

Kapitel 1

1. Einleitung

Die metallorganische Chemie wurde durch die Entdeckung der sogenannten "Cadet"schen Flüssigkeit, $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{O}$, 1760 als erster metallorganischer Verbindung begonnen, und seit der erste Sandwichkomplex, Ferrocen, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, 1951 von Pauson und Miller entdeckt wurde, entwickelte sich dieser neue Bereich sehr rasch.^[1] Den Begriff Metallocene verwendete man ursprünglich für Bis(cyclopentadienyl)-metallkomplexe, heute aber auch für andere Cyclopentadienylkomplexe, Multicyclopentadienylkomplexe und deren Derivate.^[2]

Thiele konnte im Jahre 1901 erfolgreich das erste reine Alkalimetallorganyl isolieren.^[3] Obwohl dieses Cyclopentadienylkalium schon lange bekannt ist, konnte die Festkörperstruktur erst 1997 von Olbrich et. al. aufgeklärt und bestimmt werden.^[4] Über die Kristallstrukturen anderer Alkalimetall-Verbindungen mit ϕ -delokalisierten Anionen, wie Pentamethylcyclopentadienyl, Indenyl oder Fluorenyl, die sich formal als Derivate des Cyclopentadienyls betrachten lassen, gibt es recht wenige Informationen.

Der Cyclopentadienylligand ist besonders allgegenwärtig in der metallorganischen Chemie.^{[5],[6]} Deshalb spielt die Isolierung der Cyclopentadienylalkalimetallverbindungen nicht nur in Laboratorien eine große Rolle.^[7] Cyclopentadienylalkalimetallderivate sind die häufigsten Startmaterialien zur Herstellung verschiedener Cyclopentadienylverbindungen. Seit vielen Jahren werden KC_5H_5 und NaC_5H_5 als Übertragungsreagenzien für das $\text{C}_5\text{H}_5^{4-}$ -Anion verwendet.^[8]

Anfangen mit einer thermischen Diels-Alder-Reaktion von Dicyclopentadien um monomeres Cyclopentadien herzustellen,^[9] kann ein Cyclopentadienylalkalimetallderivate durch folgende Reaktionen hergestellt werden.



M = Na, K

Die Deprotonierung des Kohlenwasserstoffs Cyclopentadien führt zur Bildung des Cyclopentadienid-Anions (abgekürzt Cp^{4-}). Das Elektron stabilisiert den planaren fünfgliedrigen Ring und gibt Anlaß zu gleichmäßiger Verteilung der negativen Ladung über alle Kohlenstoffatome. Diese sechs delokalisierten ϕ -Elektronen sind verantwortlich für Bindungen an Metallatome in einer Lewis-Säure-Base-Interaktion.^[10]

Analog zum Cp^{4-} sind auch Fluoren als wertvolle Liganden in Betracht zu ziehen. Fluoren ist ein Biphenyl, in dem zwei ortho-Positionen über eine Methylengruppe verbunden sind.^[11] Die 2- und 7-Positionen entsprechen den para-Positionen im Biphenyl und sind dementsprechend bei elektrophilen aromatischen Substitutionen die reaktivsten Stellen. Die meisten dieser Reaktionen am Fluoren liefern die 2-substituierten oder 2,7-disubstituierten Verbindungen. Daneben ist die Methylengruppe ein wichtiges Reaktionszentrum für andere Reaktionen.

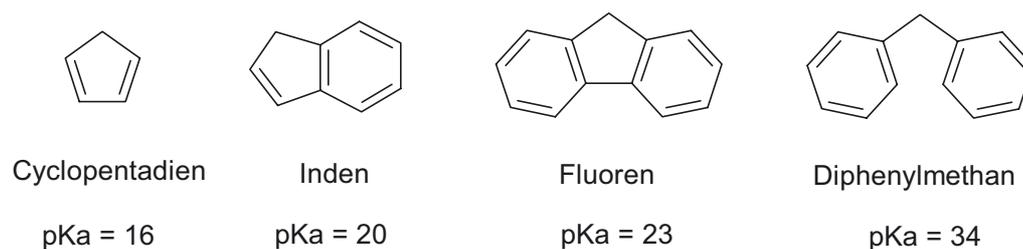


Abb. 1.1 : pKa-Werte für Cyclopentadienderivate

Ein besonders interessantes Phänomen der Fluoren-Chemie ist die relativ hohe Acidität der Verbindung. Der pKa-Wert von 23 stellt die Methylengruppe dieses Kohlenwasserstoffs in eine Reihe mit Ketonen und Estern. Alkalisalze können durch Schmelzen mit Kaliumhydroxid oder durch Behandlung mit Butyllithium hergestellt werden.

Die oben genannten ϕ -delokalisierten Anionen werden häufig genutzt bei der Herstellung von verschiedenen katalytisch aktiven Übergangsmetalloenen wie z.B. Cp_2ZrCl_2 , $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrCl}_2$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ZrCl}_2$, $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})]\text{ZrCl}_2$. Außer von der Auswahl des passenden Metalles und Cocatalysators ist die Herstellung eines katalytisch aktiven Übergangsmetalloens auch stark abhängig vom Liganden, der Substitution am Liganden und der Existenz einer Brücke zwischen den Liganden.

Die Gewinnung von Einkristallen der basenfreien Alkalimetallorganyle vom Cyclopentadienyltyp gestaltete sich aufgrund der schlechten Löslichkeit in inerten Nicht-Donor-Solventien als äußerst schwierig.^[12] Durch die Einführung von Alkyl- oder Trimethylsilylgruppen in das Carbanion konnte die Löslichkeit der Verbindungen verbessert werden, was zur strukturellen Aufklärung einiger basenfreier Verbindungen geführt hat,^{[13],[14],[15]} z.B. (9-Methylfluoren-9-yl)(fluoren-9-yl)dimethylsilan.^[16]

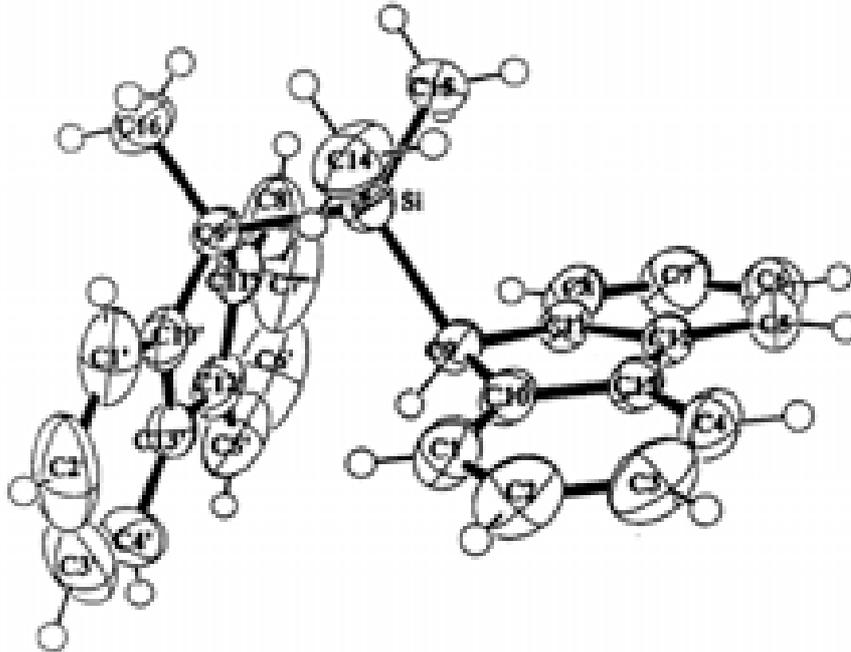


Abb. 1.2: Darstellung der Struktur von (9-methylfluoren-9-yl)(fluoren-9-yl)-dimethylsilan

Ein anderer interessanter Aspekt der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit der Komplexbildung von Kalium-Ionen durch den Kronenether 18-Krone-6, um meßbare Einkristalle zu erzeugen. Die Lewis-Base 18-Krone-6 ist ein nützlicher Ligand für die kaliumorganischen Verbindungen, die ϕ -Elektronensysteme enthalten.^[17] Kronenether sind cyclische Polyether, die von Pederson 1967 entdeckt wurden.^[18] Strukturen von drei typischen Kronenethern werden in der Abbildung 1.3 gezeigt. Der allgemeine Name dieser Ether umfasst eine Zahl als Präfix, um die Gesamtzahl von Atomen im Ring anzugeben, sowie eine Zahl als Suffix, um die Anzahl Sauerstoffatome im Ring zu kennzeichnen. So besteht z.B. 18-Krone-6 aus 18 Atomen im Ring, von denen 6 O-Atome und 12 C-Atome sind.

Wenn Atome bestimmter metallischer Elemente wie Natrium oder Kalium in die Mitte des Ringes gelangen, werden sie an die Sauerstoffatome gebunden, und passen wie ein Schlüssel in eine Verriegelung. Bekannt sind solche Verbindungen als Host-Guest-Verbindungen. Die Krone dient dann als "Host", der seinem "Gast" einen Platz zur Verfügung stellt.

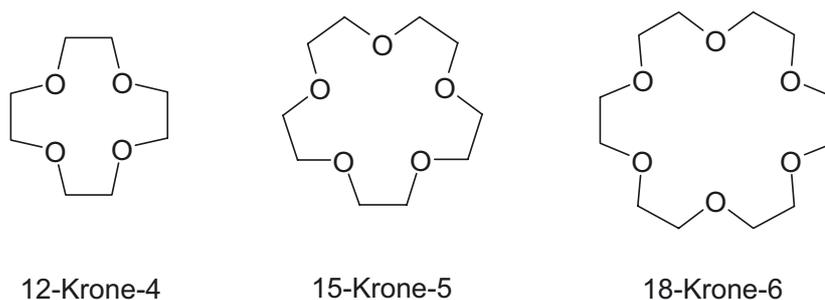


Abb. 1.3: Darstellung der Strukturformeln von Kronenethern

Die vorliegende Arbeit enthält hauptsächlich einen Betrag zur Erforschung von Fluorenylverbindungen des Kaliums und deren Derivate. Die folgende Tabelle zeigt eine vollständige Übersicht aller Kaliumfluorenylverbindungen und deren Derivate, von denen Feskörperstrukturen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt worden sind.

Tabelle 1.1. : Übersicht literaturbekannter Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von Kaliumfluorenylverbindungen mit und ohne Substitution am Ring

Verbindung	Aggregationsart	Haptizität	Jahr	Literatur
$\Psi\text{KC}_{13}\text{H}_9(\text{tmeda})\beta_{\text{h}}$	Zickzack-Kette	ξ^2, ξ^3	1974	[19]
$\text{KC}_{13}\text{H}_9(\text{tmeda})_2$	Monomer	ξ^5	1993	[20]
$\Psi\text{KC}_{13}\text{H}_9(\text{diglyme})\beta_{\text{h}}$		ξ^2, ξ^5	2002	[12]
$\Psi\text{KC}_{13}\text{H}_9)_2(\text{thf})\beta_{\text{h}}$	Monomer		1999	[21]
$\Psi\text{KC}_{13}\text{H}_9)_2(\text{diglyme})\beta_{\text{h}}$		ξ^2, ξ^5, ξ^6	2002	[22]
$\Psi\text{KC}_{13}\text{H}_9(18\text{-Krone-6})\beta_2(\text{thf})$	Monomer	ξ^6	1999	[21]
$\Psi\text{KC}_{13}\text{H}_9(18\text{-Krone-6})\beta_2(\text{dme})$	Dimer	ξ^6	1999	[21]
$\text{KC}_{13}\text{H}_9(18\text{-Krone-6}) \cdot 0.5(\text{toluol})$	Monomer	ξ^6	1999	[21]
$\Psi\text{KC}_{13}\text{H}_8^t\text{Bu})_2(\text{thf})_2(\text{tmeda})\beta_{\text{h}}$	Polymere Kette	ξ^6, ξ^6	1993	[23]
$\Psi_2(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{BNMe}_2\text{BNMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)$ $(\text{thf})_4\beta_{\text{h}}$	Polymere Kette	$\xi^6, \xi^5, \xi^5, \xi^4$	1994	[24]
$\Psi_2(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{BNMe}_2\text{BNMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)$ $(\text{dme})_2\beta_{\text{h}}$	Polymere Kette	$\xi^6, \xi^5, \xi^5, \xi^4$	1994	[24]