(THF)]$  (**20**) durch eine Metathesereaktion von drei Äquivalenten **12** mit wasserfreiem Lutetiumtrichlorid in THF gewonnen. Die Kristallisation des Produktes erfolgte hierbei zunächst aus THF/*n*-Pentan. Die Verbindung wurde mittels Elementaranalyse, sowie  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Darstellung des homoleptischen Lutetiumkomplexes durch Umkristallisation von **20** aus Toluol gelang überraschenderweise nicht, dabei konnten jedoch Kristalle gewonnen werden, mit denen die Bestimmung der Molekülstruktur von **20** im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse gelang (Abbildung 35).

Verbindung **20** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen Komplex und vier Molekülen Toluol pro Elementarzelle. Das Lutetiumatom liegt siebenfach koordiniert vor, wobei sechs Koordinationsstellen durch drei  $h^2$ -koordinierende  $\{(Ph_2P)_2N\}^-$ -Liganden und die verbliebene durch ein THF-Molekül besetzt



**Abbildung 35:** Molekülstruktur von **20** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: N1-P1 168.4(5), N1-P2 172.0(6), N2-P3 168.3(5), N2-P4 169.9(5), N3-P5 167.9(5), N3-P6 171.5(6), N1-Lu 229.5(6), N2-Lu 227.2(5), N3-Lu 227.0(6), P1-Lu 277.9(2), P3-Lu 273.8(2), P5-Lu 275.7(2), O-Lu 228.3(5); P1-N1-P2 118.9(3), P3-N2-P4 139.8(3), P5-N3-P6 118.7(4), P1-N1-Lu 87.2(2), P2-N1-Lu 153.0(3), P3-N2-Lu 86.3(2), P4-N2-Lu 133.8(3), P5-N3-Lu 87.2(2), P6-N3-Lu 153.5(3), N1-Lu-P1 37.24(13), N3-Lu-P5 37.46(13), N2-Lu-P3 37.84(13), N1-Lu-O1 91.8(2), N2-Lu-O1 94.6(2), N3-Lu-O1 93.0(2).

werden. Die Orientierung der  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Liganden entspricht der in den Komplexen **19a-e** vorliegenden. Die Bindungsabstände Lu-N und Lu-P liegen im erwarteten Bereich von durchschnittlich 227.9(6) pm bzw. 275.8(2) pm, die Bindungswinkel N-Lu-P betragen im Mittel  $37.38(13)^\circ$  und der durchschnittliche Winkel zwischen O-Lu-N  $93.1(2)^\circ$ . Die übrigen Daten weisen keine markanten Unterschiede zu **19a-e** auf.

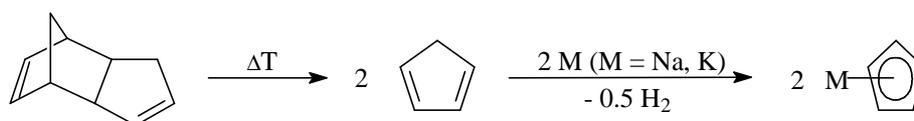
Bei den NMR-Daten von Verbindung **20** beobachtet man vergleichbare Werte zu den diamagnetischen Komplexen **19a** und **19b**. Analog hierzu zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum im Bereich von  $\delta$  6.96-7.35 ebenfalls überlagerte Signale der Phenylprotonen des Liganden und des im Kristall enthaltenen Toluolmoleküls. Hinzu kommen die Signale des koordinierten THF-Moleküle bei  $\delta$  1.74-1.80 und  $\delta$  3.60-3.66, sowie der Methylgruppe des Toluolmoleküls ( $\delta$  2.32). Charakteristischer erweist sich das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, in dem ein scharfes Signal bei  $\delta$  43.8 beobachtet werden kann. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit **19a** ( $\delta$  42.0) und **19b** ( $\delta$  44.6). Eine Aufnahme des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums bei tiefer Temperatur ( $-70^\circ\text{C}$ ) zeigt in Übereinstimmung mit der Molekülstruktur von **20** im Festkörper und den entsprechenden Messungen bei **19b** eine Aufspaltung in zwei Signale ( $\delta$  34.7 und  $\delta$  51.0).

Die Verbindungen **19a-e** und **20** wurden auf dem gleichen Reaktionsweg in THF synthetisiert, lediglich bei der nachfolgenden Kristallisation bestanden Unterschiede im verwendeten Lösungsmittel (**19a-e**: nur Toluol; **20**: zunächst THF/*n*-Pentan, anschließend Toluol). Der  $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}^-$ -Ligand weist somit ein recht flexibles Koordinationsverhalten auf, insbesondere wenn man die Strukturen der Kaliumsalze **12a** und **12b** mit berücksichtigt. In Abwesenheit eines geeigneten Donorliganden reichen einerseits drei Liganden aus, um das Lanthan als größtes Lanthanoid abzuschirmen. Andererseits gelingt bei Anwesenheit eines Donorliganden die Synthese eines heteroleptischen Komplexes mit dem kleinsten Lanthanoid Lutetium. Somit besteht der Anfangsschritt der ROP vermutlich in einer Koordination der Carbonylfunktion des *e*-Caprolacton an das Seltenerdmetall unter Ausbildung einer siebenfachen Koordinationssphäre, wobei allerdings noch kein zwingender Bruch einer Ln-P-Bindung erfolgen muß.

### 3.3 Sonstiges

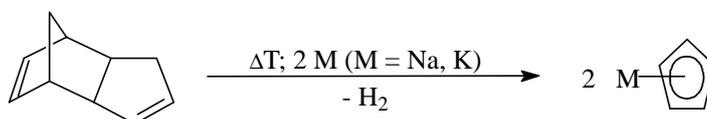
#### 3.3.1 Vereinfachte Synthese von Cyclopentadienylalkalimetallkomplexen

Die Synthese von  $\text{KCp}^*$  wurde schon vor über 100 Jahren von J. Thiele beschrieben, wobei er den Komplex durch Reaktion von Kalium mit Cyclopentadien ( $\text{CpH}$ ) in Benzol darstellte.<sup>90</sup> Dies entspricht auch noch der hauptsächlich heutigen Syntheseweise, in der man die Deprotonierung von  $\text{CpH}$  mit Kalium in organischen Lösungsmitteln wie THF und Benzol (bzw. Toluol) oder in flüssigem Ammoniak durchführt (Schema 37).<sup>91,92</sup> Ebenso können auch  $\text{KH}^{93}$  oder  $\text{KOH}^{94}$  zur Deprotonierung verwendet werden. Natriumcyclopentadienyl wurde erstmalig vor 50 Jahren von den Arbeitsgruppen von E. O. Fischer<sup>91</sup> und K. Ziegler<sup>95</sup> synthetisiert.  $\text{NaCp}$  wird üblicherweise durch Deprotonierung von  $\text{CpH}$  mit Natrium,  $\text{NaH}$ ,  $\text{NaOtBu}$  oder  $\text{NaOH}$ .<sup>91,94</sup> dargestellt. Die Gemeinsamkeit aller bisher beschriebenen Reaktionen liegt in der Verwendung von *monomerem*  $\text{CpH}$  als Ausgangsverbindung. Da dies bei Raumtemperatur jedoch nicht stabil ist, wird es üblicherweise vor jeder Synthese durch eine thermische Retro-Diels-Alder Reaktion aus käuflichem Dicyclopentadien frisch hergestellt. Bislang wurden relativ wenige Anstrengungen unternommen, diesen langwierigen Arbeitsschritt zu umgehen. Es konnte lediglich ein Literaturbericht gefunden werden, in welchem  $\text{NaCp}$  direkt aus Dicyclopentadien synthetisiert wurde. Bei dieser Vorschrift reagieren Dicyclopentadien und Natrium in Decahydronaphthalen bei  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , entweder unter erhöhtem Druck in einem Autoklaven oder unter Normaldruck in einer Eisenkanne.<sup>95</sup> Um so überraschender ist es, daß die direkte Synthese von  $\text{NaCp}$  aus Dicyclopentadien ohne zusätzliche Lösungsmittel nicht früher angewendet wurde. In Standardwerken für Synthesevorschriften<sup>92</sup> und Organometallchemie<sup>96</sup> ist eine solche Methode bislang nicht erwähnt.



**Schema 37:** Synthese von  $\text{MCp}$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ) aus frisch dargestelltem  $\text{CpH}$ .

Frisch geschnittenes Alkalimetall wird in einem Überschuß Dicyclopentadien auf 160 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur läuft die Retro-Diels-Alder Reaktion von Dicyclopentadien zu CpH ab. Dieses frisch generierte CpH reagiert unverzüglich mit dem aufgeschmolzenen Alkalimetall quantitativ zu dem entsprechenden Cp-Komplex und Wasserstoff (Schema 38). Nach der vollständigen Umsetzung des Metalls endet die Wasserstoffentwicklung, wodurch der Verlauf und der Endpunkt der Reaktion leicht anhand der Gasentwicklung zu verfolgen ist. Während der Reaktion fällt der Cp-Komplex als Feststoff aus, der durch Filtration und mehrfachem Waschen mit *n*-Pentan in Form eines weißen Pulvers isoliert werden kann. Überschüssiges Dicyclopentadien, das während der Reaktion einer geringen Zersetzung unterliegt, kann ohne weitere Aufarbeitung wiederverwendet werden.



**Schema 38:** Direktsynthese von MCp (M = Na, K) aus Dicyclopentadien.

Mit dieser Vorgehensweise gelingt die Synthese der Alkalimetallcyclopentadienyle mit einem wesentlich geringeren zeitlichen und apparativen Aufwand gegenüber etablierten Methoden, bei denen zudem oftmals farbige Produkte (schwach rosa bis braun) erhalten werden. Bei obiger Vorgehensweise wird das Produkt hingegen stets als reinweißes Pulver isoliert, welches manchmal eine dunkle Lösung in THF ergibt, die im NMR-Spektrum allerdings keinerlei Verunreinigungen erkennen lässt. Als Ausgangsverbindung wurde käufliches Dicyclopentadien ohne weitere Reinigungsschritte verwendet. Die Produkte wurden über NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert und waren analytisch rein.

Erwartungsgemäß hängt die Reaktionsgeschwindigkeit vom verwendeten Alkalimetall ab, so reagiert Kalium etwa doppelt so schnell als Natrium. Weiterhin läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Dispersionsgrad des flüssigen Metalls steigern, weshalb die Reaktionsmischung stets stark gerührt wird. Da Lithium unter diesen Bedingungen nicht schmilzt, verlief dessen Reaktion extrem langsam ab. Eine quantitative Umsetzung konnte selbst nach mehreren Tagen des Erhitzens auf 160 °C nicht beobachtet werden.