

**Photochemische Reaktionen und
Synthese heterotrimetallischer Verbindungen
von Rh-Komplexen**

vorgelegt von
Master of Science
Chun-Nan Kuo
aus Taiwan

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

genehmigte Dissertation

Vorsitzende: Prof. Dr. Karola Rück-Braun
1. Bericht: Prof. Dr. Jörn Müller
2. Bericht: Prof. Dr. Andreas Grohmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20. Juli 2005

Berlin 2005
D 83

Abstract

Chun-Nan Kuo

Photochemische Reaktionen und Synthese heterotrimetallischer Verbindungen von Rh-Komplexen

Zur Darstellung der gewünschten trimetallischen Rh-Ti- und Rh-Zr-Komplexe mit verbrückten Tris(η^5 -cyclopentadienyl)silan-Liganden wurde eine neue Synthesestrategie entwickelt, wobei der verbrückende Ligand an einem monometallischen Precursor aufgebaut wird. Dafür wurden die Komplexe $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2**, dessen Struktur durch eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse bestätigt wurde, und $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(CO)_2$ **3** als Precursoren hergestellt. Mit zwei Äquivalenten $[(C_5H_5)MgBr]$ **5** werden die beiden Cl-Atome gegen Cyclopentadien ersetzt, wobei die Verbindung $[(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2]Rh(cod)$ **4** gebildet wird. Deprotonierung von **4** liefert den Komplex $[MeSi(C_5H_4)_3\{Rh(cod)\}Li_2]$ **6**. Das Dilithiosalz **6** diente als Ausgangsverbindung für die heterotrimetallischen Komplexe $[MeSi(C_5H_4)_3\{CpZrCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ **7**, $[MeSi(C_5H_4)_3\{Cp'ZrCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ **8** und $[MeSi(C_5H_4)_3\{^t\text{-Bu}CpZrCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ **9**, die alle drei mittels einer Salzeliminierungsreaktion mit zwei Äquivalenten $^R\text{CpZrCl}_3 \cdot \text{DME}$ -Addukt synthetisiert wurden. Aufgrund von Nebenreaktionen konnte die entsprechende Rh-Ti-Spezies $[MeSi(C_5H_4)_3\{Cp'TiCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ **10** nicht in reiner Form erhalten werden.

Durch UV-Bestrahlung können $[Tp^{Me,Ph}Rh(CO)_2]$ **11** und $[Tp^{Me,Ph}Rh(CO)(PPh_3)]$ **12** intramolekular an einem der drei Phenylringe C-H-aktiviert werden, wobei die oktaedrisch koordinierten Komplexe $[HB^{Me,Ph}(py)_2(MeC_3HN_2C_6H_4)Rh(CO)H]$ **13** bzw. $[HB^{Me,Ph}(py)_2(MeC_3HN_2C_6H_4)Rh(PPh_3)H]$ **14** mit sehr guten Ausbeuten von 81 % bzw. 97 % erhalten werden. Die intramolekularen C-H-Aktivierungen der Verbindungen **11** und **12** sind beide reversible Reaktionen. Leitet man Kohlenmonoxid in die Lösung der Komplexe **13** bzw. **14** ein, finden die Rückreaktionen statt, und die Edukte **11** bzw. **12** werden zurückgebildet. Die Verbindungen **13** und **14** liegen in Lösung als 5-fach koordinierte Spezies mit einem fluktuierenden Verhalten vor, wie durch temperaturabhängige NMR-Untersuchungen gezeigt werden konnte. **13** und **14** wurden durch ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR, MS, IR und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Beim Versuch den Komplex **13** zu kristallisieren, erhielt man überraschend Kristalle einer zweikernigen Verbindung $[\{HB^{Me,Ph}(py)_2(MeC_3HN_2C_6H_4)Rh\}_2(\mu-\kappa^1:\kappa^2\text{-CO}_3)(CO)]$ **15**, in der die beiden Rh-Atome durch ein Carbonat $\mu_2\text{-}\kappa^2:\kappa^1$ verbrückt sind. Diese Art der Carbonatverbrückung ist bisher beispiellos. Untersuchungen zeigen, dass das Carbonat durch Oxidation mit Sauerstoff aus **13** entstanden ist.

Die UV-Bestrahlung von $[CpRh(C_2H_4)_2]$ mit Pyridin liefert in einer schrittweisen Aufbaureaktion die Verbindungen $[CpRh(C_2H_4)(C_5H_5N)]$ **16**, $[(CpRh)_2(\mu\text{-CHCH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]$ **17** und den dreikernigen Rhodiumkomplex $[Cp_3Rh_3(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18**. In Lösung beobachtet man für **18** eine 60° -Oszillation des Pyridinringes über dem Rhodiumdreieck, an das er $\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2$ koordiniert ist. Dieser dynamische Prozess wurde durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie an **18** in d_8 -Toluol eingehend untersucht. Aus der Koaleszenz der Cp-Signale erhält man $\Delta G_{238\text{K}}^\ddagger = 48.30$ kJ/mol. Die Linienformanalyse liefert die weiteren Werte $\Delta H^\ddagger = 57.15 \pm 4.65$ kJ/mol und $\Delta S^\ddagger = 44.71 \pm 19.47$ J/molK.

Die Struktur der Verbindung $[Cp_3Rh_3(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18** konnte durch eine Röntgenbeugungsanalyse eindeutig belegt werden, sie stellt das erste Beispiel für eine synfacial verbrückende $\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2$ -Koordination eines Pyridinliganden dar. Durch NMR-Untersuchung der betreffenden BF_3 -Addukte konnten gezeigt werden, dass die Lewis-Basizität von **18** gegenüber der von freiem Pyridin stark verringert ist.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Jörn Müller in der Zeit von April 2002 bis Dezember 2004 im Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin angefertigt.

Meinem Doktorvater,
Herrn Prof. Dr. Jörn Müller,

danke ich herzlichst für seine Unterstützung durch Hinweise und zahlreiche kritische Diskussionen. Darüber hinaus bin ich ihm für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes, wertvoller Institutsmittel und die Möglichkeit zur Teilnahme an Tagungen zu Dank verpflichtet.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Joachim Pickardt für die Einführung in das Gebiet der Röntgenstrukturanalyse und Priv.-Doz. Dr. Petra Escarpa Gaede für die Korrekturhilfen sowie zahlreiche kritische Diskussionen und Hinweise bei der Strukturaufklärung.

Des Weiteren möchte ich mich bei

Dipl.-Chem. Martin Kempf, Semiha Schwarz, Alice Stöckel (MS), Dr. Detlef Schröder (ESI-MS),
Manfred Dettlaff, Dr. Heinz-Jürgen Kroth, Dr. Reinhard Zeisberg (NMR),
Marina Borowski, Priv.-Doz. Dr. Petra Escarpa Gaede (X-ray),
Sigrid Imme (IR und C,H-Analyse)

herzlichst bedanken.

Mein Dank gilt meinen Arbeitskreiskollegen, Priv.-Doz. Dr. Petra Escarpa Gaede, Dr. Carsten Schiller, Dr. Matthias Edelmann, Dipl.-Chem. Martin Kempf, Dipl.-Chem. Ingo Piotrowski (besonders für Korrekturhilfe), Dr. Dirk Tews und Dipl.-Chem. Hendrikje Töppel. Weiterhin bedanke ich mich bei allen nicht genannten Institutsangehörigen, die durch ihre Mithilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ein Stipendium im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“.

Für meine Familie

Chun-Nan Kuo
Berlin, Juni 2005

Abkürzungen

Bu	Butyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
Bz	Benzyl
cod	1,5-Cyclooctadien, C ₈ H ₁₂
Cp	Cyclopentadienyl
Cp'	Methylcyclopentadienyl
δ	chemische Verschiebung
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Energie
ΔE	Energieunterschied zwischen zwei Niveaus
E _A	Arrhenius-Aktivierungsenergie
EI	Elektronen(stoß)ionisation
Et	Ethyl
Ether	Diethylether, Et ₂ O
Fc	Ferrocenyl
ΔG^\ddagger	freie Aktivierungsenthalpie
h	Stunde(n)
ΔH^\ddagger	Aktivierungsentropie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante
<i>k_C</i>	Geschwindigkeitskonstante bei der Koaleszenztemperatur <i>T_C</i>
L	Ligand
M	Metall
<i>M</i>	Molmasse
<i>m/z</i>	Masse/Ladungs-Verhältnis
M ⁺	Molekülion
Me	Methyl
ML _n	Übergangsmetallkomplexfragment
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
Ph	Phenyl
Py	Pyridin
RT	Raumtemperatur (ca. 20 bis 25 °C)
SADABS	Flächendetektor-Absorptionskorrektur (<i>Siemens area detector absorption corrections</i>)
Schmp.	Schmelzpunkt
ΔS^\ddagger	Aktivierungsentropie

THF	Tetrahydrofuran
Tp	Tris(pyrazolyl)hydroborat-Anion
Zers.	Zersetzung

NMR-Spektren: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: Quartett; m: Multiplett; br: breites Signal

Verbindungen: Im Text werden häufig anstelle der Verbindungsamen fettgedruckte Zahlen verwendet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Bedeutung der metallorganischen Chemie	1
1.2	Gliederung dieser Arbeit	2
2	Teil A: Heterotrimetallkomplexe mit verbrückenden Cyclopentadienyl-Liganden	3
2.1	Einführung	3
2.2	Bisherige Ergebnisse und Aufgabenstellung	4
2.2.1	Bisheriger Kenntnisstand	4
2.2.2	Aufgabenstellung	7
2.3	Eigene Ergebnisse und Diskussion	9
2.3.1	Synthese von $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(cod)]$ 2	9
2.3.1.1	Synthese und Eigenschaften von 2	9
2.3.1.2	Kristallstruktur von $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(cod)]$ 2	10
2.3.2	Darstellung von $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(CO)_2]$ 3	12
2.3.3	Darstellung von $[\{(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2\}Rh(cod)]$ 4	14
2.3.3.1	Versuch zur Herstellung von $[\{(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2\}Rh(CO)_2]$	17
2.3.3.2	Bemerkungen zur Herstellung und Verwendung von $[(C_5H_5)MgBr]$ 5	17
2.3.4	Darstellung von $[MeSi(C_5H_4)_3\{Rh(cod)\}Li_2]$ 6	18
2.3.5	Darstellung von $[MeSi(C_5H_4)_3\{Cp^*ZrCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ 7	20
2.3.6	Darstellung von $[MeSi(C_5H_4)_3\{Cp^*ZrCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ 8	23
2.3.7	Darstellung von $[MeSi(C_5H_4)_3\{^t\text{-Bu}Cp^*ZrCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ 9	26
2.3.8	Die 1H -NMR-Daten der Verbindungen 7 , 8 und 9	29
2.3.9	Darstellung von $[MeSi(C_5H_4)_3\{Cp^*TiCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ 10	31
2.3.10	Die 1H -NMR-Daten der Verbindungen 8 und 10	32
2.3.11	Versuche zur Darstellung der Verbindung $[MeSi(C_5H_4)_3\{Cp^*ZrCl_2\}_2\{Rh(CO)_2\}]$	33
2.4	Abschließende Bemerkungen	34
3	Teil B: C-H-Aktivierung von Tp-Rh-Komplexen	36
3.1	Einführung	36

3.2	Bisherige Ergebnisse und Aufgabenstellung	38
3.3	Eigene Ergebnisse und Diskussion	41
3.3.1	Experimentelle Durchführung der Photoreaktionen	41
3.3.2	Synthese von $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})_2]$ 11 und $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ 12	41
3.3.2.1	Vorbemerkungen	41
3.3.2.2	Synthese und Eigenschaften von 11	42
3.3.2.3	Synthese und Eigenschaften von 12	43
3.3.3	Synthese von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}(\text{py})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}]$ 13	44
3.3.3.1	Reversible Reaktion zwischen 11 und 13	47
3.3.3.2	Alternativer Syntheseweg zur Verbindung 12 über 13	48
3.3.3.3	Kristallstruktur von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}(\text{py})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}]$ 13	49
3.3.4	Synthese von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}(\text{py})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}]$ 14	53
3.3.4.1	Reversible Reaktion zwischen 12 und 14	56
3.3.4.2	Kristallstruktur von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}(\text{py})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}]$ 14	56
3.3.5	Versuche zur Synthese von $[\{\text{HB}^{\text{Me,Ph}}(\text{py})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}\}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{CO})]$ 15	60
3.3.5.1	Vorbemerkungen	60
3.3.5.2	Kristallstruktur von 15	61
3.3.5.3	Eigenschaften von 15	65
3.3.5.4	Syntheserversuch von 15	66
3.4	Abschließende Bemerkungen	68
4	Teil C: Heteroaren-Metall-Komplexe	70
4.1	Einführung	70
4.2	Bisherige Ergebnisse und Aufgabenstellung	72
4.3	Eigene Ergebnisse und Diskussion	74
4.3.1	Experimentelle Durchführung der Photoreaktionen	74
4.3.2	Photochemische Reaktion von $[\text{Rh}(\text{Cp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in Gegenwart von Pyridin	75
4.3.2.1	Reaktionsdurchführung	75
4.3.2.2	Eigenschaften von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ 16 und $[(\text{CpRh})_2(\mu\text{-CHCH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]$ 17	77
4.3.2.3	Eigenschaften von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ 18	77
4.3.2.4	Kristallstruktur von 18	85
4.3.2.5	Untersuchungen zur Lewisbasizität von 18	89
4.4	Abschließende Bemerkungen	91

5	Experimenteller Teil	92
5.1	Allgemeine Bemerkungen	92
5.1.1	Arbeitstechniken	92
5.1.2	Lösungsmittel, Reagenzien und Adsorbentien	92
5.1.3	Analysenmethoden	92
5.2	Synthese der Ausgangsverbindungen	94
5.3	Arbeitsvorschriften	94
5.3.1	$[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ 1	94
5.3.2	$[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(\text{cod})]$ 2	95
5.3.3	$[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(\text{CO})_2]$ 3	95
5.3.4	$[\{(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2\}Rh(\text{cod})]$ 4	96
5.3.5	$[(C_5H_5)MgBr]$ 5	97
5.3.6	$[MeSi(C_5H_4)_3\{Rh(\text{cod})\}Li_2]$ 6	98
5.3.7	$[MeSi(C_5H_4)_3\{CpZrCl_2\}_2\{Rh(\text{cod})\}]$ 7	99
5.3.8	$[MeSi(C_5H_4)_3\{Cp'ZrCl_2\}_2\{Rh(\text{cod})\}]$ 8	100
5.3.9	$[MeSi(C_5H_4)_3\{t\text{-Bu}CpZrCl_2\}_2\{Rh(\text{cod})\}]$ 9	101
5.3.10	$[MeSi(C_5H_4)_3\{Cp'TiCl_2\}_2\{Rh(\text{cod})\}]$ 10	103
5.3.11	$[Tp^{Me,Ph}Rh(\text{CO})_2]$ 11	103
5.3.12	$[Tp^{Me,Ph}Rh(\text{CO})(PPh_3)]$ 12	104
5.3.13	$[HB(^{Me,Ph}py)_2(MeC_3HN_2C_6H_4)Rh(\text{CO})H]$ 13	105
5.3.14	$[HB(^{Me,Ph}py)_2(MeC_3HN_2C_6H_4)Rh(PPh_3)H]$ 14	106
5.3.15	$[\{HB(^{Me,Ph}py)_2(MeC_3HN_2C_6H_4)Rh\}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{CO})]$ 15	107
5.3.16	$CpRh(C_2H_4)(\kappa^1\text{-}C_5H_5N)$ 16 , $[(CpRh)_2(\mu\text{-}CHCH_3)(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}C_5H_4N)]$ 17 und $[Cp_3Rh_3(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-}C_5H_5N)]$ 18	108
6	Zusammenfassung	112
7	Anhang	117
8	Literaturverzeichnis	165

1 Einleitung

1.1 Bedeutung der metallorganischen Chemie

Im Jahre 1852 stellte *E. Frankland* das erste Hg-Alkyl $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ dar und synthetisierte in der Folgezeit zahlreiche weitere Hauptgruppenmetallorganyle durch Alkylübertragung mittels R_2Hg oder R_2Zn . *Frankland* prägte den Begriff „**organometallic**“ und führte das Konzept der Valenz ein („combining power“). Im 19. und besonders im 20. Jahrhundert hat sich die metallorganische Chemie rasant entwickelt und verbreitet. Seit der zufälligen Entdeckung von Ferrocen, dem ersten „Sandwichkomplex“ $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, in den Arbeitsgruppen von *Pauson*¹ und *Miller*² setzte eine stürmische Entwicklung sowohl in der Synthese als auch der Charakterisierung metallorganischer Verbindungen ein.

Just in dieser Zeit war das neuartige Gebiet der metallorganischen Chemie nicht mehr nur im Aspekt von akademischen Forschungen interessant, sondern erweckte auch das Interesse der Industrie als Katalysatoren. Seit Anfang der 50er Jahre stieg die Zahl der industriellen homogenkatalytischen Prozesse rasant an. Als Pioniere seien hier *K. Ziegler* und *G. Natta* zu nennen, die 1955 die Niederdruckpolymerisation von Ethylen bzw. Propylen mit dem Mischkatalysator $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Halogenid/ AlR_3 entdeckten und dafür im Jahre 1963 den Nobelpreis erhielten. 1965 berichteten *G. Wilkinson*³ und *R. S. Coffey*⁴ über die homogenkatalytische Hydrierung von Alkenen mit $[(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}]$. Bereits sehr früh erkannte man, dass insbesondere die Platinmetalle hervorragendes katalytisches Potential besitzen, was die C-C-Verknüpfung betrifft, einem weiteren wichtigen Aspekt der Organometallkatalyse. Die Kumada-Reaktion⁵ ist der Prototyp der Pd-katalysierten C-C-Verknüpfung. Daher wurden weitere Pd-katalysierte Reaktionen entwickelt und haben Eingang in zahlreiche industrielle Verfahren gefunden⁶, wie die Heck-⁷, Suzuki-⁸, Stille-⁹ und Sonogashira¹⁰-Reaktionen. Weitere wichtige metallkatalysierte Reaktionen in der Chemieindustrie sind die palladiumkatalysierte Olefinoxidation im Wacker-Verfahren¹¹, das „*Monsanto*-Essigsäureverfahren“ und die Rhodium/Iodid-katalysierte Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure¹².

Die Ausdehnung der Organometallkatalyse auf entantioselektive Reaktionen unter Verwendung von chiralen Metallkomplexen bildet einen weiteren Meilenstein in der Geschichte der Organometallchemie¹³. Sie nimmt in der aktuellen Forschung einen immer größer werdenden Raum ein. *Brintzinger* berichtete 1985 über die stereoselektive Polymerisation von Propen mit einem chiralen ansa-Metallocenkatalysator¹⁴. Seither entwickelte sich ein eigenständiges Forschungsgebiet im Bereich der Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren¹⁵.

In den letzten 20 Jahren hat sich das Forschungsinteresse auf dem Gebiet der enantioselektiven Synthese lawinenartig weiterentwickelt, da es immer wichtiger wird, eine gewünschte Substanz mit hoher Stereoselektivität unter milden sowie günstigen Reaktionsbedingungen und niedrigen Betriebskosten herstellen zu können. Jüngstes Beispiel für die Bedeutung der enantioselektiven Katalyse ist die Verleihung des Nobelpreises 2001 an *K. B. Sharpless*, *W. S. Knowles* und *R. Noyori* für ihre Pionierarbeiten auf diesem Gebiet. Heute stellt die Organometallchemie dem Organiker eine Reihe moderner, homogenkatalytischer Verfahren auch zur stereoselektiven Synthese zur Verfügung.

1.2 Gliederung dieser Arbeit

In dieser Arbeit werden drei unterschiedliche Themen der vielfältigen Organometallchemie der frühen Übergangselemente Titan, Zirconium und des späten Übergangsmetalls Rhodium behandelt. Es wird dabei jedes Teilgebiet separat eingeführt und abgehandelt.

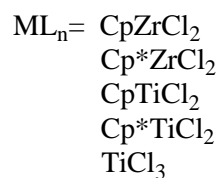
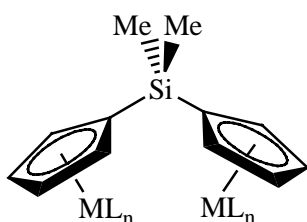
2 Teil A: Heterotrimetallkomplexe mit verbrückenden Cyclopentadienyl-Liganden

2.1 Einführung

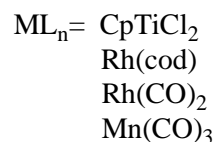
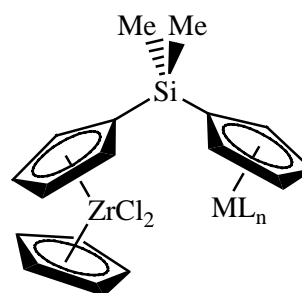
In den letzten Jahrzehnten erlangten verbrückte Organometallverbindungen in der Komplexchemie immer mehr an Bedeutung. Ligandenverbrückte zweikernige Übergangsmetallkomplexe bringen die beiden reaktiven Metallzentren in räumliche Nähe zueinander. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, dass durch kooperative Effekte die Reaktivität oder Selektivität bei katalytischen Reaktionen erhöht wird^{16,17,18}. Zur Darstellung zweikerniger Organometallkomplexe sind verbrückende Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-Liganden besonders geeignet, da diese eine Vielzahl von Metallatomen in unterschiedlichen Oxidationstufen fest binden können. Durch Variation der Brücken kann die Distanz zwischen den beiden Metallzentren bei verbrückenden Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-Systemen verändert werden. Man kann diese Verbindungsklasse in homo- und heterobimetallische Spezies unterteilen.

Große Beachtung fanden hierbei aufgrund der steigenden Bedeutung als homogene Katalysatoren zur Polymerisation verbrückte Metallocene der 4. Gruppe.

Homobimetallische Komplexe



Heterobimetallische Komplexe



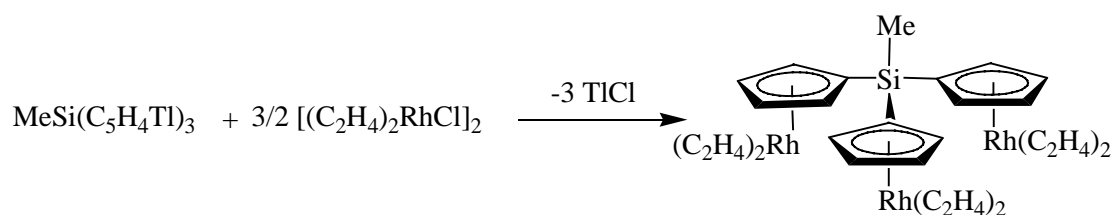
In der Literatur sind bisher nur wenige Ligandensysteme mit drei Cyclopentadienylringen bekannt. Nur die Verbindungen Tris(cyclopentadienyl)methan¹⁹, Tris(cyclopentadienyl)silan²⁰ und Tris(1-indenyl)methylsilan²¹ sind beschrieben, aber es erfolgten keine Versuche zur Komplexbildung mit Übergangsmetallen.

Die ersten homotrimetallischen Komplexe, die mittels Metathese zwischen dem Trianion mit drei Äquivalenten eines Übergangsmetallhalogenids dargestellt wurden, beschrieb Plenio im Jahre 1992²². Bei dem verwendeten Liganden sind drei Cyclopentadienyldimethylsilyl-Gruppen über einen Benzolring in 1,3,5-Position miteinander verknüpft.

2.2 Bisherige Ergebnisse und Aufgabenstellung

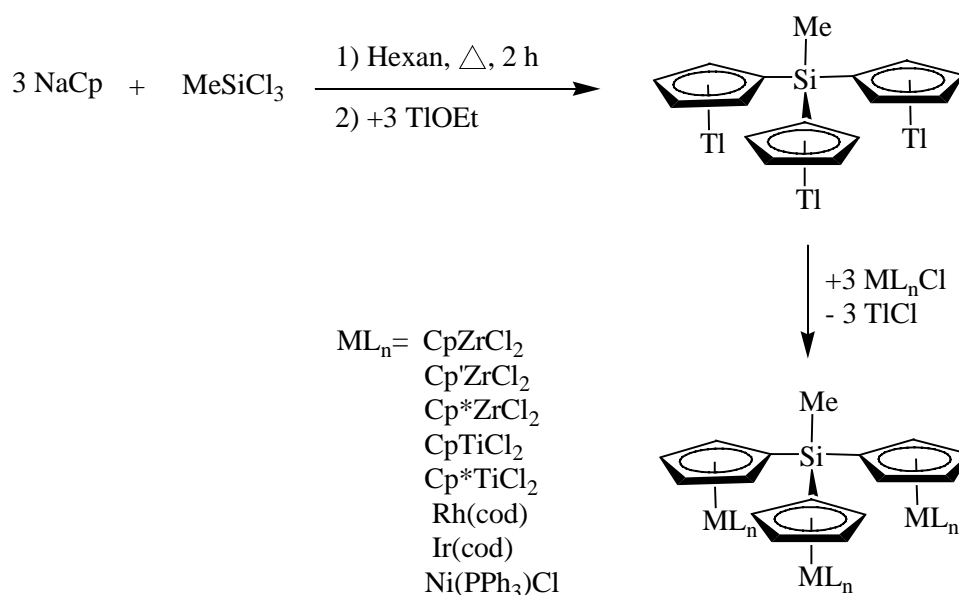
2.2.1 Bisheriger Kenntnisstand

Vor einigen Jahren wurde von Müller et al. der erste homotrimetallische Rhodiumkomplex mit dem Tris(η^5 -cyclopentadienyl)methylsilan-Liganden synthetisiert²³. Die Reaktion der Tristhalliumverbindung $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Tl})_3]$ mit $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ lieferte die entsprechende Rh-homotrimetallische Verbindung (s. Schema 2.2.1.1).



Schema 2.2.1.1: Darstellung von $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\}_3]$

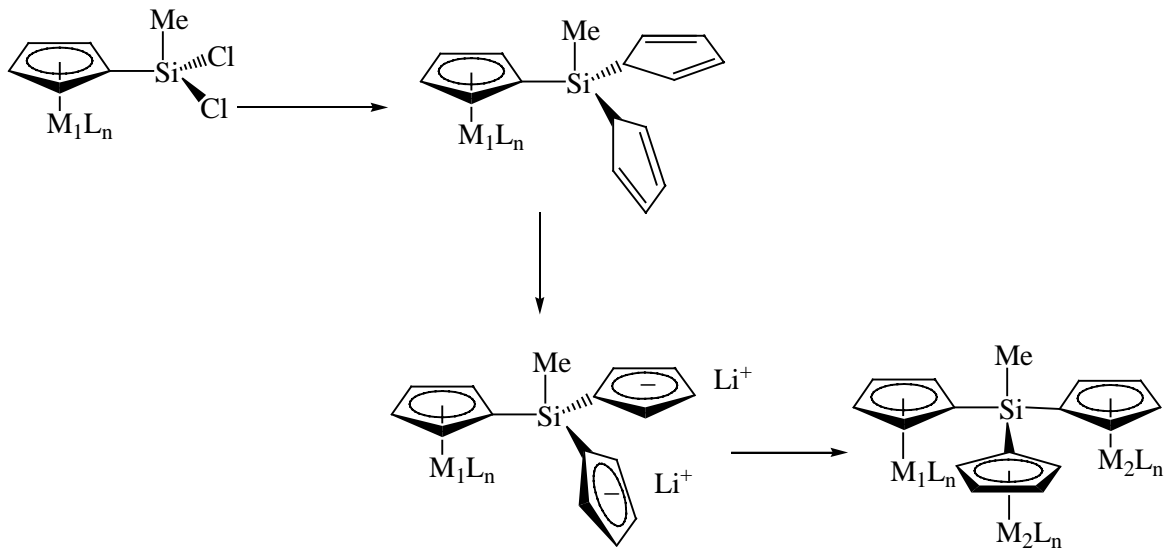
Danach ist in unserer Arbeitsgruppe eine Serie von homotrimetallischen silylverbrückten Cyclopentadienylkomplexen synthetisiert worden²⁴ (s. Schema 2.2.1.2). Zunächst wird der verbrückende Ligand aus Trichlormethylsilan und NaCp aufgebaut und mit Thalliummethanolat in die entsprechende Tl-Verbindung überführt. Obwohl diese in allen gängigen organischen Solventien unlöslich ist, lassen sich dennoch in einer Salzmetathese mit diversen Metallhalogeniden (Titan, Zirconium, Rhodium, Iridium) die entsprechenden homotrimetallischen Komplexe synthetisieren. Untersuchungen an den Zr-Verbindungen haben gezeigt, dass diese Komplexe Ethen zu Polyethylen mit extrem hohen Molekulargewichten polymerisieren können²⁵.



Schema 2.2.1.2: Darstellung von homotrimetallichen Verbindungen

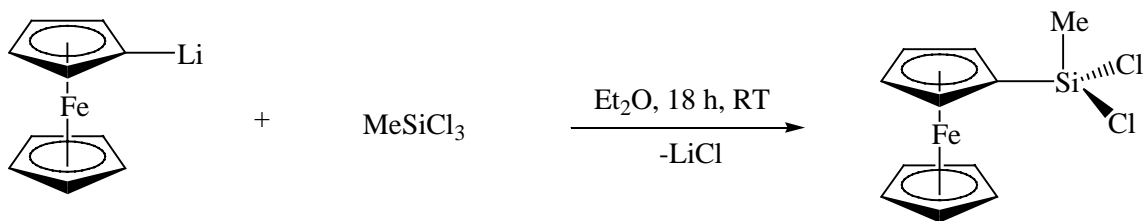
Nach der erfolgreichen Herstellung homotrimetallicher Übergangsmetallverbindungen ist die Synthese der strukturell gleichartigen aber heterotrimetallichen Spezies von großem Interesse, denn die durch den Liganden verbundenen verschiedenen Metallzentren können neue Reaktivitätsmuster hervorrufen^{26,27}. Um die gewünschten Produkte darzustellen, muss eine ganz neue Synthesestrategie entwickelt werden, denn die zuvor gezeigte Tris-thallium-Verbindung erlaubt wegen ihrer Unlöslichkeit keine stufenweisen, kontrollierten, stöchiometrischen Umsetzungen. Experimente hatten auch gezeigt, dass man auf diese Weise mehrere unterschiedliche Produkte erhält. Eine Trennung des Produktgemisches ist auf Grund der Oxophilie der elektronenarmen Übergangsmetalle der 4. Gruppe chromatographisch nicht möglich.

Eine alternative Synthese zu den gewünschten Verbindungen kann durch den stufenweisen Aufbau der Komplexe erfolgen. Der verbrückende Ligand wird ausgehend von einer einkernigen Spezies in mehreren Schritten erhalten. Zuerst wird ein monometallicher Komplex mit einer Methyl-dichlorsilyl-Gruppe am Cp-Ligand als Precursor synthetisiert. Danach werden die zwei Cl-Atome gegen Cp ausgetauscht und anschließend die Cp-Ringe deprotoniert (s. Schema 2.2.1.3). Dieses Dilithiumsalz ist dann die Ausgangsverbindung zum Aufbau von heterotrimetallichen Spezies mittels Salzmetathese. Beim Reaktionsablauf darf sich der monometalliche Baustein nicht zersetzen. Daher können nur bestimmte Metallfragmente als Precursoren genutzt werden.



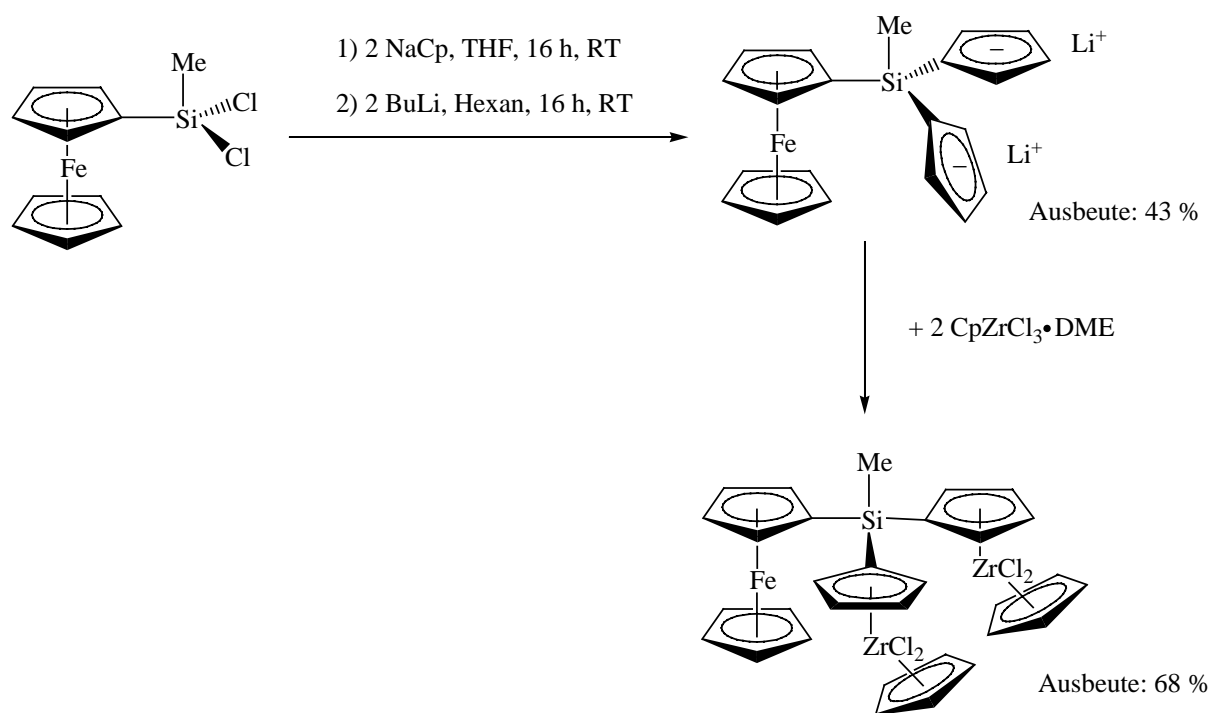
Schema 2.2.1.3: Synthesestrategie für Darstellung von heterotrimetallischen Verbindungen

Die Verbindung FcSiMeCl_2 wurde bereits von Pannel²⁸ und Flucher²⁹ synthetisiert und beschrieben. Da die Gesamtausbeute der von (Chloromercurio)ferrocen ausgehenden Synthese²⁹ nur 23 % beträgt und toxische Dialkylquecksilber-Verbindungen bei der Reaktion zwischen (Chloromercurio)ferrocen und Butyllithium entstehen können³⁰, wurde die Synthese von Edelmann²⁴ verbessert. Das Ferrocenderivat FcSiMeCl_2 wird durch eine Salzeliminierungsreaktion von Monolithioferrocen und MeSiCl_3 mit Ether als Lösungsmittel bei Raumtemperatur hergestellt (s. Schema 2.2.1.4).



Schema 2.2.1.4: Darstellung von FcSiMeCl_2

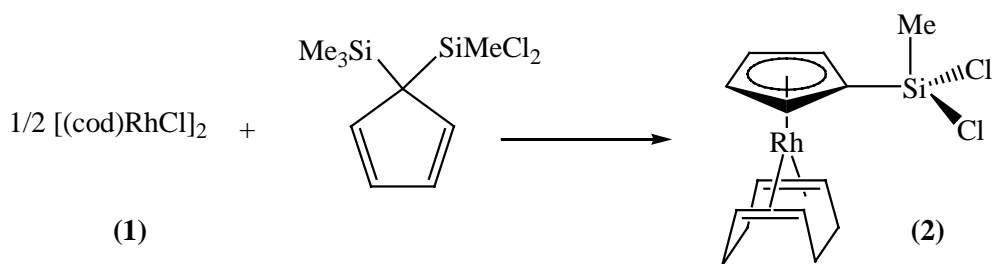
Mit NaCp werden beide Chlor-Atome am Silicium ausgetauscht und die Cyclopentadien-Ringe mit BuLi anschließend deprotoniert. Die Umsetzung mit dem DME-Addukt von CpZrCl_3 gibt die entsprechende Fe-Zr-Verbindung in 68%iger Ausbeute (s. Schema 2.2.1.5)²⁴.



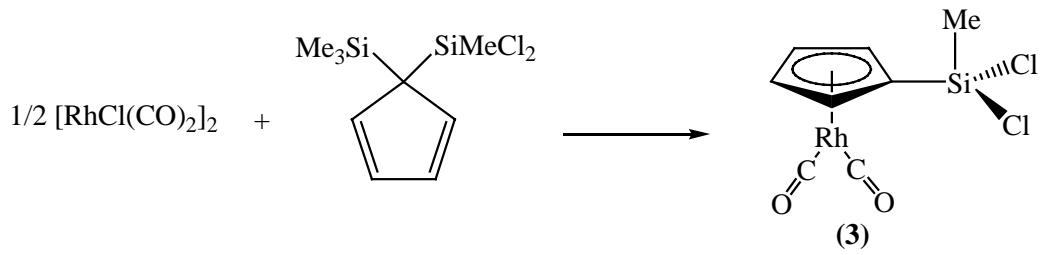
Schema 2.2.1.5: Darstellung der Fe-Zr-Verbindung

2.2.2 Aufgabenstellung

Nach der erfolgreichen Darstellung der Fe-Zr-trimetallischen Verbindung sollten zwei weitere monometallische Verbindungen $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(cod)]$ **2** und $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(CO)_2]$ **3** synthetisiert werden, um die entsprechenden heterotrimetallischen Komplexe herstellen zu können (s. Schema 2.2.2.1 und 2.2.2.2).

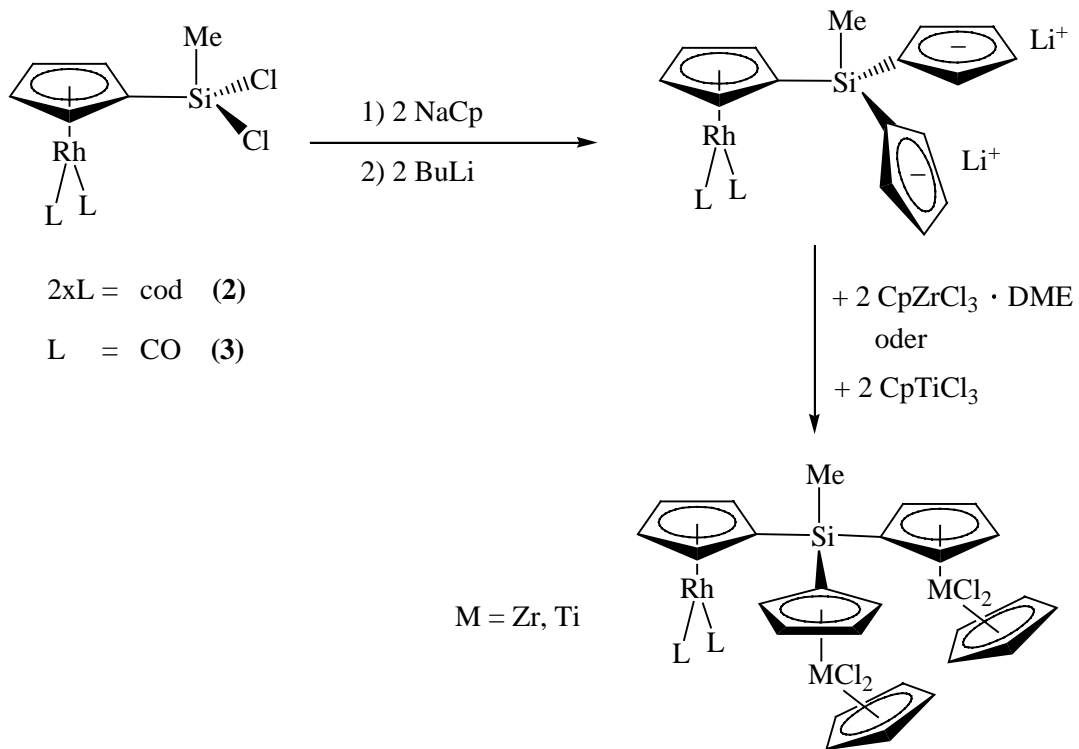


Schema 2.2.2.1: Darstellung der Verbindung $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(cod)]$ **2**



Schema 2.2.2.2: Darstellung der Verbindung $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(CO)_2]$ **3**

Anschließend sollten die Ausgangsbausteine **2** und **3** zu den entsprechenden Rh-Zr- und Rh-Ti-trimetallischen Komplexen gemäß der Ferrocenroute (s. Schema 2.2.1.5) aufgebaut werden. Hierzu sollten die beiden Cl-Atome am Silicium in den Verbindungen $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(cod)]$ **2** und $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(CO)_2]$ **3** mit NaCp gegen Cyclopentadien ersetzt werden. Die Fünfringe werden anschließend mit BuLi deprotoniert. Die Umsetzung mit dem DME-Addukt von CpZrCl₃ bzw. mit CpTiCl₃ soll die entsprechenden Rh-Zr- und Rh-Ti-trimetallischen Verbindungen ergeben (s. Schema 2.2.2.3).



Schema 2.2.3.3: Synthesestrategie zur Darstellung von Rh-Ti- und Rh-Zr-trimetallischen Komplexen

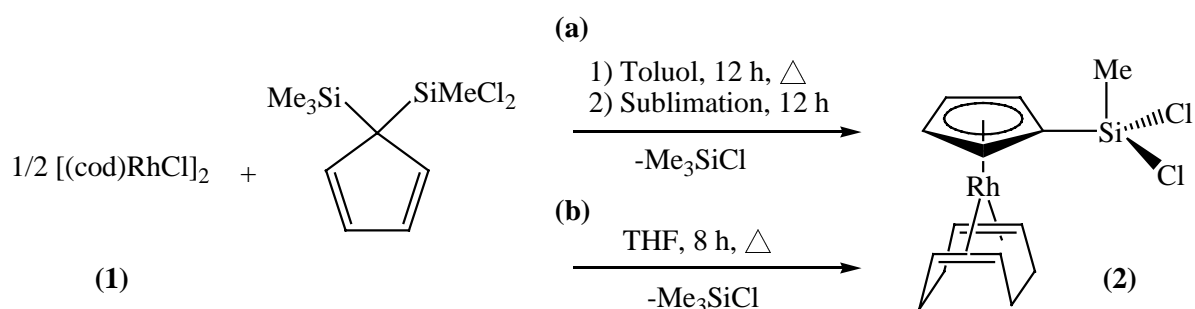
2.3 Eigene Ergebnisse und Diskussion

2.3.1 Synthese von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2**

2.3.1.1 Synthese und Eigenschaften von **2**

Die Verbindung $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2** wurde bereits in der Dissertation von *M. Edelmann* beschrieben. Durch Lösungsmittelwechsel und Optimierung der Syntheseparameter können die Ausbeute verbessert und die Reaktionszeit verkürzt werden.

Nach der ursprünglichen Vorschrift²⁴ entsteht der Rhodiumkomplex $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2** in einer Metathesereaktion von $[(C_5H_4)(SiMeCl_2)(SiMe_3)]$ mit einem halben Äquivalent $[(cod)RhCl]_2$ **1** in Toluol. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden bei 110 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden das Lösungsmittel und das abgespaltene Me_3SiCl im Vakuum entfernt, und das verbliebene Produkt musste durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt werden (s. Schema 2.3.1.1.1 (a)).



Schema 2.3.1.1.1: Darstellung von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2** mit Lösungsmittel (a) Toluol, (b) THF

Beim Wechsel des Lösungsmittels von Toluol zu THF wird die benötigte Reaktionszeit auf 8 Stunden verkürzt (s. Schema 2.3.1.1.1 (b)). Die Substitution des Lösungsmittels bringt noch weitere Vorteile. So ist es auf Grund der niedrigeren Siedetemperatur von THF leichter, nach Beendigung der Reaktion das Lösungsmittel und das abgespaltene Me_3SiCl zu entfernen. Eine Sublimation des Produktes ist nicht mehr nötig, wie das aufgenommene 1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes (s. Abbildung 2.3.1.1.1) zeigt. Das getrocknete Produkt $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2** ist völlig sauber. Die Ausbeute konnte dadurch sogar von 80 % auf 87 % gesteigert werden.

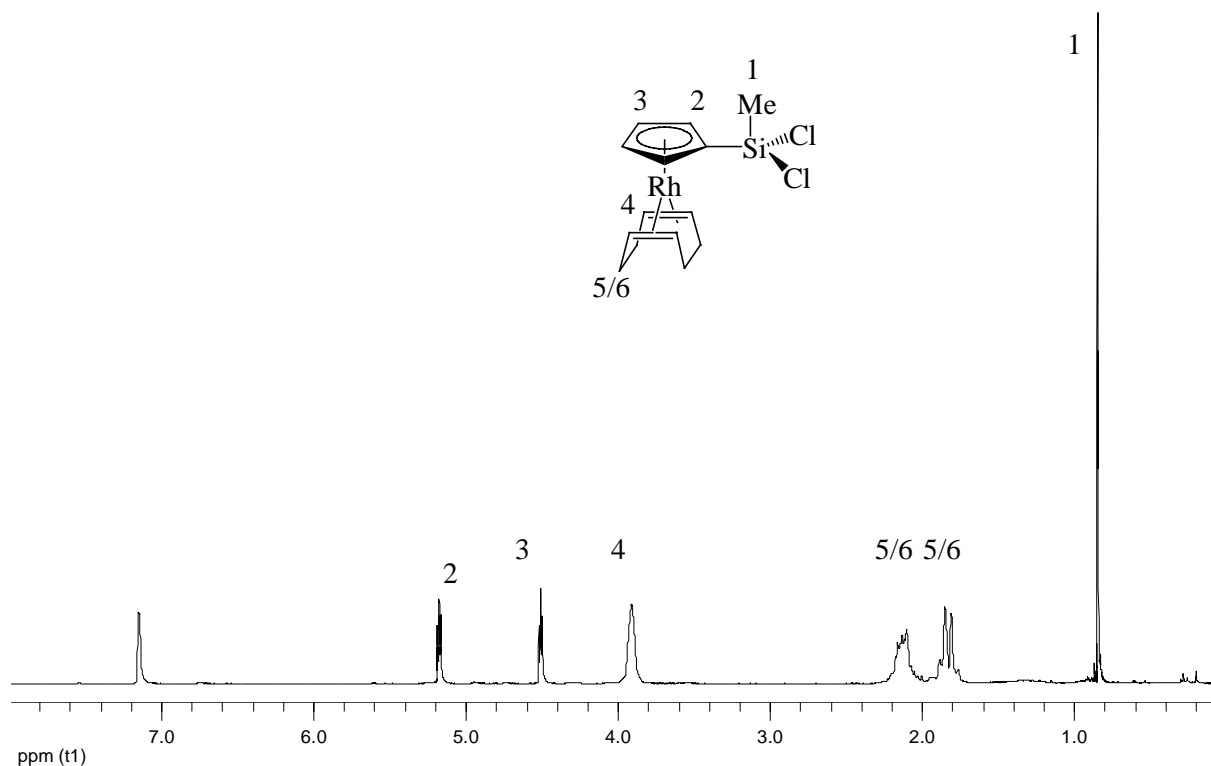


Abbildung 2.3.1.1.1: 200 MHz ¹H-NMR-Spektrum von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2** in C₆D₆

2.3.1.2 Kristallstruktur von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2**

Die anhand der spektroskopischen Daten vorgeschlagene Struktur des Rhodiumkomplexes **2** kann durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Aus einer gesättigten Hexan-Lösung von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2** konnten bei 5 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Ein ausgewählter Einkristall mit den Dimensionen (0.40 × 0.36 × 0.28) mm³ wurde auf einem Dreiviertelkreisdiffraktometer *Siemens Smart* unter Verwendung von Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) bei 293 K untersucht. Die Zellkonstanten wurden mittels einer Verfeinerung nach der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode bestimmt. Die aufgenommenen Reflexintensitäten wurden mit Hilfe des Programms XDISK im Hinblick auf Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (SADABS) vorgenommen, um die Strukturqualität zu verbessern. Die Transmissionen betragen min. 0.5161 und max. 0.7311. Im ω-Scan wurden insgesamt 28880 Reflexintensitäten aufgenommen, von denen nach Mittelung aller symmetrieäquivalenter Reflexe und empirischer Absorptionskorrektur 7604 symmetrieunabhängige verblieben.

$[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2** kristallisiert tetragonal in der chiralen Raumgruppe P4₁ (Nr. 76) als Zwillings mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die beiden Moleküle verhalten sich wie Bild und Spiegelbild, ohne dass sie durch ein weiteres Symmetrieelement in einander

überführt werden können. Das Verhältnis der beiden Enantiomerenzellen zueinander wurde zu 3,537 % (BASF) optimiert. Das Rhodiumatom wurde mit Hilfe des Programms SHELXS86³¹ durch die Schweratom-methode lokalisiert. Alle fehlenden Nichtwasserstoffatome konnten in der nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthese unter Verwendung von SHELXL97³² gefunden werden.

Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 mit dem Programm SHELXL97 verfeinert. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden unter der Annahme einer sp^3 -Hybridisierung am Kohlenstoffatom mit C-H-Abständen von 0.96 Å bzw. 0.93 Å für sp^2 -hybridisierte C-Atome hinzugefügt.

Nach dem letzten Zyklus der Verfeinerung betrug der abschließende $wR_2(F^2)$ -Wert 0.2060 für alle Reflexe, der konventionelle $R(F)$ -Wert 0.0834 für $[F_o > 4 \sigma(F_o)]$. Alle geometrischen Berechnungen wurden mit Hilfe der Programme PLATON93³³ und SHELXL97 erstellt.

Abbildung 2.3.1.2.1 zeigt die Molekülstruktur und alle Atome mit ihrer Nummerierung. Die Messbedingungen und wichtigen Kristallstrukturdaten, die Atomkoordinaten und $U_{(eq)}$, die anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, die Wasserstoffpositionen, Bindungsabstände, Bindungs- und ausgewählte Torsionswinkel sowie ausgewählte Mittelwerte der Bindungsabstände und Interplanarwinkel sind in den Tabellen 1 bis 7 zusammengefasst (s. Kapitel 7: Anhang).

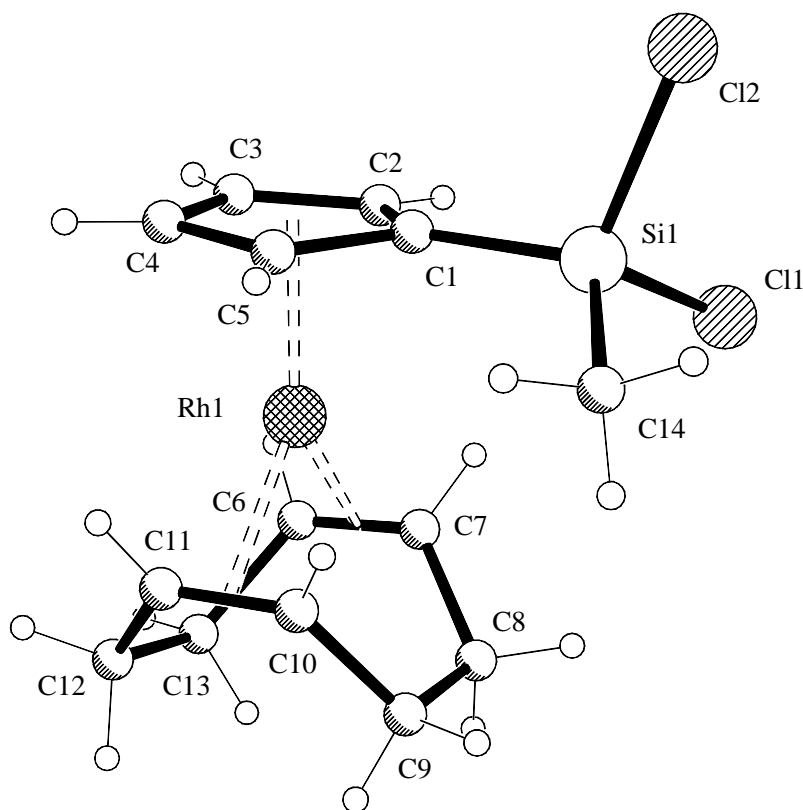


Abbildung 2.3.1.2.1: Molekülstruktur von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ 2

In $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(cod)]$ **2** sind ein 1,5-Cyclooctadienring η^4 und ein Cyclopentadienylring η^5 am Rhodiumatom koordiniert, so dass das Rhodiumatom 18 Valenzelektronen erreicht. Das Molekül weist die erwartete Geometrie auf.

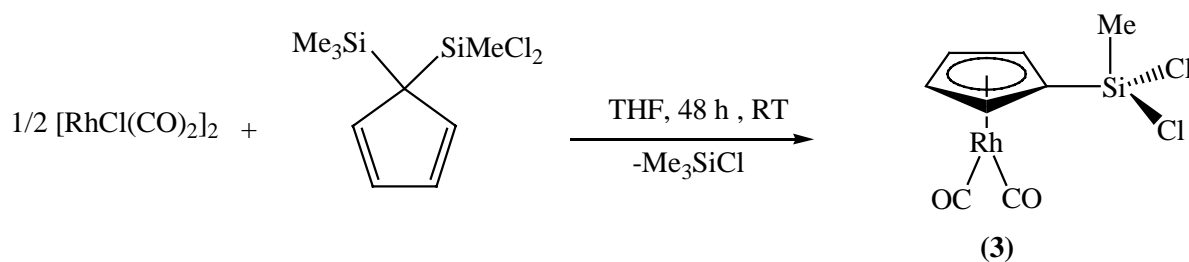
Der über dem Rhodiumatom sitzende Cyclopentadienylring ist erwartungsgemäß planar (maximale Auslenkung aus der Ringebene 0.0326 Å) und weist einen durchschnittlichen Rh-C-Abstand von 2.264 Å auf. Der mittlere Rh-C(cod)-Abstand beträgt 2.123 Å und stimmt gut mit den in der Literatur publizierten Werten von 2.13 Å überein^{34,35}. Die olefinischen C-Atome (C6, C7, C10, C11) des cod-Liganden liegen ebenfalls relativ gut in einer Ebene (max. Auslenkung 0.0249 Å). Diese schließt mit der Cp-Ebene einen Winkel von 3.52° ein.

Die Si-C(Cp)-Bindungslänge wird zu 1.812 Å bestimmt. Das Siliciumatom liegt fast in der Cp-Ebene mit einer leichten Auslenkung von 0.004 Å. Die Si-Cl-Bindungsabstände betragen 2.032 Å bzw. 2.086 Å. Die tetraedrische Geometrie um das Si-Atom ist leicht verzerrt, so variieren die Winkel um das Siliciumatom von 103.5° bis 115.5°. Im Festkörper ist die Rotation um die Si-Cp-Bindung eingefroren, was zu drei unterschiedlichen Rotameren bezüglich der Methylgruppe in Relation zum CpRh-Fragment führt: Das anti-Rotamer stellt das symmetrische Konformer dar und wird im Kristall nicht beobachtet. Die beiden gauche-Konformere verhalten sich wie zwei Enantiomere und sind beide in der asymmetrischen Einheit zu je 50 % vertreten. Das ausschließliche Auftreten der gauche-Konformere ist auf das Vorliegen von mehreren intramolekularen H...Cl-Wechselwirkungen mit Abständen von 3.05 bis 3.15 Å zurückzuführen.

2.3.2 Darstellung von $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(CO)_2]$ **3**

Bisher wurde die Verbindung $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(CO)_2]$ **3** in der Literatur nicht beschrieben und ist somit ein neuer Komplex, der die gleiche Struktur wie **2** besitzen sollte. Die am Rhodiumatom gebundenen Carbonylgruppen sollten labiler und aktiver als Cyclooctadienliganden sein. Danach können bei Katalysereaktionen höhere Reaktivitäten hervorgerufen werden^{36,37}.

Analog zur Cyclooctadienverbindung **2** sollte der Rhodiumkomplex $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(CO)_2]$ **3** in einer Metathesereaktion von $[(C_5H_4)(SiMeCl_2)(SiMe_3)]$ mit einem halben Äquivalent $[(CO)_2RhCl]_2$ hergestellt werden (s. Schema 2.3.2.1).



Schema 2.3.2.1: Darstellung von $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]\text{Rh}(\text{CO})_2$ **3**

Die Metathese wird in THF bei Raumtemperatur durchgeführt und mit Hilfe protonenspektrometrischer Untersuchung verfolgt. In siedendem THF wird die Reaktion nicht beschleunigt, und zusätzlich tauchen Nebenprodukte auf. Die Umsetzung wird nach zwei Tagen beendet, dann wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt in Form eines dunkelroten Öles mit 85 %iger Ausbeute. Das Protonenresonanzspektrum weist hauptsächlich das erwartete Produkt auf, obwohl man zusätzlich noch Spuren nicht identifizierter Nebenprodukte beobachten kann. Eine weitere Reinigung des Rohproduktes ist nicht möglich, denn die ölige Verbindung **3** weist ein ähnliches Lösungsverhalten auf wie die Nebenprodukte.

Das in Abbildung 2.3.2.1 dargestellte ^1H -NMR-Spektrum von **3** zeigt ein Singulett bei 0.62 ppm für die Methylprotonen des SiMeCl_2 -Substituenten. Auf Grund der C_2 -Symmetrie des Cyclopentadienylrings der $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})_2$ -Einheit bilden die Methinprotonen ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem. Man beobachtet für die distalen Wasserstoffatome ein Pseudotriplett bei 4.94 ppm mit einer Aufspaltung von 2.0 Hz. Durch die zusätzliche Kopplung mit dem Rhodiumatom befindet sich ein Dublett von Pseudotripletts für die proximalen Methinprotonen bei 5.01 ppm mit einer Aufspaltung von 2.0 Hz. Die J_{RhH} -Kopplungskonstante beträgt 1.2 Hz.

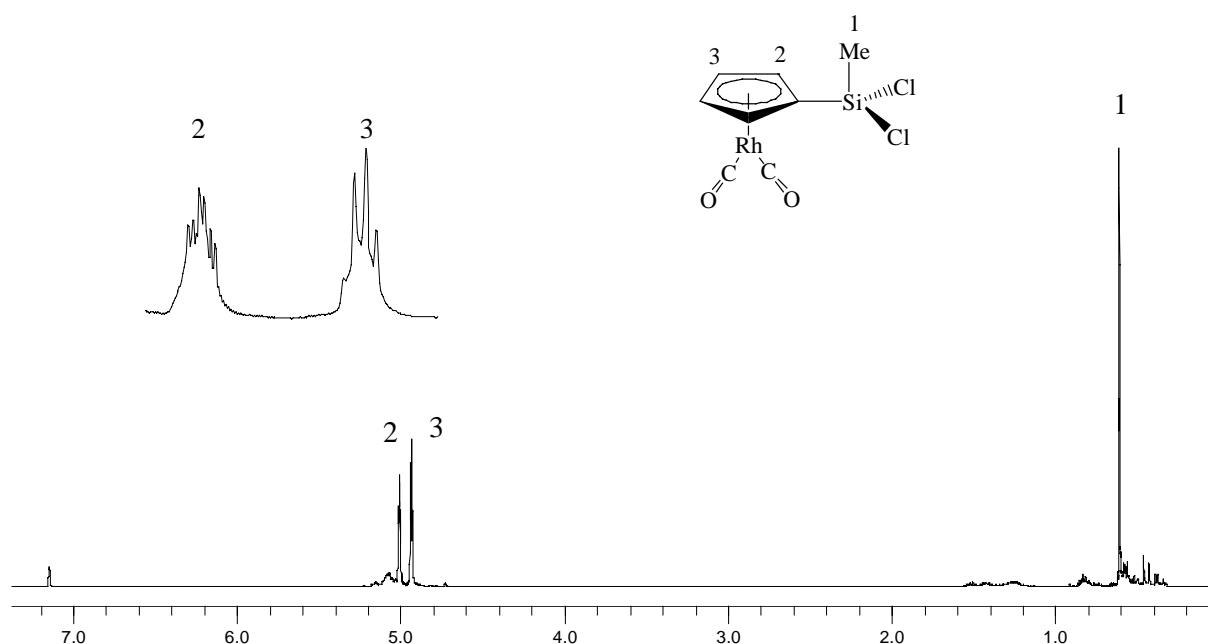


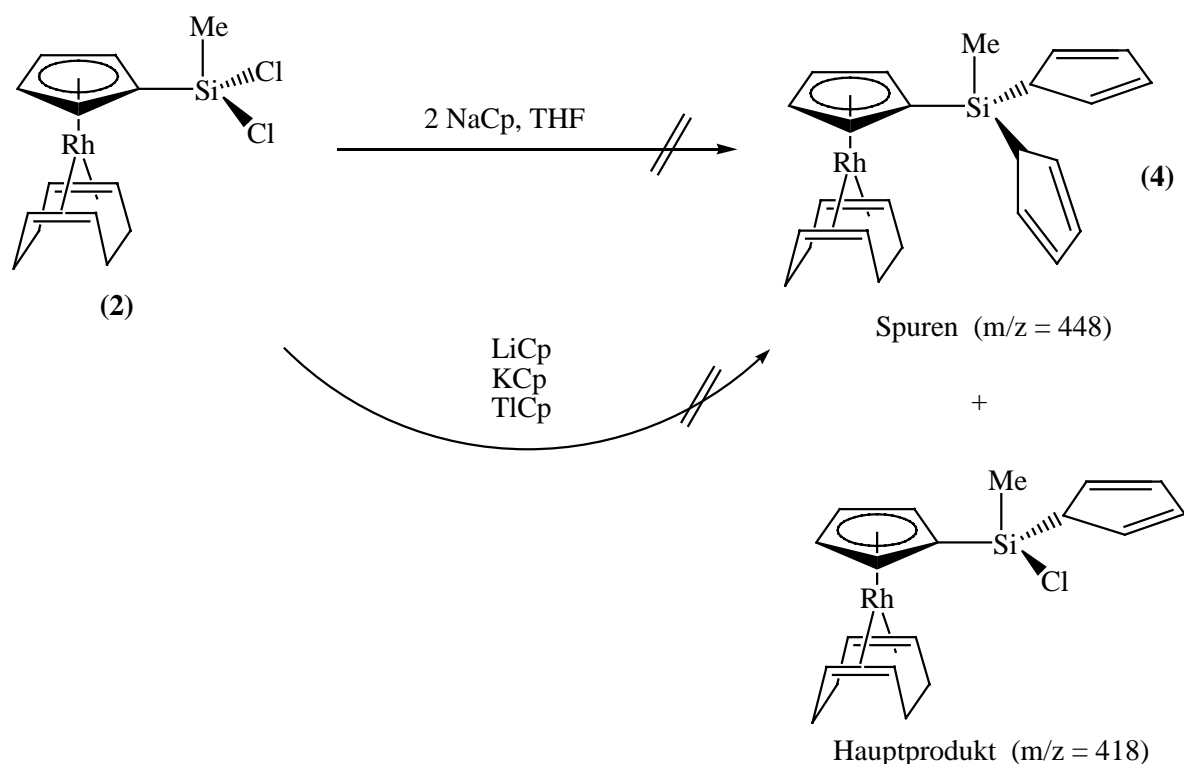
Abbildung 2.3.2.1: 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]\text{Rh}(\text{CO})_2$ **3** in C_6D_6

Die Verbindung **3** kann weiter mittels Kohlenstoffresonanzspektrometrie und Infrarotspektroskopie charakterisiert werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt das Methylkohlenstoffatom bei 7.15 ppm in Resonanz. Der Cyclopentadienylring liefert drei Signale, die durch Kopplung mit dem Rhodiumatom zu Dubletts aufgespalten sind. Die Signale der α - und β -ständigen Methinkohlenstoffatome liegen bei 90.92 und 93.24 ppm mit J_{RhC} -Kopplungskonstanten von 3.4 und 3.5 Hz, während das ipso-Kohlenstoffatom etwas zu tiefem Feld verschoben ist und bei 94.49 ppm mit einer J_{RhC} -Kopplungskonstante von 3.9 Hz in Erscheinung tritt. Die zwei Carbonylgruppen sind chemisch äquivalent und ans Rhodiumatom gebunden, dadurch beobachtet man im Tieffeld ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 190.45 ppm mit einer J_{RhC} -Kopplungskonstante von 83.9 Hz.

Das Massenspektrum der Verbindung **3** zeigt im höheren Massenbereich nur intensitätsschwache Signale. Man beobachtet einen Peak für das Molekülion bei $m/z = 336$ mit einer Intensität von 3 %. Durch die Abspaltung eines Carbonyl-Liganden und danach eines weiteren Carbonyl-Liganden werden die Fragmente $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ und $[\text{M}^+ - \text{CO} - \text{CO}]$ gebildet, die sich bei $m/z = 308$ und $m/z = 280$ mit Intensitäten von 6 % und 25 % befinden. Den Basispeak sieht man für $[\text{HCl}]^+$ bei $m/z = 36$.

2.3.3 Darstellung von $[\{(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}\text{Rh}(\text{cod})]$ **4**

Nach der erfolgreichen Darstellung des monometallischen Bausteins $[\{(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2\}\text{Rh}(\text{cod})]$ **2** sollten die Rh-Ti- und Rh-Zr-trimetallischen Komplexe gezielt aufgebaut werden. Hierzu wollten wir die gleiche Synthesestrategie wie zur Darstellung der Fe-Zr-trimetallischen Verbindung verwenden. Ganz analog sollen die beiden Cl-Atome am Silicium mit NaCp gegen Cyclopentadienylringe ersetzt werden. Die Synthese sollte durch Metathese mit zwei Äquivalenten NaCp in THF bei Raumtemperatur ablaufen und die gewünschte Verbindung $[\{(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}\text{Rh}(\text{cod})]$ **4** liefern. Aber dieser Versuch war erfolglos. Nur ein Chlor-Atom wurde gegen einen Cp-Ring ausgetauscht. Dies konnte mittels massenspektrometrischer Untersuchungen verfolgt werden, wobei man nur ein schwaches Signal bei $m/z = 448$ für das gewünschte Produkt $[\{(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}\text{Rh}(\text{cod})]$ **4** und ein sehr intensives Signal bei $m/z = 418$ für die Monochlor-Spezies beobachtete (s. Schema 2.3.3.1).



Schema 2.3.3.1: Versuche zur Darstellung von $[\{(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}\text{Rh}(\text{cod})]$ **4**

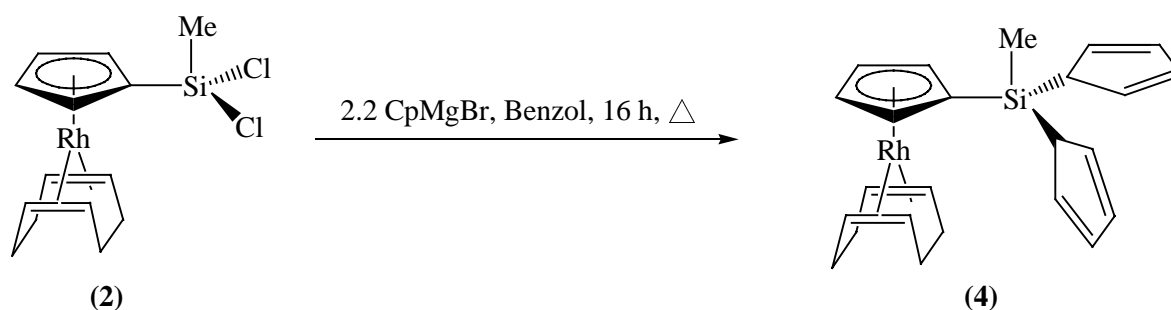
Das aufgetretene Problem könnte möglicherweise in Faktoren der Reaktionsbedingungen begründet sein: Lösungsmittel, Reaktionszeit und Temperatur. Bei dieser Umsetzung ist THF als Lösungsmittel geeigneter als andere, denn aufgrund der hohen Anzahl von Doppelbindungen in den zwei freien Cyclopentadienylringen neigt das Produkt schnell zur Oligomerisation infolge einer Diels-Alder-Reaktion. Durch die lange Reaktionszeit in unpolaren Solventien erhöht sich die Zahl der Oligomerisationsprodukte und dadurch verringert sich die Reinheit des Produktes stark. Zur Verkürzung der Reaktionszeit sollte die Umsetzung in einem polaren Lösungsmittel wie Ether oder THF durchgeführt werden, in denen sich NaCp besser löst. Das Produkt $[\{(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}\text{Rh}(\text{cod})]$ **4** sollte deshalb bei homogenen Reaktionsbedingungen gebildet werden.

Eine Variation der Reaktionszeit von 30 Minuten bis zu 20 Stunden ergab, dass man im Massenspektrum immer nur Spuren von $[\{(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}\text{Rh}(\text{cod})]$ **4** bei $m/z = 448$ beobachten konnte. Eine weitere Möglichkeit zur Beschleunigung der Reaktion besteht in der Erhöhung der Reaktionstemperatur. Obwohl die höhere Temperatur die Oligomerisation der Cyclopentadienringe am Silicium begünstigen könnte, führt man die Reaktion in THF unter Rückfluss des Lösungsmittels durch und die Reaktionszeit wird von 2 bis zu 16 Stunden variiert.

Der Verlauf der Reaktion wird mittels massenspektrometrischer Untersuchungen verfolgt. In allen aufgenommenen Spektren liegt ein sehr intensives Signal für die Monochlor-Spezies bei $m/z = 418$ vor. Das gewünschte Produkt $[\{(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}\text{Rh}(\text{cod})]$ **4** ist immer nur in Spuren bei $m/z = 448$ zu

erkennen. Auch andere Metathesereagenzien, wie LiCp^{38} , KCp^{39} oder TiCp , wurden erfolglos ausprobiert. Das zweite Chloratom am Silicium lässt sich anscheinend nicht ersetzen.

Der Durchbruch konnte schließlich mit dem Cp-Grignard-Reagenz $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MgBr}]$ **5** erzielt werden. Mit 2,2 Äquivalenten können die beiden Chlor-Atome ersetzt werden. Die Reaktion führt man in Benzol unter Rückfluss des Lösungsmittels durch, und der Verlauf der Reaktion wird massenspektrometrisch verfolgt. Nach 2 Stunden sind die beiden Signale für die Zielverbindung $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Rh}(\text{cod})$ **4** und die Monochlor-Verbindung $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]\text{Rh}(\text{cod})$ bereits zu erkennen. Gleichzeitig sieht man aber noch das Signal vom Edukt $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]\text{Rh}(\text{cod})$ **2** bei $m/z = 389$. Erst nach 12 Stunden ist die Reaktion beendet, und das Hauptprodukt ist die gewünschte Verbindung **4** mit der Masse $m/z = 448$ (s. Schema 2.3.3.2).

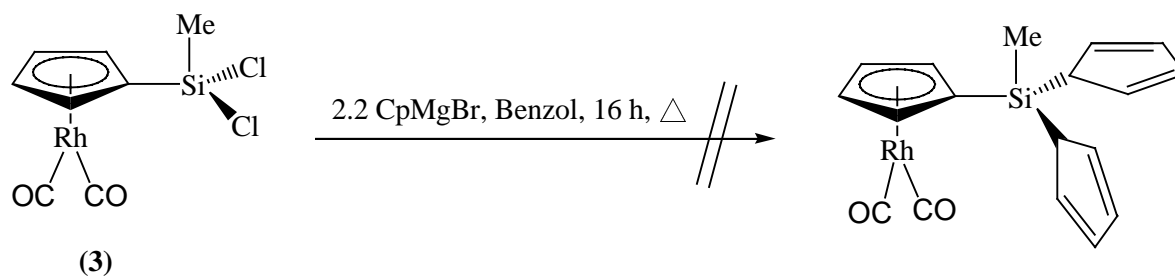


Schema 2.3.3.2: Darstellung von $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Rh}(\text{cod})$ **4**

Unter Rückfluss fällt das abgespaltene MgBrCl langsam aus, und die gelbliche Lösung wird trüb. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel Benzol entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Dabei bleiben das bei der Reaktion entstandene MgBrCl und überschüssiges Grignard-Reagenz $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MgBr}]$ zurück und können abfiltriert werden. Der Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Rh}(\text{cod})$ **4** ist ein gelbliches Öl und wird ohne weitere Reinigung für die folgende Reaktion verwendet.

2.3.3.1 Versuch zur Herstellung von $[\{(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2\}Rh(CO)_2]$

Analog zu der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen optimierten Synthese von $[\{(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2\}Rh(cod)]$ **4** sollte auch die Carbonylverbindung $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(CO)_2]$ **3** umgesetzt werden, um die beiden Chloratome gegen zwei Cyclopentadienylringe auszutauschen.

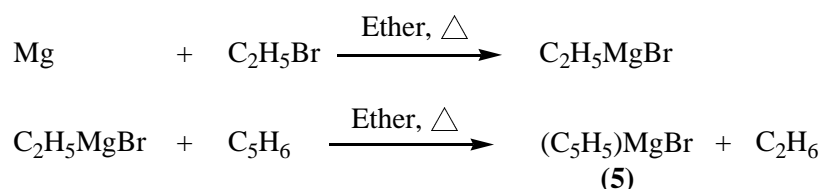


Schema 2.3.3.1.1: Versuch zur Darstellung von $[\{(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2\}Rh(CO)_2]$

Der Versuch zeigt jedoch, dass es nicht gelingt, die Verbindung $[\{(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2\}Rh(CO)_2]$ auf diesem Wege zu synthetisieren (s. Schema 2.3.3.1.1). Im NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind nur Spuren des gewünschten Produktes zu erkennen, und es tauchen zusätzlich mehrere nicht identifizierbare Produkte auf. Obwohl diese Methode zur Herstellung des Cyclooctadienderivats $[\{(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2\}Rh(cod)]$ **4** zum Erfolg geführt hat, lässt sie sich bei der Synthese von $[\{(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2\}Rh(CO)_2]$ nicht anwenden.

2.3.3.2 Bemerkungen zur Herstellung und Verwendung von $[(C_5H_5)MgBr]$ **5**

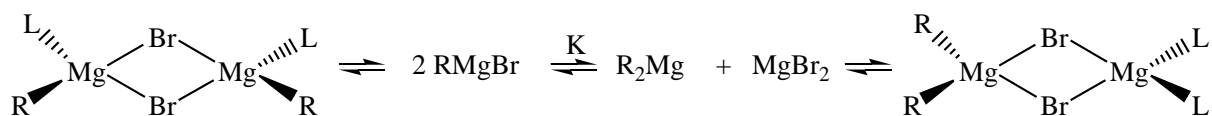
Das in Kapitel 2.3.3 beschriebene Grignard-Reagenz $[(C_5H_5)MgBr]$ **5** wurde nach Literaturangaben^{40,41} hergestellt (s. Schema 2.3.3.2.1).



Schema 2.3.3.2.1: Darstellung vom Grignard-Reagenz $[(C_5H_5)MgBr]$ **5**

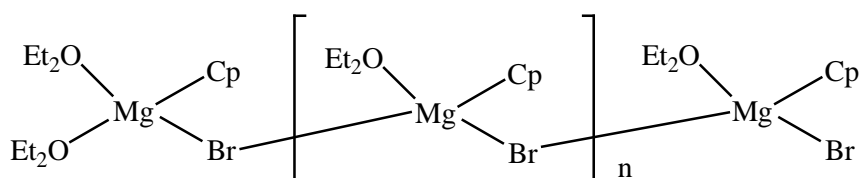
Das Protonenspektrum der getrockneten Grignard-Verbindung **5** weist insgesamt drei Signale in d_6 -Benzol auf. Während das Signal der C_5H_5 -Einheit bei 6.44 ppm liegt, tauchen zusätzlich zwei Signale für Ether bei 0.95 und 3.34 ppm auf. Gemäß der Integration der Signale ergibt sich ein Verhältnis von

53 : 47 zwischen $[(C_5H_5)MgBr]$ **5** und Et_2O . Dies bedeutet, dass im Feststoff ein 1 : 1 Solvens-Addukt vorliegt. Grignard-Verbindungen besitzen eine ausgeprägte Solvationsisomerie in Gegenwart von Lösungsmitteln mit Donoreigenschaften wie Ether oder THF. Diese kann annähernd durch das Schlenk-Gleichgewicht beschrieben werden (s. Schema 2.3.3.2.2)⁴². In Abhängigkeit von R beobachtet man im Feststoff und auch in Lösung aber auch Ringe und Ketten ähnlich wie in Abbildung 2.3.3.2.3 dargestellt. Der Austausch ist im Allgemeinen so schnell, dass er nur bei tiefer Temperatur im NMR beobachtbar ist.



L = Lösungsmittelmolekül mit Donoreigenschaft, meist Ether

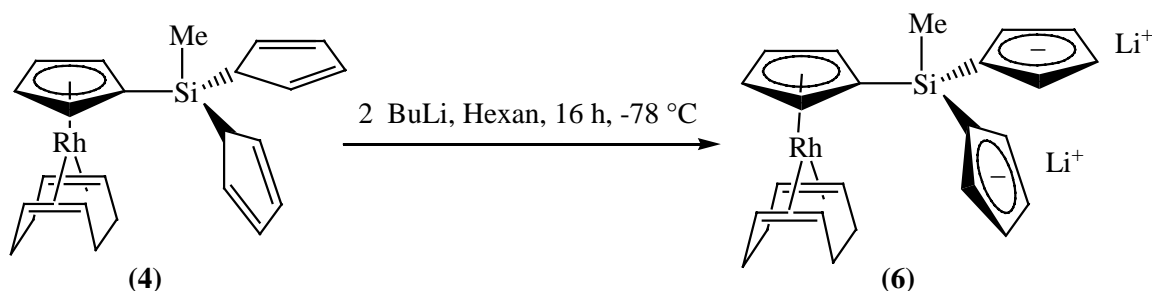
Schema 2.3.3.2.2: Schlenk-Gleichgewicht von Grignard-Reagenzien in Lösung



Schema 2.3.3.2.3: Gebildete Ketten von Grignard-Reagenzien in Lösung

2.3.4 Darstellung von $[MeSi(C_5H_4)_3\{Rh(cod)\}Li_2]$ **6**

Der Aufbau von trimetallischen Komplexen mit Cp-Brückenliganden erfolgt stets über Salzeliminierung. Aus diesem Grund muss der labile monometallische Komplexbaustein $[(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2]Rh(cod)$ **4** in das stabile Dilithiosalz $[MeSi(C_5H_4)_3\{Rh(cod)\}Li_2]$ **6** überführt werden. Hierzu muss der Precursor **4** nach der Herstellung sofort mit zwei Äquivalenten Butyllithium versetzt werden (s. Schema 2.3.4.1), denn die beiden Cyclopentadienringe könnten sonst Diels-Alder-Reaktionen eingehen und dadurch oligomerisieren.



Schema 2.3.4.1: Darstellung von $[MeSi(C_5H_4)_3\{Rh(cod)\}Li_2]$ **6**

Die Reaktion wird 16 Stunden lang in Hexan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Beim Zutropfen der Butyllithiumlösung fällt die gewünschte Dilithio-Verbindung $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Rh}(\text{cod})\}\text{Li}_2]$ **6** aus, und man erhält eine gelbe Suspension. Der gelbe Feststoff wird anschließend abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Das Produkt wird mit 77 %iger Ausbeute in Form eines hellgelben Pulvers isoliert.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wird Verbindung **6** in d_8 -THF charakterisiert. Im Protonenresonanzspektrum finden sich die Signale für die exo- und endo-Methylengruppe des Cyclooctadien-Fragments in Form von Multipletts bei 1.82 und 2.25 ppm. Die vier olefinischen Wasserstoffatome des Cyclooctadienliganden liefern ein breites Multiplett bei 3.76 ppm. Aufgrund der C_2 -Symmetrie des Cyclopentadienylrings der $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\text{cod})$ -Einheit bilden die Methinprotonen ein AA'BB'-Spinsystem. Man beobachtet für die distalen Wasserstoffatome ein Pseudotriplett bei 4.89 ppm mit einer Aufspaltung von 1.8 Hz. Durch die zusätzliche Kopplung mit dem Rhodiumatom findet sich ein Dublett von Pseudotripletts für die proximalen Methinprotonen bei 5.16 ppm mit einer Aufspaltung von 2.0 Hz. Die J_{RhH} -Kopplungskonstante beträgt 0.8 Hz. Bei einer chemischen Verschiebung von 0.70 ppm erscheinen die Protonen der Methylsilylgruppe.

Die Cyclopentadienylringe der $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Li}^+$ -Fragmente besitzen ebenfalls C_2 -Symmetrie, und die Methinprotonen bilden dadurch ein zweites AA'BB'-Spinsystem. Man beobachtet zwei Signale, die jeweils aus einem Pseudotriplett bestehen, bei 5.83 und 6.10 ppm. Die Aufspaltung weist einen Wert von 2.4 Hz auf.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Rh}(\text{cod})\}\text{Li}_2]$ **6** beobachtet man das Methylkohlenstoffatom bei 0.70 ppm. Die Methylenkohlenstoffatome des Cyclooctadiens liefern ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 33.21 ppm, während das Signal der olefinischen Kohlenstoffatome durch die Kopplung mit dem Rhodiumatom zu einem Dublett aufgespalten ist und bei 62.90 ppm erscheint; die J_{RhC} -Kopplungskonstante beträgt 14.1 Hz und liegt damit im erwarteten Bereich. Die Signale der α - und β -ständigen Methinkohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings der $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\text{cod})$ -Einheit liegen bei 88.50 und 92.74 ppm, sie weisen J_{RhC} -Kopplungskonstanten von 3.6 bzw. 4.1 Hz auf. Das Singulett des ipso-Kohlenstoffatoms wird nicht gefunden.

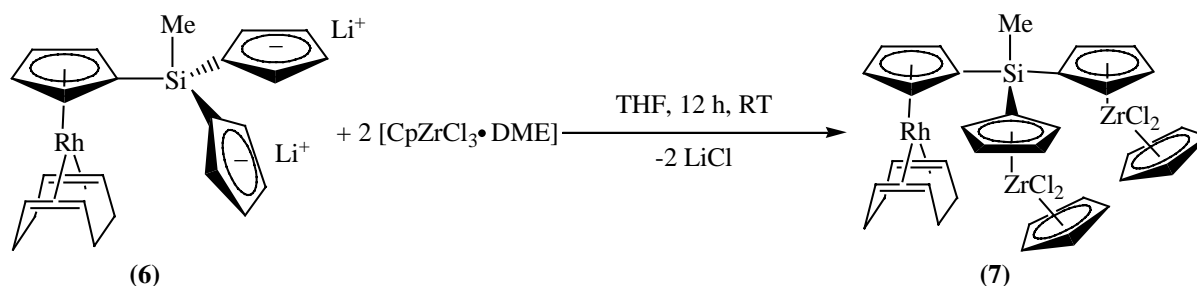
Für die Kohlenstoffatome der $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Li}^+$ -Fragmente werden drei verschiedene Signale erwartet. Man beobachtet zwei Singuletts für die α - und β -ständigen Methinkohlenstoffatome bei 105.74 und 112.17 ppm. Das Singulett des ipso-Kohlenstoffatoms befindet sich bei 112.74 ppm.

2.3.5 Darstellung von $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{CpZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ 7

Nach der gelungenen Herstellung des Rh-Li-Salzes erfolgt die Umsetzung der Verbindung $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Rh}(\text{cod})\}\text{Li}_2]$ **6** mit verschiedenen Übergangsmetallchloriden durch eine Salzeliminierungsreaktion. Als Metallhalogenid-Reagenz zur Darstellung des Komplexes $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{CpZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **7** kommen sowohl CpZrCl_3 als auch dessen DME-Addukt $[\text{CpZrCl}_3\cdot\text{DME}]$ in Betracht. Letzteres liefert das saubere Produkt, während beim Einsatz von solvensfreiem CpZrCl_3 verschiedene Nebenprodukte im NMR beobachtet werden, die sich nicht abtrennen lassen.

Das Addukt $[\text{CpZrCl}_3\cdot\text{DME}]$ sollte innerhalb einer Woche nach der Herstellung verwendet werden. Das NMR-Spektrum zeigt bereits eine Zersetzung des Adduktes zwei Wochen nach der Herstellung, selbst wenn es unter N_2 und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wird.

Die Darstellung der gewünschten Rh-Zr-Verbindung $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{CpZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **7** erfolgt daher durch eine Metathesereaktion mit 2 Äquivalenten $[\text{CpZrCl}_3\cdot\text{DME}]$ (s. Schema 2.3.5.1). Die Edukte werden in THF gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ende der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der gelbe Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert.



Schema 2.3.5.1: Darstellung von $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{CpZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ 7

Das gelbe Filtrat wird sofort eingengt und das Rohprodukt mittels Protonenresonanzspektroskopie untersucht. Neben den Signalen der Zielverbindung **7** sind das unverbrauchte $[\text{CpZrCl}_3\cdot\text{DME}]$ und Zirconocendichlorid zu erkennen. Mit einem Gemisch aus Benzol und Hexan im Verhältnis von 1 : 6 können die meisten Verunreinigungen extrahiert werden (s. Abbildung 2.3.5.1). Das gewünschte Produkt wird in 45 %iger Ausbeute in Form eines gelben Feststoffes isoliert.

Alternativ kann auch Benzol als Lösungsmittel bei der Reaktion verwendet werden. Dies hat den Vorteil, dass das Solvens nach Beendigung der Umsetzung nicht gegen CH_2Cl_2 ausgetauscht werden muss und

das in Benzol unlösliche LiCl gleich abfiltriert werden kann. Nachteilig wirkt sich die erzielte niedrigere Ausbeute aus. Der Grund hierfür liegt in der nur mäßigen Löslichkeit der Zielverbindung in Benzol. Beim Abfiltrieren des LiCl verliert man einen Teil des Produktes.

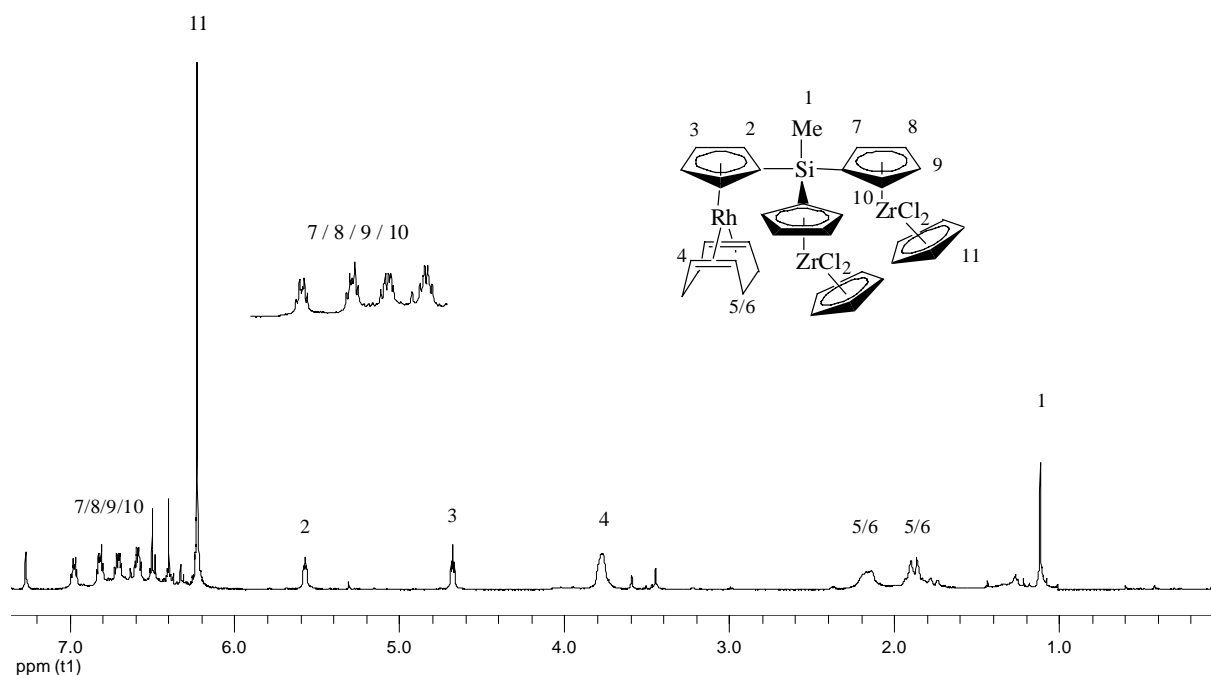


Abbildung 2.3.5.1: 200 MHz ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{CpZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **7** in CDCl_3

Da Spuren der Verunreinigungen im Produkt verbleiben, erhält man eine für die Elementaranalyse geeignete Probe erst nach folgender weiterer Reinigungsvorschrift. Das Produkt wird in THF gelöst und die gelbe klare Lösung in ein schmales Rohr gefüllt. Man stellt das Rohr in ein größeres Schlenkrohr und verschließt es (s. Abbildung 2.3.5.2). Dieses geschlossene System wird im Kühlschrank bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Bei niedriger Temperatur verdampft das THF langsam aus dem inneren Rohr in das äußere. Dabei wird die Lösung übersättigt und es fällt das saubere Produkt aus. Es dauert ca. 3 bis 4 Wochen, bis ausreichend Substanz ausgefallen ist. Die Lösung wird abfiltriert, das entstandene Reinprodukt mit $2 \times 5\text{ ml}$ Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Daten der Elementaranalyse des Feststoffes bestätigen die theoretisch berechneten Werte.

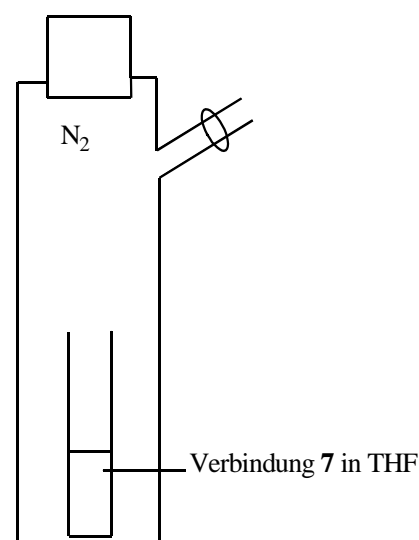


Abbildung 2.3.5.2 Reinigung des Komplexes **7**

In stark polaren Solvenzien wie THF oder CH_2Cl_2 ist der Komplex **7** sehr gut löslich. In den aromatischen Lösungsmitteln Benzol und Toluol löst sich **7** mäßig, während es in Alkanen eine sehr schlechte Löslichkeit zeigt. In halogenhaltigen Lösungsmitteln wie CHCl_3 und CH_2Cl_2 zersetzt sich die

Verbindung langsam. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung weist eine Zersetzung des in CDCl_3 gelösten Komplexes **7** nach 24 Stunden auf, dagegen kann keine Zersetzung nach 4 Wochen in THF beobachtet werden.

Die Verbindung **7** wurde mittels ^1H -, ^{13}C -NMR- und Massenspektrometrie charakterisiert. Im Protonenresonanzspektrum (s. Abbildung 2.3.5.1) erscheinen die Protonen der Methylsilylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von 1.12 ppm. Die Signale für die exo- und endo-Methylengruppe des Cyclooctadien-Fragmentes befinden sich bei 1.88 und 2.15 ppm in Form von Multipletts. Die vier olefinischen Wasserstoffatome der Cyclooctadienliganden liefern ein breites Multiplett bei 3.77 ppm.

Die $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\text{cod})$ -Einheit liefert das typische AA'BB'-Spinsystem für die Methinprotonen. Man beobachtet für die distalen Wasserstoffatome ein Pseudotriplett bei 4.68 ppm mit einer Aufspaltung von 1.8 Hz. Durch die zusätzliche Kopplung mit dem Rhodiumatom befindet sich ein Dublett von Pseudotriplets für die proximalen Methinprotonen bei 5.57 ppm mit einer Aufspaltung von 1.8 Hz. Die J_{RhH} -Kopplungskonstante beträgt 0.6 Hz. Die beiden $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CpZrCl}_2$ -Einheiten sind chemisch äquivalent und haben die selben Signale. Die Wasserstoffatome der unverbrückten Cp-Liganden zeigen ein Singulett bei 6.23 ppm. Die vier Protonen eines Cyclopentadienylringes der $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CpZrCl}_2$ -Einheiten haben unterschiedliche chemische Umgebungen und bilden deswegen ein ABCD-Spinsystem. Man beobachtet zwei Dubletts von Pseudotriplets bei 6.59 und 6.70 ppm, die von den distalen Protonen des verbrückten Cyclopentadienylringes stammen. Die Aufspaltungen betragen 1.8 und 2.8 Hz für das Signal bei 6.59 ppm bzw. 1.4 und 2.0 Hz bei 6.70 ppm. Die beiden proximalen Protonen liefern zwei Multipletts bei 6.82 und 6.92 ppm. Diese Daten stehen im Einklang mit dem ^1H -NMR-Spektrum des heterotrimetallischen Fe-Zr-Komplexs, der von Edelman hergestellt worden ist²⁴.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{CpZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **7** tritt das Methylkohlenstoffatom bei 2.57 ppm auf. Die Methylenkohlenstoffatome des Cyclooctadiens liefern ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 32.70 ppm, während das Signal der olefinischen Kohlenstoffatome durch die Kopplung mit dem Rhodiumatom zu einem Dublett aufgespalten ist und bei 62.62 ppm erscheint; die J_{RhC} -Kopplungskonstante beträgt 14.1 Hz. Die Signale der α - und β -ständigen Methinkohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings der $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\text{cod})$ -Einheit liegen bei 91.99 und 92.47 ppm, sie weisen je eine J_{RhC} -Kopplungskonstante von 3.6 bzw. 3.0 Hz auf. Das Singulett des ipso-Kohlenstoffatoms wird nicht gefunden. Die beiden nicht verbrückten Cyclopentadienylringe sind chemisch äquivalent und ergeben ein Signal bei 117.05 ppm. Die Signale der Methin- und Brückenkopfkohlenstoffatome der $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CpZrCl}_2$ -Einheiten treten bei chemischen Verschiebungen von 117.31, 120.26, 124.21, 124.88, 126.32 ppm in Resonanz.

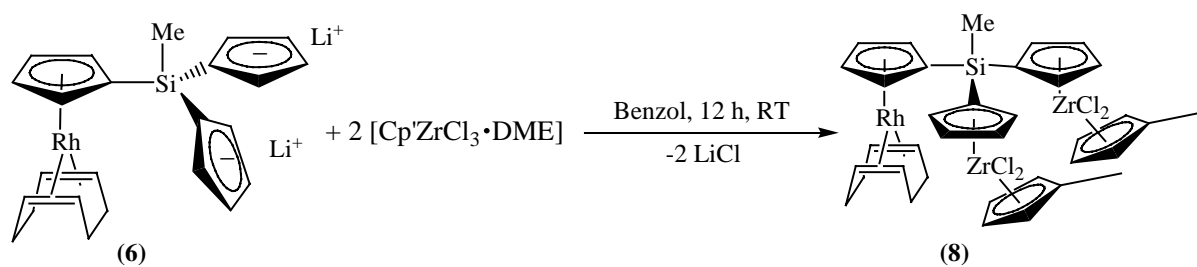
Das Massenspektrum des Komplexes $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{CpZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **7** zeigt bei $m/z = 900$ das Molekülion mit einer Intensität von 1 %. Man beobachtet einen Peak für das Ion $[\text{M}^+ - \text{CpH}]$ bei $m/z = 844$ mit einer Intensität von 8 %, während sich das Ion $[\text{M}^+ - \text{cod}]$ bei $m/z = 792$ mit 34 %iger Häufigkeit befindet. Der Basispeak wird durch das Fragment $[\text{M}^+ - \text{cod} - \text{C}_5\text{H}_5\text{ZrCl}_2]$ gebildet und bei $m/z = 565$ detektiert, durch die weitere Abspaltung eines Chloro- und eines Cyclopentadienyl-Liganden werden die Fragmente $[\text{M}^+ - \text{cod} - \text{C}_5\text{H}_5\text{ZrCl}_2 - \text{Cl}]$ und $[\text{M}^+ - \text{cod} - \text{C}_5\text{H}_5\text{ZrCl}_2 - \text{C}_5\text{H}_5]$ gebildet, die sich bei $m/z = 528$ und $m/z = 500$ mit Intensitäten von 75 % und 32 % befinden.

2.3.6 Darstellung von $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Cp}'\text{ZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **8**

In Analogie zur vorangegangenen Reaktion lassen sich nun auch andere trimetallische Rh-Zr-Komplexe synthetisieren, die am unverbrückten Cp unterschiedlich substituiert sind. Hierzu werden verschiedene $^{\text{R}}\text{CpZrCl}_3$ -Reagenzien eingesetzt.

Die dadurch erhaltenen Produktkomplexe sollten, bedingt durch die unterschiedliche Substitution in den Zirconocendichlorid-Fragmenten, unterschiedliche Aktivitäten bei der Olefinpolymerisation zeigen^{43,44}.

Der Syntheseweg des heterotrimetallischen Rh-Zr-Komplexes **8** ähnelt dem der im vorigen Kapitel beschriebenen Verbindung **7**. Durch Metathese der Dilithio-Verbindung $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Rh}(\text{cod})\}]\text{Li}_2$ **6** mit zwei Äquivalenten $[\text{Cp}'\text{ZrCl}_3 \cdot \text{DME}]$ wird der Zielkomplex dargestellt.



Schema 2.3.6.1: Darstellung von $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Cp}'\text{ZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **8**

Die Edukte werden in Benzol suspendiert und 12 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt (s. Schema 2.3.6.1). Nach dem Ende der Reaktion werden das entstandene LiCl und die unverbrauchte Ausgangsverbindung **6** abfiltriert, denn die Löslichkeit des Zielproduktes wird durch Einführung von Methylgruppen an den unverbrückten Cyclopentadienylringen erhöht und dadurch löst sich Verbindung **8** sehr gut in Benzol. Das gelbe Filtrat wird sofort auf ca. 4 ml eingengt und mit Hexan versetzt. Das Produkt $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Cp}'\text{ZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **8** fällt in Form eines hellgelben Niederschlages aus, der durch Filtrieren abgetrennt und mit einem Lösungsmittelgemisch aus Benzol und Hexan gewaschen wird, um das unverbrauchte $[\text{Cp}'\text{ZrCl}_3 \cdot \text{DME}]$ und Zirconocendichlorid heraus zu lösen. Das

gewünschte Produkt wird in 55 %iger Ausbeute in Form eines gelben Feststoffes isoliert. Veränderungen der Reaktionsparameter, Temperatur und Reaktionszeit, ergaben keine Verbesserung der Ausbeute.

Das Produkt **8** wird mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht. Das Protonenresonanzspektrum wird in Abbildung 2.3.6.1 dargestellt.

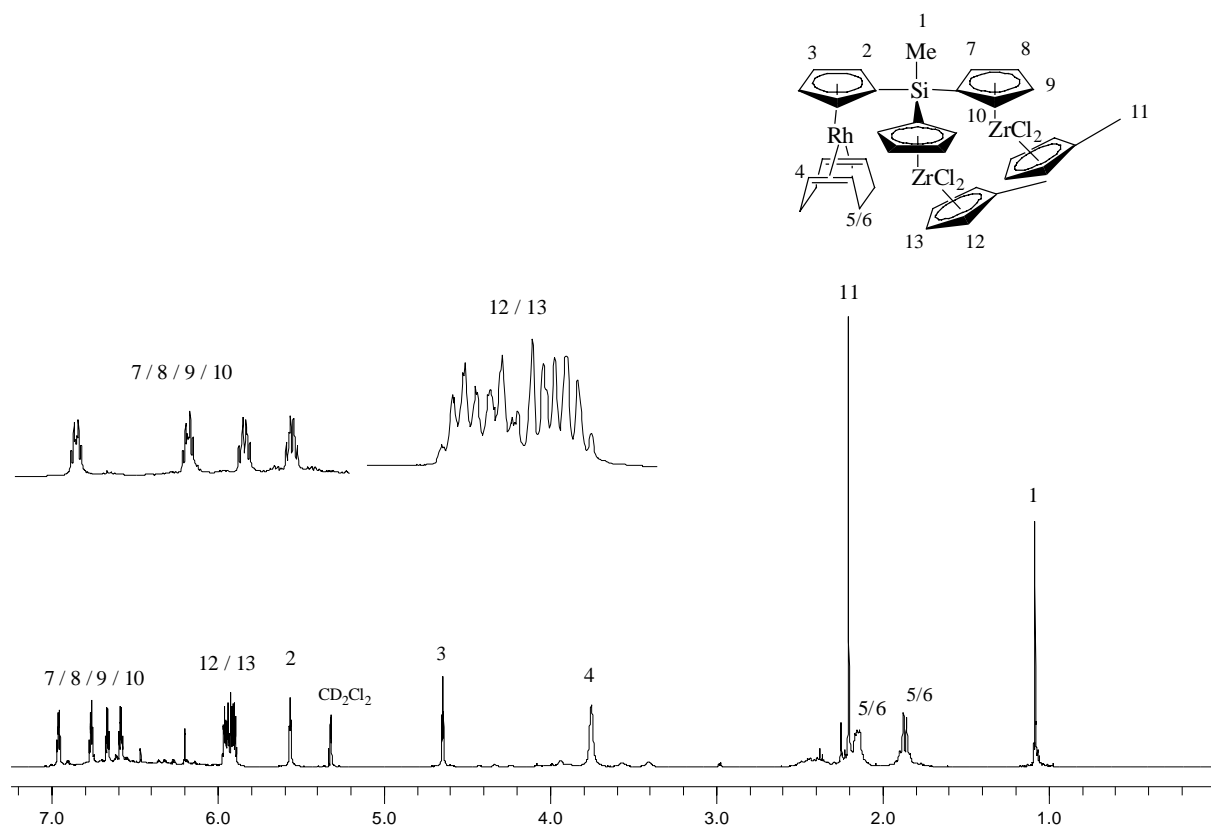


Abbildung 2.3.6.1: 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Cp}'\text{ZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **8** in CD_2Cl_2

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen die Protonen der Methylsilylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von 1.09 ppm. Die Signale für die exo- und endo-Methylengruppe des Cyclooctadien-Fragments befinden sich bei 1.87 und 2.15 ppm in Form von Multipletts. Die vier olefinischen Wasserstoffatome der Cyclooctadienliganden liefern ein breites Multiplett-Signal bei 3.75 ppm. Man beobachtet für die distalen Wasserstoffatome der $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\text{cod})$ -Einheit ein Pseudotriplett bei 4.65 ppm mit einer Aufspaltung von 2.0 Hz. Ein Pseudotriplett für die proximalen Methinprotonen befindet sich bei 5.57 ppm mit Aufspaltungen von 1.80 und 2.0 Hz. Die zusätzliche Kopplung der proximalen Methinprotonen mit dem Rhodiumatom ist nicht zu sehen, während die J_{RhH} -Kopplungskonstante noch 0.6 Hz beträgt, wenn das Spektrum in CDCl_3 aufgenommen wird.

Die beiden $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cp}'\text{ZrCl}_2$ -Einheiten sind chemisch äquivalent. Die Wasserstoffatome der Methylgruppe an den Methylcyclopentadienyl-Liganden zeigen eine Resonanz bei 2.21 ppm. Die vier Protonen eines Methylcyclopentadienylringes haben unterschiedliche chemische Umgebungen und

bilden deswegen ein ABCD-Spinsystem. Die Differenz der chemischen Verschiebungen der vier Signale ist gering, und man beobachtet zwei Multipletts, eins für die zwei α -ständigen Protonen bzw. ein anderes für die β -ständigen, bei 5.92 und 5.96 ppm. Die vier Protonen eines verbrückten Cyclopentadienylringes der beiden $(C_5H_4)Cp'ZrCl_2$ -Einheiten bilden ein zweites ABCD-Spinsystem. Zwei Dubletts von Pseudotripletts liegen bei 6.58 und 6.67 ppm, die von den beiden distalen Protonen herrühren. Die Aufspaltungen betragen 2.0 und 2.8 Hz. Die beiden proximalen Protonen liefern zwei Multipletts bei 6.77 und 6.96 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $[MeSi(C_5H_4)_3\{Cp'ZrCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ **8** tritt das Methylkohlenstoffatom am Silicium bei -3.46 ppm in Resonanz. Die Methylenkohlenstoffatome des Cyclooctadiens liefern ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 32.44 ppm, während das Signal der olefinischen Kohlenstoffatome durch die Kopplung mit dem Rhodiumatom zu einem Dublett aufgespalten ist und bei 64.49 ppm erscheint; die J_{RhC} -Kopplungskonstante beträgt 13.9 Hz. Die Signale der α - und β -ständigen Methinkohlenstoffatome des Cyclopentadienylringes der $(C_5H_4)Rh(cod)$ -Einheit liegen bei 91.85 und 92.42 ppm, sie weisen je eine J_{RhC} -Kopplungskonstante von 3.6 bzw. 3.1 Hz auf. Das Singulett des ipso-Kohlenstoffatoms wird bei 90.61 ppm mit einer J_{RhC} -Kopplungskonstante von 4.0 detektiert.

Durch die Substituenten bedingt, treten alle C-Atome der beiden Cp-Ringe am Zirconium einzeln in Resonanz. Der Cp'-Ring liefert vier Signale bei 112.48, 113.06, 119.00, 119.49 ppm, während das ipso-Kohlenstoffatom deutlich tieffeldverschoben bei 131.32 ppm erscheint. Das verbrückte Cp verursacht Signale bei 118.23, 120.83, 123.44, 124.05, 124.20 ppm.

Das Molekülion bei $m/z = 929$ erscheint nicht im Massenspektrum des Komplexes $[MeSi(C_5H_4)_3\{Cp'ZrCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ **8**. Man kann trotzdem einen Peak für das Ion $[M^+ - cod]$ bei $m/z = 820$ mit einer Intensität von 31 % beobachten. Der Basispeak wird durch das Fragment $[M^+ - cod - Cp'ZrCl_2]$ gebildet und bei $m/z = 579$ detektiert, durch weitere Abspaltungen werden die Fragmente $[M^+ - cod - Cp'ZrCl_2 - Cl]$ und $[M^+ - cod - Cp'ZrCl_2 - Cp']$ gebildet, die sich bei $m/z = 542$ und $m/z = 499$ mit Intensitäten von 10 % und 20 % befinden.

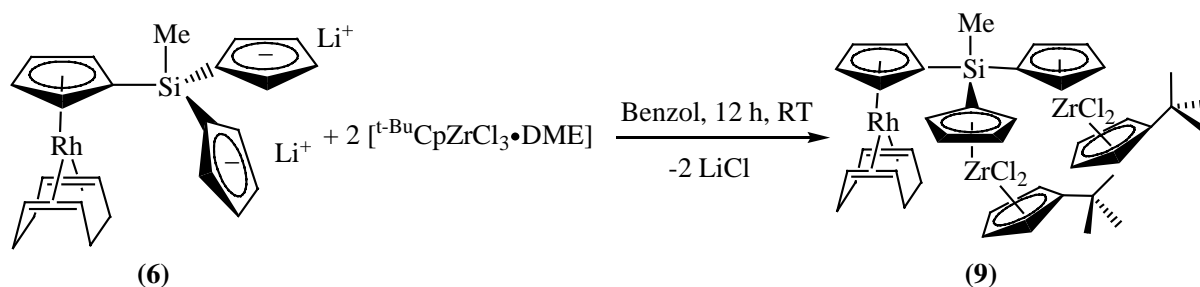
Da Spuren Verunreinigungen im Produkt nach der Herstellung verbleiben, erhält man eine analysenreine Probe erst nach dem im vorigen Kapitel beschriebenen Reinigungsschritt. Die Daten der Elementaranalyse des Feststoffes stimmen mit den theoretisch berechneten Werten überein.

Sowohl in stark polaren Solvenzien wie THF und CH_2Cl_2 als auch in aromatischen Lösungsmitteln ist der Komplex **8** sehr gut löslich. In Ether löst sich **8** mäßig, während er in Alkanen sehr schlechte Löslichkeiten zeigt. In halogenhaltigen Lösungsmitteln wie $CHCl_3$ zersetzt sich die Verbindung langsam. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt eine Zersetzung bereits nach 24 Stunden in CD_2Cl_2 , während keine Zersetzung auch nach mehreren Wochen in THF zu beobachten ist.

2.3.7 Darstellung von $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{}^t\text{-BuCpZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **9**

In Ergänzung zum Komplex **8** sollte zusätzlich die Verbindung $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{}^t\text{-BuCpZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **9** synthetisiert werden, die anstelle der Methylgruppe eine sperrige tert-Butylgruppe am nicht verbrückten Cyclopentadienylring trägt. Wie bei der Darstellung des Rh-Zr-Komplexes **8** wird die Reaktion mittels Metathese der Dilithio-Verbindung $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Rh}(\text{cod})\}\text{Li}_2]$ **6** mit zwei Äquivalenten $[\text{}^t\text{-BuCpZrCl}_3\cdot\text{DME}]$ durchgeführt.

Obwohl die sperrige tert-Butylcyclopentadienylgruppe eine Koordination der Zirconiumfragmente an den Brückenliganden erschweren kann, erfolgt die Umsetzung in Benzol bei Raumtemperatur (s. Schema 2.3.7.1).



Schema 2.3.7.1: Darstellung von $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{}^t\text{-BuCpZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **9**

Nach dem Ende der Reaktion werden LiCl und die unverbrauchte Ausgangsverbindung **6** abfiltriert. Das gelbe Filtrat wird sofort auf ca. 2 ml eingengt und mit Hexan versetzt. Das Produkt $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{}^t\text{-BuCpZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **9** fällt in Form eines hellgelben Niederschlages aus, der durch Filtrieren abgetrennt und mit Hexan gewaschen wird. Das gewünschte Produkt wird in 55 %iger Ausbeute in Form eines gelben Feststoffes isoliert.

Die Charakterisierung des Zielproduktes **9** erfolgt mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Die Daten der Elementaranalyse des Feststoffes stimmen mit den theoretisch berechneten Werten überein, nachdem die Probe aus THF bei 5 °C umkristallisiert wurde.

Das Molekülion erscheint im Massenspektrum von $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{}^t\text{-BuCpZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **9** bei $m/z = 1012$ mit einer schwachen Intensität von 1 %. Man kann weiterhin einen Peak für das Ion $[\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3]$ bei $m/z = 957$ mit einer Intensität von 5 % und $[\text{M}^+ - \text{cod}]$ bei $m/z = 940$ mit einer Intensität von 18 % beobachten. Das Fragment $[\text{M}^+ - \text{cod} - \text{}^t\text{-BuCpZrCl}_2]$ bildet bei $m/z = 621$ ein Signal mit einer Intensität von 78 %, durch die weitere Abspaltung eines Chloro-Liganden und eines tert-Butylcyclopentadienyl-Liganden werden die Fragmente $[\text{M}^+ - \text{cod} - \text{}^t\text{-BuCpZrCl}_2 - \text{Cl}]$ und $[\text{M}^+ -$

cod – ^t-BuCpZrCl₂ – ^t-BuCp] gebildet, die sich bei m/z = 584 und m/z = 500 mit Intensitäten von 75 % und 18 % befinden. Der Basispeak liegt bei m/z = 91 [Zr]⁺.

Das Protonenresonanzspektrum wird in Abbildung 2.3.7.1 dargestellt. Die Protonen der Methylsilylgruppe erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von 1.10 ppm. Die Signale für die exo- und endo-Methylengruppe des Cyclooctadien-Fragments treten bei 1.88 und 2.17 ppm in Form von Multipletts in Resonanz. Die vier olefinischen Wasserstoffatome der Cyclooctadienliganden liefern ein breites Multiplett bei 3.79 ppm. Der Cyclopentadienylring der (C₅H₄)Rh(cod)-Einheit liefert zwei typischen Signale bei 4.68 ppm als Pseudotriplett mit einer Aufspaltung von 2.0 Hz und das Dublett von Pseudotriplets bei 5.55 ppm mit einer Kopplung von 1.80 Hz und 0.6 Hz.

Die tert-Butylgruppen zeigen eine Resonanz bei 1.30 ppm. Im Spektrum erkennt man ein ABCD-Spinsystem für die acht Protonen der ^t-BuCp-Liganden. Die Differenz der chemischen Verschiebungen der zwei Signale ist geringer als jene der Signale des Cp-Ringes am Silicium. Zwei der eigentlichen vier Signale dieses Spinsystems fallen in einem Pseudotriplett bei 5.86 ppm zusammen. Die anderen beiden Protonen ergeben zwei sich überlagernde Pseudotriplets bei 6.28 ppm. Die Aufspaltungen betragen 2.8 bzw. 2.6 Hz. Die vier Protonen eines Cyclopentadienylringes der (C₅H₄)^t-BuCpZrCl₂-Einheiten bilden ein zweites ABCD-Spinsystem. Zwei Dubletts von Pseudotriplets liegen bei 6.55 und 6.67 ppm und stammen von den distalen Protonen eines verbrückten Cyclopentadienylringes. Die Aufspaltungen betragen 2.0 und 3.0 Hz. Die beiden proximalen Protonen liefern zwei Multipletts bei 6.78 und 6.97 ppm.

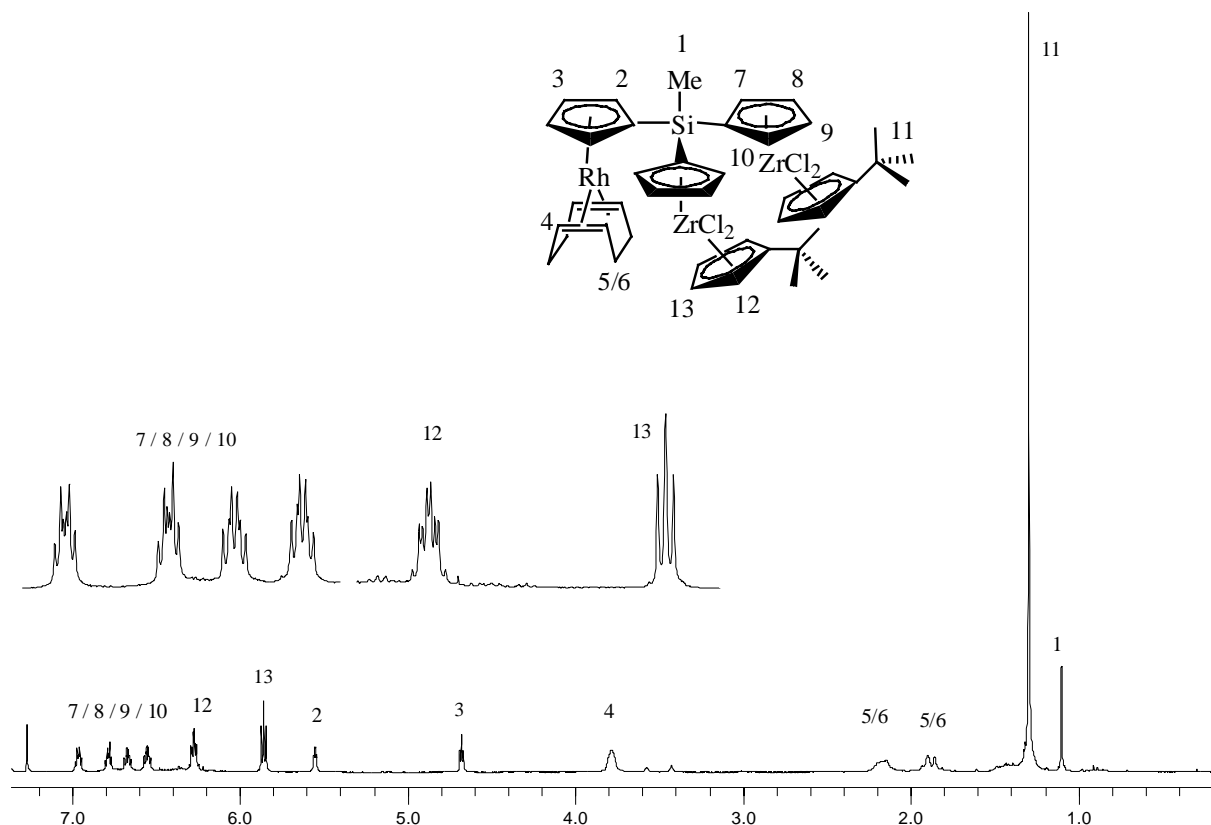


Abbildung 2.3.7.1: 200 MHz ¹H-NMR-Spektrum von [MeSi(C₅H₄)₃{^t-BuCpZrCl₂}₂{Rh(cod)}] **9** in CDCl₃

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{t-Bu}\text{CpZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **9** tritt das Methylkohlenstoffatom am Silicium bei -3.04 ppm in Resonanz. Das Cyclooctadien liefert ein Singulett bei 32.17 ppm und ein Dublett bei 64.17 ppm mit einer J_{RhC} -Kopplungskonstanten von 13.9 Hz.

Die Signale des Cyclopentadienylrings der $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\text{cod})$ -Einheit liegen bei 91.57 und 91.86 ppm; sie weisen je eine J_{RhC} -Kopplungskonstante von 4.1 bzw. 3.2 Hz auf. Das Singulett des ipso-Kohlenstoffatoms wird bei 90.47 ppm mit einer J_{RhC} -Kopplungskonstante von 4.0 Hz detektiert.

Durch die Substituenten bedingt, treten alle C-Atome der beiden Cp-Ringe am Zirconium einzeln in Resonanz. Der tert-Butylcyclopentadienylring liefert vier Signale bei 111.45, 112.44, 116.48, 117.01 ppm, während das ipso-Kohlenstoffatom deutlich tieffeldverschoben bei 144.72 ppm erscheint. Das verbrückte Cp verursacht Signale bei 117.05, 120.53, 123.01, 124.03, 124.66, ppm. Die Signale der Methylgruppen und des quartären Kohlenstoffatoms des tert-Butylsubstituenten liegen bei 31.24 bzw. 33.52 ppm.

2.3.8 Die ^1H -NMR-Daten der Verbindungen 7, 8 und 9

Die ^1H - und ^{13}C NMR-Daten der Komplexe 7, 8 und 9 sind in Tabelle 2.3.8.1 bzw. Tabelle 2.3.8.2 gegenübergestellt.

Tabelle 2.3.8.1: ^1H -NMR-Daten der Verbindungen 7, 8 und 9

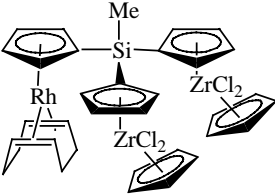
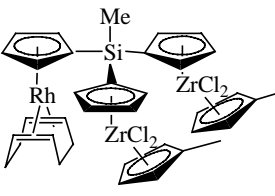
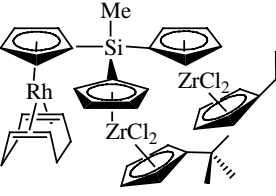
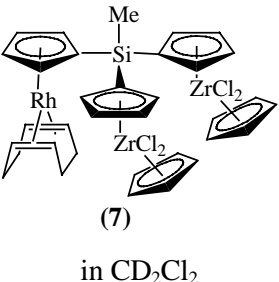
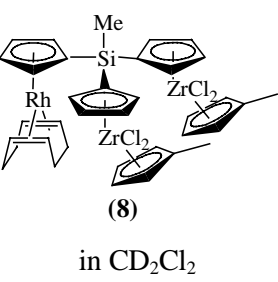
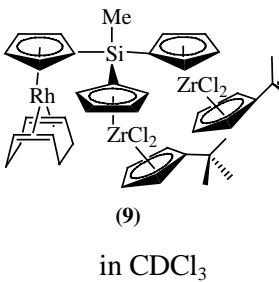
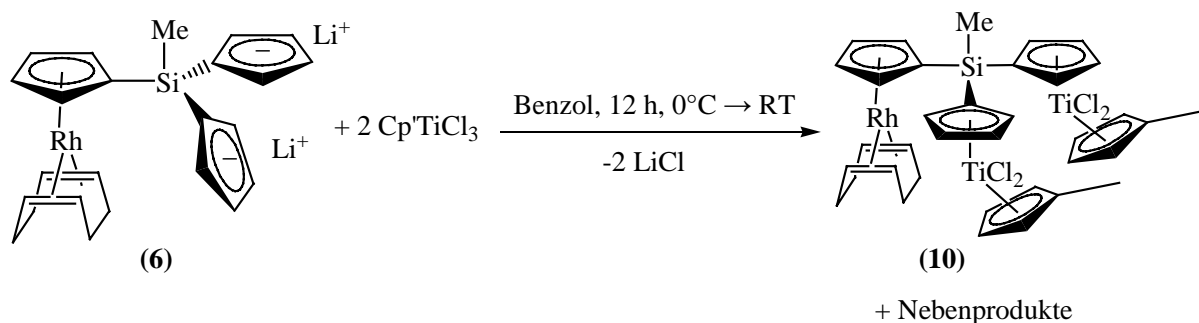
200 MHz δ in ppm J in Hz In CDCl_3	 (7)	 (8)	 (9)
SiCH_3	1.12 s	1.09 s	1.10 s
CH (cod)	3.77 m	3.77 m	3.79 m
CH_2 (cod)	1.88 m	1.88 m	1.88 m
	2.15 m	2.17 m	2.17 m
$\alpha\text{-H}$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$)	5.57 dt	5.55 dt	5.55 dt
$^3J_{\text{HH}}$	1.8	1.8	1.8
$^3J_{\text{RhH}}$	0.6	0.6	0.6
$\beta\text{-H}$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$)	4.68 t	4.66 t	4.68 t
$^3J_{\text{HH}}$	1.8	1.8	2.0
$\alpha\text{-H}$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)	6.82 m	6.80 m	6.78 m
	6.98 m	6.96 m	6.97 m
$\beta\text{-H}$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)	6.59 dt	6.57 dt	6.55 dt
	$^4J_{\text{HH}}$	1.8	2.0
	$^3J_{\text{HH}}$	2.8	2.8
$\beta\text{-H}$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)	6.70 dt	6.68 dt	6.67 dt
	$^4J_{\text{HH}}$	1.4	2.0
	$^3J_{\text{HH}}$	2.0	2.8
$^{\text{R}}\text{Cp}$	6.23 s	2.25 s	1.30 s
		5.92 m	5.86 t
		5.98 m	6.28 t

Tabelle 2.3.8.2: ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 7, 8 und 9

δ in ppm J in Hz	 (7) in CD_2Cl_2	 (8) in CD_2Cl_2	 (9) in CDCl_3
SiCH_3	2.57 s	-3.46 s	-3.04 s
CH (cod) J_{RhC}	62.62 d 14.1	64.49 d 13.9	64.17 d 13.9
CH_2 (cod)	32.70 s	32.44 s	32.17 s
$\text{C}_2\text{-C}_5$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$) J_{RhH}	91.99 d 3.6	91.85 d 3.6	91.57 d 4.1
$\text{C}_2\text{-C}_5$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$) J_{RhH}	92.47 d 3.0	92.42 d 3.1	91.86 d 3.2
Cipso ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$) J_{RhH}	Wurde nicht detektiert	90.61 s 4.0	90.47 s 4.0
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr})$	117.31 s	118.23 s	117.05 s
	120.26 s	120.83 s	120.53 s
	124.21 s	123.44 s	123.01 s
	124.88 s	124.05 s	124.03 s
	126.32 s	124.20 s	124.66 s
$^{\text{R}}\text{Cp}$	117.05 s	15.51 s (CH_3)	31.24 s (CH_3)
		112.48 s	33.52 s (quartär, t-Bu)
		113.06 s	111.45 s
		119.00 s	112.44 s
		119.49 s	116.48 s
		131.32 s (ipso)	117.01 s
		144.72 s (ipso)	

2.3.9 Darstellung von $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Cp}'\text{TiCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **10**

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Darstellung heterotrimetallischer Rh-Zr-Komplexe beschrieben. Mit Verbindung **6** als Ausgangskomplex versuchten wir, durch Salzeliminierungsreaktion mit $\text{Cp}'\text{TiCl}_3$ einen heterotrimetallischen Rh-Ti-Komplex herzustellen. Das Titanatom ist kleiner als das Zirconium; daher bilden die CpTiCl_3 -Komplexe keine Solvensaddukte wie die entsprechenden Zirconiumspezies, sondern bevorzugen die Vierfachkoordination. Die Stabilität der CpTiCl_3 Verbindung steigt mit dem Substitutionsgrad am Cp, daher wurde $\text{Cp}'\text{TiCl}_3$ als Ausgangsverbindung bei sonst analogen Reaktionsbedingungen verwendet. Durch Metathese der Dilithio-Verbindung $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Rh}(\text{cod})\}\text{Li}_2]$ **6** mit zwei Äquivalenten $\text{Cp}'\text{TiCl}_3$ wird der Zielkomplex dargestellt (s. Schema 2.3.9.1). Nach Ende der Reaktion werden das entstandene Salz LiCl und die unverbrauchte Ausgangsverbindung **6** abfiltriert. Das rote Filtrat wird sofort auf ca. 2 ml eingengt und mit Hexan gequenchet. Das Produkt $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Cp}'\text{TiCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **10** fällt in Form eines roten Niederschlages aus, der durch Filtrieren abgetrennt und mit Hexan gewaschen wird.



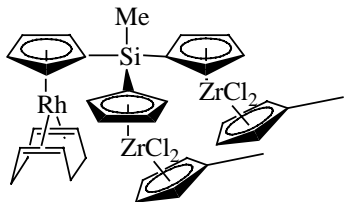
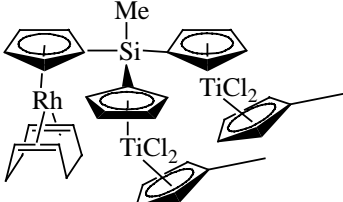
Schema 2.3.9.1: Darstellung von $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Cp}'\text{TiCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ **10**

Im NMR-Spektrum beobachtet man die Signale des gewünschten Produktes, aber es treten noch zusätzlich Signale auf, die man anderen Nebenprodukten zuordnen muss. Auf Grund der Oxophilie früher Übergangsmetalle ist eine Reinisolierung mit Hilfe der chromatographischen Trennmethode nicht möglich. Auch durch Extraktion war keine weitere Reinigung möglich.

2.3.10 Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **8** und **10**

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe **8** und **10** sind in Tabelle 2.3.11.1 gegenübergestellt. Man erkennt eine leichte Tieffeld Verschiebung der Signale für die Titan-gebundenen Cp-Protonen.

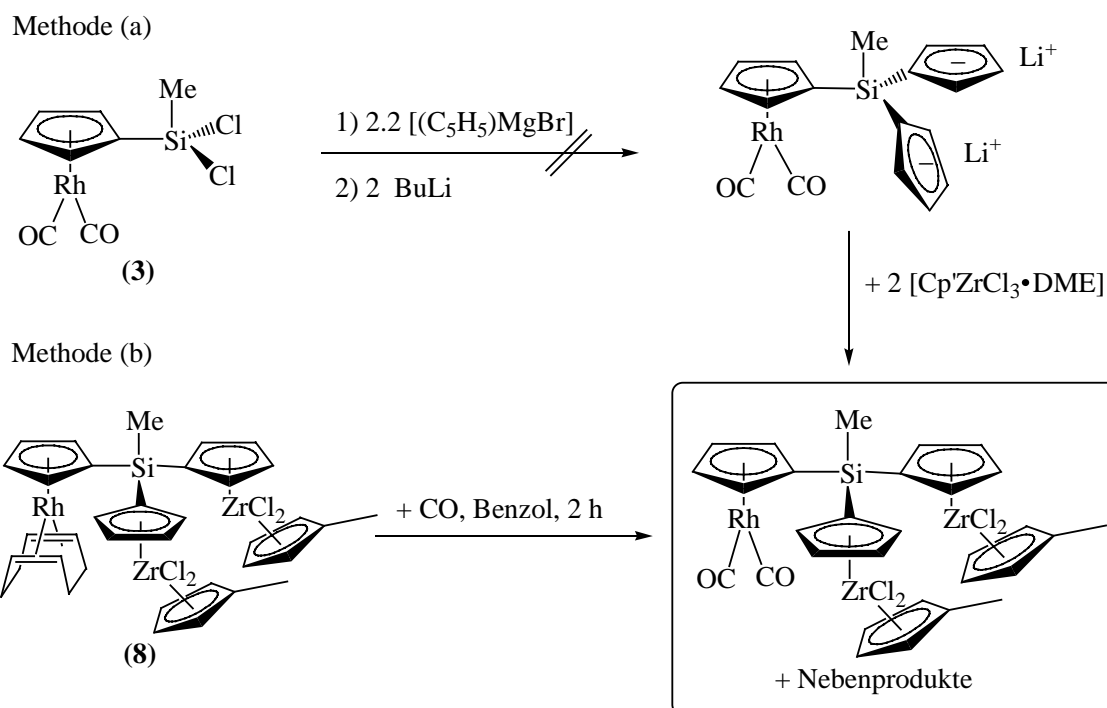
Tabelle 2.3.10.1: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **8** und **10** in CDCl_3

200 MHz δ in ppm J in Hz In CDCl_3	 (8)	 (10)
SiCH ₃	1.09 s	1.05 s
CH ₃ (Cp')	2.25 s	2.34 s
α -H (Cp')	5.98 m	6.43 m
β -H (Cp')	5.92 m	6.33 m
CH (cod)	3.77 m	3.79 m
α -H (C ₅ H ₄ Rh)	5.55 dt	5.54 dt
$^3J_{\text{HH}}$	1.8	1.9
$^3J_{\text{RhH}}$	0.6	0.8
β -H (C ₅ H ₄ Rh)	4.66 t	4.65 t
$^3J_{\text{HH}}$	1.8	1.9
α -H (C ₅ H ₄ Zr, C ₅ H ₄ Ti)	6.80 m	6.98 m
α -H (C ₅ H ₄ Zr, C ₅ H ₄ Ti)	6.96 m	7.08 m
β -H (C ₅ H ₄ Zr, C ₅ H ₄ Ti)	6.57 dt	6.60 m
$^4J_{\text{HH}}$	2.0	Überlagerung
$^3J_{\text{HH}}$	2.8	Überlagerung
β -H (C ₅ H ₄ Zr, C ₅ H ₄ Ti)	6.68 dt	6.77 m
$^4J_{\text{HH}}$	2.0	Überlagerung
$^3J_{\text{HH}}$	2.8	Überlagerung

2.3.11 Versuche zur Darstellung der Verbindung

[MeSi(C₅H₄)₃{Cp'ZrCl₂}₂{Rh(CO)₂}]

Wie im Kapitel 2.3.3.1 beschrieben, war es nicht möglich, die gewünschte Verbindung $[(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2]Rh(CO)_2$ darzustellen. Damit konnten auch die folgenden Reaktionen, die Deprotonierung der Cyclopentadienylringe am Silicium und die Metathese mit $[Cp'ZrCl_3 \cdot DME]$, nicht durchgeführt werden, um die entsprechenden Rh-Ti- und Rh-Zr-trimetallischen Komplexe mit Rhodiumcarbonylfragmenten zu erhalten [s. Schema 2.3.11.1, Methode (a)].



Schema 2.3.11.1: Versuche zur Darstellung von Verbindung $[MeSi(C_5H_4)_3\{Cp'ZrCl_2\}_2\{Rh(CO)_2\}]$

Die erfolgreiche Darstellung der Verbindung **8** eröffnete einen neuen Weg, die oben genannte Zielverbindung zu synthetisieren. Durch Einleitung von CO sollte der Cyclooctadienring durch Carbonyl-Liganden ersetzt werden. Der Komplexe **8** wurde in Benzol gelöst und Kohlenmonooxid in die Lösung zwei Stunden lang eingeleitet [s. Schema 2.3.11.1, Methode (b)].

Der Versuch wurde mittels ¹H-NMR- und IR-Untersuchungen verfolgt. Im NMR-Spektrum sieht man die Signale des gewünschten Produktes, aber es treten noch zusätzlich Resonanzen auf, die man Nebenprodukten zuordnen muss. Das Untersuchungsergebnis des IR-Spektrums steht in Einklang mit dem des NMR. Man beobachtet anstelle des Auftretens von zwei Carbonylbanden derer vier bei 2075, 2039, 2000 und 1973 cm⁻¹.

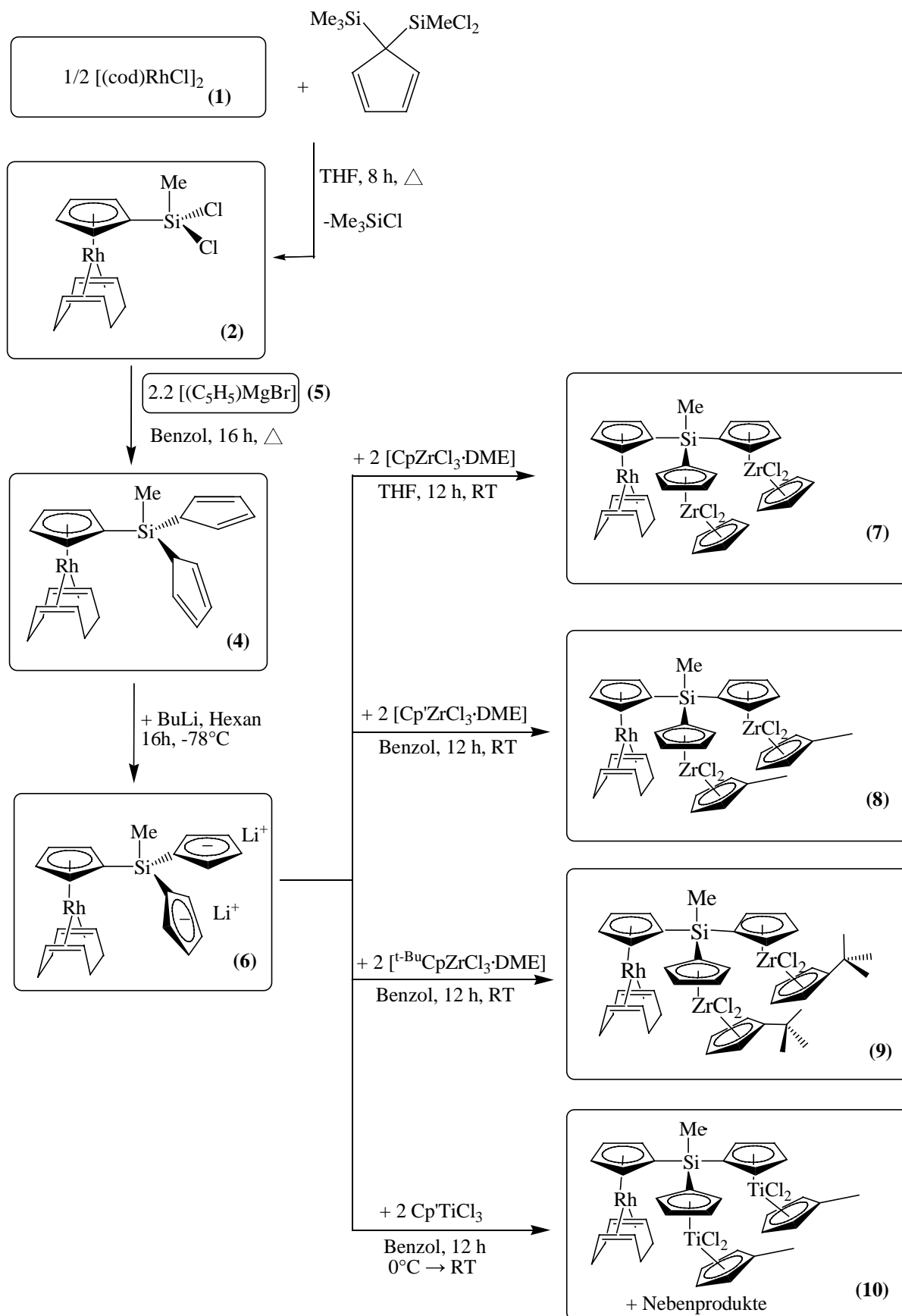
2.4 Abschließende Bemerkungen

In Schema 2.4.1 wird ein Überblick über die in Kapitel 2 beschriebenen und synthetisierten heterotrimetallischen Rh-Zr- und Rh-Ti-Komplexe präsentiert.

Der Schlüsselschritt in dieser mehrstufigen Synthese ist der Aufbau des Rh-Bausteins $[(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2]Rh(cod)$ **4**, wobei der Austausch beider Chlor-Atome als kritischer Punkt in der Synthese nur mit $[(C_5H_5)MgBr]$ **5** erzielt werden konnte. Damit waren wir dann in der Lage, verschiedene Rh-Zr-Komplexe stufenweise aufzubauen. Die Herstellung des Komplexes $[MeSi(C_5H_4)_3\{Rh(cod)\}Li_2]$ **6** erfolgt durch Deprotonierung der Verbindung **4**. Das Dilithiosalz **6** dient als Ausgangsverbindung für die heterotrimetallischen Komplexe $[MeSi(C_5H_4)_3\{CpZrCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ **7**, $[MeSi(C_5H_4)_3\{Cp'ZrCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ **8** und $[MeSi(C_5H_4)_3\{^t\text{-Bu}CpZrCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ **9**, die alle drei mittels einer Salzeliminierungsreaktion mit zwei Äquivalenten ${}^R\text{CpZrCl}_3 \cdot \text{DME}$ -Addukt synthetisiert werden konnten.

Nebenreaktionen haben es bisher erschwert, entsprechende Rh-Ti-Spezies wie $[MeSi(C_5H_4)_3\{Cp'TiCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ **10** in reiner Form zu erhalten.

Ähnlich wie die Trititan- und Trizirconium-Verbindungen können auch die neuen heterotrimetallischen Komplexe als Katalysatoren für die Ethenpolymerisation eingesetzt werden, aber das wäre Gegenstand späterer Untersuchungen.



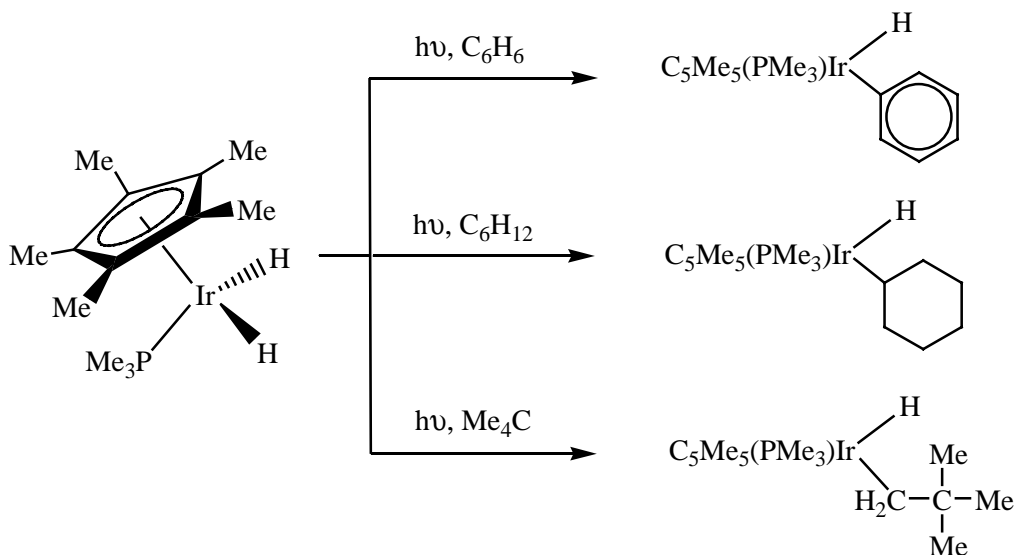
Schema 2.4.1: Überblick über die synthetisierten heterotrimetallischen Rh-Zr- und Rh-Ti-Komplexe

3 Teil B: C-H-Aktivierung von Tp-Rh-Komplexen

3.1 Einführung

1969 wurde die erste C-H-Aktivierung von Alkanen von A.E. Shilov beschrieben⁴⁵. Er entdeckte den Pt^{II} -katalysierten H/D-Austausch von Alkanen mit dem deuterierten Lösungsmittel in homogener Lösung. Der H-D-Isotopenaustausch zwischen CH_4 und D_2O und $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$ wurde von K_2PtCl_4 (0.02M) katalysiert. Mit C_2H_6 erfolgt die Reaktion sogar noch schneller als mit CH_4 . Damit setzte er den Grundstein für das aufblühende Arbeitsgebiet der C-H-Aktivierung.

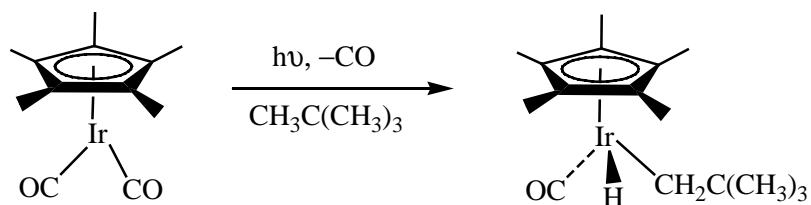
Einige Jahre später beschrieben R. G. Bergman et al.⁴⁶ die erste intermolekulare C-H-Aktivierung von Übergangsmetallorganylanen mit Alkanen. Durch UV-Bestrahlung beobachteten sie in homogener Lösung eine C-H-Aktivierung gesättigter Kohlenwasserstoffe (s. Schema 3.1.1).



Schema 3.1.1: C-H-Aktivierung gesättigter Kohlenwasserstoffe durch UV-Bestrahlung

Durch die Bestrahlung werden die beiden Wasserstoffatome in der Verbindung $[(\text{Me}_5\text{C}_5)(\text{Me}_3\text{P})\text{IrH}_2]$ abgespalten, wodurch die aktive Spezies $[\text{Me}_5\text{C}_5(\text{Me}_3\text{P})\text{Ir}]$ mit einer freien Koordinationsstelle am Metallatom entsteht. Anschließend bewirkt diese aktivierte Spezies eine C-H-Aktivierung des Kohlenwasserstoffs (C_6H_6 , C_6H_{12} , Me_4C).

Im gleichen Jahr berichteten A.G. Graham et al.⁴⁷ über eine oxidative Addition der C-H-Bindungen von Neopentan und Cyclohexan (s. Schema 3.1.2) an einem ähnlichen Iridiumkomplex.

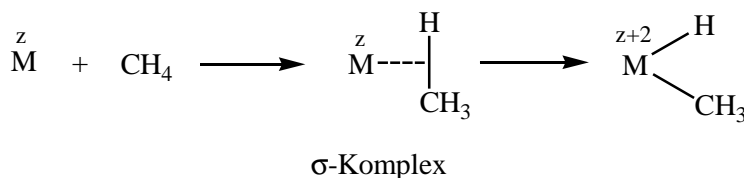


Schema 3.1.2: Oxidative Addition einer C-H-Bindung

Seither wird die Photochemie von Übergangsmetallkomplexen, die oxidative Additionsreaktionen mit C-H-Bindungen eingehen können, intensiv untersucht. Das Intermediat der C-H-Reaktion, das koordinativ nicht gesättigte 16 VE-Fragment $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})$ mit einer hohen Elektronendichte auf dem Zentralmetall, wurde im Jahre 1996 beobachtet und durch Femtosekunden-IR charakterisiert⁴⁸.

Formal gesehen ist eine C-H-Aktivierung eine oxidative Addition an ein niedervalentes Metallatom. Dabei ändert sich die Oxidationszahl des Metalls um 2 Stufen. Aufgrund der energiearmen Metall-C-Bindung ist die C-H-Aktivierung eher eine endotherme Reaktion. Daher sind (Hydrido)(σ -Alkyl)Übergangsmetall-Komplexe auch relativ selten und neigen zu spontaner reduktiver Eliminierung von Alkanen. Folgereaktionen der C-H-aktivierten Spezies können die Gleichgewichtslage positiv beeinflussen.

Mechanistische Einzelheiten der C-H-Aktivierung sind trotz intensiver Forschungsaktivitäten immer noch nicht vollständig geklärt. Relativ klar ist jedoch die Bildung eines „Vorläufer-Komplexes“, eines sogenannten σ -Komplexes, in dem das Alkan an das Metall koordiniert. Favorisiert wird momentan die $\eta^2\text{-C-H}$ -Koordination, aber es sind auch andere Bindungsformen möglich (s. Schema 3.1.3). Die Metall-Ligand-Bindungsverhältnisse in diesem Übergangskomplex lassen sich durch eine Ligand(σ) \rightarrow Metall-Donor- und eine Ligand(σ^*) \leftarrow Metall-Akzeptorwechselwirkung, beide vom 2e-3c-Typ, beschreiben. Somit wird klar, dass das Metallatom besetzte d-Orbitale besitzen und nach Möglichkeit auch elektronenreich sein sollte. Daher beobachtet man C-H-Aktivierungen bevorzugt bei den Platinmetallen. Des Weiteren lässt sich aus dem Mechanismus folgern, dass Hydrid und Alkylrest zunächst immer vicinal zu einander im Komplex angeordnet sind. Nachgelagerte Umlagerungen oder Isomerisierungen können aber auch zu einer trans-Anordnung der Liganden führen.

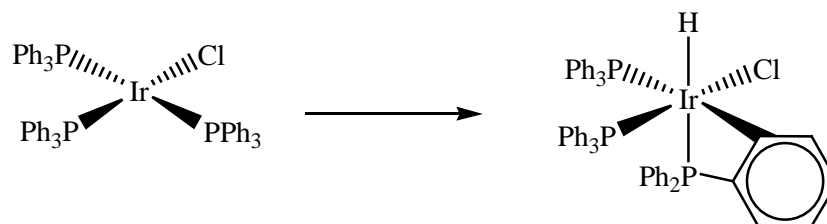


Schema 3.1.3: Mechanismus der C-H-Aktivierung von Alkanen

Oxidative Additionen von C-H-Bindungen aromatischer Systeme an Übergangsmetalle kennt man schon länger. Generell ist die C-H-Aktivierung an aromatischen Systemen deutlich bevorzugt

gegenüber gesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen. Eine Erklärung hierfür ist eine dem σ -Komplex vorgelagerte Ausbildung einer η^2 -Koordination an das π -Elektronensystem des Aromaten.

Intramolekulare C-H-Additionen werden als Orthometallierungen, ein Sonderfall der Cyclometallierung, bezeichnet (s. Schema 3.1.4)⁴⁹. Die Häufigkeit derartiger Cyclometallierungen ist sicherlich einerseits durch ihren entropisch neutralen Charakter bedingt und andererseits durch das Vorhandensein von C-H-Bindungen in einer gewissen räumlichen Nähe zum Metallzentrum.



Schema 3.1.4: Beispiel für eine Cyclometallierung

Nach den grundlegenden Arbeiten von Bergman und Graham (s.o.) zur C-H-Aktivierung in den 80iger Jahren setzte eine stürmische Entwicklung auf diesem Gebiet ein. Nicht zuletzt, da die Bedeutung dieser Reaktion rasch erkannt worden war. Die Aktivierung reaktionsträger Alkane durch intermediäre Bindung an Übergangsmetalle mit nachfolgender Funktionalisierung könnte neuartige Verfahren zur Nutzung fossiler Kohlenwasserstoffe für die organische Synthese erschließen, wie beispielsweise die Produktion von Essigsäure aus Methan und CO_2 . Aber auch aus präparativer Sicht bietet die C-H-Aktivierung eine große und interessante Anwendungspalette. Erwähnt seien hier nur die diversen katalytischen Kupplungs- oder Umlagerungsreaktionen. In den letzten Jahren treten besonders die katalytischen enantioselektiven C-H-Aktivierungen⁵⁰ in den Vordergrund. Bevorzugt werden hierzu die Platinmetalle und dabei vorwiegend Ru-, Rh- und Pd-Komplexe eingesetzt⁵¹.

3.2 Bisherige Ergebnisse und Aufgabenstellung

Durch die Verwendung von Liganden mit sterisch sperrigen Substituenten können die Nuklearität, Koordinationszahl, Geometrie und physikalischen Eigenschaften von Metallkomplexen kontrolliert werden. Solche Liganden bieten die Möglichkeiten, die Oligomerisation zu verhindern, Zugang zu Verbindungen mit niedrigen Koordinationszahlen zu erhalten, die kinetische und thermodynamische Stabilität der reaktiven Komplexe zu erhöhen. Ein Beispiel dafür ist das Tris(pyrazolyl)hydroborat-Anion (Tp), das als Chelat-Ligand viele Vorteile besitzt (s. Abbildung 3.2.1).

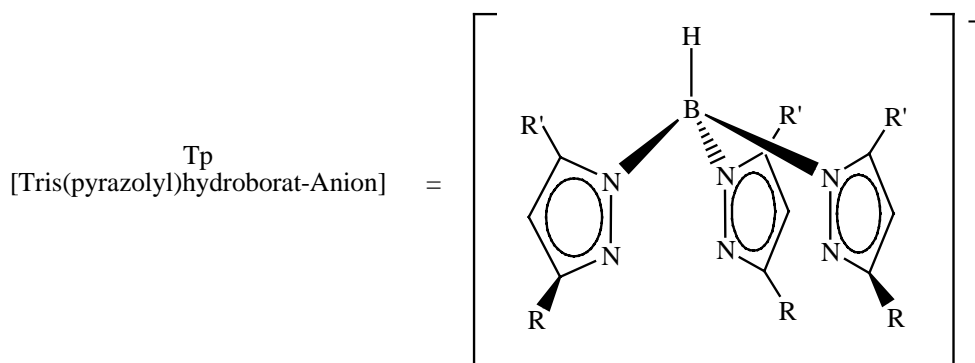


Abbildung 3.2.1: Struktur des Tris(pyrazolyl)hydroborat-Anions (= Tp)

Die Vorteile des Tp sind:

1. Mit Tp können stabile Metall-Ligand-Bindungen aufgebaut werden.
2. Tp ist ein starker Elektronendonator, isolobal zum Cyclopentadienylanion und daher sehr gut mit dem Cp vergleichbar.
3. Die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Tp-Liganden können durch die Reste R und R' gesteuert werden (s. Abbildung 3.2.2).

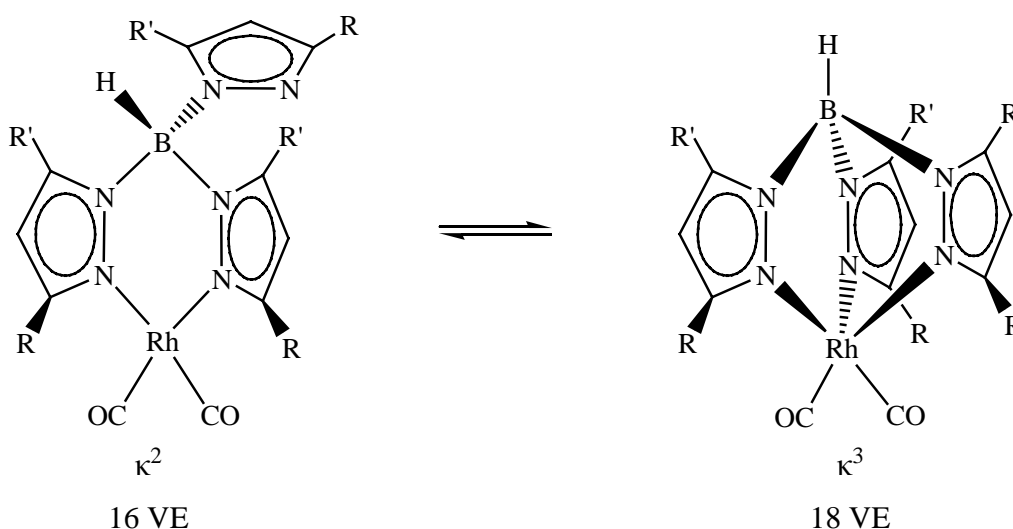


Abbildung 3.2.2: Das haptotrope Verhalten des Tp-Liganden in Lösung

Seit dem ersten Bericht über Tp-Liganden von *Trofimenko*⁵² wurden zahlreiche Arbeiten über Tp in der metallorganischen und bioanorganischen Literatur beschrieben. Durch die Koordination des Tp an Metalle der ersten Reihe der Übergangsmetalle (Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn) ist es gelungen, Aspekte des biologischen Sauerstoffmetabolismus⁵³ und zinkabhängiger anorganischer Reaktionen⁵⁴ zu untersuchen.

In den letzten Jahrzehnten breitete sich die Chemie mit Tp-Liganden auf die zweite und dritte ÜM-Reihe aus. Zum Beispiel hat Ozawa et al.⁵⁵ herausgefunden, dass eine Serie von TpRh(cod)-Komplexen hohe katalytische Aktivität besitzt, para-substituierte Phenylacetylene zu polymerisieren.

Der Tp-Ligand besitzt jedoch vielfältigere Koordinationsmöglichkeiten als das einfachere Cp, weil Tp sowohl mit 2 als auch mit 3 Stickstoffatomen an das Metall koordinieren kann. Im Festkörper ist der Tp-Ligand im TpRh(CO)₂-Komplex nur κ^2 gebunden⁵⁶. Das Rhodiumatom besitzt eine 16 VE-Konfiguration. In Lösung stellt sich hingegen ein Gleichgewicht ein, wobei es einen schnellen Wechsel zwischen der κ^2 - und der κ^3 -Koordination gibt (s. Abbildung 3.2.2.). Dieses Austauschphänomen ist so schnell, dass es selbst bei tiefen Temperaturen nicht im NMR eingefroren werden kann. Die Lage des Gleichgewichtes wird bestimmt durch den räumlichen Anspruch der Reste R. Bei sehr großen Substituenten verschiebt sich das Gleichgewicht zunehmend auf die linke Seite.

1987 wurde die intermolekulare C-H-Aktivierung von TpRh(CO)₂-Komplexen beobachtet⁵⁷. Bei UV-Bestrahlung wird ein Carbonylligand abgespalten und eine C-H Bindung des Lösungsmittelmoleküls aktiviert. Es entsteht eine 18 VE Alkyl-Hydrido-Spezies (s. Abbildung 3.2.3).

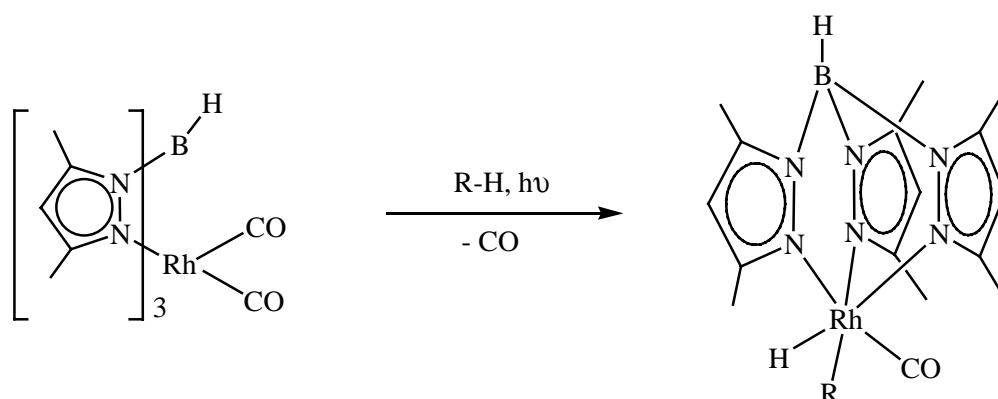


Abbildung 3.2.3: Intermolekulare C-H-Aktivierung des TpRh-dicarbonyl-Komplexes

Im Rahmen unserer Kooperation mit Dr. Moszner von der Universität Breslau wurden die Verbindungen [Tp^{Me,Ph}Rh(CO)₂] **11** und [Tp^{Me,Ph}Rh(CO)(PPh₃)] **12** hergestellt. Die Komplexe **11** und **12** sollten im Rahmen dieser Arbeit als Ausgangsverbindungen für photochemische Reaktionen verwendet werden. Da die beiden Verbindungen je eine CO-Abgangsgruppe besitzen, kann prinzipiell eine intermolekulare oder intramolekulare C-H-Aktivierung durch UV-Strahlung hervorgerufen werden.

3.3 Eigene Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Experimentelle Durchführung der Photoreaktionen

Die in Abbildung 3.3.1.1 gezeigte Direkt-UV-Bestrahlungsapparatur wird bei der Durchführung der Reaktionen verwendet. Ein 100 ml Schlenk-Kolben wird direkt an die gekühlte UV-Lampe mit einem Abstand von ca. 5 cm gestellt. Kernstück des Aufbaus ist eine *Heraeus* TQ 150 Hg-Hochdrucklampe **L**, die sich in einem Kühlmantel **K** aus Quarzglas befindet und den Wellenlängenbereich von 200 bis 570 nm abdeckt. Nach Anschluss eines Umwälzküblers **U** mit Kühlkreislauf wird die UV-Lichtquelle im Bereich 20 bis -16 °C gekühlt.

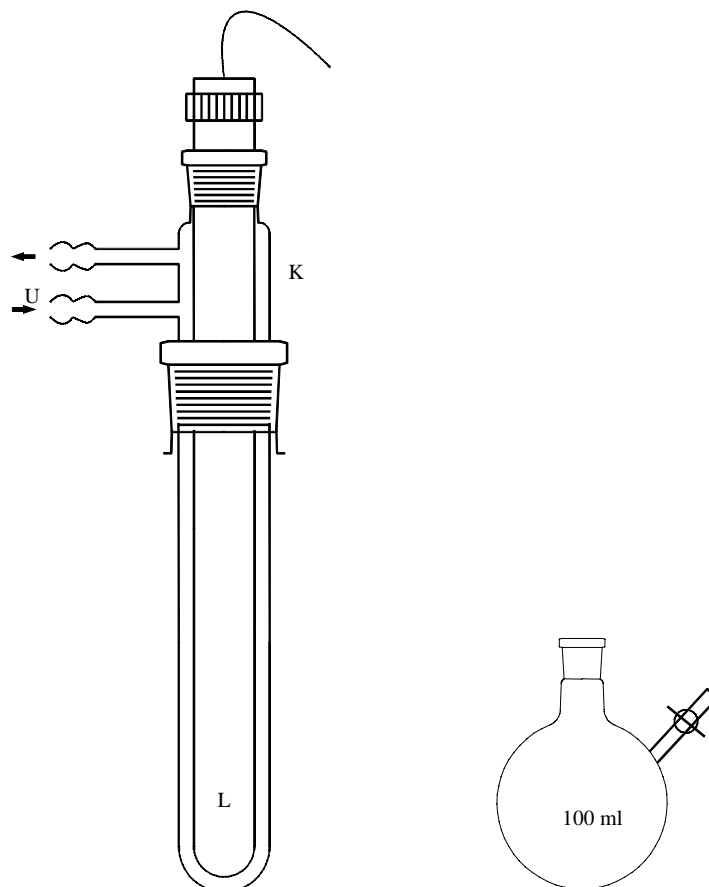


Abbildung 3.3.1.1: Direkt-UV-Bestrahlungsapparatur

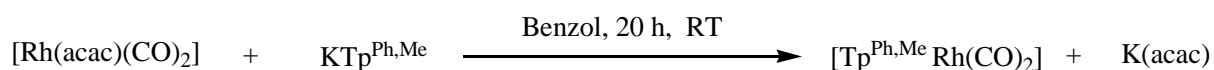
3.3.2 Synthese von $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})_2]$ **11** und $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ **12**

3.3.2.1 Vorbemerkungen

Die Verbindungen $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})_2]$ **11** und $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ **12**⁵⁶ wurden 1999 von Moszner et al. synthetisiert und beschrieben. Die Syntheseparameter der Verbindung **11** konnten von uns durch Lösungsmittelwechsel und Änderungen einiger Aufarbeitungsschritte optimiert werden, wodurch die Ausbeute sich verbesserte. Der Komplex **12** wurde nach Literaturangaben hergestellt.

3.3.2.2 Synthese und Eigenschaften von **11**

Der Rhodiumdicarbonyl-Komplex $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})_2]$ **11** entsteht in einer 20-stündigen Metathesereaktion von $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ mit einem Äquivalent $\text{KTp}^{\text{Ph,Me}}$ ^{58,59} in Benzol bei Raumtemperatur (s. Schema 3.3.2.2.1). Das entstandene $\text{K}(\text{acac})$ wird über eine D4-Fritte abfiltriert und das gelbe Filtrat eingengt. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus, der abgetrennt und einmal mit 4 ml eines Lösungsmittelgemisches (Ethanol : Ether = 1 : 1) gewaschen wird. Erneutes Einengen und Filtrieren liefert weiteres Produkt und erhöht die Ausbeute von 52 % auf 74 %.



Schema 3.3.2.2.1: Darstellung von $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})_2]$ **11**

Die Charakterisierung der Verbindung **11** erfolgt mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektroskopie und Elementaranalyse. Das Protonenresonanzspektrum ist in Abbildung 3.3.2.2.1 dargestellt. Die Protonen der Methylgruppen erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von 2.23 ppm, die Methinprotonen der Pyrazolylringe liefern nur ein Singulett bei 6.08 ppm. Das NMR-Spektrum zeigt, dass die Verbindung **11** in C_6D_6 bei Raumtemperatur drei identische Pyrazolylringe aufweist, was in Analogie zum unsubstituierten $[\text{TpRh}(\text{CO})_2]$ einem schnellen Wechsel zwischen der κ^2 - und der κ^3 -Koordination am Rhodiumatom entspricht.

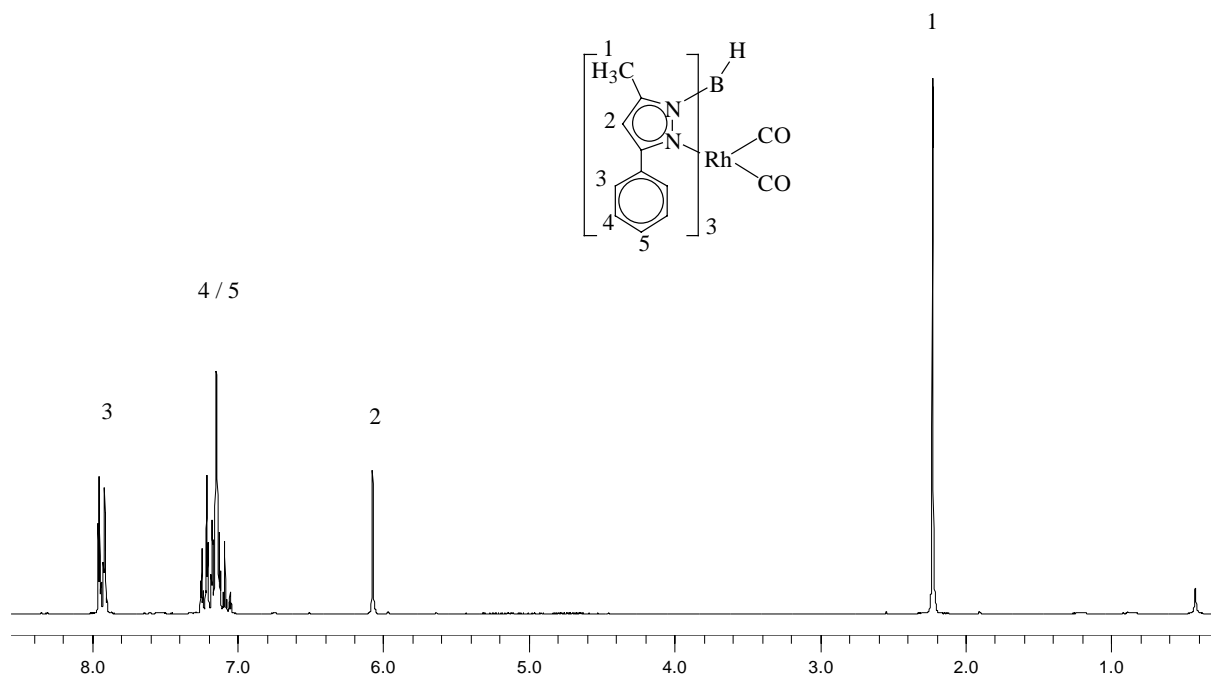


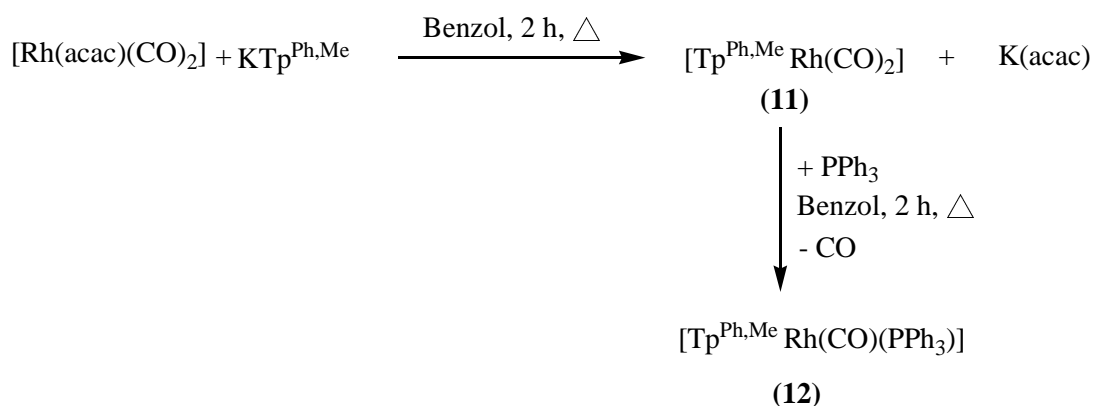
Abbildung 3.3.2.2.1: 200 MHz ¹H-NMR-Spektrum von $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})_2]$ **11** in C_6D_6

Das Molekülion erscheint im Massenspektrum des Komplexes $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})_2]$ **11** bei $m/z = 642$ mit einer Intensität von 4 % . Durch die Abspaltung eines Carbonyl-Liganden kann man einen Peak für das Ion $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ bei $m/z = 614$ mit einer Intensität von 31 % beobachten. Die weitere Abspaltung des zweiten Carbonyl-Liganden bildet das Fragment $[\text{M}^+ - (\text{CO})_2]$ bei $m/z = 614$, dessen Intensität 48 % beträgt. Der Basispeak wird durch das Fragment $[\text{M}^+ - (\text{CO})_2 - \text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]$ bei $m/z = 428$ gebildet, während ein Pyrazolyling-Ion $[\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]^+$ bei $m/z = 158$ mit einer Intensität von 35 % erscheint.

Die Daten der Elementaranalyse des Feststoffes stimmen mit den theoretisch berechneten Werten überein. Weitere Charakterisierungen sind nicht nötig, nachdem die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie, Massenspektroskopie und Elementaranalyse in Einklang mit denen in der Literatur⁵⁶ stehen.

3.3.2.3 Synthese und Eigenschaften von **12**

Der Syntheseweg des Komplexes $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ **12** ähnelt dem der im vorigen Kapitel beschriebenen Verbindung **11**. In einer Metathesereaktion von $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ mit einem Äquivalent $\text{KTp}^{\text{Ph,Me}}$ in Benzol wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden unter Rückfluss gerührt, danach mit PPh_3 versetzt, um einen CO-Liganden am Rhodiumatom zu ersetzen. Führt man die Zweistufenreaktion im Eintopfverfahren durch, erhält man das Produkt mit höherer Ausbeute (s. Schema 3.3.2.3.1). Die Ergebnisse der Charakterisierung der Verbindung **12** stehen in Einklang mit der Literatur⁵⁶.

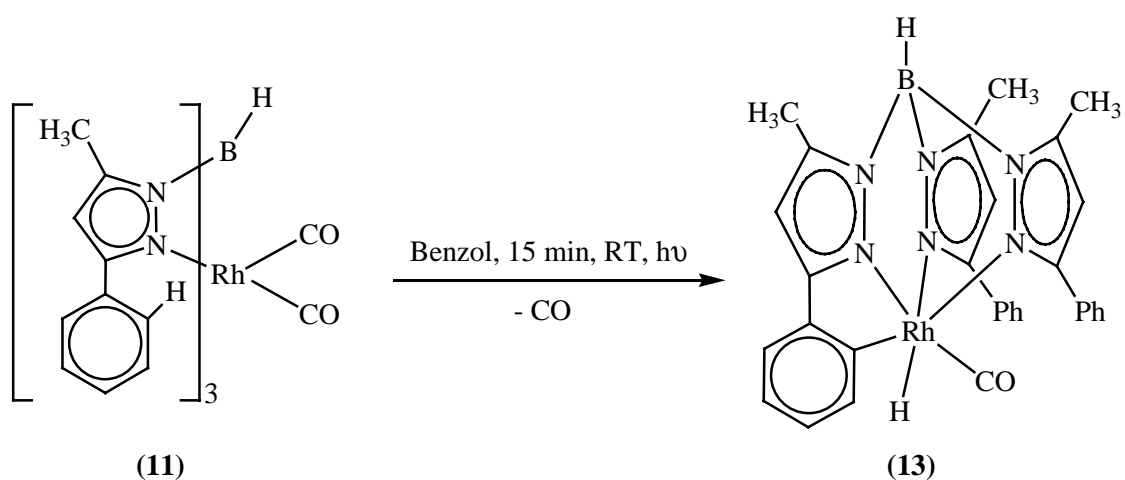


Schema 3.3.2.3.1: Synthese der Verbindung **12**

3.3.3 Synthese von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ **13**

Der oben beschriebene Komplex **11** wurde als Ausgangsverbindung für photochemische Reaktionen verwendet. Durch UV-Bestrahlung in Lösung sollte ein CO-Ligand abgespalten werden, dabei entsteht ein aktives Metallzentrum, das entweder eine inter- oder intramolekulare C-H-Aktivierung hervorrufen kann.

Die UV-Bestrahlungsreaktion wurde in Benzol gemäß 3.3.1 durchgeführt. Bei der Bestrahlung entfärbt sich die gelbe Lösung langsam, nach 15 Minuten ist die Reaktion beendet (s. Schema 3.3.3.1). Man erhält das Produkt nach Entfernen des Lösungsmittels in Form eines weißen Pulvers mit guten Ausbeuten von 81 %.



Schema 3.3.3.1: Darstellung von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ **13**

Die Reaktion verläuft nach folgendem Mechanismus: Zunächst wird durch die UV-Bestrahlung ein CO-Ligand der Verbindung **11** abgespalten. Dadurch entsteht eine freie Koordinationsstelle am Zentralmetall. Es erfolgt die C-H-Aktivierung am Phenylring. Eine C-H-Aktivierung des Lösungsmittels Benzol beobachtet man hingegen nicht. Das weist darauf hin, dass die intramolekulare C-H-Aktivierung gegenüber der intermolekularen bevorzugt ist. Die Erklärung hierfür ist zum einen die bereits vorliegende räumliche Nähe des Phenylringes (kinetisches Kriterium), die einen Angriff des Rhodiums erleichtert, zum anderen der durch den Chelateffekt entstehende stabile Fünfring (thermodynamisches Kriterium).

Das Produkt **13** wurde mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse untersucht. Das Protonenresonanzspektrum ist in Abbildung 3.3.3.1 dargestellt.

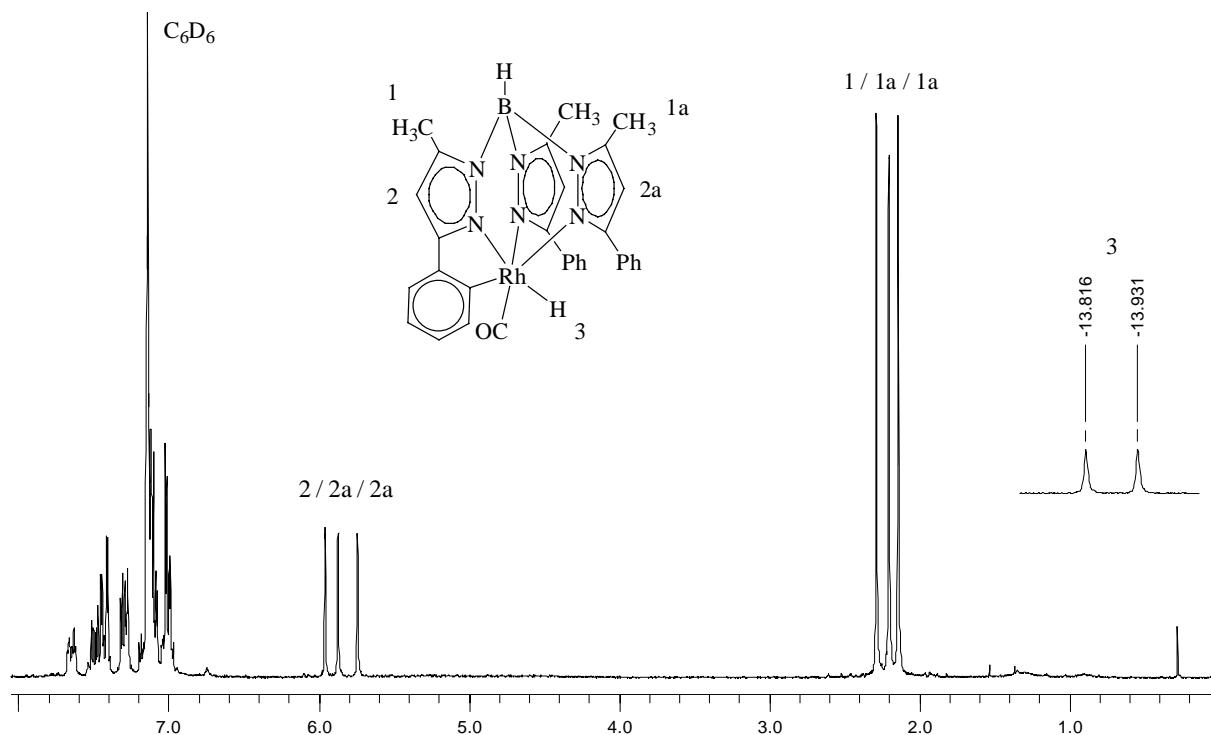


Abbildung 3.3.3.1: 200 MHz ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{HB}(\text{Me}^{\text{Ph}}\text{py})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}]$ **13** in C_6D_6

Die Protonen der drei Methylgruppen erscheinen bei chemischen Verschiebungen von 2.15, 2.21 und 2.30 ppm, denn die drei Pyrazolyrings sind nicht chemisch äquivalent. Aus dem selben Grund liefern die drei Methinprotonen der Pyrazolyrings je ein scharfes Signal bei 5.75, 5.87 und 5.97 ppm im Verhältnis von 1:1:1. Aus der chemischen Inäquivalenz der drei Pyrazolyreste am Tp kann man ableiten, dass das Rhodiumatom höchstwahrscheinlich 6-fach koordiniert ist. Denkbar wäre ebenfalls eine 5-Fachkoordination. Hierbei sind sowohl für einen langsamen als auch für einen schnellen Austausch jeweils drei Signale zu erwarten, da die Pyrazolyreste diastereotop sind und eine Isomerisierung ausgeschlossen ist. Das Hydrid am Rhodiumatom besitzt eine sehr hohe Elektronendichte und liefert deswegen in hohem Feld ein Signal bei -13.87 ppm. Durch Kopplung mit dem Rhodiumatom ist das Signal mit einer J_{RhH} -Kopplungskonstante von 23.0 Hz aufgespalten. Die Signale der Phenylgruppen liegen zwischen 6.99 und 7.65 ppm. Das Wasserstoffatom am Boratom wurde nicht detektiert.

Um zu entscheiden, ob es sich um eine 6-Fach- oder 5-Fachkoordination in Lösung handelt, wurde die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums von Komplex **13** in d_8 -Toluol untersucht. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich von -83 °C bis 85 °C bleiben alle Signale als scharfe Singulets erhalten, verschieben sich jedoch zueinander. In diese Verschiebung sind jeweils zwei Signale der Methylgruppen und der Methinprotonen involviert. Während sich die chemischen Verschiebungen für die Methylgruppen nur leicht ändern, kommt es für die Methinprotonen zu einer zunehmenden Separierung zweier Signale mit steigender Temperatur (s. Abbildung 3.3.3.2). Aus der Veränderlichkeit des Spektrums kann ausgeschlossen werden, dass eine starre 6-Fachkoordination am Rhodiumatom

vorliegt. Demnach muss von einer 5-Fachkoordination ausgegangen werden. Da es über den gesamten Temperaturbereich zu keiner Verbreiterung der Signale kommt, muss ein Übergang von einem schnellen zu einem langsamen Austauschprozess ausgeschlossen werden. Vielmehr ist der Austausch immer so schnell, dass er nicht von der NMR-Zeitskala aufgelöst werden kann. Aufgrund der drei unterschiedlichen trans-Liganden zum Tp sind die drei Pyrazolylreste unterschiedlich stark an das Rh-Atom gebunden. Aufgrund des Chelateffektes ist der C-H-aktivierte Pyrazolylrest am stärksten gebunden und nimmt an dem Austauschprozess daher nicht teil. Am lockersten ist der Pyrazolyling gebunden, der trans zum Hydrid steht. Dies führt zu unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten für eine Koordination der beiden nicht C-H-aktivierten Pyrazolylreste an das Metallatom. Mit steigender Temperatur verändern sich diese Wahrscheinlichkeitswerte, was zu einer Änderung der chemischen Verschiebungen für diese Ligandenprotonen führt.

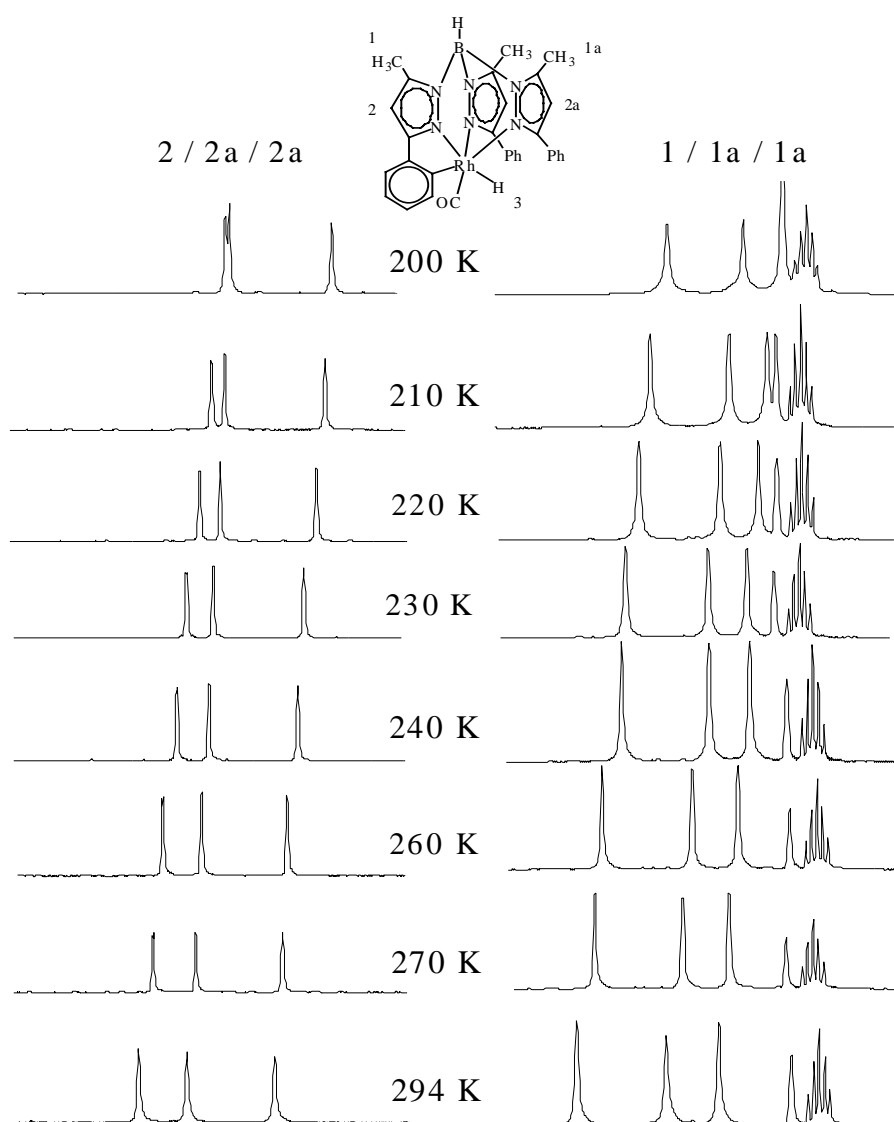


Abbildung 3.3.3.2 Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von $[\text{HB}(\text{Me,Ph})\text{py})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}]$ **13** in d_8 -Toluol

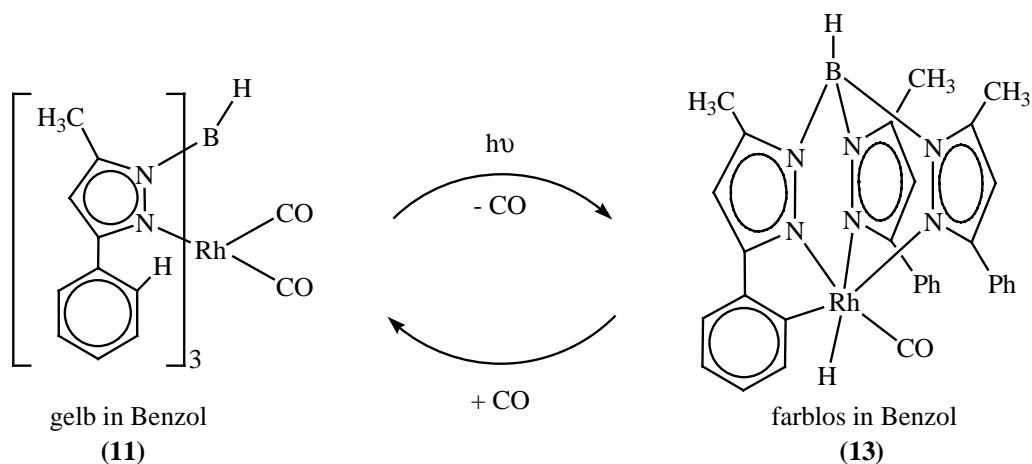
Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **13** liefern die drei Methylkohlenstoffatome der Pyrazolyrlinge nur zwei Singulets bei 12.14 und 12.85 ppm, obwohl die drei Pyrazolyrlinge nicht chemisch äquivalent sind. Der Grund dafür liegt bei der Überlagerung der Signale der nicht aktivierten Pyrazolyrlinge. Die Methinkohlenstoffatome der Pyrazolyrlinge zeigen dagegen drei unterschiedliche Signale bei 102.58, 105.28, 107.08 ppm. Die Daten des ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums stehen in Einklang mit den Literaturwerten für den Komplex $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})\{\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_3)(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2\}]^{60}$.

Das Molekülion taucht im Massenspektrum des Komplexes $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ **13** bei $m/z = 614$ mit einer Intensität von 23 % auf. Durch die Abspaltung des Carbonyl-Liganden kann man einen Peak für das Ion $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ bei $m/z = 586$ mit einer Intensität von 51 % beobachten. Der Basispeak wird durch das Fragment $[\text{M}^+ - \text{CO} - \text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]$ bei $m/z = 428$ gebildet, während das Pyrazolyring-Ion $[\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]^+$ sich bei $m/z = 158$ mit einer Intensität von 12 % befindet.

Sowohl in stark polaren Solvenzien wie THF, Ether und CH_2Cl_2 als auch in den aromatischen Lösungsmitteln ist der Komplex **13** sehr gut löslich, während er in Alkanen sehr schlechte Löslichkeiten zeigt. Die Verbindung zersetzt sich in halogenhaltigen Lösungsmitteln wie CHCl_3 und CCl_4 langsam. Die Untersuchung zeigt, dass das Hydrid gegen ein Chloratom ausgetauscht wird. Dies steht im Einklang mit der Literatur⁶⁰.

3.3.3.1 Reversible Reaktion zwischen **11** und **13**

Die intramolekulare C-H Aktivierung der Verbindung **11** erwies sich als reversible Reaktion. Bei UV-Bestrahlung wird ein CO-Ligand von **11** abgespalten. Wenn man Kohlenmonoxid 40 Minuten lang in die Lösung (Benzol) der Verbindung **13** einleitet, findet die Rückreaktion unter Bildung des Eduktes **11** statt (s. Schema 3.3.3.1). Der Ablauf der Rückreaktion wird bereits nach wenigen Minuten durch die Gelbfärbung der Lösung beobachtet. Dies konnte weiter mittels massen- und protonenspektrometrischer Untersuchungen verfolgt und bestätigt werden. Nach der CO-Einleitung beobachtet man wieder das Molekülion des Komplexes $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})_2]$ **11** bei $m/z = 642$. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, dass alle entsprechenden Signale von **11** nach der CO-Einleitung erneut zu erkennen sind.

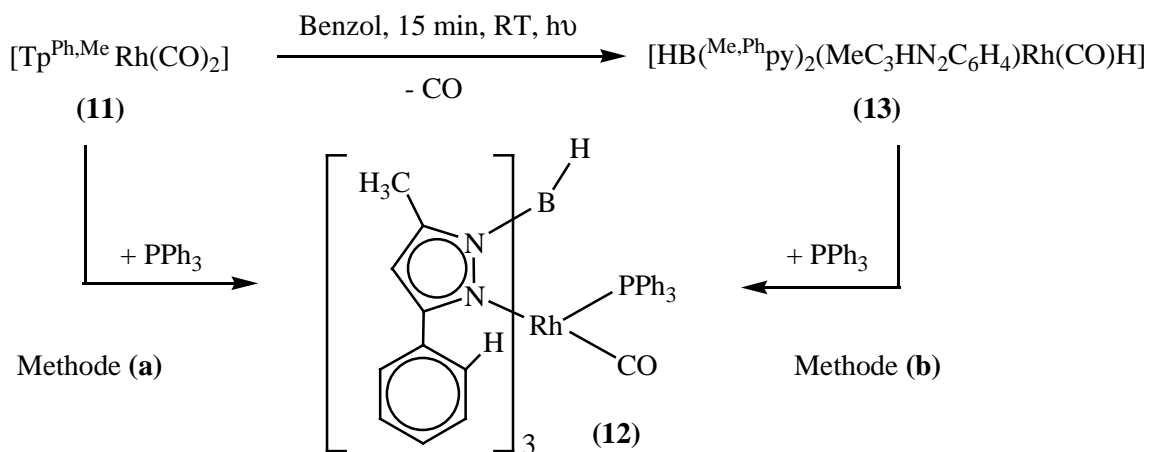


Schema 3.3.3.1: Reversible Reaktion zwischen **11** und **13**

3.3.3.2 Alternativer Syntheseweg zur Verbindung **12** über **13**

Durch Reaktion von **11** mit PPh_3 erfolgt die Darstellung der Verbindung $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ **12**, die Ausbeute liegt jedoch bei nur 32 % [s. Schema 3.3.3.2.1, Methode (a)]. Die in Kapitel 3.3.2.3 beschriebene Eintopf-Reaktion erhöht die Ausbeute auf 74%.

Nach der erfolgreichen Herstellung der Verbindung **13** bietet sich ein neuer Syntheseweg an, um den Triphenylphosphanrhodium-Komplex **12** mit hoher Ausbeute und geringer Reaktionszeit darzustellen. Ausgehend vom Komplex **11** kann die Verbindung **13** innerhalb von 35 Minuten ohne einen weiteren Reinigungsschritt dargestellt werden. Man gibt ein Äquivalent PPh_3 in die bestrahlte Lösung und lässt 20 Minuten rühren. Dadurch wird der Komplex **12** in einer größeren Reinheit hergestellt [s. Schema 3.3.3.2.1, Methode (b)]. Der Versuch wird mittels protonenresonanzspektrometrischer Untersuchungen verfolgt. Bereits nach 20 Minuten sind im ^1H -NMR-Spektrum die Signale für das Hydrid am Rhodium nicht mehr zu erkennen, statt dessen erscheinen alle Signale für den Komplex **12**. Die Umsetzung ist quantitativ.



Schema 3.3.3.2.1: Darstellung der Verbindung **12** [Methode (a) und (b)]

3.3.3.3 Kristallstruktur von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ **13**

Durch Anwendung der Diffusionsmethode bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ können aus einer gemischten Benzol/Toluol-Lösung röntgenfähige farblose Einkristalle gewonnen werden.

Ein ausgewählter Einkristall mit den Dimensionen $(0.26 \times 0.23 \times 0.10)\text{ mm}^3$ wurde auf einem Dreiviertelkreisdiffraktometer *Siemens Smart* unter Verwendung von Mo K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) bei RT untersucht. Die Zellkonstanten wurden mittels einer Verfeinerung nach der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode bestimmt. Im ω -Scan wurden insgesamt 5116 Reflexintensitäten aufgenommen, von denen nach Mittelung aller symmetrieäquivalenter Reflexe 2032 symmetrieunabhängige verblieben.

Die Struktur wurde mit der direkten Methode gelöst (SIR 97). $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ **13** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 15) mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Zelle enthält zusätzlich pro Formeleinheit ein halbes Benzolmolekül (Lösungsmittel) am Rande der Zelle (Symmetriezentrum). Dieses ist vermutlich fehlgeordnet (daher die sehr großen Temperaturfaktoren), konnte jedoch nicht verfeinert werden. Das Benzolmolekül wurde mit DFIX-Befehlen strukturell optimiert. Die relativ schlechte Qualität des Datensatzes bedingt, dass bei der anisotropen Verfeinerung die Atome C1, C6, C11, C13, C19, C20, C32, C33, C34 und B1 nicht positiv definiert sind. Das Hydrid H1A wurde lokalisiert und mit einem festen Temperaturfaktor verfeinert. Die Positionen der meisten Wasserstoffatome wurden unter Annahme idealer Lagen mit den Abständen 0.97 \AA und 0.96 \AA ($C_{\text{sp}^3}\text{-H}$) bzw. 0.93 \AA ($C_{\text{sp}^2}\text{-H}$) berechnet und dem Strukturmodell hinzugefügt.

In Abbildung 3.3.3.3.1 wird der Komplex $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ **13** mit Benzolmolekül inklusive der Atomnummerierung gezeigt. Es ist in Abbildung 3.3.3.3.2 zusätzlich eine unterschiedliche Perspektive der im Kristall vorliegenden Molekülstruktur wiedergegeben. Hierbei liegt die Blickrichtung entlang der B-Rh-Achse. Die intermolekulare Vernetzung der Moleküle über $\text{H}(\text{an C4})\cdots\text{O}(\text{Carbonyl-Ligand})$ -Wechselwirkungen zeigt Abbildung 3.3.3.3.3. Die Messbedingungen und wichtigen Kristallstrukturdaten, die Atomkoordinaten und U_{eq} , die anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, die Wasserstoffpositionen, Bindungsabstände, ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sowie ausgewählte Mittelwerte der Bindungsabstände und Interplanarwinkel sind im Anhang in Tabelle 8 bis Tabelle 14 zusammengefasst.

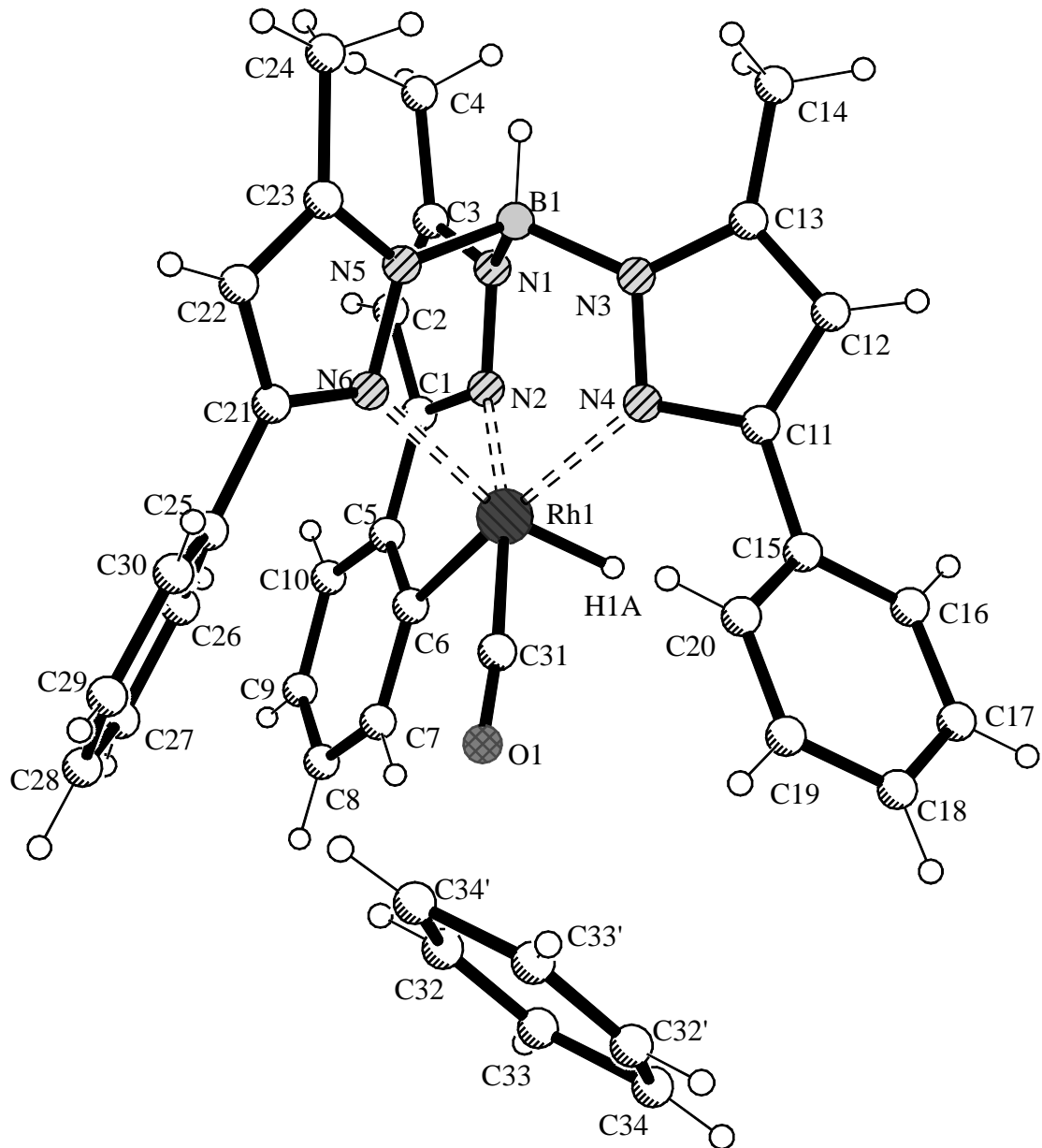


Abbildung 3.3.3.3.1:

Molekülstruktur von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}]$ **13** mit einem Benzol-Molekül

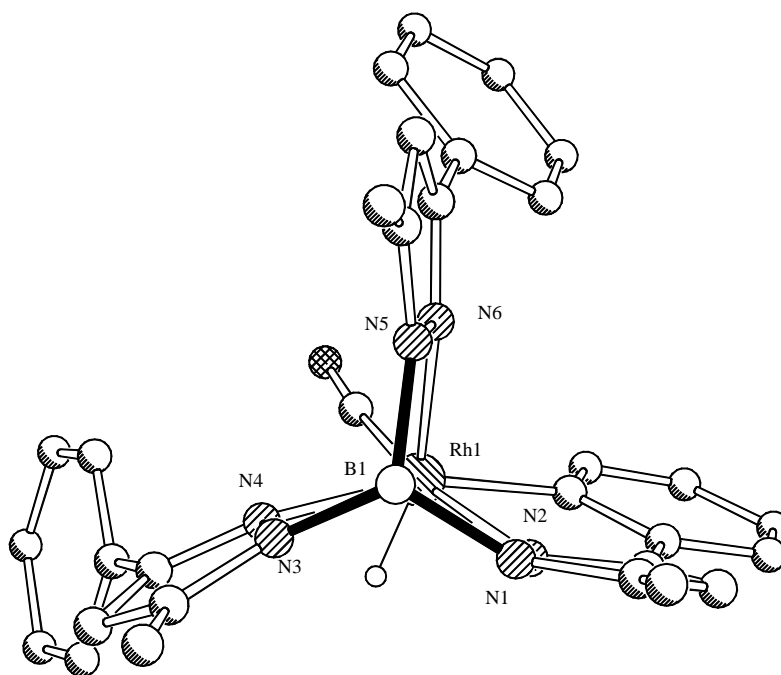


Abbildung 3.3.3.3.2: Molekülstruktur von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ **13** (Draufsicht, entlang der B-Rh-Achse)

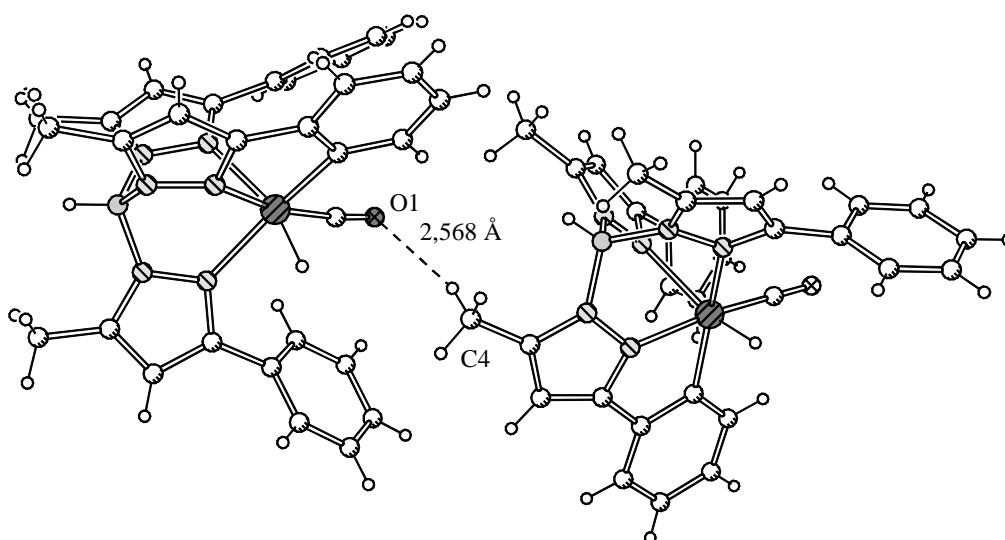


Abbildung 3.3.3.3.3: Ausschnitt aus der Packung von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ **13** (H...O-Wechselwirkung)

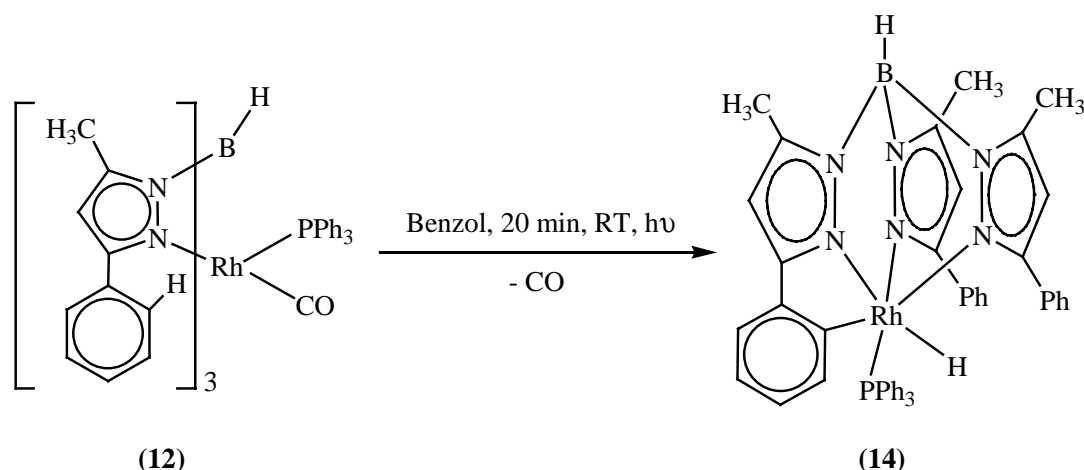
Aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse folgt für $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ **13** eine 6-fache Koordination am Zentralmetall. Damit steht die Festkörperstruktur im Gegensatz zur Konformation in Lösung. Im Molekül ist der Tp-Ligand κ^3 mit N2, N4, N6 ans Rhodiumatom koordiniert, und der C-H-aktivierte Phenylring einer Pyrazolyleinheit ist zusätzlich mit dem ortho-Kohlenstoffatom C6 ans Rhodium gebunden. Mit einem Hydrid und einem Carbonyl-Liganden besitzt das Rhodiumatom 18 VE und eine pseudooktaedrische Koordinationsgeometrie. Das Hydrid wurde lokalisiert, dessen Abstand zum Rhodiumatom beträgt 1.372 Å; dieser Wert ist deutlich kleiner als Werte in der Literatur, z.B. 1.58 Å für Rh-H (terminal), 1.775 Å für Rh-H (μ_2), 1.858 Å für Rh-H (μ_3)⁶¹.

Der C-H-aktivierte Phenylring bindet das Rhodiumatom mit dem ortho-Kohlenstoffatom (C6), somit bilden Rh1, N2, C1, C5 und C6 einen dynamisch stabilen Chelat-Fünfring. Der Bindungswinkel N2-Rh1-C6 liegt bei 78.7°, während die Bindungswinkel N4-Rh1-N6 und N6-Rh1-N2 82.9° bzw. 80.6° betragen. Die Abstände der Stickstoffatome N2, N4, N6 zum Rhodiumatom sind aufgrund der verschiedenen trans-Liganden nicht identisch. Das trans zur Carbonylgruppe stehende N2-Atom besitzt einen Bindungsabstand von 2.042 Å zum Rhodiumatom, der aufgrund des trans-Einflusses kürzer ist als die trans zum Hydrid stehende Rh1-N6-Bindung (2.236 Å). Der Rh1-C31-Bindungsabstand liegt bei 1.808 Å und ist etwas kürzer als bei Verbindung **12** (1.851 Å) und als der Literaturwert für die Verbindung $[\text{Tp}^{\text{CF}_3,\text{Me}}\text{Rh}(\text{CO})_2]$ ⁶² (1.83 Å). Im Einklang mit der stärkeren Metall-C-Bindung in **13** steht die Verlängerung der C-O-Bindung (1.175 Å gegenüber 1.134 Å und 1.124 Å in **11** bzw. 1.15 Å im freien CO) entsprechend dem π -Rückbindungseffekt vom Zentralmetall. Die drei trans-Winkel am Rhodiumatom betragen 168.5°, 162.7° und 161.8° und zeigen somit deutlich die Verzerrung der oktaedrischen Geometrie. Der Grund hierfür ist zum einen der gleich 3-fach ans Zentralmetall koordinierende Tp-Ligand und zum anderen die Ringspannung im C-H-aktivierten Pyrazolylteil.

Entlang der Bor-Rhodium-Achse (s. Abbildung 3.3.3.3.2) beobachtet man, dass die drei Winkel zwischen den Pyrazolylringen unterschiedlich sind. Der Winkel zwischen den Ebenen Rh1-N1-N2-B1 und Rh1-N3-N4-B1, wo das Hydrid sitzt, beträgt 111.1° und ist größer als die beiden anderen, obwohl das Hydrid kleiner als der Carbonyl-Ligand ist. Die Winkel zwischen den Ebenen Rh1-N3-N4-B1 und Rh1-N5-N6-B1, Rh1-N5-N6-B1 und Rh1-N1-N2-B1 betragen 108.1° bzw. 107.2°. Eine intermolekulare H...O-Wechselwirkung (s. Abbildung 3.3.3.3.3) ist in der Kristallpackung zu erkennen. Die Wasserstoffbrückenbindung befindet sich zwischen dem Sauerstoffatom des Carbonyl-Liganden und einem Wasserstoffatom der Methylgruppe (C4) mit einem Abstand von 2.568 Å.

3.3.4 Synthese von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}$ **14**

Die UV-Bestrahlungsreaktion wurde in Benzol durchgeführt. Die Verbindung **12** wurde in Benzol gelöst und neben die UV-Lampe mit einem Abstand von ca. 5 cm gestellt. Ausschließend wurde die gelbe Lösung 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und bestrahlt. Dabei wurde die Lösung langsam farblos (s. Schema 3.3.4.1). Nach der Bestrahlung wird das Lösungsmittel sofort am Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt in Form eines weißen Pulvers mit sehr guten Ausbeuten von 97 %.



Schema 3.3.4.1: Darstellung von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}$ **14**

Die Verbindung **14** ist wie Verbindung **13** im Feststoff eine oktaedrisch koordinierte Spezies, deren Struktur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden kann. Die Reaktion läuft nach folgendem Mechanismus ab. Zunächst wird durch die UV-Bestrahlung der CO-Ligand der Verbindung **12** abgespalten. Dadurch entsteht die freie Koordinationsstelle am Zentralmetall, und danach erfolgt die C-H-Aktivierung am Phenylring. Eine C-H-Aktivierung des Lösungsmittels Benzol oder eines Phenylringes des Phosphanliganden beobachtet man hierbei nicht. Dies zeigt, dass die intramolekulare C-H-Aktivierung der Verbindung **13** gegenüber der intermolekularen bevorzugt ist. Die Erklärung dafür ist, dass der Pyrazolyling eine Phenylgruppe besitzt und durch den Chelateffekt ein stabiler Fünfring entsteht.

Das Produkt $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}$ **14** wurde mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Das Protonenresonanzspektrum ist in Abbildung 3.3.4.1 dargestellt. Die Protonen der drei Methylgruppen erscheinen bei chemischen Verschiebungen von 2.07, 2.26 und 2.41 ppm, denn die drei Pyrazolylinge sind nicht chemisch äquivalent. Aus dem selben Grund liefern die Methinprotonen je ein scharfes Signal bei 5.63, 5.75 und 5.82 ppm im Verhältnis von 1:1:1. Das Hydrid am Rhodiumatom erscheint im typischen Bereich bei hohem Feld bei -11.24 ppm. Durch die zusätzliche Kopplung mit dem Rhodiumatom und Phosphoratom

wird das Signal zu einem Dublett von Dubletts mit einer J_{RhH} -Kopplungskonstanten von 23.0 Hz bzw. einer ${}^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 16.0 Hz aufgespalten. Die Signale der Phenylgruppen liegen zwischen 6.40 und 7.82 ppm. Die Signale für PPh_3 werden zwischen 6.69 und 6.88 ppm detektiert. Der Wasserstoff am Boratom wurde nicht detektiert. Im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liefert das Phosphoratom ein scharfes Dublett bei 58.18 ppm mit einer ${}^1J_{\text{PRh}}$ -Kopplung von 149.68 Hz.

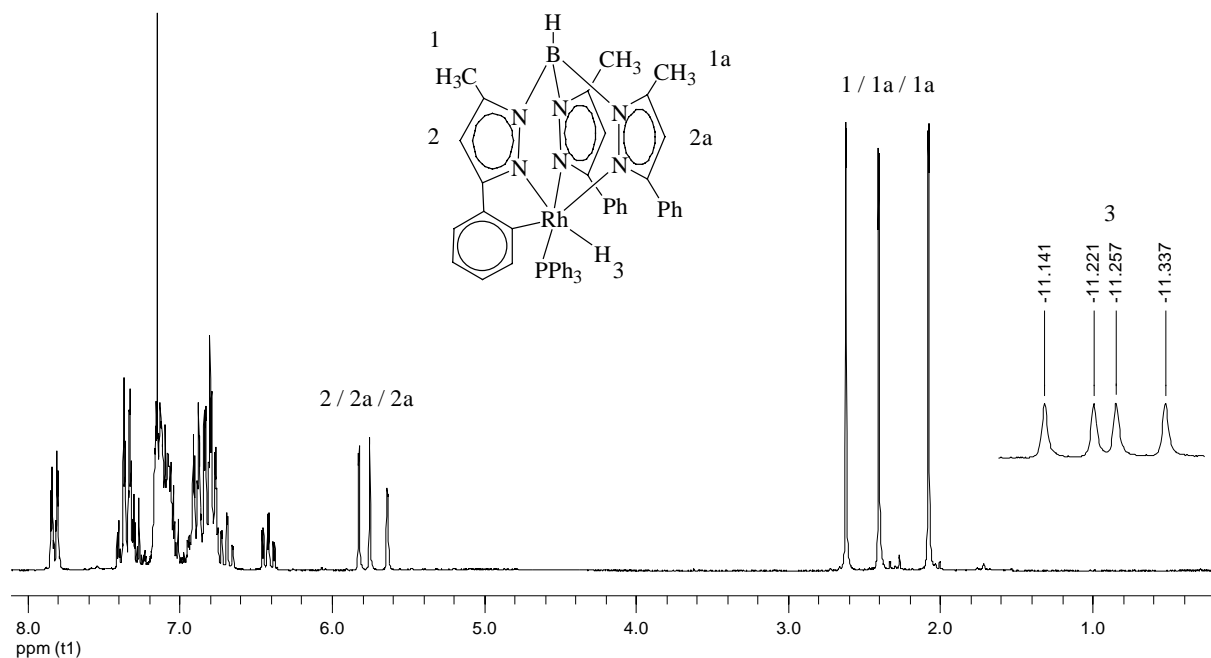


Abbildung 3.3.4.1: 200 MHz ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}]$ **14** in C_6D_6

Das temperaturabhängige NMR-Spektrum des Komplexes **14** zeigt ein ähnliches Phänomen wie bei **13** (s. Abbildung 3.3.4.2). Während sich die chemischen Verschiebungen für die Methylgruppen nur leicht ändern, kommt es für zwei der Methinprotonen zu einer Vertauschung der relativen Lagen; das dritte Methinprotonensignal bleibt annähernd unverändert.

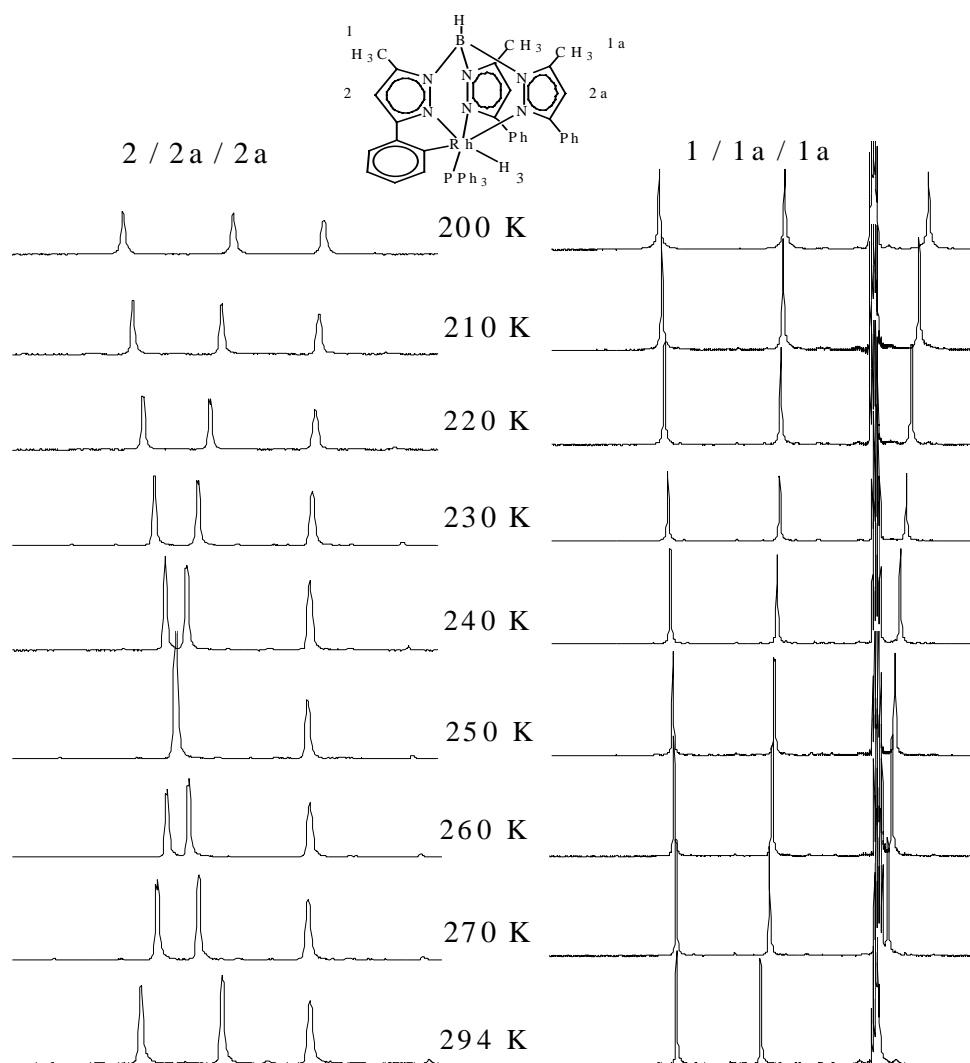


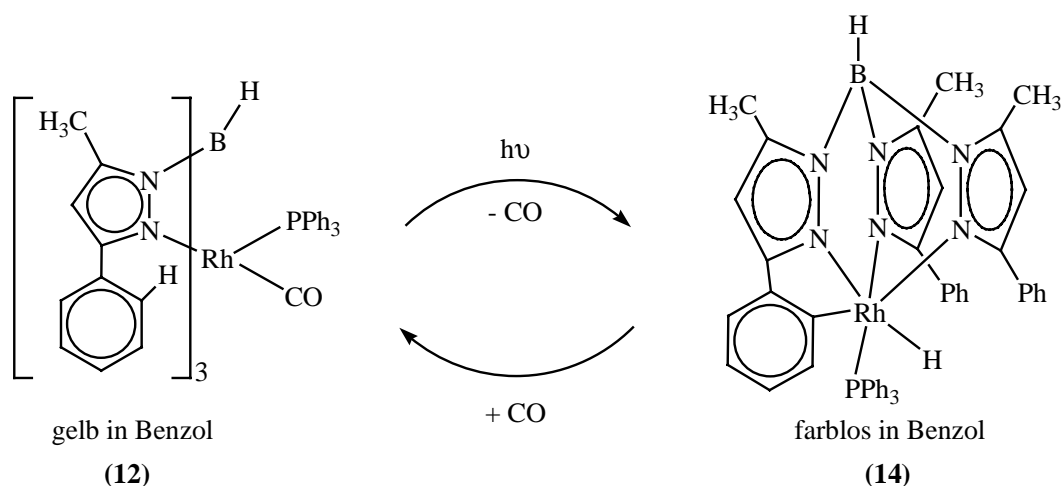
Abbildung 3.3.4.2 Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von $[\text{HB}(\text{Me}, \text{Ph})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}]$ **14** in d_8 -Toluol

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **14** liefern die drei Methylkohlenstoffatome der Pyrazolyrlinge drei Singuletts bei 12.59, 13.11 und 13.47 ppm, während die Methinkohlenstoffatome der Pyrazolyrlinge drei unterschiedliche Signale bei 105.34, 105.82, 106.94 ppm zeigen. Das ans Rhodium gebundene Kohlenstoffatom liefert aufgrund der Kopplung mit dem Zentralmetall und dem Phosphoratom ein Dublett von Dubletts bei 161.48 ppm. Die J_{RhC} - und $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten betragen 29.2 Hz bzw. 11.0 Hz. Während die Signale für die Methyl-substituierten ipso-Kohlenstoffatome bei 141.88, 142.79 und 144.15 ppm erscheinen, werden die Singuletts der Phenyl-substituierten ipso-Kohlenstoffatome bei 151.44, 155.84 und 163.82 detektiert. Die Daten des ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums stehen in Einklang mit den Literaturwerten für den Komplex $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})\{\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_3)(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2\}]$ ⁶⁰. Die restlichen Signale der Phenylgruppen liegen im typischen Bereich von 120 bis 145 ppm, wobei die Peaks des PPh_3 -Liganden charakteristische P-C-Kopplungen zeigen.

Das Molekülion erscheint im Massenspektrum des Komplexes $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}$ **14** bei $m/z = 848$ mit einer starken Intensität von 44 %. Durch die Abspaltung eines Pyrazolyrings kann man einen Peak für das Ion $[\text{M}^+ - \text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]$ bei $m/z = 690$ mit einer Intensität von 68 % beobachten. Der Basispeak wird durch das Fragment $[\text{M}^+ - \text{PPh}_3 - \text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]$ bei $m/z = 428$ gebildet, während das Pyrazolyling-Ion $[\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]^+$ sich bei $m/z = 158$ mit einer Intensität von 28 % befindet.

3.3.4.1 Reversible Reaktion zwischen **12** und **14**

Die intramolekulare C-H Aktivierung der Verbindung **12** ist ebenfalls eine reversible Reaktion wie bei Verbindung **11**. Leitet man Kohlenmonoxid 40 Minuten lang in die Lösung (Benzol) der Verbindung **14** ein, findet die Rückreaktion statt und das Edukt **12** wird wieder gebildet (s. Schema 3.3.4.1.1). Der Ablauf der Rückreaktion wird bereits nach wenigen Minuten durch die Gelbfärbung der Lösung beobachtet. Dies konnte weiterhin mittels massenspektrometrischer Untersuchungen bestätigt werden. Nach der CO-Einleitung beobachtet man das Molekülion des Komplexes $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ **12** bei $m/z = 876$.



Schema 3.3.4.1.1: Reversible Reaktion zwischen **12** und **14**

3.3.4.2 Kristallstruktur von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}$ **14**

Durch langsames Verdampfen des Solvens bei 5 °C können aus einer gemischten Ether/THF-Lösung röntgenfähige farblose Einkristalle gewonnen werden.

Ein ausgewählter Einkristall mit den Dimensionen $(0.38 \times 0.36 \times 0.32)$ mm³ wurde auf einem Dreiviertelkreisdiffraktometer *Siemens Smart* unter Verwendung von Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) bei 293 K untersucht. Die Zellkonstanten wurden mittels einer Verfeinerung nach der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode bestimmt. Im ω -Scan wurden insgesamt 35084

Reflexintensitäten aufgenommen, von denen nach Mittelung aller symmetrieäquivalenter Reflexe 11200 symmetrieunabhängige verblieben.

Die Strukturlösung erfolgte mittels der Patterson-Methode, durch die die Position des Rhodiumatoms bestimmt wurde (SHELXS86). $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}$ **14** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2(1)/c (Nr. 14) mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Zelle enthält zusätzlich pro Formeleinheit zwei Tetrahydrofuranmoleküle (Lösungsmittel). Das Hydrid H0 wurde lokalisiert und mit festem Temperaturfaktor verfeinert. Die Positionen der meisten Wasserstoffatome wurden unter Annahme idealer Lagen mit den Abständen 0.97 Å und 0.96 Å ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$) bzw. 0.93 Å ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$) berechnet und dem Strukturmodell hinzugefügt.

In Abbildung 3.3.4.2.1 wird der Komplex $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}$ **14** mit den THF-Molekülen inklusive der Atomnummerierung gezeigt. In Abbildung 3.3.4.2.2 ist zusätzlich eine unterschiedliche Perspektive der im Kristall vorliegenden Molekülstruktur wiedergegeben. Wegen der besseren Übersichtlichkeit wurde ein Großteil der C-Atome weggelassen. Abbildung 3.3.4.2.3 zeigt die Elementarzelle. Die Messbedingungen und wichtigen Kristallstrukturdaten, die Atomkoordinaten und $U_{\text{(eq)}}$, die anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, die Wasserstoffpositionen, Bindungsabstände, ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sowie ausgewählte Mittelwerte der Bindungsabstände und Interplanarwinkel sind im Anhang in Tabelle 15 bis Tabelle 21 zusammengefasst.

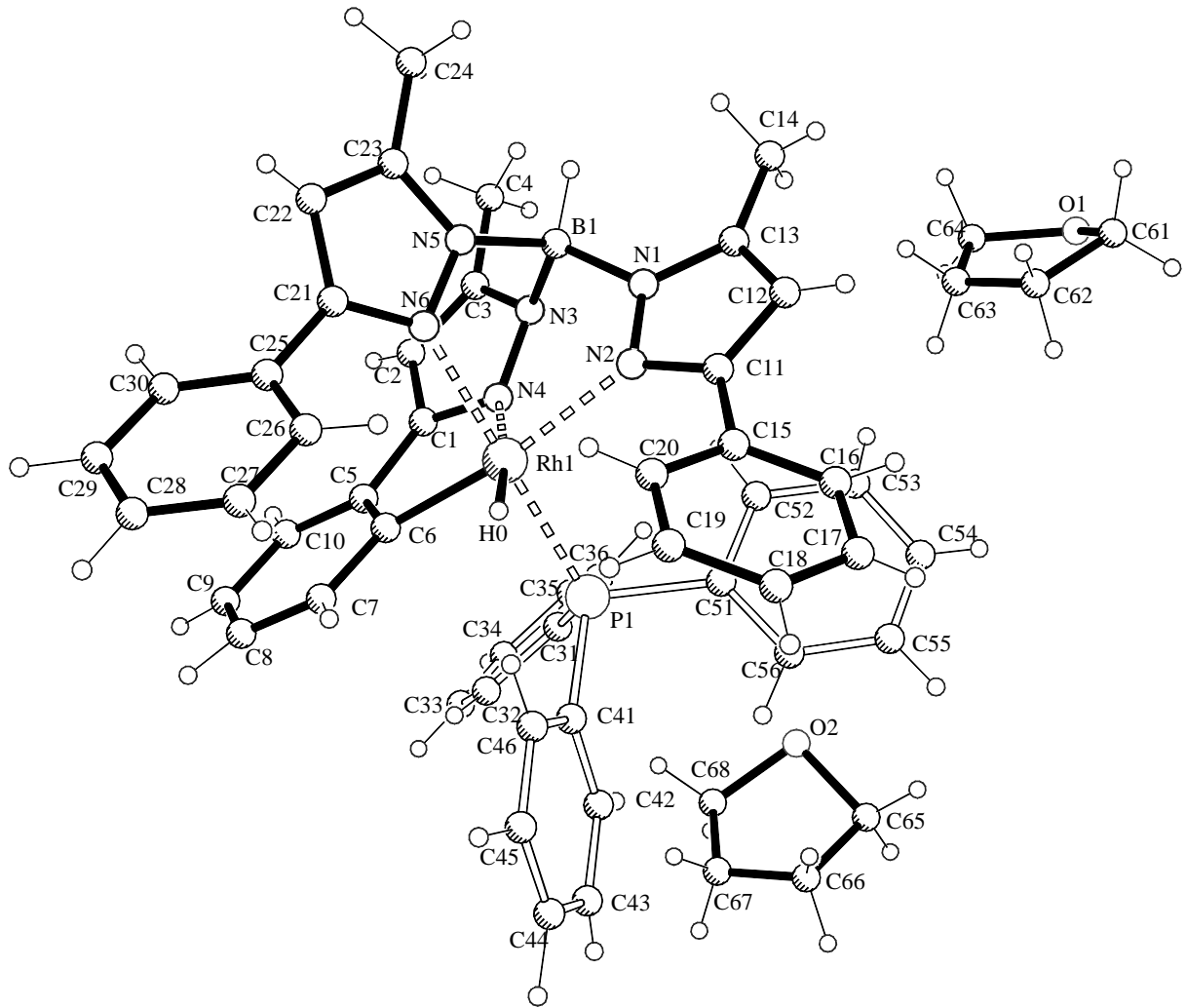


Abbildung 3.3.4.2.1:

PLUTON-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}$ **14** mit Tetrahydrofuranmolekülen

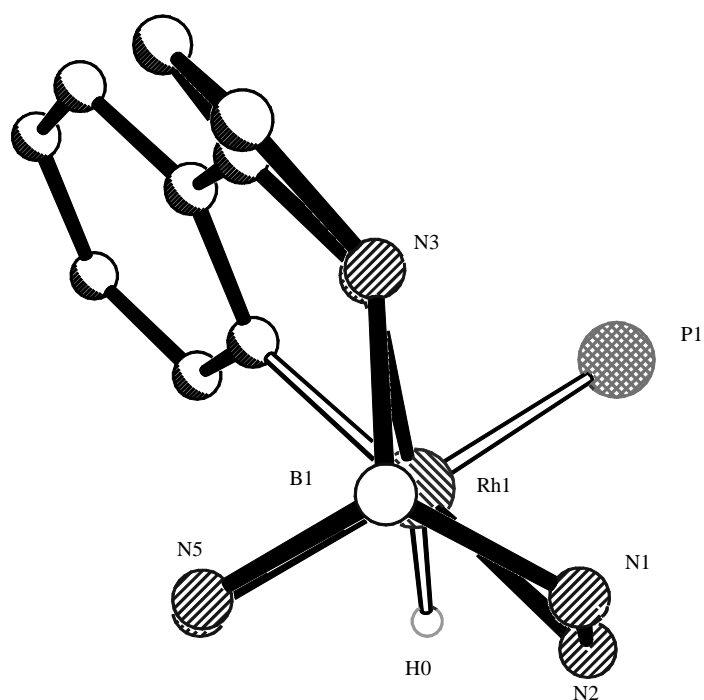


Abbildung 3.3.4.2.2: Molekülstruktur von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}]$ **14** (Perspektive entlang der B-Rh-Achse; Ph- und Me-Substituenten weggelassen)

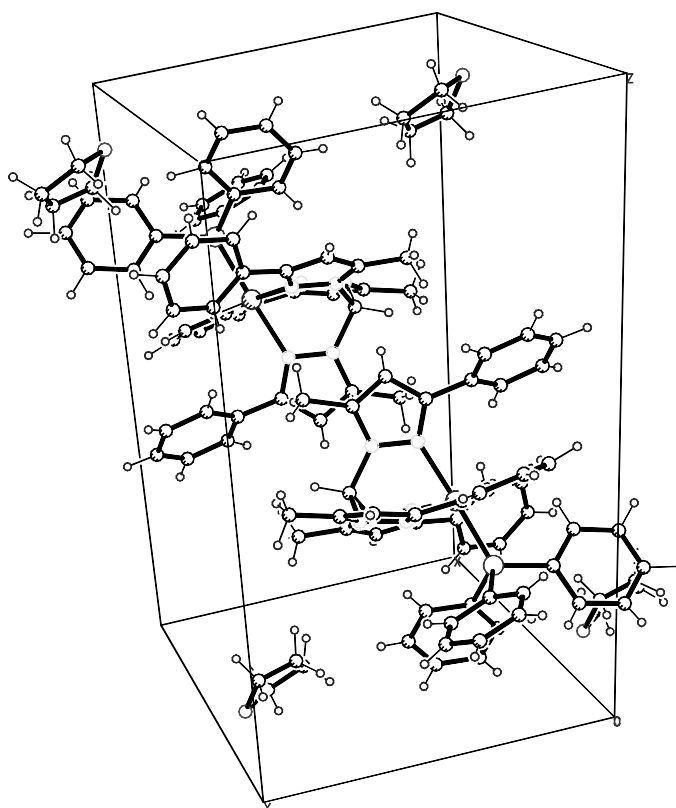


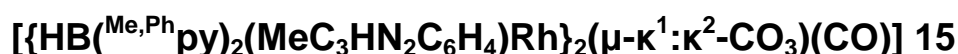
Abbildung 3.3.4.2.3: Darstellung der Elementarzelle von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}]$ **14**

Im Molekül ist der Tp-Ligand κ^3 mit N2, N4, N6 am Rhodiumatom koordiniert und der C-H-aktivierte Phenylsubstituent einer Pyrazolyleinheit ist zusätzlich mit dem ortho-Kohlenstoffatom C6 ans Rhodium gebunden. Mit einem Hydrid und einer Triphenylphosphangruppe besitzt das Rhodiumatom 18 VE und eine pseudooktaedrische Koordinationsgeometrie.

Der C-H-aktivierte Phenylring bindet das Rhodiumatom mit dem ortho-Kohlenstoffatom (C6), somit bilden Rh1, N4, C1, C5 und C6 einen dynamisch stabilen Chelat-Fünfring. Der Bindungswinkel N4-Rh1-C6 weist 79.0° auf, während die restlichen Bindungswinkel am Rh-Atom zwischen 79.8° und 99.7° für die cis-ständigen Positionen betragen. Die Verzerrung der oktaedrischen Koordination kann ferner an den beiden trans-Winkeln von 170.6° und 176.7° am Rhodium abgelesen werden. Der Grund für diese Verzerrung ist zum einen der sperrige Phosphanligand und zum anderen die Ringspannung in dem C-H-aktivierten Pyrazolylteil. Diese wird auch deutlich in dem Winkel, den die Pyrazolylebene (N3, N4, 1-C3) mit dem Phenylring (C5-C10) einschließt; dieser beträgt 23.4° . Im ungespannten System sollte er 0° betragen. Die Abstände der Stickstoffatome N2, N4, N6 zum Rhodiumatom sind aufgrund der verschiedenen trans-Liganden nicht identisch. Der Rh1-N2-Bindungsabstand beträgt 2.192 \AA und ist länger als die beiden anderen Rh1-N4 (2.092 \AA), Rh1-N6-Bindungen (2.116 \AA) und auch der in der Literatur⁵⁶ angegebene Mittelwert von 2.11 \AA . Das Kohlenstoffatom C6 bindet das Rhodiumatom mit einem Abstand von 2.013 \AA . Der Rh-P-Bindungsabstand ist mit 2.241 \AA etwas kürzer als der bei den quadratisch planaren Verbindungen **12** (2.2683 \AA) und $[\text{Tp}^{\text{Me,Me}}\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^{63}$ (2.272 \AA). Für den oktaedrischen Komplex $[\text{Rh}(o\text{-O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)(\text{PPh}_3)\text{Tp}']^{63,64}$ fand man sogar 2.364 \AA .

Entlang der Bor-Rhodium-Achse (s. Abbildung 3.3.4.2.2) beobachtet man, dass die drei Winkel zwischen den drei Pyrazolyringen unterschiedlich sind. Der Winkel zwischen den Ebenen Rh1-N3-N4-B1 und Rh1-N1-N2-B1, wo das sperrige Triphenylphosphan sitzt, beträgt 134.0° und ist größer als die beiden anderen. Die Winkel zwischen den anderen betragen 113.1° bzw. 112.9° . Die Winkeldifferenz beträgt ca. 20° . Der Grund liegt darin, dass die Triphenylphosphangruppe sehr groß ist und die zwei Pyrazolyringe zur anderen Seite drückt. Dadurch ist die oktaedrische Anordnung etwas verzerrt.

3.3.5 Versuche zur Synthese von



3.3.5.1 Vorbemerkungen

Bei einem Versuch, die Verbindung **13** zu kristallisieren, erhielten wir Kristalle von **15** mit überraschender Struktur. Abbildung 3.3.5.2.1. zeigt die zweikernige Verbindung, in der die beiden Rh-Atome durch ein Carbonat verbrückt sind. Beide Rh-Atome sind wiederum oktaedrisch koordiniert und besitzen 18 VE. Beide Rh-Atome sind κ^3 an ihren jeweiligen Tp-Liganden koordiniert, von denen

erwartungsgemäß ein Phenylring direkt an das Metall gebunden ist. Ein Rhodium trägt noch einen Carbonylliganden, es sind jedoch keine Hydridliganden mehr im Komplex enthalten. Wir vermuteten, dass das Carbonat bei dem Kristallisationsversuch durch Oxidation mit Spuren von Sauerstoff entstanden ist. Der mögliche Mechanismus, der zu dieser völlig unerwarteten Verbindung **15** geführt hat, wird später diskutiert.

3.3.5.2 Kristallstruktur von **15**

Ein ausgewählter Einkristall mit den Dimensionen $(0.64 \times 0.21 \times 0.12)$ mm³ wurde auf einem Dreiviertelkreisdiffraktometer *Siemens Smart* unter Verwendung von Mo K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) bei 293 K untersucht. Die Zellkonstanten wurden mittels einer Verfeinerung nach der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode bestimmt. Im ω -Scan wurden insgesamt 20691 Reflexintensitäten aufgenommen, von denen nach Mittelung aller symmetrieäquivalenter Reflexe 11721 symmetrieunabhängige verblieben.

Die Strukturlösung erfolgte mittels der Schweratom-Methode, mit der die Positionen der Rhodiumatome bestimmt wurden (SHELXS86). $[\{\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}\}_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}\}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{CO})$ **15** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Zelle enthält zusätzlich pro Formeleinheit zwei Ethermoleküle (Lösungsmittel). Die Positionen der meisten Wasserstoffatome wurden unter Annahme idealer Lagen mit den Abständen 0.97 Å und 0.96 Å (C_{sp3}-H) bzw. 0.93 Å (C_{sp2}-H) berechnet und dem Strukturmodell hinzugefügt.

In Abbildung 3.3.5.2.1 wird der Komplex $[\{\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}\}_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}\}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{CO})$ **15** inklusive der Atomnummerierung gezeigt. In Abbildung 3.3.5.2.2 ist zusätzlich eine unterschiedliche Perspektive der im Kristall vorliegenden Molekülstruktur wiedergegeben. Dabei wurden zur besseren Übersichtlichkeit die Phenylringe und Methylgruppen der Tp-Liganden weggelassen. Abbildung 3.3.5.2.3 zeigt die Elementarzelle. Die Messbedingungen und wichtigen Kristallstrukturdaten, die Atomkoordinaten und U_{eq} , die anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, die Wasserstoffpositionen, Bindungsabstände, ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sowie ausgewählte Mittelwerte der Bindungsabstände und Interplanarwinkel sind im Anhang in Tabellen 22 bis Tabelle 28 zusammengefasst.

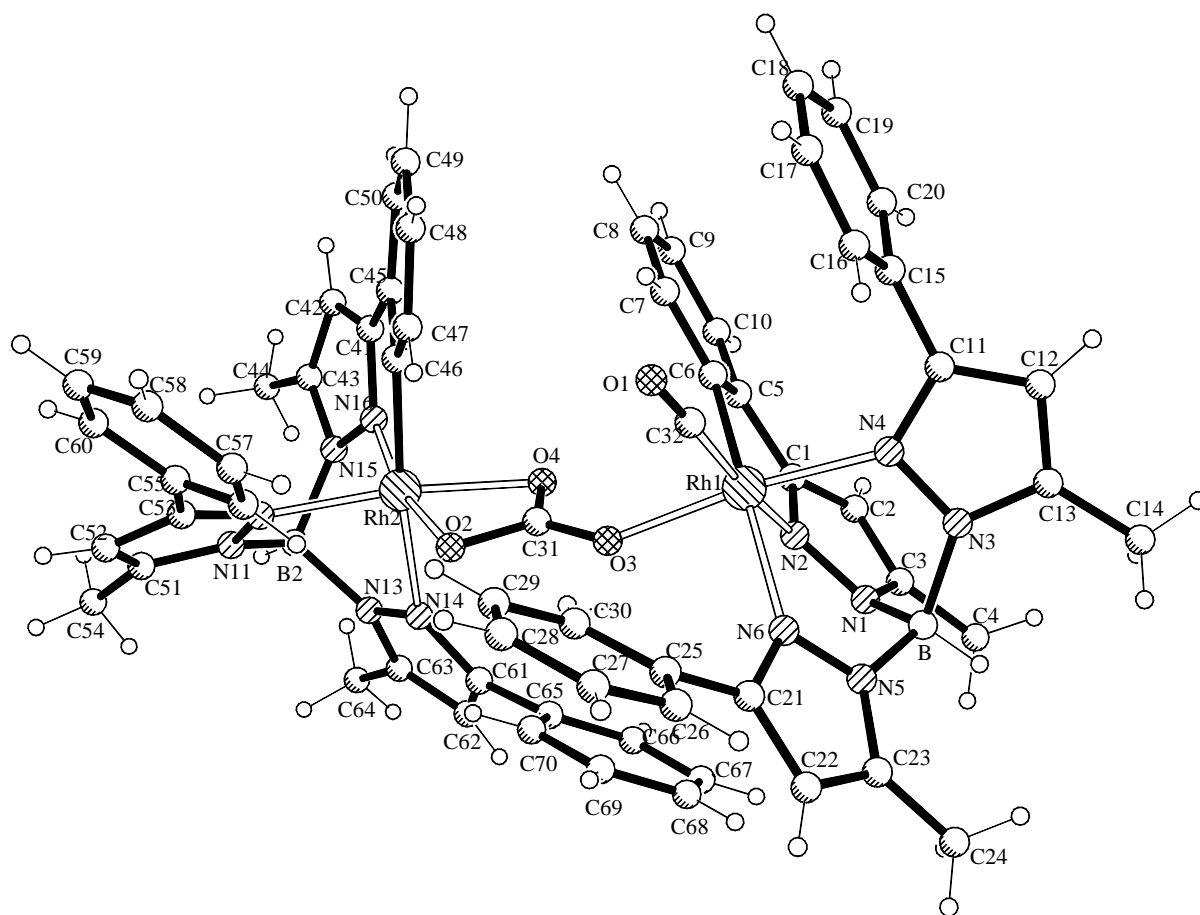


Abbildung 3.3.5.2.1: Molekülstruktur von $[\{HB^{Me,Ph}py\}_2(MeC_3HN_2C_6H_4)Rh]_2(\mu-\kappa^1:\kappa^2-CO_3)(CO)$ **15**

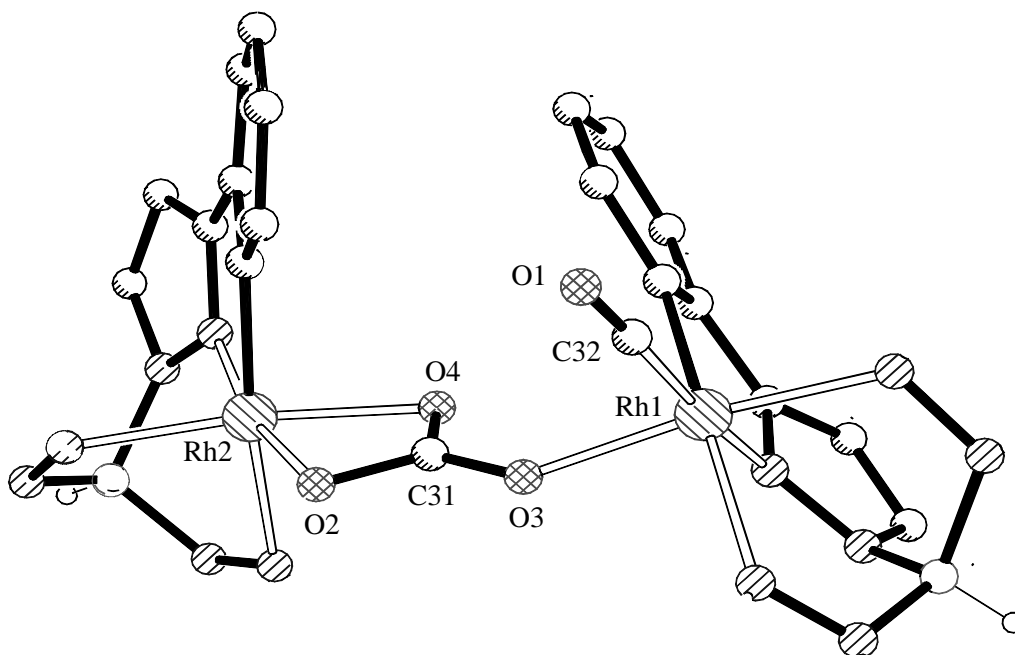


Abbildung 3.3.5.2.2: Molekülstruktur von $[\{HB^{Me,Ph}py\}_2(MeC_3HN_2C_6H_4)Rh]_2(\mu-\kappa^1:\kappa^2-CO_3)(CO)$ **15** (Ph- und Me-Substituenten weggelassen)

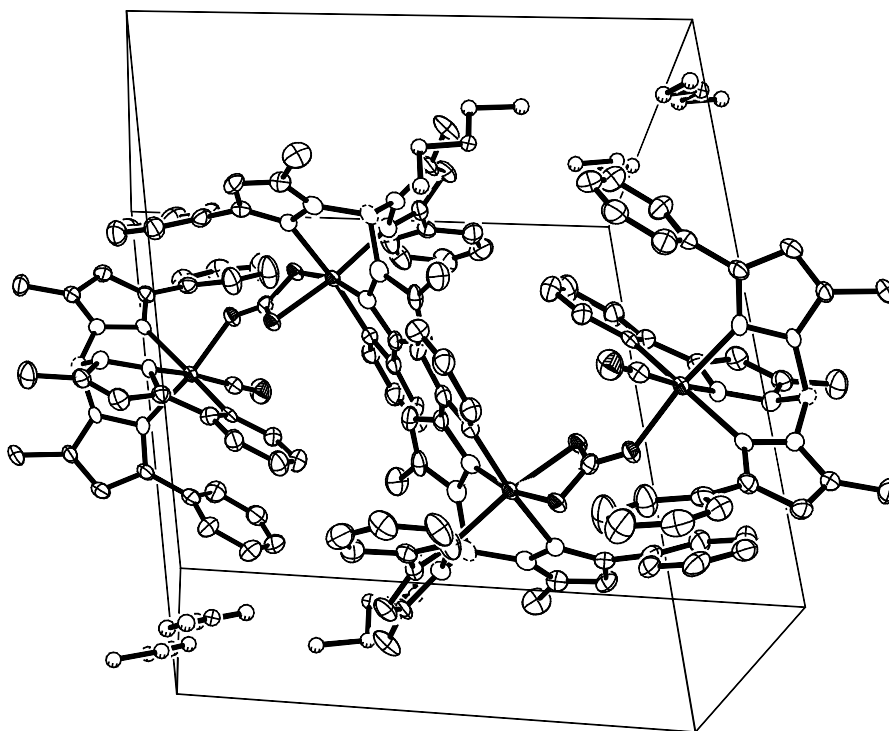


Abbildung 3.3.5.2.3: Darstellung der Elementarzelle von $[\{\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}\}_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}\}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{CO})]$ **15** inklusive der Ethermoleküle

Der Komplex **15** enthält zwei C-H-aktivierte Tp-Rh-Fragmente, die durch ein Carbonat verbrückt sind. Die Abstände zwischen dem Carbonat und den zwei Rhodiumatomen sind etwa gleich [Rh1-O3 (2.045 Å); Rh2-O4 (2.069 Å); Rh2-O2 (2.066 Å)], obwohl das Carbonat unsymmetrisch an die Rhodiumatome koordiniert ist. Die Rh-O-Bindungsabstände stimmen gut mit denen in $[\text{Rh}(o\text{-O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)(\text{PPh}_3)\text{Tp}]^{63}$ (Mittelwert 2.023 Å) überein. Aufgrund der sterischen Wechselwirkungen zwischen den Phenylgruppen der Tp-Liganden besitzen die zwei oktaedrischen Einheiten keine gemeinsame Koordinationsebene, sondern sind gegeneinander geneigt. Der Interplanarwinkel zwischen Ebene 13 [C31, O2-O4] und Ebene 14 [Rh1, C32, O2] beträgt 57.25°.

In beiden Tp-Rh-Fragmenten ist je ein Phenylring mit dem ortho-Kohlenstoffatom (C46 bzw. C6) an das jeweilige Rhodiumatom σ -gebunden. Die Abstände des Stickstoffatoms N2, N4, N6 zum Rh1 bzw. N12, N14, N16 zum Rh2 sind aufgrund der jeweils verschiedenen trans-Liganden nicht identisch. Die beiden trans zu den ortho-Kohlenstoffatomen stehenden Stickstoffatome N14 und N6 besitzen aufgrund des stärksten trans-Einfluss die längsten Bindungen zum Zentralatom [N6-Rh1 (2.223 Å), N14-Rh2 (2.278 Å)]. Dies steht mit den Strukturen der Verbindungen **13** und **14** im Einklang. Der CO-Bindungsabstand beträgt 1.127 Å und ist etwas kürzer als in der Verbindung **11** (1.134 Å und 1.124 Å) und **13** (1.175 Å).

Generell sind nur wenige Komplexe in der Literatur beschrieben, in denen zwei Metallzentren durch ein Carbonat verbrückt sind. Hierbei sind bisher folgende Geometrien beobachtet worden, die in Abbildung 3.3.5.2.4 (Typ A⁶⁵, Typ B⁶⁶, Typ B'⁶⁷, Typ C^{68,69,70}) veranschaulicht sind.

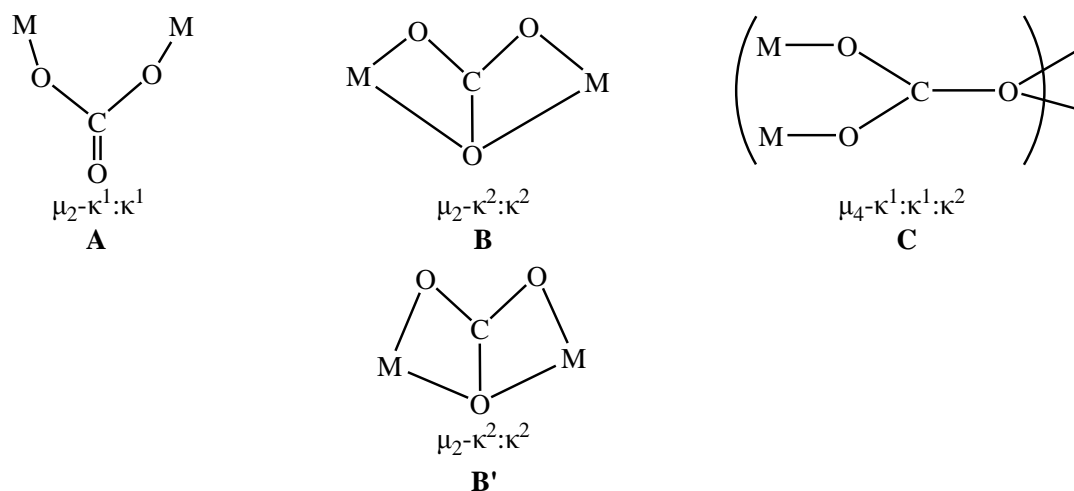


Abbildung 3.3.5.2.4

Die in Verbindung **15** gefundene $\mu_2\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^1$ Verbrückung stellt somit eine neuartige, bisher nicht kristallographisch beschriebene Struktur eines Carbonatbrückenliganden dar. Die C-O-Bindungslängen variieren je nach Bindungsordnung in diesen Komplexen von 1.24 Å für unkoordinierte C-O-Doppelbindungen bis hin zu 1.31 Å für annähernde Einfachbindungen in einkernigen $\kappa^2\text{-CO}_3$ -Spezies. Das Kohlenstoffatom des Carbonates des Komplexes **15** besitzt etwa gleiche Abstände zu dessen Sauerstoffatomen (1.280 Å, 1.287 Å und 1.308 Å), die im charakteristischen Bereich liegen. Die drei Winkel im Carbonat sind unterschiedlich, wobei der O2-C31-O4-Winkel wegen der κ^2 -Koordination am Rh2 nur 114.9° beträgt und kleiner als die zwei anderen (118.2° und 126.8°) ist. Wenn man nur das Tp-Rh2-Fragment betrachtet, kann man die κ^2 -Koordination mit der häufig anzutreffenden Geometrie von Acetat-Verbindungen⁷¹ (s. Abbildung 3.3.5.2.5) vergleichen.

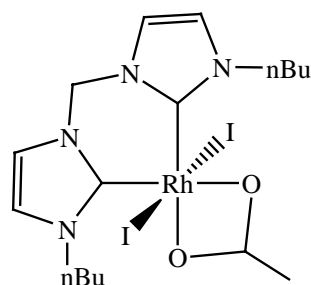


Abbildung 3.3.5.2.5: Rh-Acetat-Verbindung

Die Rh-O-Bindungsabstände in der Rh-Acetat-Verbindung betragen durchschnittlich 2.177 Å und sind wegen des trans-Einflusses der Carbene länger als im Komplex **15** (2.066 Å und 2.069 Å). Die oktaedrische Geometrie der von zwei Sauerstoffatomen des Carbonates koordinierten TpRh-Einheit ist ebenfalls aufgrund der Ringspannung etwas verzerrt, und der O2-Rh2-O4-Winkel wurde mit 63.69° bestimmt. Einen ähnlichen Wert findet man für die Rh-Acetat-Verbindung (60.15°).

3.3.5.3 Eigenschaften von **15**

Die Charakterisierung der Verbindung **15** erfolgt weiter mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS).

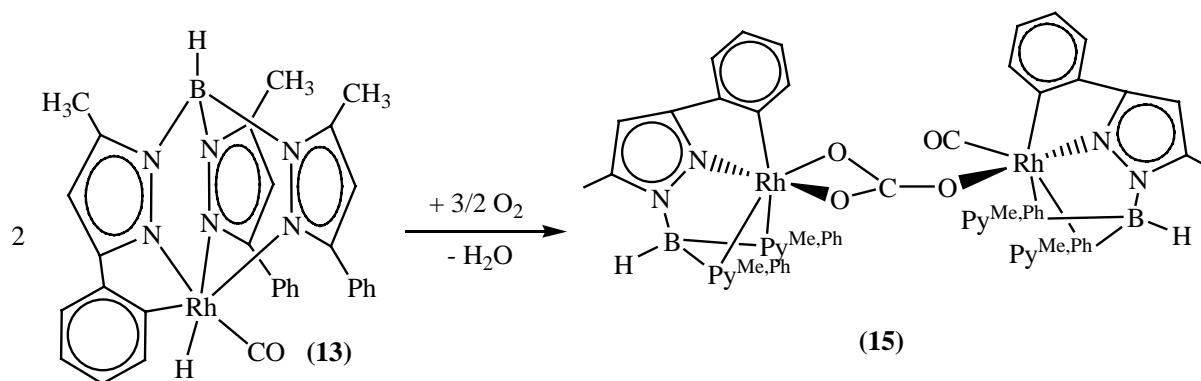
Wie die Abbildung 3.3.5.2.1 zeigt, besitzen die sechs Pyrazolyringe in der zweikernigen Verbindung unterschiedliche chemische Umgebungen, und dadurch sollte es jeweils sechs Signale für die Methylgruppen und Methinprotonen der Pyrazolyringe geben. Dies wird durch das in C_6D_6 aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt. Die Protonen der Methylgruppen erscheinen bei chemischen Verschiebungen von 1.75, 1.92, 2.16, 2.20, 2.28 und 2.48 ppm, während die Methinprotonen der Pyrazolyringe bei 5.08, 5.52, 5.74, 5.92, 6.10 und 6.23 ppm detektiert werden. Die Protonen der Phenylringe erscheinen im Bereich zwischen 6.50 und 7.80 ppm.

Beim Elektrospray-Ionisationsverfahren muss eine Substanzlösung (Flussrate 1 bis 20 $\mu\text{l}/\text{min}$) durch eine Kapillare in eine Kammer gesprüht werden; hierzu wurde die Verbindung **15** in einem Lösungsmittelgemisch aus Benzol und Methanol gelöst. Das ESI-Massenspektrum von **15** zeigt zwei Signale bei $m/z = 1281$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ bzw. $m/z = 1259$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ für das Molekülion mit einem Natrium bzw. einem Wasserstoffatom. Aufgrund der Abspaltung der Tp-Rh-Carbonat-Einheit kann man einen Peak für das Ion $[\text{HB}^{(\text{Me,Ph})}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})]^+$ bei $m/z = 613$ beobachten. Durch eine weitere Abspaltung des CO-Liganden entsteht das Tp-Rh-Ion $[\text{HB}^{(\text{Me,Ph})}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}]^+$ bei $m/z = 585$. Das Tp-Rh-Carbonat-Fragment $[\text{HB}^{(\text{Me,Ph})}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO}_3)]^-$ wird bei $m/z = 645$ detektiert, während das $[\text{HB}^{(\text{Me,Ph})}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{O})]^-$ bei $m/z = 601$ erscheint.

Na_2CO_3 zeigt im IR fünf Absorptionsbanden bei 1777, 1437, 880, 702 und 694 cm^{-1} . In Carbonato-Komplexen sind die Banden naturgemäß zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Je nach Metallatom und Bindungszustand überstreichen sie einen relativ großen Bereich; so findet man Werte zwischen 1675 bis 1530 cm^{-1} für die energiereichste Schwingung. Generell lässt sich jedoch feststellen, dass die Wellenzahl der CO_3^{2-} -Streckschwingung mit der Zahl der koordinierten Metallzentren abnimmt. Im Komplex **15** ist die Umgebung des μ -Carbonatoliganden unsymmetrisch, daher ist zu erwarten, dass im IR-Spektrum mehrere Banden auftreten, die eher im unteren Frequenzbereich liegen. Insgesamt lassen sich sechs intensive Absorptionsbanden bei 1548, 1506, 1472, 1440, 1416 und 1376 cm^{-1} für die Streckschwingungen beobachten. Die intensitätsschwächeren Deformationsschwingungen unterhalb 880 cm^{-1} sind durch andere Schwingungen im Fingerprintbereich überlagert und dadurch nicht erkennbar.

3.3.5.4 Syntheseversuch von 15

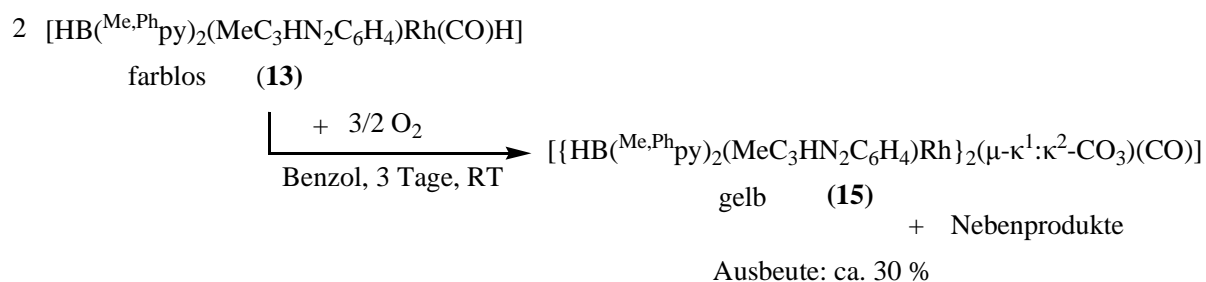
Nach Erhalt der überraschenden Struktur der Verbindung **15** versuchten wir deren Bildungsweise herauszufinden. Bisher wurde in der Literatur über keine ähnlichen Rhodium-Carbonat-Verbindungen berichtet. Der genaue Mechanismus, der zu dieser unerwarteten Verbindung geführt hat, war zunächst noch unklar. Vermutlich ist das Carbonat durch Oxidation mit Spuren von Sauerstoff aus **13** entstanden (s. Schema 3.3.5.4.1).



Schema 3.3.5.4.1: Vorschlag für die Bildung des Rhodium-Carbonat-Komplexes **15**

Um den Komplex **15** zu synthetisieren, sollte die Verbindung **13** nach der oben vorgeschlagenen Reaktion durch Sauerstoff oxidiert werden. Die Substanz **13** wurde in Benzol aufgenommen und mit Luft bzw. reinem Sauerstoff versetzt. Durch Variation der Temperatur (5 °C, Raumtemperatur), Reaktionszeit (1 bis 7 Tage) und dem Verhältnis zwischen **13** und O₂ (1 zu 2; 1 zu 1.5; 1 zu 1; 1 zu 0.75) wurden die Reaktionsbedingungen optimiert. Dies konnte mittels protonenresonanzspektrometrischer Untersuchungen verfolgt werden.

In allen aufgenommenen NMR-Spektren beobachtet man für die Methylgruppen und Methinprotonen der Pyrazolyllinge die entsprechenden Signale der Zielverbindung **15**. Es sind jedoch weitere Signale von Nebenprodukten zu erkennen. Die Auswertung ergab, dass ein Optimum der Ausbeute (30%) bei einer Reaktionszeit von 3 Tagen bei Raumtemperatur unter Einsatz eines Molverhältnisses von 1:0.75 erreicht werden kann (s. Schema 3.3.5.4.2).



Schema 3.3.5.4.2: Darstellung des Rhodium-Carbonat-Komplexes **15** (mit optimierten Reaktionsparametern)

Mit Hilfe der chromatographischen Trennmethode und der Kristallisation des Rohproduktes ist es nicht gelungen, die Verbindung **15** in reiner Form darzustellen.

Das Ergebnis der Reaktion zeigt, dass der Vorschlag des Synthesewegs für Verbindung **15** in die richtige Richtung geht und der Rhodium-Carbonat-Komplex durch die Oxidation gebildet wird. In der Regel werden jedoch Carbonatkomplexe durch die Reaktion von Hydroxyliganden mit CO₂ generiert⁷². Im Fall der Bildung von **15** konnte dieser Reaktionspfad ausgeschlossen werden. Weder bei der Umsetzung von **13** mit CO₂ noch bei der Hydrolyse mit Wasser bzw. Natronlauge konnten auch nur Spuren von **15** nachgewiesen werden.

Die Oxidation eines Carbonylliganden mit elementarem Sauerstoff ist eine recht ungewöhnliche Reaktion, zu der sich in der Literatur nur wenige Beispiele finden: So beschrieben *Kenneth et al.* die Oxidation von [Cp'₂NbR(CO)] zu [Cp'₂NbR(κ²-CO₂)]⁷³, oder *Kiji und Furukawa* die Oxidation von [RhCl(CO)(PPh₃)]⁷⁴ mittels Sauerstoff. Somit kann man zusammenfassen, dass die unerwartete dinucleare Spezies **15**, die einen verbrückenden Carbonatliganden in der neuartigen Koordinationsform μ₂-κ²:κ¹ enthält, durch die ungewöhnliche Oxidation eines Carbonylliganden mit Sauerstoff entstanden ist.

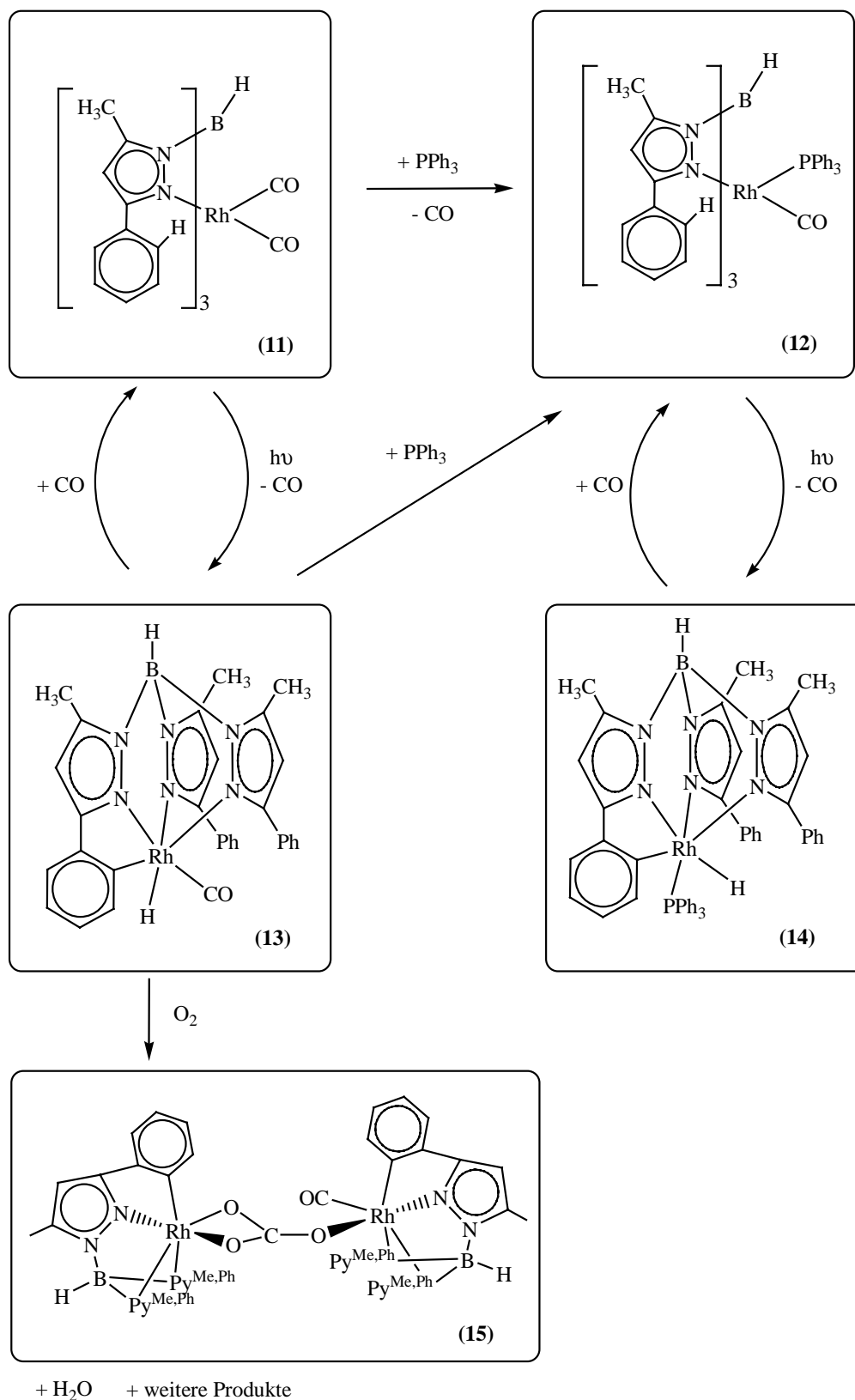
3.4 Abschließende Bemerkungen

In Schema 3.4.1 wird ein Überblick über die in Kapitel 3 beschriebenen und dargestellten C-H-aktivierten Rhodium-Komplexe präsentiert.

Durch UV-Bestrahlung können Rhodium(I)tris(pyrazolyl)borat-Komplexe des Typs $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})_2]$ **11** und $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ **12** intramolekular an einem der drei Phenylringe C–H-aktiviert werden, wobei die oktaedrisch koordinierten Rh(III)-Komplexe $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}(\text{py})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}]$ **13** bzw. $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}(\text{py})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}]$ **14** erhalten werden. Beim Einsatz von Benzol als Lösungsmittel beobachtet man, dass die intramolekulare C–H-Aktivierung gegenüber der intermolekularen bevorzugt ist, wenn die Edukte Phenylringe enthalten. Durch CO-Einleitung in die Produktlösungen kann man sowohl optisch (Gelbfärbung) als auch spektrometrisch (MS) die Rückreaktion verfolgen. Die neuen Produkte **13** und **14** wurden durch ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR, MS, IR und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Für die Verbindungen **13** und **14** konnte durch temperaturabhängige NMR-Untersuchungen gezeigt werden, dass in Lösung nicht eine 6-Fachkoordination wie im Festkörper vorliegt. Die 5-fach koordinierte Spezies zeigt ein fluktuierendes Verhalten, das bis $-80\text{ }^\circ\text{C}$ nicht eingefroren werden kann.

Beim Versuch, die Verbindung **13** zu kristallisieren, erhielten wir zusätzlich Kristalle einer Verbindung $[\{\text{HB}^{\text{Me,Ph}}(\text{py})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}\}_2(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{CO})]$ **15** mit überraschender Struktur. In der zweikernigen Verbindung sind die beiden Rh-Atome durch ein Carbonat verbrückt. Von den Tp-Liganden ist erwartungsgemäß ein Phenylring direkt an das Metallatom gebunden. Beide Rh-Atome sind oktaedrisch koordiniert und besitzen 18 VE. Es sind keine Hydrid-Liganden mehr in dieser Verbindung enthalten. Untersuchungen zeigen, dass das Carbonat durch Oxidation mit Spuren von Sauerstoff aus **13** entstanden ist. Die Reaktionsparameter zur Darstellung des Rhodium-Carbonat-Komplexes **15** wurden optimiert, aber es entstehen zusätzlich Nebenprodukte. Mit Hilfe der chromatographischen Trennmethoden und der Kristallisation ist eine Reinisolierung von **15** nicht möglich.

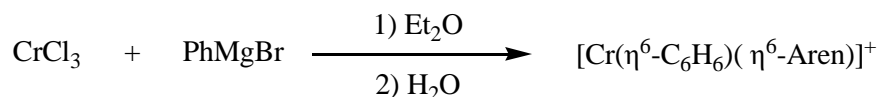


Schema 3.4.1: Überblick über die dargestellten C-H-aktivierten Rhodium-Komplexe

4 Teil C: Heteroaren-Metall-Komplexe

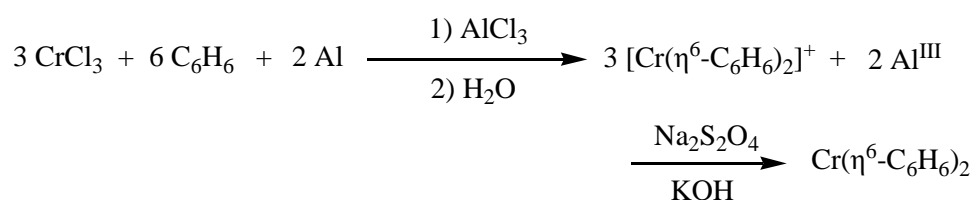
4.1 Einführung

Aren-Metall-Komplexe sind Verbindungen, die an ein Metallatom π -gebundene mono- oder polycyclische aromatische Systeme enthalten. In Jahre 1919 wurde über die ersten Aren-Metall-Komplexe, die aus CrCl_3 und PhMgBr dargestellt wurden, von *F. Hein*⁷⁵ berichtet. Dabei blieb die Struktur dieser „Phenyl“-Chrom-Komplexe lange Zeit unklar. Erst 35 Jahre später konnte *H. H. Zeiss*⁷⁶ diese Verbindungen als $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^6\text{-Aren})\text{Chrom(I)-Komplex-Kationen}$ (Aren = Benzol, Biphenyl) identifizieren (s. Schema 4.1.1).



Schema 4.1.1 Darstellung von Benzolchrom-Verbindungen

Nachdem *E. O. Fischer* und *W. Hafner*⁷⁷ mit der „reduzierenden Friedel-Crafts-Methode“ eine rationale Synthese für $\text{Bis}(\eta^6\text{-Benzol})\text{chrom}$ fanden (s. Schema 4.1.2), entwickelte sich die Chemie der $\text{Bis}(\text{aren})\text{-Metall-Komplexe}$ rasant, zu denen sich auch bald gemischte Aren-Metallcarbonyl-Derivate gesellten.

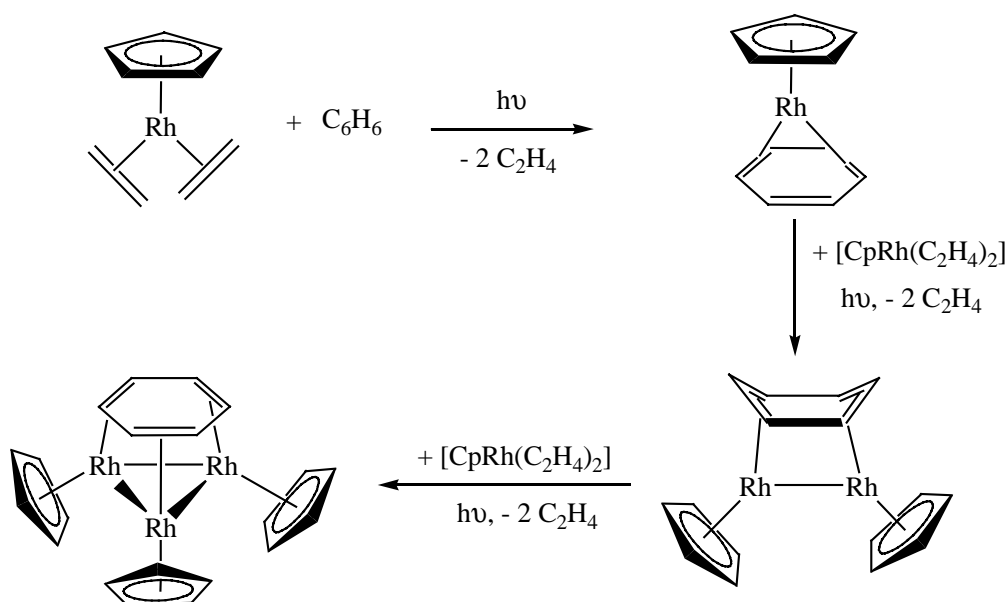


Schema 4.1.2 Darstellung von $\text{Bis}(\eta^6\text{-Benzol})\text{chrom}$

Obwohl die Arenkomplexe meistens η^6 -gebundene Arenliganden aufweisen, sind auch Verbindungen mit η^1 -, η^2 -, η^3 - und η^4 -Koordination bekannt. Bei Verbindungen, in denen zwei oder mehr Metallatome an den selben Arenring gebunden sind, tritt eine große Vielfalt von Koordinationsmöglichkeiten auf (μ_2 - und μ_3 -Brücken, syn- und anti-Koordinationsgeometrie, wechselnde Haptizität der μ -Arenliganden). Außerdem können Arenbrücken mit fast allen Elementen der Nebengruppen des Periodensystems gebildet werden. Diese vielfältigen Koordinationsformen sind deshalb von großem Interesse, da mehrkernige Arenkomplexe wichtige Modellverbindungen für Zwischenstufen bei Aren-Austauschreaktionen und für Adsorbate an Metalloberflächen sind^{78,79,80}. Die Chemisorption lässt sich in vielen Fällen lokalisiert durch eine „clusterähnliche“ Bindung des Substrates an die Oberfläche

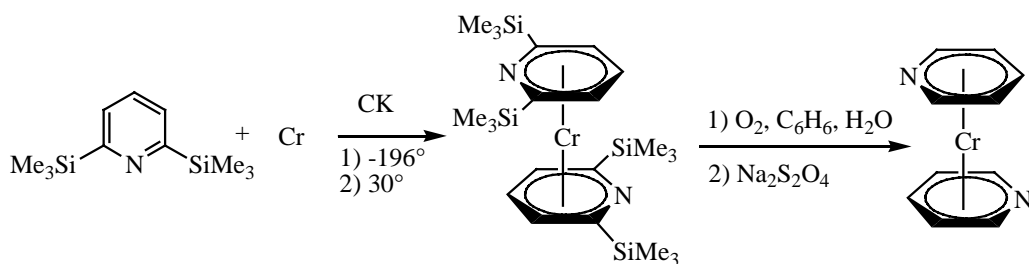
beschreiben⁸¹. Aufgrund der besseren Charakterisierbarkeit von molekularen Mehrkernkomplexen und kleinen Clustermolekülen gegenüber Oberflächen von Festkörpern sind derartige Aren-Metall-Mehrkernkomplexe insbesondere mit synfacialer Koordination von besonderem Interesse als Modellverbindungen für Chemisorbate an Übergangsmetalloberflächen.

Bisher wurden bereits zahlreiche mehrkernige Aren-Komplexe $[(L_mM)(\mu\text{-Aren})]_n$, mit $n = 2, 3, 4, 5$ und 6 synthetisiert und charakterisiert. Einen besonders großen Anteil davon nehmen die dreikernigen sogenannten face-capping Aren-Komplexe ein, in denen die Aren-Liganden $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ an die Metallatome koordiniert sind: z. B. $[(\text{CO})_3M]_3(\mu\text{-Aren})$ ($M = \text{Ru}, \text{Os}$)^{82,83,84} und $[(\text{CpCo})_3(\mu\text{-Aren})]$ -Cluster^{85, 86, 87}. Ein weiteres Beispiel ist der Komplex $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$, der bei der fünfständigen Bestrahlung einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{Cp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ und Benzol in Hexan stufenweise aufgebaut wird⁸⁸ (s. Schema 4.1.3).



Schema 4.1.3 Schrittweiser Aufbau von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$

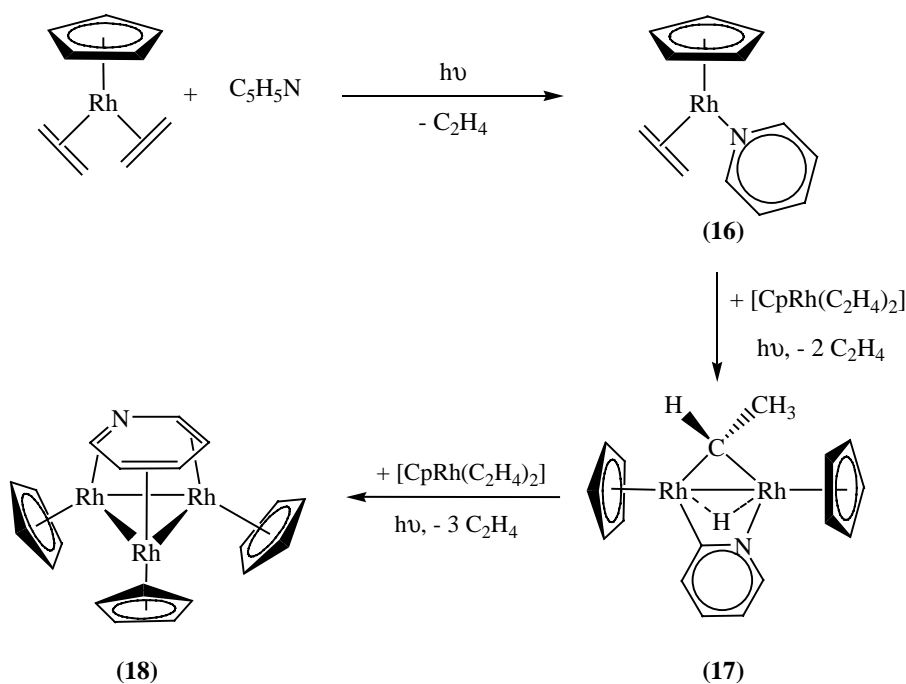
Die Chemie der Heteroarene-Metall-Komplexe ist neben den Aren-Spezies ein neues und interessantes Gebiet, denn die Heteroaromaten koordinieren bevorzugt über das Heteroatom wie N, P, O oder S κ^1 und bilden somit σ -Komplexe. Das bedeutet, dass in cyclischen Derivaten wie Pyridin oder Pyrrol die Lewis-Basizität der Heteroatome im Wesentlichen erhalten bleibt und es nur selten zur Komplexbildung mit dem cyclisch konjugierten π -Elektronensystem kommt. Trotzdem existieren einige wenige Heteroarene-Metall-Komplexe mit π -gebundenen Heteroarenenringen. Ein Beispiel ist der einkernige Komplex $[(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cr}]$ ⁸⁹, der durch Metall-Co-Kondensation (CK) nur über den Umweg einer sterischen Blockierung der 2,6-Stellung und anschließenden Entfernung dieser Substituenten darstellbar ist (s. Schema 4.1.4).


 Schema 4.1.4 Darstellung von $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cr}$

4.2 Bisherige Ergebnisse und Aufgabenstellung

Nachdem in unserer Arbeitsgruppe die photochemischen Reaktionen von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ mit mono- und polycyclischen Benzolderivaten zur Darstellungen von ein-, zwei- und dreikernigen Komplexen erfolgreich durchgeführt worden waren, wollten wir die Chemie der Aren-Rhodium-Komplexe auf die Heteroarene-Spezies ausweiten.

Die photochemische Reaktion von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ mit Pyridin in einer Fallfilmapparatur wurde bereits in unserem Arbeitskreis⁹⁰ durchgeführt. Bei der Reaktion entstehen die folgenden drei Produkte: $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **16** (Ausbeute: 7%), $[(\text{CpRh})_2(\mu\text{-CHCH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]$ **17** (Ausbeute: 4%) und der dreikernige Rhodiumkomplex $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18** (Ausbeute: 8%). Die massenspektrometrische Verfolgung des Reaktionsfortschrittes ließ dabei auf einen schrittweisen Aufbau der Verbindungen gemäß Schema 4.2.1. schließen.


 Schema 4.2.1: Schrittweiser Aufbau der Verbindung $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18**

Zudem zeichnete sich die Reaktion dadurch aus, dass trotz eines hohen Anteils an nicht umgesetztem $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (41%) bereits erhebliche Mengen an Zersetzungsprodukten während der Bestrahlung gebildet werden. Dies zeigt, dass die Reaktionsprodukte eine starke unerwünschte Lichtabsorption in der Fallfilmapparatur zeigen, die zu deren Zersetzung führt, und dass die Reaktion dadurch schon frühzeitig zum Stillstand kommt, obwohl noch große Mengen der Edukte vorhanden sind.

Im Folgenden werden Versuche beschrieben, durch Variation der Reaktionsparameter die Ausbeute der Komplexe **16**, **17** und **18** zu verbessern. Hierbei sollte nach Möglichkeit der postulierte Reaktionsmechanismus aus Schema 4.2.1 verifiziert werden. Der Komplex **18** beansprucht insofern großes Interesse, als in ihm erstmalig ein flächenüberbrückender (face-capping) Pyridinligand realisiert ist. Es sollte versucht werden, die bislang lediglich spektroskopisch belegte Struktur durch eine Röntgenbeugungsanalyse an einem geeigneten Kristall zu verifizieren.

4.3 Eigene Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Experimentelle Durchführung der Photoreaktionen

Zwei verschiedene Apparaturen wurden je nach Bedarf eingesetzt. Die erste entspricht der Direkt-UV-Bestrahlungsapparatur (s. Abbildung 3.3.1.1), wobei sich das Reaktionsgefäß in einem Abstand von ca. 5 cm von der gekühlten UV-Lampe befindet. Als Reaktionsgefäß dient entweder ein Quarzschlenkrohr (UV-Lichtdurchlässigkeit bis 200 nm) oder ein Duranglaskolben (UV-Lichtdurchlässigkeit oberhalb 320 nm).

Des Weiteren wurde eine so genannte Fallfilmapparatur (s. Abbildung 4.3.1.1) verwendet. Im Zentrum beider Aufbauten befindet sich eine *Heraeus* TQ 150 Hg-Hochdrucklampe **L**, die von in einem Kühlmantel **K** aus Quarzglas umgeben ist. Nach Anschluss eines Umwälzküblers **U** mit einem Alkohol/Wasser-Gemisch oder Wasser, je nach erforderlicher Kühltemperatur, wird sowohl die UV-Lichtquelle als auch die Reaktionslösung im Bereich von +20 bis -25 °C temperiert.

Bei der Fallfilmapparatur wird die Reaktionslösung durch eine Teflon-Turbine **T**, die magnetisch an einen Rührmotor **M** gekoppelt ist, fortwährend aufwärts gepumpt. Auf diese Weise fließt immer nur ein dünner Flüssigkeitsfilm direkt an der Lampe vorbei, so dass gleichmäßig und intensiv bestrahlt wird. Dieses hat zur Folge, dass die sonst übliche Beeinträchtigung der Lichtausbeute durch die Bildung von Zersetzungsprodukten an der Gefäßwand weitgehend vermieden wird.

Zur Unterdrückung der Rückreaktion bei der reversiblen Ethenabspaltung wird ein kontinuierlicher leichter Stickstoffstrom ($N_2 \rightarrow$ Überdruckventil **Ü**) durch die

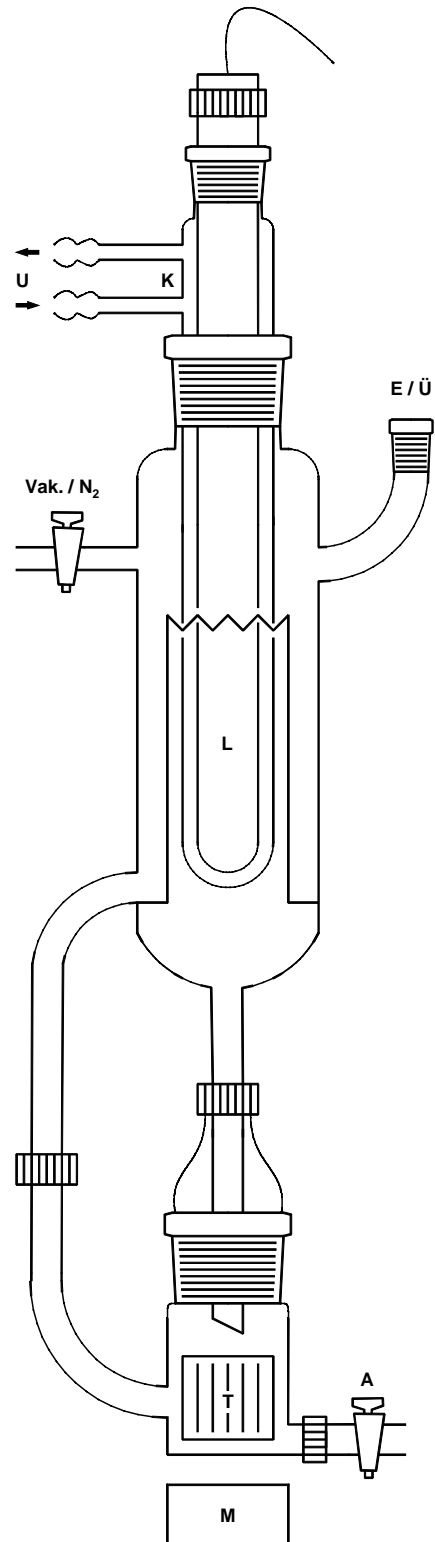


Abbildung 4.3.1.1. Fallfilmapparatur.

jeweilige Apparatur geleitet, der das freigesetzte Ethen entfernt. Die Reaktionslösung wird durch die Einfüllöffnung **E** in die Apparatur überführt und nach der Bestrahlung am Auslasshahn **A** entnommen.

4.3.2 Photochemische Reaktion von $[\text{Rh}(\text{Cp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in Gegenwart von Pyridin

4.3.2.1 Reaktionsdurchführung

Die Edukte $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ und Pyridin werden gelöst und unter Rühren mit der beschriebenen Apparatur bestrahlt. Die Bestrahlungszeit beträgt entweder 2 oder 4 Stunden. Dabei verfärbt sich die gelbe Lösung dunkelrot. Nach der Bestrahlung wird das Rohprodukt chromatographiert, um die verschiedenen Produkte **16**, **17** und **18** von einander zu trennen.

Zur Optimierung der Syntheseparameter wurde die Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln und unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Hieraus ergaben sich vier verschiedene Synthesevarianten, durch die man sowohl den Rhodium- κ^1 -N-Pyridin-Komplex **16** als auch die dreikernige Verbindung **18** mit höheren Ausbeute erhalten kann. In Tabelle 4.3.2.1.1 sind die Ergebnisse der optimierten Reaktionen zusammengefasst.

Während die Verbindung **16** bei allen Methoden gebildet wird, entstehen die höherkernigen Komplexe **17** und **18** nur in der Fallfilmapparatur. Vermutlich ist die Quantenausbeute aufgrund der Entfernung von der UV-Lampe nicht ausreichend für den Aufbau der Komplexe **17** und **18**. Bemerkenswert ist, dass $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ nur bei Methode (c) am Ende der Reaktion fast vollständig umgesetzt worden ist, während sonst erhebliche Mengen des Eduktes zurückgewonnen werden konnten. Damit stellt Methode (c) einen neuen Syntheseweg zu der Rhodium- κ^1 -N-Pyridin-Verbindung **16** dar, wobei kein weiterer Trennvorgang erforderlich ist und eine hohe Ausbeute (70 %) erzielt werden kann.

Das Lösungsmittel spielt ebenfalls eine wichtige Rolle. Der Solvenswechsel zu Ether liefert in beiden Apparaturen höhere Ausbeuten. So kann in der Fallfilmapparatur die Ausbeute der Verbindung **18** von 8 % auf 18 % erhöht werden. Wahrscheinlich ist Ether als schwach koordinierendes Lösungsmittel in der Lage, reaktive Zwischenstufen zu stabilisieren, die bei der Bestrahlung entstehen. So kann einerseits die Lebensdauer elektronisch ungesättigter CpRh-Fragmente erhöht werden und andererseits die Zersetzung der Reaktionsprodukte zurückgedrängt werden. Demgegenüber hat die Reaktionstemperatur und -zeit nur einen geringen Einfluss auf die Produktzusammensetzung.

Ein Gemisch von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ und **16** liefert nach zweistündiger Bestrahlung in der Fallfilmapparatur die Verbindungen **17** und **18**, die man durch Massenspektroskopie beobachten kann. Dies zeigt, dass der

Aufbau der mehrkernigen Verbindungen **17** und **18** ausgehend von **16** unter intensiver UV-Bestrahlung schrittweise erfolgt. Dadurch konnte der postulierte Reaktionsmechanismus aus Schema 4.2.1 größtenteils verifiziert werden. Aufgrund der geringen Ausbeuten des zweikernigen Komplexes **17** bei allen Versuchen konnte der zweite Aufbauschritt ausgehend von **17** zur Verbindung **18** nicht weiter verfolgt werden.

Tabelle 4.3.2.1.1: Darstellungen der Komplexe **16**, **17** und **18** mit Reaktionsparametern

Methode	Apparatur	Bestrahlungszeit (Stunde)	Temp	Lösungsmittel	Produkt	Ausbeute*
					[CpRh(C ₂ H ₄) ₂]	35 %
(a)	Rund-Kolben an Hg-Lampe	4	R.T.	Hexan	16	31 %
					17	0 %**
					18	0 %**
					[CpRh(C ₂ H ₄) ₂]	25 %
(b)	Rund-Kolben an Hg-Lampe	2	R.T.	Ether	16	63 %
					17	0 %**
					18	0 %**
					[CpRh(C ₂ H ₄) ₂]	Spuren
(c)	Quartz-Schlenkrohr an Hg-Lampe	2	-16 °C	Pyridin	16	70 %
					17	0 %**
					18	0 %**
					[CpRh(C ₂ H ₄) ₂]	30 %
(d)	Fallfilmapparatur	2	R.T.	Ether	16	11 %
					17	3 %
					18	18 %
					[CpRh(C ₂ H ₄) ₂]	41 %
(e)#	Fallfilmapparatur	2	R.T.	Hexan	16	7 %
					17	4 %
					18	8 %

*Die Ausbeuten der Produkte **16**, **17** und **18** wurden bereits gegen das nicht umgesetzte [CpRh(C₂H₄)₂] korrigiert.

**wurde nicht beobachtet.

#wurde bereits von C. Hirsch durchgeführt.

4.3.2.2 Eigenschaften von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **16** und $[(\text{CpRh})_2(\mu\text{-CHCH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]$ **17**

Der dunkelrote, meist ölige Komplex **16** und der rote Feststoff **17** sind etwas licht- und temperaturempfindlich und zersetzen sich bereits nach einer Woche bei Raumtemperatur; sie sind jedoch im Tiefkühlschrank bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mehrere Monate lagerfähig. Die Charakterisierungen der Verbindungen **16** und **17** erfolgten mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Massenspektrometrie und wurden von C. Hirsch⁹⁰ durchgeführt. Die ausführlichen Darstellungsprozesse sind in Kapitel 5.3.16 beschrieben.

4.3.2.3 Eigenschaften von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18**

Der dreikernige Komplex **18** ist ein dunkelgrüner, luftempfindlicher Feststoff und wurde bereits von C. Hirsch mittels $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrometrie vorläufig charakterisiert⁹⁰. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine wesentlich detailliertere NMR-Untersuchung durchgeführt. Das Protonenresonanzspektrum ist in Abbildung 4.3.2.3.1 dargestellt.

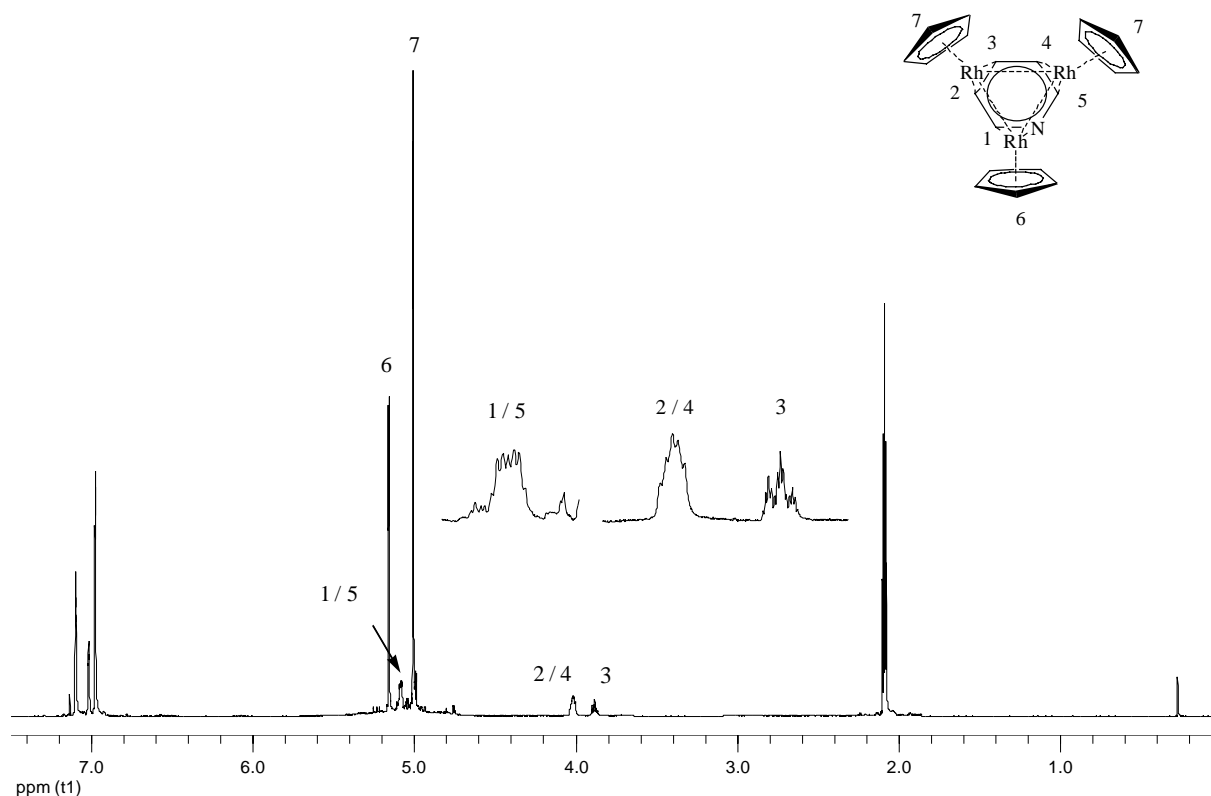
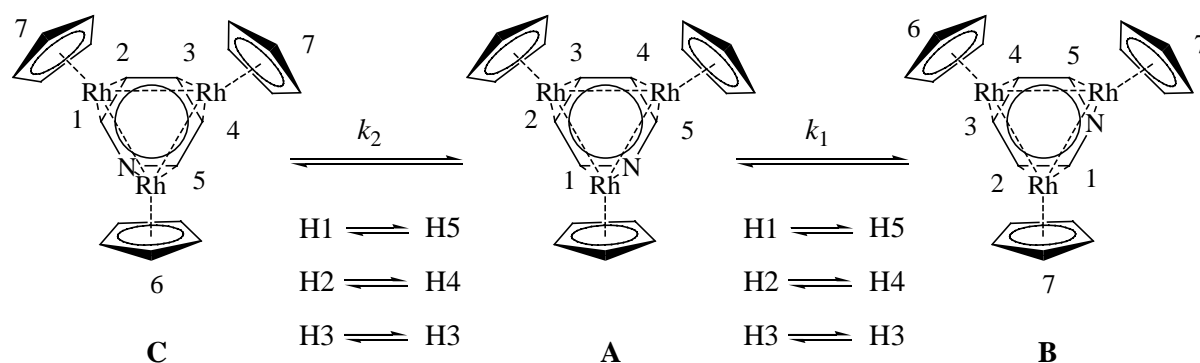


Abbildung 4.3.2.3.1: 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18** in d_8 -Toluol

Alle Signale der Wasserstoffatome des Pyridins verschieben sich im Vergleich zum freien Pyridin stark zu höherem Feld und erscheinen als drei Multipletts bei 3.88 (para-H), 4.02 (meta-H) und 5.09 (ortho-H) ppm. Dies lässt darauf schließen, dass die Rhodiumatome hier unter Beteiligung des π -Elektronensystems

des Pyridins koordiniert sind. Die drei Cyclopentadienylringe, die aufgrund unterschiedlicher chemischer Umgebungen drei Signale liefern sollten, weisen jedoch nur zwei Singulets bei 5.01 und 5.16 ppm im Intensitätsverhältnis von 2:1 mit $^2J_{\text{RhH}}$ -Kopplungen von 0.8 bzw. 0.9 Hz auf. Offenbar oszilliert der Pyridinring über der von den Metallatomen aufgespannten Ebene um 60° ohne voll durch zu rotieren. Hierbei sind zwei verschiedene Oszillationen denkbar; im ersten Fall wechselt das Stickstoffatom von einem zum anderen Rhodiumatom, ohne eine ekliptische Position zum Rhodiumatom zu durchlaufen (s. Schema 4.3.2.3.1, A und B). Im zweiten Fall bleibt das Stickstoffatom immer an das gleiche Rhodiumatom gebunden und wechselt lediglich die Seite (s. Schema 4.3.2.3.1, A und C). Es ist jedoch nicht möglich, diese beiden Fälle NMR-spektroskopisch zu unterscheiden, da jeweils zwei der drei Cyclopentadienylringe und die Protonen H1 und H5 bzw. H2 und H4 chemisch äquivalent sind. Gleiches gilt für das ^{13}C -NMR-Spektrum, hier erscheinen für die drei Cyclopentadienylringe aus dem selben Grund nur zwei Signale bei 83.07 und 83.69 ppm mit J_{RhC} -Kopplungskonstanten von 5.1 bzw. 4.1 Hz. Während die meta-Kohlenstoffatome des Pyridins bei 38.61 ppm als ein Dublett mit einer J_{RhC} -Kopplungskonstanten von 10.6 Hz in Resonanz treten, werden die para- und ortho-Kohlenstoffatome jeweils als ein etwas breites Signal bei 39.85 bzw. 64.22 ppm detektiert. Die Verbreiterung der ^{13}C -Signale deutet ebenfalls auf eine 60° -Oszillation des μ_3 -Heteroareniliganden hin und steht mit dem ^1H -NMR im Einklang.



Schema 4.3.2.3.1: Dynamisches Verhalten von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18** in Lösung

Zur weiteren Untersuchung der Austauschprozesse wurden temperaturabhängige NMR-Spektren aufgenommen. Eine vollständige Rotation wie im Falle der carbocyclischen Verbindung $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]^{91}$ wird durch die Anwesenheit des Stickstoffatoms verhindert. So sind auch im Hochtemperatur-NMR von **18** bis 100°C zwei Cp-Signale detektiert worden⁹⁰.

Durch die Aufnahme von Tieftemperatur-NMR-Spektren von **18** in Toluol sollte der intramolekulare Austauschprozess der Oszillation des Pyridins näher untersucht werden. In dem Temperaturbereich von -73°C bis Raumtemperatur wurden insgesamt 22 Protonenresonanzspektren der Verbindung **18** aufgenommen, um die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger , Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger und Aktivierungsenergie E_A zu berechnen. Aufgrund der Übersichtlichkeit sind davon 10 Spektren ausgewählt und zusammen in

Abbildung 4.3.2.3.2 und Abbildung 4.3.2.3.3 dargestellt, während 20 Werte bei der Berechnung der dynamischen Verhältnisse zwischen A und B bzw. C mit einbezogen wurden.

In Abbildung 4.3.2.3.2 beobachtet man die Koaleszenztemperatur T_{Ko} bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (238 K). Unterhalb dieser Temperatur fängt das Singulett der zwei CpRh-Einheiten (Cp7) an, in zwei Signale aufzuspalten. Dies ist gleichbedeutend mit dem Einfrieren der Wackelbewegung des Moleküls. Bei $-47.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (225.8 K) erscheinen bereits zwei Signale im Verhältnis von 1:1 für Cp7. Des Weiteren ist bemerkenswert, dass die Kopplungen der Cyclopentadienylringe mit den Rhodiumatomen bei tiefen Temperaturen nicht mehr zu sehen sind, dies lässt sich auf die durch Viskositätszunahme erhöhte Linienbreite zurückführen.

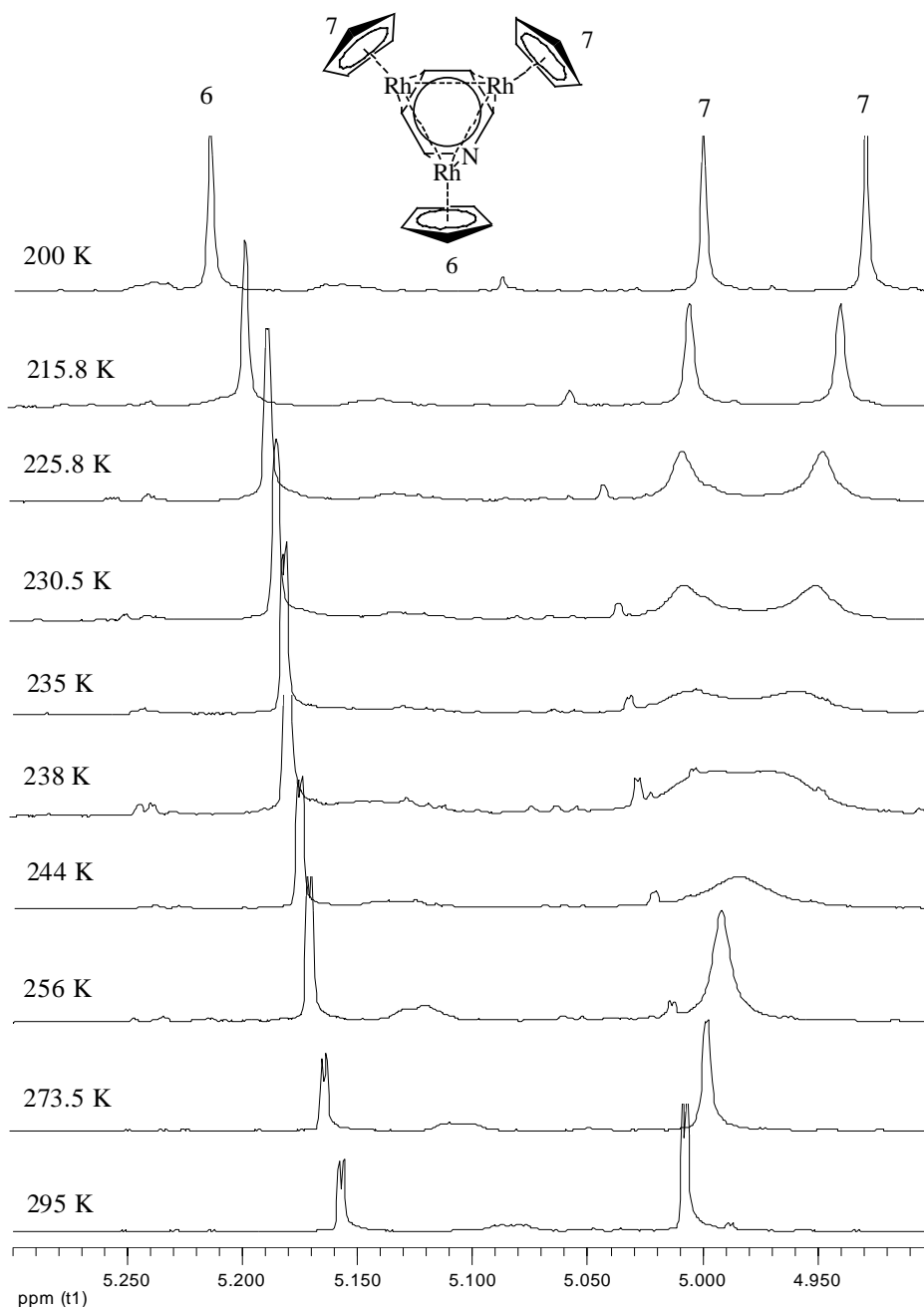


Abbildung 4.3.2.3.2 Ausgewählte temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ 18

Die ortho- und meta-Wasserstoffatome des Pyridins, die bei Raumtemperatur jeweils ein Signal aufweisen, liefern je zwei Signale bei $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$. Während die meta-Wasserstoffatome symmetrisch um das Ursprungsmultiplett zwei Signale liefern (s. Abbildung 4.3.2.3.3), ergeben sich für die ortho-H-Atome zwei neue Signale links vom Ausgangssignal bei 5.16 und 5.24 ppm. Das Multiplett des para-H-Atoms verliert bei Temperaturniedrigung langsam seine Feinstruktur und verschiebt sich ein wenig zu tiefem Feld. Dadurch kommt es ab 225 K zu einer Überlagerung mit einem Signal der meta-Protonen. Die Koaleszenztemperatur liegt für die meta-Signale ungefähr bei 245 K. Offenbar besitzt jedes Wasserstoffatom des Pyridins bei tiefer Temperatur ebenfalls unterschiedliche chemische Umgebungen. Dies steht mit der Änderung der Signale für die Cp-Ringe im Einklang.

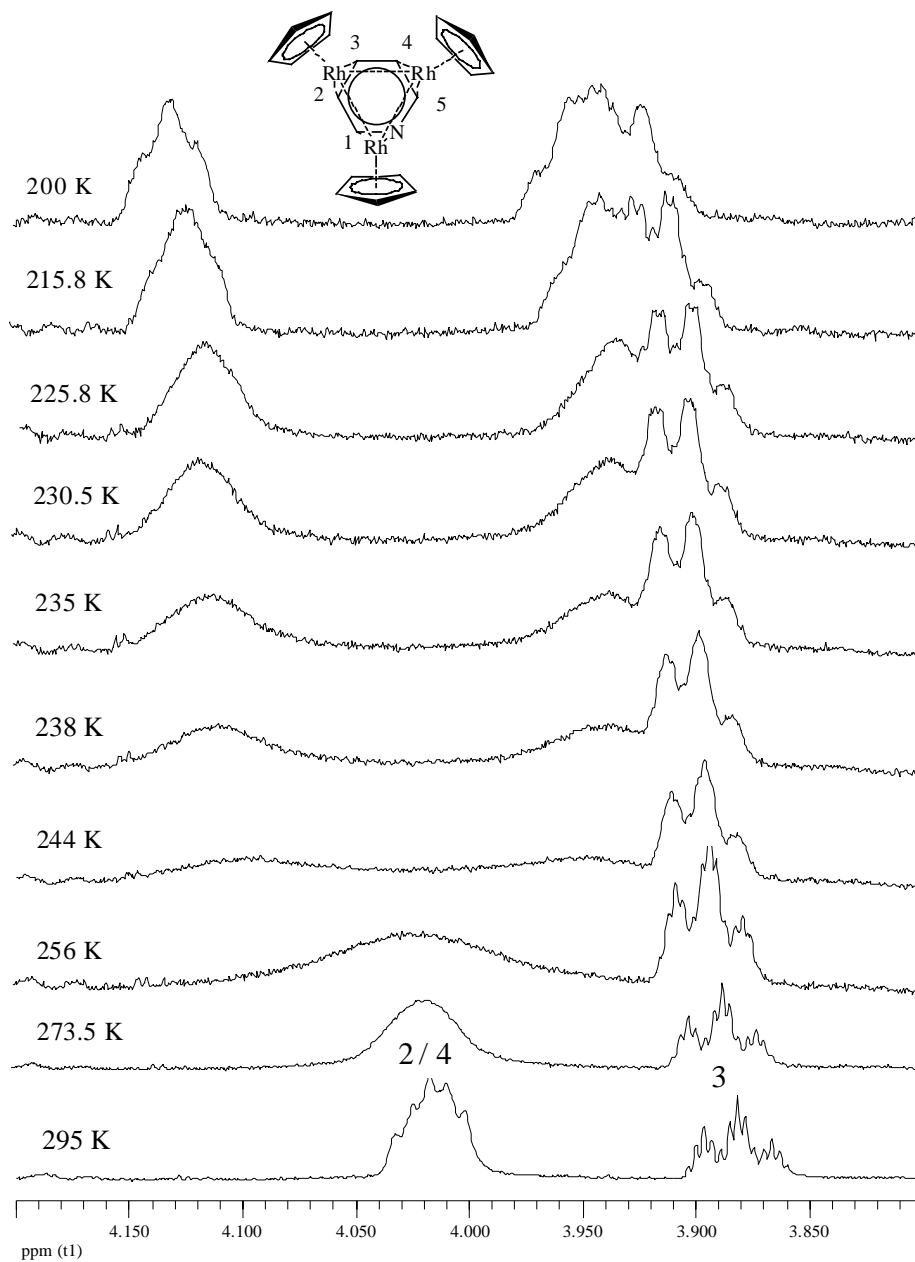


Abbildung 4.3.2.3.3 Ausgewählte temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ 18

Zur Ermittlung der Aktivierungsparameter für den Austausch zwischen den Rotameren A und B bzw. C wurden die gut auswertbaren Signale für die Cp-Protonen 7 herangezogen.

Eine vollständige Linienformanalyse (CLA: complete lineshape analysis) liefert die Austauschgeschwindigkeit k . Aus neun Spektren im Temperaturbereich des schnellen Austauschs bis kurz vor der Koaleszenz [7 °C (280 K) bis -34 °C (239 K)] erhält man mit Hilfe der folgenden Gleichung die jeweiligen k -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur.

$$v_{1/2} = v_{1/2}^0 + \frac{(\pi \cdot \Delta v_0^2)}{k}$$

$v_{1/2}$ = Halbwertsbreite des Signals in Hertz.

$v_{1/2}^0$ = Halbwertsbreite in Hertz des unverbreiterten Signals
bei schnellem Austausch (0.78 Hz bei 22 °C)

Δv_0 = Frequenzdifferenz in Hertz zwischen den zwei
Endsignalen ohne Austausch (26.93 Hz bei -73 °C)

Temp. K	280	273.5	267	261	256	250	244	240.5	239
(°C)	(7)	(0.5)	(-6)	(-12)	(-17)	(-23)	(-29)	(-32.5)	(-34)
k (1/s)	32840	32840	32840	6235.4	2648.4	1037.1	429.1	265.4	224.4

Aus zehn Spektren im Temperaturbereich von kurz nach der Koaleszenz (-36 °C = 237 K) bis zum Zustand ohne Austausch (-61 °C = 212 K) erhält man die entsprechenden k -Werte mit Hilfe der folgenden Gleichung:

$$k = \pi \cdot \sqrt{2(\Delta v_0^2 - \Delta v^2)}$$

Δv = Frequenzdifferenz zwischen den beiden Signalen bei
der jeweiligen Temperatur

Temp. K	237	235	233	230.6	228.2	225.8	224.2	221	215.8	212
(°C)	(-36)	(-38)	(-40)	(-42.4)	(-44.8)	(-47.2)	(-48.8)	(-52)	(-57.2)	(-61)
k (1/s)	91.38	91.29	80.38	71.32	66.09	61.31	57.84	54.07	45.36	34.11

Mit Hilfe oben stehender Gleichung erhält man auch den k -Wert der Koaleszenz; mit $\Delta v = 0$ ergibt sich:

$$k_{Ko} = 4.44 \cdot \Delta v_0$$

Temp. K	238
(°C)	(-35)
k (1/s)	124.32

Nach der Bestimmung der k -Werte^{92,93,94} aus den gemessenen Spektren wurden mit Hilfe des Programms *Aktivierung V 3.0*⁹⁵ aus der Eyring-Korrelation die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger , die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger , sowie aus der Arrhenius-Korrelation die Aktivierungsenergie E_A und der

Wert $\ln k_0$ berechnet. Alle Rechenergebnisse wurden mit dem maximalen Fehler angegeben, und es erfolgte eine graphische Darstellung durch einen Eyring- (s. Graphik 4.3.2.3.1) sowie Arrhenius-Plot (s. Graphik 4.3.2.3.2).

Mit Hilfe der Eyring-Gleichung lässt sich die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger bestimmen:

$$k = x \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

Eyring-Gleichung

$$k_B = \text{Boltzmann-Faktor} = 3.2995 \times 10^{-24} \text{ cal/K} = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

x = Transmissionkoeffizient (x wird im Allgemeinen gleich 1 gesetzt)

h = Plancksches Wirkungsquantum

$$= 1.5836 \times 10^{-34} \text{ cal s}$$

$$= 6.6256 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Durch Umformung der Eyring-Gleichung und Einsetzen der Konstanten erhält man ΔG_C^\ddagger direkt aus der Koaleszenztemperatur T_C und der dazugehörigen Austauschgeschwindigkeit k_C :

$$\Delta G_C^\ddagger = 19.14 \cdot T_C \cdot \left(10.32 + \log \frac{T_C}{k_C} \right) \text{ J/mol}$$

Im vorliegenden Fall ergibt sich daraus $\Delta G_{238\text{K}}^\ddagger = 48.30 \text{ kJ/mol}^{92}$.

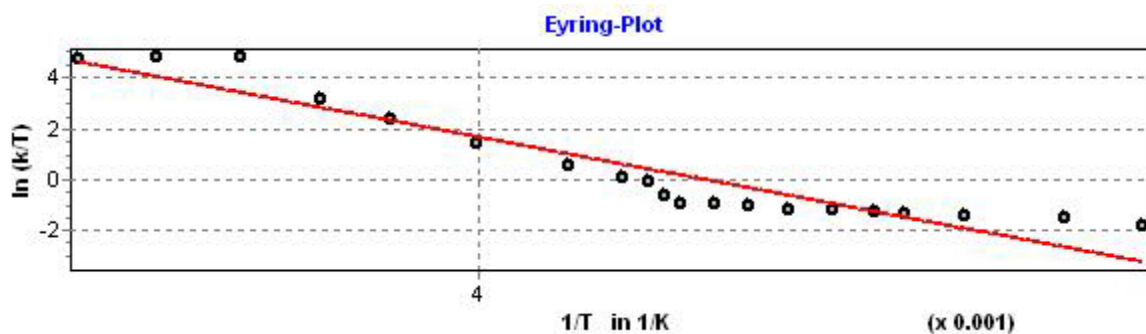
Die folgende Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger , der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger an:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

Setzt man diese Gleichung in die Eyring-Gleichung ein, erhält man nach dem Logarithmieren die Gleichung:

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \left(x \cdot \frac{k_B}{h} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} = 23.76 - \frac{\Delta H^\ddagger}{8.31T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{8.31}$$

Durch Auftragen von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ erhält man ΔH^\ddagger aus der Steigung und ΔS^\ddagger aus dem Achsenabschnitt.



Graphik 4.3.2.3.1 Eyring-Korrelation des Komplexes **18** in d_8 -Toluol

Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 57.15 \pm 4.65$ kJ/mol

Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = 44.71 \pm 19.47$ J/molK

Korrelationskoeffizient = 0.894

Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung lässt sich die Aktivierungsenergie E_A für den untersuchten dynamischen Prozess graphisch ermitteln.

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}$$

Arrhenius-Gleichung

T = Temperatur in K

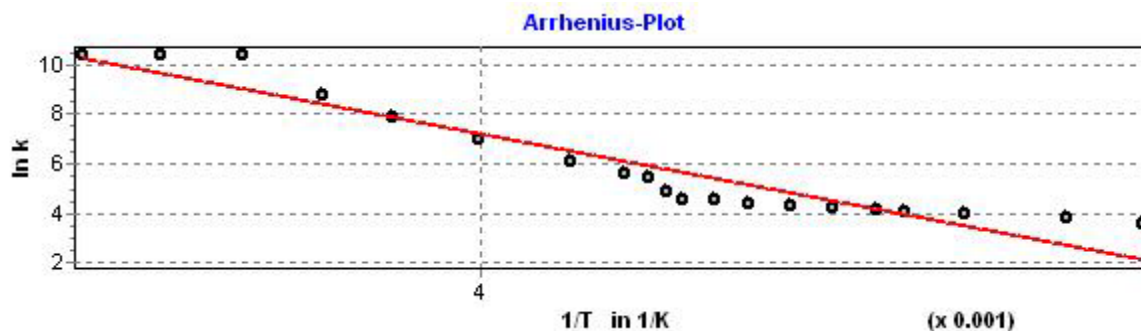
k_0 = Frequenzfaktor

R = allgemeine Gaskonstante

= 1.9872 cal/K mol

= 8.3144 J/K mol

Durch Auftragen von $\ln k$ gegen $1/T$ erhält man eine Gerade mit der Steigung $-E_A/R$.



Graphik 4.3.2.3.2 Arrhenius-Korrelation des Komplex **18** in d_8 -Toluol

Aktivierungsenergie E_A (kJ/mol) = 59.18 ± 4.66

$\ln k_0 = 35.63 \pm 2.35$

Korrelationskoeffizient = 0.899

Nach den Berechnungen wurden die Werte $\Delta H^\ddagger = 57.15 \pm 4.65$ kJ/mol und $\Delta S^\ddagger = 44.71 \pm 19.47$ J/molK erhalten. Aus der Eyring-Gleichung erhielt man $\Delta G^\ddagger_{238K} = 48.30$ kJ/mol⁹². Dieser Wert ist mit der aus ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger berechneten Aktivierungsenergie bei Umwandlung des Zustands A in den Zustand B bzw. C konsistent (die berechnete $\Delta G^\ddagger_{AB \text{ bzw. } AC} = 46.51 \pm 4.18$ kJ/mol). Das Molekül **18** ist als starres Molekül asymmetrisch und vergleichbar mit den monosubstituierten Arenkomplexen des Cobalts vom Typ $[(Cp_3Co_3)(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_6H_5R)]$. Diese wurden von *H. Wadepohl* ebenfalls bezüglich der Arenrotation NMR-spektroskopisch untersucht⁹⁶. Wie aus Abbildung 4.3.2.3.3 deutlich wird, ist die Rotation des Arenliganden mit zwei unterschiedlichen Austauschprozessen und den entsprechenden Austauschgeschwindigkeiten k_1 und k_2 verbunden.

Da für die Cobaltverbindungen beide Austauschprozesse relativ ähnlich in ihrer Energiebarriere sind,

war eine detaillierte Bestimmung der beiden freien Reaktionsenthalpien nicht möglich, sondern es konnte nur der Mittelwert beider Barrieren zu $\Delta G^\ddagger_{290\text{K}} = 57 \text{ kJ/mol}$ bestimmt werden. Für die C_5 -symmetrischen Cobaltcluster mit paradisubstituierten Arenliganden war die Analyse der temperaturabhängigen NMR-Spektren einfacher, da hier nur ein Austauschprozess bei der Arenrotation vorliegt, der jedoch eher dem höherenergetischen Prozess der monosubstituierten Arenspezies entspricht. Hierfür wurden folgende Werte ermittelt: $\Delta G^\ddagger_{235\text{K}} = 50 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\ddagger = 59 \pm 1 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S^\ddagger = 37 \pm 5 \text{ kJ/mol}$. *Wadepohl* folgerte daraus, dass die Rotationsbarriere eher durch die sterische Hinderung aufgrund der Substitution hervorgerufen wird als durch elektronische Effekte.

Im vorliegenden Fall des Pyridin-Rhodium-Komplexes ist die Situation jedoch anders, da eine vollständige Rotation des Arenliganden nicht einmal bei hoher Temperatur im NMR beobachtet werden konnte. Demnach unterscheiden sich hier k_1 und k_2 deutlich von einander. Dieser Unterschied kann nicht auf sterische Einflüsse zurückgeführt werden, da sich Benzol und Pyridin nicht in ihrer Größe unterscheiden. Demnach muss der Grund für die hohe Rotationsbarriere elektronisch bedingt sein. Der Ersatz von CH durch N in π -Perimetern hebt die Orbitalentartungen auf und senkt diejenigen MO's ab, die am N-Atom einen Bauch der Wellenfunktion aufweisen. Dies bewirkt eine Schwächung der Ligand-Metall-Donor-Bindung und eine Stärkung der Metall-Ligand-Rückbindung. Im Vergleich mit Benzol ist Pyridin also ein schwächerer π -Donor, jedoch ein stärkerer π -Akzeptor. Für die Stärke der Bindung ist im Falle des elektronenreichen CpRh-Fragmentes die π -Akzeptorstärke ausschlaggebend. Daher ist anzunehmen, dass die vollständige Rotation des Pyridinringes in **18** eine höhere Aktivierungsenergie erfordert, da hierfür die Lösung der Rh-N-Bindung erforderlich ist. Aus dem selben Grunde scheint auch der Austauschprozess $A \rightleftharpoons C$ gegenüber $A \rightleftharpoons B$ begünstigt zu sein, das heißt $k_2 > k_1$. Im Vergleich zu den ΔG^\ddagger -Werten für die Cobaltcluster muss die freie Aktivierungsenthalpie für die Arenrotation beim Pyridin deutlich höher liegen, während die für die 60° -Oszillation annähernd in der gleichen Größenordnung zu liegen scheint.

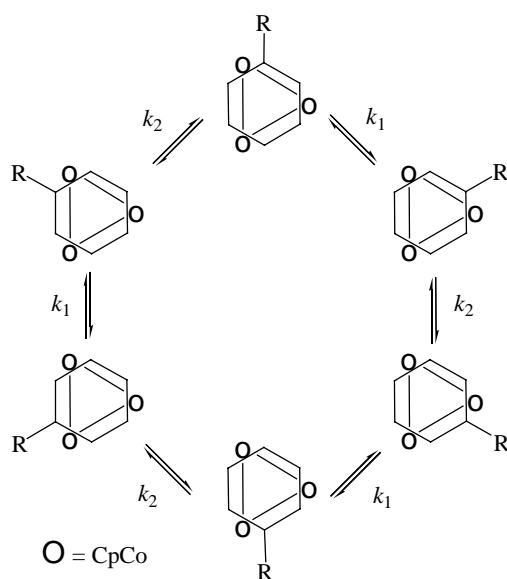


Abbildung 4.3.2.3.3

Mechanismus der Arenrotation in monosubstituierten Aren- Co_3 -Clustern

4.3.2.4 Kristallstruktur von 18

Durch langsames Verdampfen des Solvens bei 5 °C in einem geschlossenen System können aus einer gemischten Ether/Benzol/Toluol-Lösung röntgenfähige schwarze Einkristalle **18** gewonnen werden. Ein ausgewählter Einkristall mit den Dimensionen (0.46 × 0.10 × 0.06) mm³ wurde auf einem Dreiviertelkreisdiffraktometer *Siemens Smart* unter Verwendung von Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) bei Raumtemperatur untersucht. Die Zellkonstanten wurden mittels einer Verfeinerung nach der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode bestimmt. Im ω-Scan wurden insgesamt 6990 Reflexintensitäten aufgenommen, von denen nach Mittelung aller symmetrieäquivalenter Reflexe 1483 symmetrieunabhängige verblieben.

Die Strukturlösung erfolgte mittels der Patterson-Synthese, durch die die Positionen der Rhodiumatome bestimmt wurden (SHELXS86). [Cp₃Rh₃(μ₃-η²:η²:η²-C₅H₅N)] **18** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnaa (Nr. 56) mit Z = 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der Zelle befinden sich zusätzlich maximal 2 Toluolmoleküle (Lösungsmittel). Diese sind jedoch um 2 Symmetriezentren fehlgeordnet und besitzen daher einen max. Besetzungsparameter von 0,5. Es wurde versucht, die Fehlordnung zu lösen. Hierzu wurden die Abstände im Toluol fixiert und der Ring eingeebnet (FLAT). Die Methylgruppe des Toluols konnte nicht lokalisiert werden und wurde dem Strukturmodell hinzugefügt (Besetzung 0,25; fester Abstand zu C21). Bedingt durch die geringe Besetzungszahl hat die Fehlordnung nur eine geringfügige Auswirkung auf den R-Wert der Gesamtstruktur.

Die Wasserstoffatome an den Cp-Ringen wurden dem Strukturmodell auf idealen Lagen hinzugefügt, während die H-Atome H16-H19 gefunden wurden. H20 konnte ebenfalls nicht lokalisiert werden und wurde zunächst auf einer idealen Lage berechnet, um anschließend durch Abstandsfixierung (zu C20, Rh3 und C19) die Lage in der Hinsicht zu korrigieren, als dass eine den anderen H-Atomen adäquate Lage oberhalb der Ringebene eingenommen wird.

Eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen H12 und N1 ist dafür verantwortlich, dass der Pyridinring im Cluster nicht fehlgeordnet ist und die Lage des N-Atoms lokalisiert werden konnte.

In Abbildung 4.3.2.4.1 wird der Komplex [Cp₃Rh₃(μ₃-η²:η²:η²-C₅H₅N)] **18** inklusive der Atomnummerierung gezeigt. Es sind zusätzlich zwei unterschiedliche Perspektiven der im Kristall vorliegenden Molekülstruktur wiedergegeben (Abbildung 4.3.2.4.2: Molekülstruktur mit Toluolmolekül und Abbildung 4.3.2.4.3: Perspektive in Draufsicht auf den Pyridinring). Die intermolekulare Vernetzung der Moleküle über N···H (am C12)-Wechselwirkungen zeigt Abbildung 4.3.2.4.4, während die Abbildung 4.3.2.4.5 die Elementarzelle wiedergibt. Die Messbedingungen und wichtigen Kristallstrukturdaten, die Atomkoordinaten und U_(eq), die anisotropen Temperaturfaktoren der

Nichtwasserstoffatome, die Wasserstoffpositionen, Bindungsabstände, ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sowie ausgewählte Mittelwerte der Bindungsabstände und Interplanarwinkel sind im Anhang in Tabelle 29 bis Tabelle 37 zusammengefasst.

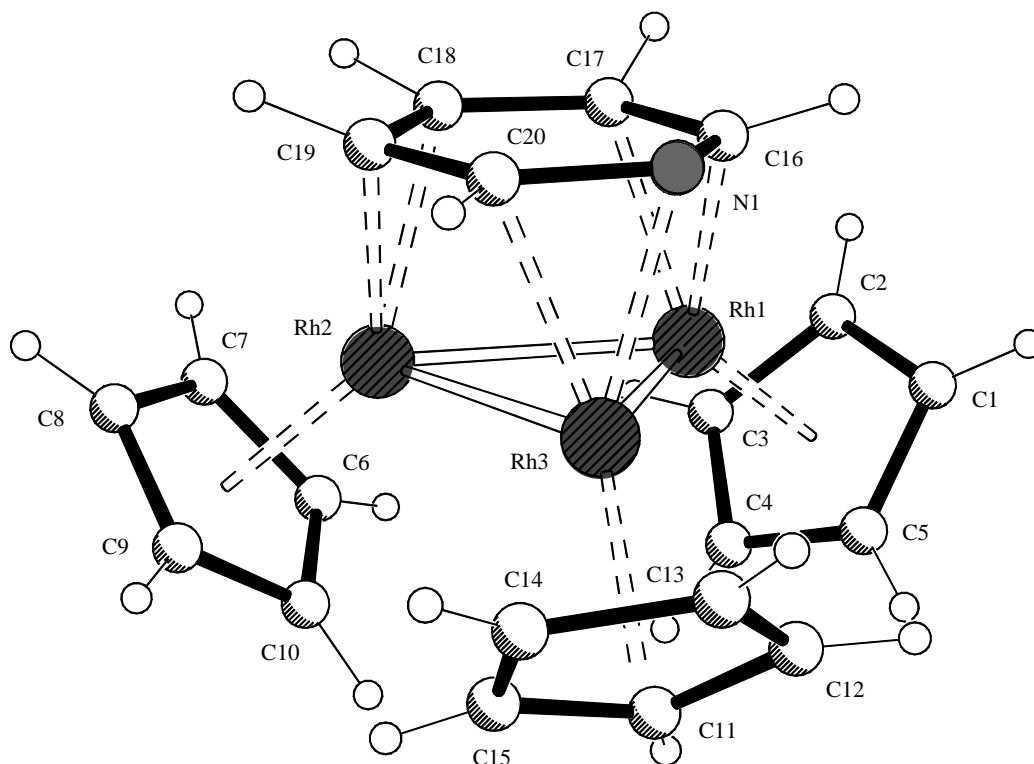


Abbildung 4.3.2.4.1: PLUTON-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18**

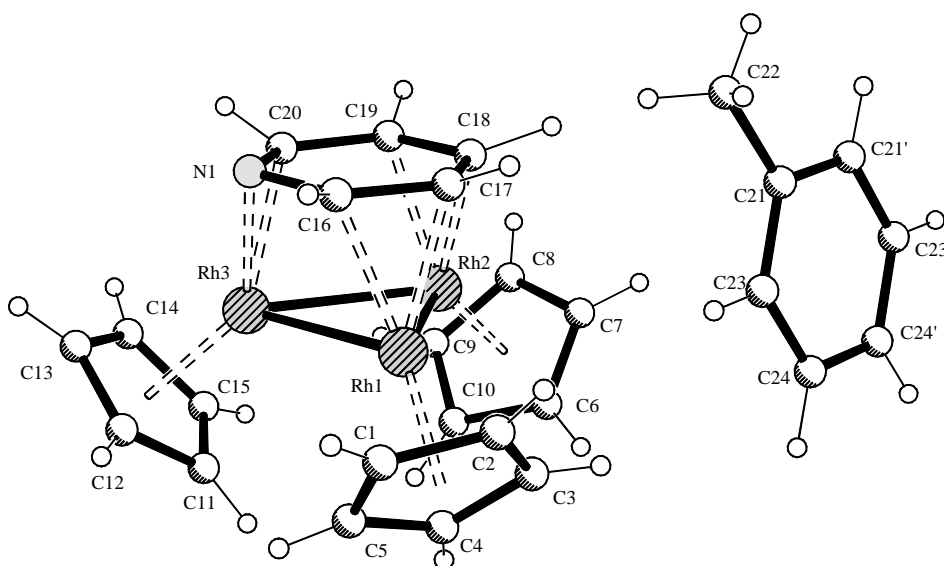


Abbildung 4.3.2.4.2: Molekülstruktur von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]$ **18** mit Toluolmolekül

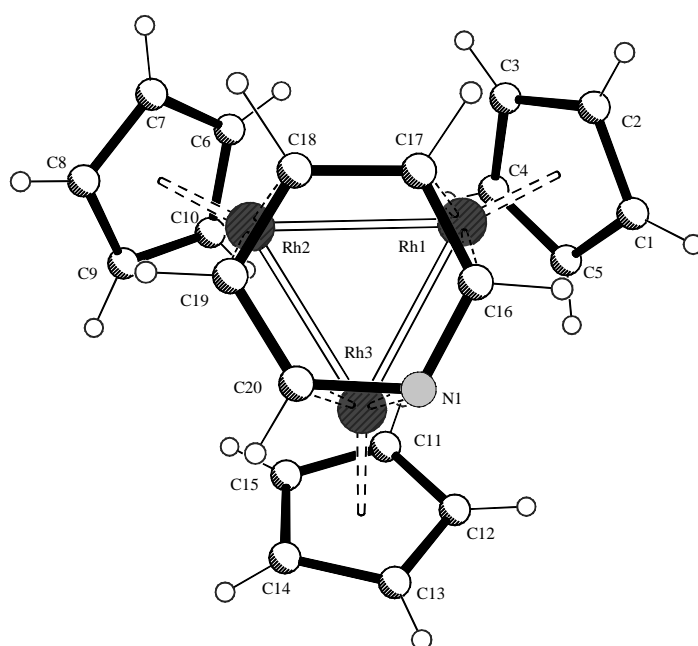


Abbildung 4.3.2.4.3: Molekülstruktur von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18** (Draufsicht)

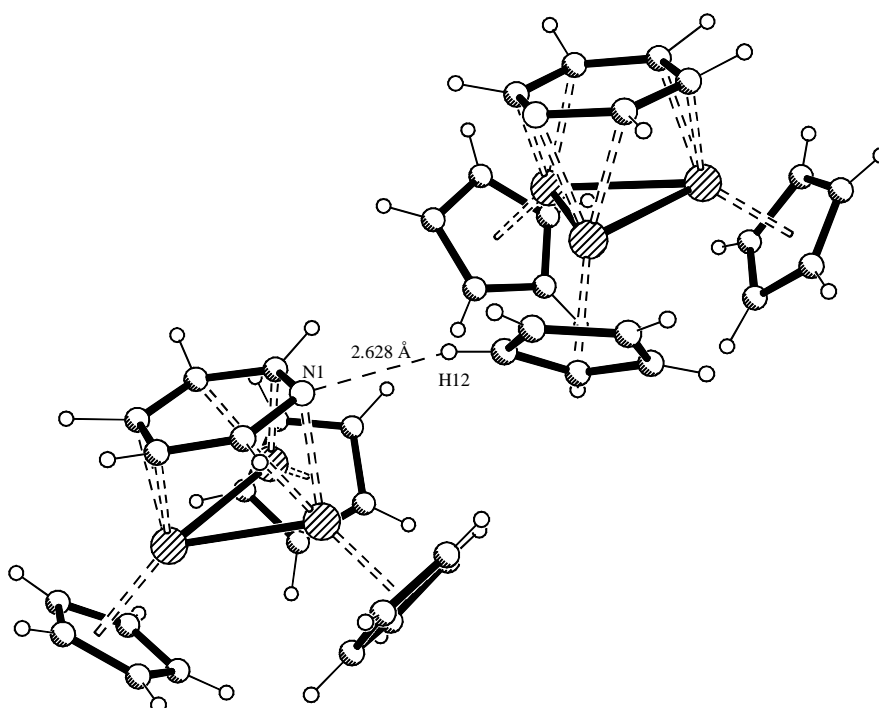


Abbildung 4.3.2.4.4: Ausschnitt aus der Packung von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18** (N...H-Wechselwirkung)

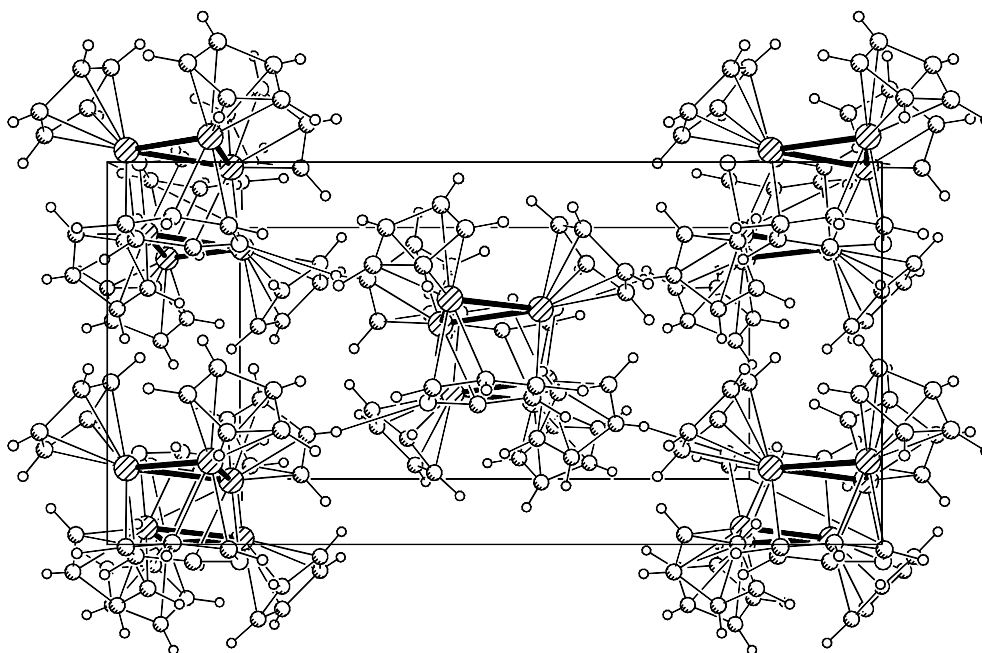


Abbildung 4.3.2.4.5: Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18**

Die postulierte Struktur der Verbindung $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18** konnte durch die Röntgenstrukturanalyse eindeutig verifiziert werden; sie stellt somit das erste Beispiel für eine synfacial verbrückende $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Koordination eines Pyridinliganden dar. Die Komplexchemie derartiger Heteroarene, in denen sich ein oder mehrere Stickstoffatome befinden, wird durch die κ^1 -Koordination an die Heteroatome dominiert. Generell existieren nur wenige Komplexe, in denen eine Beteiligung des π -Elektronensystems des Heteroarens vorliegt, wie z. B. der in Kapitel 4.1 erwähnte $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cr}$ -Komplex. Eine verbrückende Funktion des heteroaromatischen π -Elektronensystems ist hingegen noch nie beobachtet worden.

Die drei Rhodiumatome sind miteinander verbunden und bilden ein gleichseitiges Dreieck. Der durchschnittliche Rh-Rh-Abstand beträgt 2.634 Å und ist vergleichbar mit dem in $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (2.625 Å)⁹¹ und $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu\text{-CO})]$ (2.620 Å)⁹⁷, aber etwas kürzer als in den zweikernigen Rhodiumkomplexen $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ (2.652 Å)⁹⁸ und $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (2.668 Å)⁹¹. Die Rh-Rh-Bindungsabstände der Verbindung **18** liegen im typischen Bereich von Einfachbindungen, daher besitzt jedes Rhodiumatom 18 Valenzelektronen.

Das Pyridin ist $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ an die Metallatome koordiniert. Die Abstände der Rhodiumatome zu den jeweiligen Atomen des Pyridins liegen in einem engen Bereich zwischen 2.124 Å und 2.146 Å aufgrund der fast gleichen Atomgröße von Stickstoff und Kohlenstoff. Sie sind somit geringfügig kürzer als bei der Verbindung $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (2.152 Å) und dem Komplex $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ (2.153 Å). M_3 -Dreieck und Pyridin-Sechseck sind parallel zueinander (Interplanarwinkel: 0.34°) angeordnet und stehen auf Lücke. Die Wasserstoffatome am Pyridinring befinden sich außerhalb der Pyridinebene auf der von dem Metalldreieck abgewandten Seite. Dies kommt in den Torsionswinkeln

N1-C16-C17-H17 (152.22°), C16-C17-C18-H18 (164.92°), C17-C18-C19-H19 (153.53°) und C18-C19-C20-H20 (149.30°) zum Ausdruck. Die Innenwinkel des Pyridins weichen um $\pm 5^\circ$ von 120° ab. Während die Winkel N1-C20-C19 und C17-C16-N1 123.5° bzw. 123.9° betragen, wird der Winkel C20-N1-C16 mit 115.7° bestimmt.

Die vier C-C- und zwei C-N-Bindungslängen des Pyridins alternieren deutlich wie bei einigen vergleichbaren Verbindungen $[\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-aren})]$ ^{99, 100, 101}, $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_6\text{H}_6)]$ ¹⁰², $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{C}_6\text{H}_6)]$ ¹⁰³ und $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_6)]$ ¹⁰⁴, obwohl die zwei C-N-Bindungsabstände (1.385 Å und 1.415 Å) wegen der Größe des Stickstoffatoms etwas kürzer als C-C-Bindungsabstände (1.417 Å und 1.426 Å bzw. 1.412 Å und 1.457 Å) sind. Dieses Phänomen des μ_3 -Arenliganden wird als Kekulé-Verzerrung bezeichnet und nach einer MO-theoretischen Analyse durch Mischen von HOMO und LUMO des Arens rechnerisch bestätigt¹⁰⁵. Dies geschieht in der Weise, dass die über den Metallatomen liegenden drei Bindungen verkürzt und die anderen verlängert werden. Nach der theoretischen Betrachtung wird die Orbitalüberlappung zwischen den Metallen und dem Aren- bzw. Heteroareniliganden zusätzlich begünstigt, wenn die Wasserstoffatome am Benzol bzw. Pyridin aus dessen Ebene von den Metallatomen weggedreht sind.

Die drei Cyclopentadienylringe sind planar, die max. Abweichungen von der jeweiligen Ringebene betragen 0.10 Å (C4), 0.04 Å (C9) und 0.04 Å (C13). Die Abstände der Rhodiumatome von deren Cp-Ebene variieren nur geringfügig (durchschnittlich 1.875 Å). Alle Bindungsabstände und -winkel in den Cyclopentadienylringen liegen im erwarteten Bereich.

In der Kristallpackung tritt ein intermolekularer N-H-Kontakt von 2.628 Å zwischen dem Pyridin-Stickstoffatom und einem Wasserstoffatom eines Cp-Ringes auf. Dieser schwachen N-H-Wechselwirkung ist zu verdanken, dass im Kristall keine Fehlordnung des Pyridinringes vorliegt und die Position des N-Atoms eindeutig bestimmt werden konnte.

4.3.2.5 Untersuchungen zur Lewisbasizität von **18**

Da das Stickstoffatom des Komplexes **18** noch ein freies Elektronenpaar besitzt, ergibt sich die Möglichkeit, dass der Pyridinring mit einer Lewis-Säure reagiert. Dadurch kann man untersuchen, wie die Basizität des N-Atoms in **18** durch die Bindungen zwischen dem π -Elektronensystem des Pyridinrings und den Rhodiumatomen beeinflusst wird. Hierzu wurde die geeignete Lewis-Säure BF_3 aufgrund ihrer leichten Verfügbarkeit und Stabilität ausgewählt und verwendet. Außerdem ist BF_3 eine hervorragende NMR-Sonde für die Donorstärke von Molekülen. BF_3 liegt in Lösung wegen seines stark Lewis-sauren Charakters als Solvensaddukt vor. Wenn ein Tropfen $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -Lösung zu der C_6D_6 -Lösung des Komplexes **18** gegeben wird, fällt sofort eine grüne Substanz aus. Dies ist ein

Anzeichen dafür, dass der Komplex **18** über das N-Atom an das B-Atom bindet und somit eine Adduktverbindung **18A** ($= \mathbf{18} + \text{BF}_3$) bildet, die eine andere Löslichkeit aufweist. Durch Protonen- und Fluorresonanzspektroskopie konnte dies bewiesen werden. Die gebildete Verbindung **18A** löst sich nur in polaren Lösungsmitteln, daher wurden die Spektren der beiden Proben (**18** und **18A**) in d_6 -Aceton aufgenommen. Alle Signale der Verbindung **18** sind im BF_3 -Addukt **18A** immer noch deutlich zu erkennen, sie sind jedoch bei letzterem um fast 1 ppm zu tiefem Feld verschoben (s. Tabelle 4.3.2.5.1). Das heißt, dass die Elektronendichte des Pyridinrings durch die Bindung zwischen B- und N-Atom vermindert ist.

Die Donorstärke des Heteroaromaten in **18** kann mittels ^{19}F -NMR gut ermittelt werden. Hierzu werden Vergleichsspektren von $\text{BF}_3 \cdot \text{Aceton}$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{Pyridin}$ aufgenommen, die Werte sind in Tabelle 4.3.2.5.2 zusammengestellt. In der Aceton-Lösung, die **18A** enthält, erscheint erwartungsgemäß zusätzlich das Signal für $\text{BF}_3 \cdot \text{Aceton}$. Die Donorstärke kann anhand der Hochfeldverschiebung der Fluor-Signale ermittelt werden, da sie einher geht mit der Elektronendichte am F-Atom. Man erkennt, dass die Donorstärke des N-Atoms drastisch durch die π -Koordination der Rh-Atome gegenüber reinem Pyridin vermindert ist, obwohl die betreffenden Orbitale annähernd orthogonal zu einander ausgerichtet sind. Die Donorstärke ist viel mehr vergleichbar der des Acetons.

Tabelle 4.3.2.5.1: ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **18** und **18A** in d_6 -Aceton

200 MHz δ in ppm J in Hz in d_6 -Aceton		
H1 / H5	4.86 m	5.80 m
H2 / H4	4.10 m	4.92 m
H3	4.02 m	4.98 m
Cp6 $^2J_{\text{RhH}}$	5.39 d 0.8	6.36 d 0.9
Cp7 $^2J_{\text{RhH}}$	5.35 d 0.8	6.29 d 1.0

Tabelle 4.3.2.5.2: ^{19}F -NMR-Daten von Verbindungen **18A**, $\text{BF}_3 \cdot \text{Aceton}$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{Pyridin}$ in d_6 -Aceton

188.31 MHz δ in ppm in d_6 -Aceton	$\text{BF}_3 \cdot \text{Aceton}$	$\text{BF}_3 \cdot \text{Pyridin}$	18A
BF_3	-73.35 s	-151.00 s(br)	-74.37 s(br)

4.4 Abschließende Bemerkungen

Die Photochemie von Cyclopentadienylrhodiumbisethen mit dem Heteroaren Pyridin liefert drei verschiedene Produkte $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **16**, $[(\text{CpRh})_2(\mu\text{-CHCH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]$ **17** und $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18**. Es konnte gezeigt werden, dass der Aufbau der mehrkernigen Verbindungen nur unter intensiver UV-Strahlung in der Fallfilmapparatur und schrittweise ausgehend von **16** erfolgt.

Mit fortschreitender Bestrahlungsdauer erhöht sich die Lichtabsorption durch die neu entstandenen Komplexe im Reaktionsgemisch und tritt somit in Konkurrenz zur Ethenabspaltung des Rhodiumbisethen-Eduktes. Dieses Phänomen begrenzt zusammen mit der Zersetzung während der Chromatographie naturgemäß die erzielbare Ausbeute. Durch unterschiedliche Reaktionsparameter und -bedingungen können die Ausbeuten der einzelnen Produkte variiert werden. Während die direkte UV-Strahlung im Quarzschlenkrohr bei -16°C einen einfachen Syntheseweg für die Rhodium- κ^1 -N-Pyridin-Verbindung **16** mit bis zu 63 %iger Ausbeute darstellt, konnte die Ausbeute der Verbindung **18** durch Lösungsmittelwechsel in der Fallfilmapparatur von 8 % auf 17 % erhöht werden.

In Lösung beobachtet man für den Komplex $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18** eine 60° -Oszillation des Pyridinringes über dem Rhodiumdreieck, an das er $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ koordiniert ist. Dieser dynamische Prozess wurde durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie an **18** in d_8 -Toluol untersucht. Aus der Koaleszenz der Cp-Signale erhält man $\Delta G^\ddagger_{238\text{K}} = 48.30$ kJ/mol. Die Linienformanalyse liefert die weiteren Werte: $\Delta H^\ddagger = 57.15 \pm 4.65$ kJ/mol und $\Delta S^\ddagger = 44.71 \pm 19.47$ J/molK.

Weiterhin konnte die Struktur der Verbindung $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18** durch eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig verifiziert werden. Sie stellt das erste Beispiel für eine synfacial verbrückende $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Koordination eines Pyridinliganden dar. Schließlich wurde gezeigt, dass die Lewis-Basizität des Pyridinliganden in **18** gegenüber der von freiem Pyridin drastisch reduziert ist.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Bemerkungen

5.1.1 Arbeitstechniken

Sämtliche Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Alle Manipulationen erfolgten unter Anwendung von Standard-Schlenktechniken¹⁰⁶. Die Glasapparaturen wurden durch mehrmaliges langes Evakuieren im Ölpumpenvakuum bei 2×10^{-2} mbar und anschließendes Begasen mit Stickstoff vorbereitet. Bei besonders feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen mussten die Glasgeräte zusätzlich beim Evakuieren mit einem Bunsenbrenner oder einer Heizpistole erhitzt werden („Ausflammen“), um den Feuchtigkeitsfilm von der Glaswandung zu entfernen.

5.1.2 Lösungsmittel, Reagenzien und Adsorbentien

Sämtliche Lösungsmittel und die bei Raumtemperatur flüssigen Reagenzien wurden vor Gebrauch entgast und unter Stickstoffatmosphäre destilliert¹⁰⁷. Bei den meisten Reaktionen ist Wasserausschluss erforderlich. Für die Absolutierung von Benzol, Diethylether, Hexan, Tetrahydrofuran und Toluol dienten Natrium mit Benzophenon, für Dichlormethan Phosphorpentoxid und für Aceton, DME, DMSO, Isopropanol sowie Ethanol Molekularsieb (Merck, 4 Å) als geeignete Trocknungsmittel.

Folgende Reagenzien wurden unter Stickstoffatmosphäre lichtgeschützt aufbewahrt:

- a) bei -20 °C: BuLi-Lösung, BF_3OEt_2 -Lösung und MeLi-Lösung;
- b) bei Raumtemperatur: NaCp, LiCp, KCp, cod und TiCp.

Als Adsorbens für Chromatographien sowie einige Filtrationen wurde neutrales Aluminiumoxid (Korngröße 63-200 μm) verwendet. Dieses wurde nach dem Ausheizen am Hochvakuum von der Aktivitätsstufe I durch Zugabe definierter Mengen entgasten, entionisierten Wassers und Homogenisierung in die gewünschte Aktivitätsstufe überführt und unter Stickstoff aufbewahrt.

5.1.3 Analysenmethoden

Elementaranalyse

Die Bestimmung der Massegehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte an einem *Perkin Elmer* 2400 Series II CHNS/O-Analyzer. Dazu wurde eine definierte Probenmenge von 1-3 mg mit reinem Sauerstoff verbrannt.

IR-Messungen

Für Infrarot-Messungen kam ein *Perkin Elmer* Spektrometer zum Einsatz, wobei die Substanzen als KBr-Presslinge oder in organischen Lösungsmitteln gelöste Flüssigkeiten vermessen wurden.

Massenspektren

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte durch ein von der Firma *AMD* abgewandeltes Sektorfeld-Massenspektrometer des Typs *Varian 311 A*. Zur Ionisierung der Neutralkomplexe wurden Elektronen mit einer Energie von 70 eV benutzt („EI-MS“). Komplexe mit hohen Molekulargewichten (größer als 1000 g/mol) wurden durch *VG ZAB-HF-2F/AMD 604* Viersektor-Massenspektrometer mit Anwendung der Elektrospray-Ionisation („ESI-MS“) gemessen. Die massenspektrometrisch ermittelte Molmasse bezieht sich auf die jeweiligen Hauptisotope ^{35}Cl , ^{28}Si , ^{48}Ti bzw. ^{90}Zr .

Kernresonanzspektroskopie

Für die Kernresonanzspektroskopie wurden die *Bruker*-Geräte *ARX200* (^1H , 200.13 MHz; ^{13}C , 50.32 MHz; ^{19}F , 188.31 MHz; ^{31}P , 81.01 MHz), *ARX400* (^1H , 400.13 MHz; ^{13}C , 100.64 MHz; ^{31}P , 162.02 MHz) oder *DRX500* (^1H , 500.13 MHz; ^{13}C , 125.77 MHz) verwendet. Sämtliche chemischen Verschiebungen δ (in ppm) beziehen sich auf die jeweilige Restprotonen- bzw. ^{13}C -Absorption des verwendeten Lösungsmittels (^1H / ^{13}C : CDCl_3 : 7.27 / 77.00 ppm; C_6D_6 : 7.15 / 128.00 ppm; d_8 -Toluol: 2.09 / 20.40 ppm; d_6 -Aceton: 2.04 / 29.80 ppm; d_8 -THF: 1.73 / 25.30 ppm; CD_2Cl_2 : 1.93 / 53.80 ppm; d_6 -DMSO: 2.49 ppm) als internem Standard. Bei ^{31}P -NMR-Spektren dient ortho-Phosphorsäure als externer Standard. Alle Messungen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, bei RT. Die Aufnahme luftempfindlicher Proben erfolgte in abgeschmolzenen Quarzglas-Röhrchen. Die deuterierten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschriften entgast (drei „Einfrieren-Evakuieren-Auftauen-Begasen-Zyklen“), über Molekularsieb (Merck, 4 Å) getrocknet und unter N_2 im Dunkeln aufbewahrt¹⁰⁷.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenbeugungsmessungen an Einkristallen wurden an einem *Siemens SMART* Dreiviertelkreisdiffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Tieftemperaturanlage (Graphit-Monochromator, $\text{Mo-K}_\alpha = 71.069$ pm) im ω -Scan-Modus vorgenommen. Als Auswertungsprogramme kamen *SIR97*, *SHELXS86*, *SHELXL93* und *SHELXL93* zum Einsatz, die Strukturverfeinerung (gegen F^2) erfolgte nach der „Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate“-Methode.

Schmelzpunktbestimmungen

Mit der *Gallenkamp*-Schmelzpunktapparatur *MF-370* wurden die Schmelzpunkte bestimmt. Die erhaltenen Werte sind unkorrigiert.

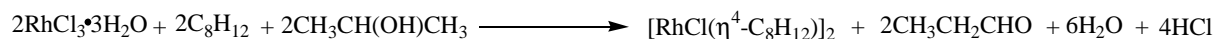
5.2 Synthese der Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. In einigen Fällen wurden diese zur Vereinfachung der Aufarbeitung bzw. zur Verbesserung der Produktreinheit modifiziert.

Cp^*SiMe_3 ¹⁰⁸, $\text{KTp}^{\text{Ph,Me}}$ ¹⁰⁹, $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})_2]$ ⁵⁶, $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ ⁵⁶, $[\text{CpZrCl}_3 \cdot \text{DME}]$ ¹¹⁰, $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3 \cdot \text{DME}]$ ¹¹⁰, $[\text{t-Bu}\text{CpZrCl}_3 \cdot \text{DME}]$ ¹¹⁰, $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MgBr}]$ ^{111,112}, $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3 \cdot \text{DME}]$ ¹¹⁰, $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ ¹¹³, $[(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{SiMeCl}_2)(\text{SiMe}_3)]$ ¹¹⁴, $[\{(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2\}\text{Rh}(\text{cod})]$ ²⁴, $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ ¹¹⁵.

5.3 Arbeitsvorschriften

5.3.1 $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ 1



In einem 100 ml Rundkolben werden 4.147 g (15.76 mmol) $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 40 ml 2-Propanol (80%ig, 32 ml 2-Propanol mit 8 ml dest. Wasser) gelöst. Die dunkelrote Lösung versetzt man mit 6.22 ml (5.47 g, 50.60 mmol) C_8H_{12} (cod). Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es bildet sich ein gelboranger Niederschlag, der mit einer D3-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 10 ml 80% 2-Propanol gewaschen wird. Nach dem Trocknen im Vakuum werden 3.417 g (6.93 mmol; 88 %) in Form eines gelborangen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 3.42 g (6.93 mmol; 88 %)

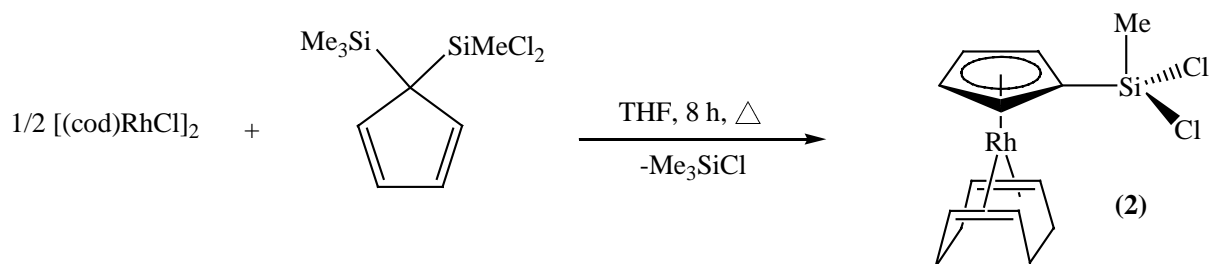
$M(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Rh}_2) = 493.08 \text{ g mol}^{-1}$

¹H-NMR (200.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.30$ (m, 4 H, CH_2), 2.06 (m, 4 H, CH_2), 4.30 (m, 4 H, CH), ppm.

Löslichkeit: gut löslich in THF, Benzol, und Toluol; schwer löslich in Hexan, 2-Propanol und Wasser.

Stabilität: licht- und luftstabil.

5.3.2 $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(cod)]$ 2



In einem 100 ml Rundkolben werden 1.312 g (2.66 mmol) $[(cod)RhCl]_2$ vorgelegt und in 30 ml THF gelöst. Die gelbe Lösung versetzt man mit 1.337 g (5.32 mmol) $[(C_5H_4)(SiMeCl_2)(SiMe_3)]$ und erwärmt langsam auf 78 °C. Das Reaktionsgemisch wird 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach werden das Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Es bleiben 1.801 g (4.63 mmol; 87 %) $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(cod)]$ in Form eines gelben Pulvers zurück. Aus Hexan bei 5 °C konnten zur Einkristall-Röntgenuntersuchung geeignete hellgelbe Kristalle gezüchtet werden.

Ausbeute: 1.801 g (4.63 mmol; 87 %)

$M(C_{14}H_{19}Cl_2SiRh) = 389.20 \text{ g mol}^{-1}$

C,H-Analyse:

Ber. C: 43.21 % H: 4.92 %

Gef. C: 42.92 % H: 4.61 %

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.85$ (s, 3 H, $SiMeCl_2$), 1.83 (m, 4 H, CH_2), 2.11 (m, 4 H, CH_2), 3.91 (m, 4 H, CH), 4.51 (t, $^3J_{HH} = 2 \text{ Hz}$, 2 H, C_5H_4), 5.18 (dt, $^3J_{HH} = 2 \text{ Hz}$, $J_{RhH} = 0.8 \text{ Hz}$, 2 H, C_5H_4) ppm.

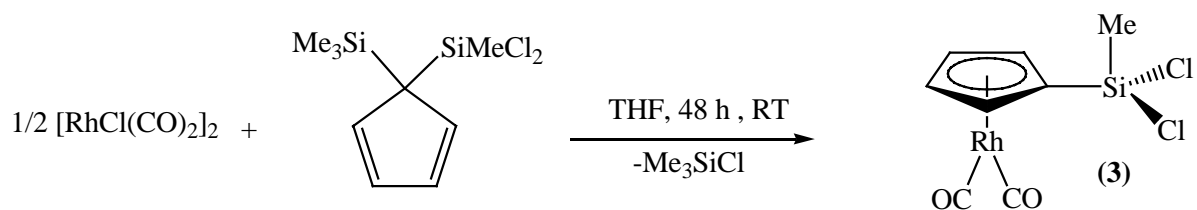
MS (EI, 85 °C): m/z (%) = 388 (90) $[M^+]$, 280 (56) $[M^+ - cod]$, 275 (100) $[M^+ - SiMeCl_2]$.

Löslichkeit: gut löslich in Benzol, THF und Toluol; schwer löslich in Hexan.

Stabilität: luftempfindlich, stabil bei Raumtemperatur unter N_2 .

Schmp.: 143 °C

5.3.3 $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(CO)_2]$ 3



In einem 100 ml Rundkolben werden 0.134 g (0.34 mmol) $[RhCl(CO)_2]_2$ vorgelegt und in 30 ml THF gelöst. Die rote Lösung versetzt man mit 0.175 g (0.70 mmol) $[(C_5H_4)(SiMeCl_2)(SiMe_3)]$. Das

Reaktionsgemisch wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden das Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Es bleiben 0.200 g (0.59 mmol; 85 %) $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(CO)_2]$ in Form eines roten Öls zurück.

Ausbeute: 0.200 g (0.59 mmol; 85 %)

$M(C_8H_7O_2Cl_2SiRh) = 337.64 \text{ g mol}^{-1}$

1H -NMR (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.62$ (s, 3 H, SiMeCl₂), 4.94 (t, $^3J_{HH} = 2$ Hz, 2 H, C₅H₄), 5.01 (dt, $^3J_{HH} = 2$ Hz, $J_{RhH} = 1.2$ Hz, 2 H, C₅H₄) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.64 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.15$ (s, SiCH₃), 90.92 [d, $J_{RhC} = 3.4$ Hz, C₂-C₅ (C₅H₄)], 93.24 [d, $J_{RhC} = 3.1$ Hz, C₂-C₅ (C₅H₄)], 94.49 [d, $J_{RhC} = 3.9$ Hz, C_{ipso} (C₅H₄)], 190.45 (d, $J_{RhC} = 83.9$ Hz, 2 CO) ppm.

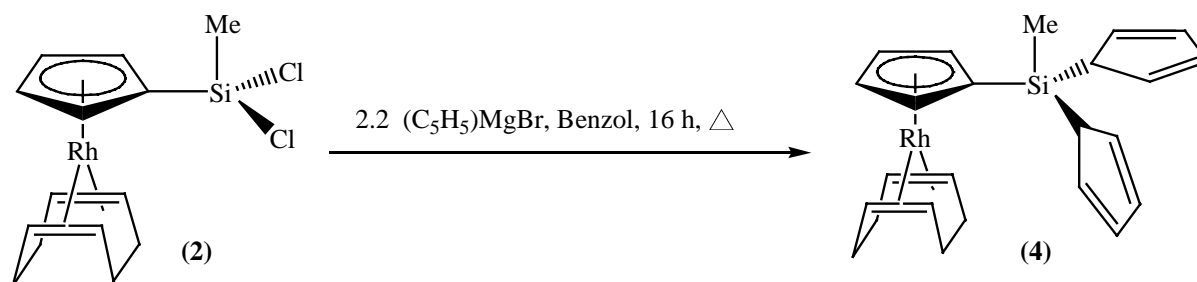
MS (EI, 47 °C): m/z (%) = 336 (3) [M⁺], 308 (6) [M⁺ - CO], 280 (25) [M⁺ - CO - CO].

IR (KBr): $\nu = 1982$ (ν-CO), 2047 (ν-CO) cm^{-1} .

Löslichkeit: löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Stabilität: luftempfindlich, stabil bei -20 °C unter N₂.

5.3.4 $[\{(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2\}Rh(cod)]$ 4



In einem 100 ml Rundkolben werden 1.486 g (3.82 mmol) $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(cod)]$ vorgelegt und in 20 ml Benzol gelöst. Die gelbe Lösung versetzt man mit 2.783 g (7.64 mmol*) $[(C_5H_5)MgBr]$ in 30 ml Benzol. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluss 16 Stunden gerührt. Danach wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Man nimmt den gelben Rückstand in 50 ml Hexan auf. Dabei geht das Reaktionsprodukt in Lösung; das entstandene MgBrCl und überschüssiges $[(C_5H_5)MgBr]$ filtriert man über eine D4-Fritte ab. Das hellgelbe Filtrat wird am Vakuum getrocknet. Es bleibt $[\{(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2\}Rh(cod)]$ als gelbes Öl zurück.

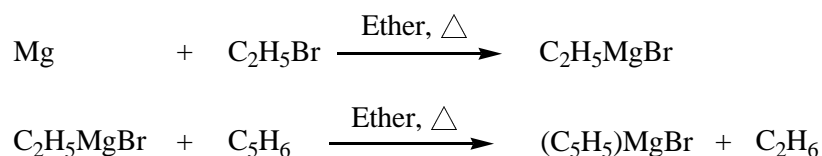
*In fester Form existiert $[(C_5H_5)MgBr]$ nicht als solches, sondern verbindet sich mit Diethylether, der als Lösungsmittel bei der Herstellung verwendet wird. Im Kernresonanzspektrum ergab sich durch Integration ein Verhältnis zwischen $[(C_5H_5)MgBr]$ und Et_2O von 53 : 47.

$$M(C_{24}H_{29}SiRh) = 448.48 \text{ g mol}^{-1}$$

MS (EI, 103 °C): m/z (%) = 448 (54) $[M^+]$, 383 (86) $[M^+ - C_5H_5]$, 340 (100) $[M^+ - \text{cod}]$, 325 (68) $[M^+ - \text{cod} - CH_3]$, 275 (39) $[M^+ - SiMe(C_5H_5)_2]$.

Abgesehen von der Aufnahme des MS (das 1H -NMR ist wegen zahlreicher Signalüberlagerungen schwer zuzuordnen) erfolgte keine weitere Charaktisierung, vielmehr wurde **4** gleich weiter umgesetzt (vgl. 5.3.6)

5.3.5 $[(C_5H_5)MgBr]$ 5



In einem 500 ml Dreihals-Rundkolben werden 7.470 g (307.4 mmol) Mg-Pulver in 250 ml Ether suspendiert, gerührt und langsam mit 22.7 ml (307.4 mmol) C_2H_5Br versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch eine klare hellgraue Lösung geworden und das Mg-Pulver verbraucht ist, werden 25.3 ml (307.4 mmol) C_5H_6 langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluss erhitzt, wobei das Nebenprodukt C_2H_6 als Gas austritt. Wenn kein C_2H_6 mehr entweicht, wird die Lösung auf ca. 50 ml eingengt, wobei $[(C_5H_5)MgBr]$ als ein weißes Pulver ausfällt. Nach Filtration wird das Produkt mit 3 x 25 ml Ether gewaschen. Es werden nach vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum weiße Kristalle erhalten.

Ausbeute: 21.985 g (129.9 mmol; 42 %)

$$M(C_5H_5MgBr) = 169.30 \text{ g mol}^{-1}$$

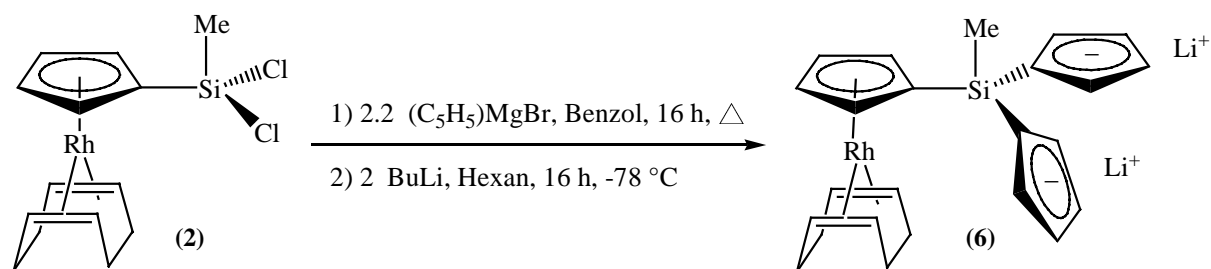
1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.44$ (s, 5 H, C_5H_5) ppm.

Löslichkeit: gut löslich in Aceton, THF, Benzol und Toluol; mäßig löslich in Ether; schwer löslich in Pentan.

Stabilität: licht-, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, stabil als Feststoff bei Raumtemperatur unter N_2 und Lichtausschluss.

Aussehen: weißes Pulver bzw. Kristalle.

5.3.6 [MeSi(C₅H₄)₃{Rh(cod)}Li₂] 6



In einem 100 ml Rundkolben werden 1.200 g (3.08 mmol) [$\{(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2\}\text{Rh}(\text{cod})$] vorgelegt und in 20 ml Benzol gelöst. Die gelbe Lösung versetzt man mit 2.830 g (7.76 mmol) $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MgBr}]$ in 30 ml Benzol. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluss 16 Stunden gerührt. Danach wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Man nimmt den gelben Rückstand in 50 ml Hexan auf. Dabei geht das Reaktionsprodukt in Lösung; das entstandene MgBrCl und überschüssiges $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MgBr}]$ filtriert man über eine D4-Fritte ab. Das hellgelbe Filtrat wird auf -78 °C gekühlt und langsam mit 5.6 ml (8.96 mmol) einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan ($c = 1.6\text{ mol/l}$) versetzt. Während der Zugabe fällt das Produkt langsam in Form eines hellgelben Feststoffes aus. Im Anschluss wird die Lösung bei -78 °C weitere 16 Stunden gerührt, dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird das Produkt über eine D4-Fritte abfiltriert und zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das Produkt in Form eines hellgelben Pulvers isoliert.

Aufgrund der NMR-Untersuchung enthält das Produkt noch wechselnde Mengen einer Monochlor-Verbindung; darauf weisen auch die stark streuenden Werte der Elementaranalyse hin.

Ausbeute: 1.098 g (2.39 mmol; 77 %)

$M(\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{SiRhLi}_2) = 460.35\text{ g mol}^{-1}$

¹H-NMR (200.13 MHz, *d*₈-THF): $\delta = 0.70$ (s, 3 H, SiCH₃), 1.82 (m, 4 H, CH₂), 2.13 (m, 4 H, CH₂), 3.76 (m, 4 H, CH), 4.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.8\text{ Hz}$, 2 H, C₅H₄), 5.16 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2\text{ Hz}$, $J_{\text{RhH}} = 0.8\text{ Hz}$, 2 H, C₅H₄), 5.83 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.4\text{ Hz}$, 2 H, C₅H₄Li), 6.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.4\text{ Hz}$, 2 H, C₅H₄Li) ppm.

¹H-NMR (200.13 MHz, *d*₆-DMSO): $\delta = 0.29$ (s, 3 H, SiCH₃), 1.78 (m, 4 H, CH₂), 2.14 (m, 4 H, CH₂), 3.83 (m, 4 H, CH), 4.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.6\text{ Hz}$, 2 H, C₅H₄), 4.99 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 1.6\text{ Hz}$, 2 H, C₅H₄), 5.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.4\text{ Hz}$, 4 H, C₅H₄Li), 5.75 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.3\text{ Hz}$, 4 H, C₅H₄Li) ppm.

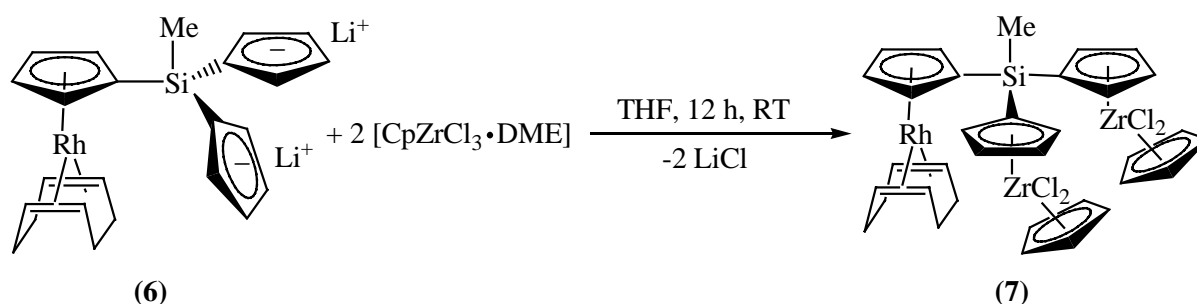
¹³C{¹H}-NMR (50.32 MHz, *d*₈-THF): $\delta = 0.70$ (s, SiCH₃), 33.21 [s, CH₂(cod)], 62.90 (d, $J_{\text{RhC}} = 14.1\text{ Hz}$, CH(cod)), 88.50 [d, $J_{\text{RhC}} = 3.6\text{ Hz}$, C₂-C₅ (C₅H₄Rh)], 92.74 [d, $J_{\text{RhC}} = 4.1\text{ Hz}$, C₂-C₅ (C₅H₄Rh)], 105.74 [s, C₂-C₅ (C₅H₄Li)], 112.17 [s, C₂-C₅ (C₅H₄Li)], 112.74 [s, C_{ipso}, (C₅H₄Li)] ppm.

Löslichkeit: gut löslich in THF und DMSO, schwer löslich in anderen Lösungsmitteln.

Stabilität: leicht licht-, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, stabil als Feststoff bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter N_2 und Lichtausschluss.

Schmp.: Zers. oberhalb von $250\text{ }^{\circ}\text{C}$

5.3.7 $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{CpZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}] \mathbf{7}$



In einem 100 ml Rundkolben werden 0.189 g (0.41 mmol) $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Rh}(\text{cod})\}\text{Li}_2]$ vorgelegt und in 15 ml THF gelöst. Die gelbe Lösung tropft man langsam zu einer Lösung von 0.290 g (0.82 mmol) $[\text{CpZrCl}_3\cdot\text{DME}]$ in 15 ml THF. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel THF am Vakuum entfernt. Man nimmt den gelben Rückstand in 30 ml CH_2Cl_2 auf. Dabei geht das Reaktionsprodukt in Lösung; das entstandene LiCl filtriert man über eine D4-Fritte ab. Das gelbe Filtrat wird am Vakuum getrocknet, und der Rückstand wird in 35 ml gemischtem Lösungsmittel (Benzol : Hexan = 1 : 6) suspendiert. Das Produkt bleibt ungelöst, wird über eine D4-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 5 ml gemischtem Lösungsmittel (Benzol : Hexan = 1 : 6) gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das Produkt in Form eines gelben Pulvers erhalten.

Ausbeute: 0.168 g (0.19 mmol; 45 %)

$M(\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{Cl}_4\text{RhSiZr}_2) = 900.91\text{ g mol}^{-1}$

C,H-Analyse:

Ber. C: 45.33 % H: 4.14 %

Gef. C: 44.94 % H: 4.41 %

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.12$ (s, 3 H, SiCH_3), 1.88 (m, 4 H, CH_2), 2.15 (m, 4 H, CH_2), 3.77 (m, 4 H, CH), 4.68 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.8\text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$), 5.57 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 1.8\text{ Hz}$, $J_{\text{RhH}} = 0.6\text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$), 6.23 (s, 10 H, C_5H_5), 6.59 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 1.8, 2.8\text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$), 6.70 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 1.4, 2.0\text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$), 6.82 (m, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$), 6.98 (m, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, $\text{d}_2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$): δ = 1.10 (s, 3 H, SiCH_3), 1.83 (m, 4 H, CH_2), 2.15 (m, 4 H, CH_2), 3.75 (m, 4 H, CH), 4.67 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$), 5.59 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $J_{\text{RhH}} = 0.8$ Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$), 6.21 (s, 10 H, C_5H_5), 6.61 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 1.0, 2.8$ Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$), 6.71 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 1.0, 3.0$ Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$), 6.80 (m, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$), 6.98 (m, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.77 MHz, $\text{d}_2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$): δ = 2.57 (s, SiCH_3), 32.70 [s, $\text{CH}_2(\text{cod})$], 62.62 [d, $J_{\text{RhC}} = 14.1$ Hz, $\text{CH}(\text{cod})$], 91.99 [d, $J_{\text{RhC}} = 3.6$ Hz, $\text{C}_2\text{-C}_5$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$)], 92.47 [d, $J_{\text{RhC}} = 3.0$ Hz, $\text{C}_2\text{-C}_5$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$)], 117.05 [s, (C_5H_5)], 117.31 [s, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)], 120.26 [s, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)], 124.21 [s, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)], 124.88 [s, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)], 126.32 [s, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)] ppm.

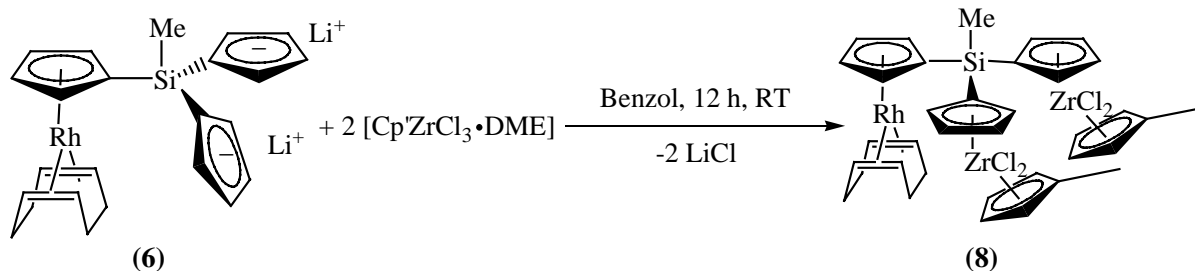
MS (EI, 301 °C): m/z (%) = 900 (1) [M^+], 844 (8) [$\text{M}^+ - 1/2\text{cod}$], 792 (34) [$\text{M}^+ - \text{cod}$], 736 (16) [$\text{M}^+ - (\text{C}_5\text{H}_5)_2 - \text{Cl}$], 565 (100) [$\text{M}^+ - \text{cod} - \text{C}_5\text{H}_5\text{ZrCl}_2$], 528 (75) [$\text{M}^+ - \text{cod} - \text{C}_5\text{H}_5\text{ZrCl}_2 - \text{Cl}$], 500 (32) [$\text{M}^+ - \text{cod} - \text{C}_5\text{H}_5\text{ZrCl}_2 - \text{C}_5\text{H}_5$], 462 (29) [$\text{M}^+ - \text{cod} - \text{C}_5\text{H}_5\text{ZrCl}_2 - \text{Rh}$], 227 (42) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{ZrCl}_2$].

Löslichkeit: gut löslich in THF, CH_2Cl_2 (instabil), mäßig löslich in Benzol, schwer löslich in Hexan.

Stabilität: luft- und feuchtigkeitsempfindlich, stabil als Feststoff bei 20 °C unter N_2 .

Schmp.: Zers. ab 162 °C

5.3.8 [MeSi(C₅H₄)₃{Cp'ZrCl₂}₂{Rh(cod)}] 8



In einem 100 ml Rundkolben werden 0.212 g (0.46 mmol) $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Rh}(\text{cod})\}\text{Li}_2]$ zusammen mit 0.338 g (0.92 mmol) $[\text{Cp}'\text{ZrCl}_3\cdot\text{DME}]$ in 25 ml Benzol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene LiCl wird über eine D4-Fritte abfiltriert, und das gelbe Filtrat wird auf ein Volumen von ca. 4 ml eingeeengt. Danach werden 20 ml Hexan in die konzentrierte Lösung eingetropfelt. Es fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der über eine D4-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 10 ml gemischtem Lösungsmittel (Benzol : Hexan = 1 : 5) gewaschen wird. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das Produkt in Form eines hellgelben Pulvers erhalten.

Ausbeute: 0.235 g (0.25 mmol; 55 %)

$M(\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{Cl}_4\text{RhSiZr}_2) = 928.94 \text{ g mol}^{-1}$

C,H-Analyse:

Ber. C: 46.55 % H: 4.45 %

Gef. C: 46.76 % H: 4.68 %

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.10$ (s, 3 H, SiCH_3), 1.88 (m, 4 H, CH_2), 2.17 (m, 4 H, CH_2), 2.25 [s, 6 H, CH_3 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$)], 3.77 (m, 4 H, CH), 4.66 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$), 5.55 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{RhH}} = 0.6 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$), 5.92 (m, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 5.98 (m, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 6.57 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2.0, 2.8 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$), 6.68 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2.0, 2.8 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$), 6.80 (m, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$), 6.96 (m, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $\text{d}_2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 1.09$ (s, 3 H, SiCH_3), 1.87 (m, 4 H, CH_2), 2.15 (m, 4 H, CH_2), 2.21 [s, 6 H, CH_3 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$)], 3.75 (m, 4 H, CH), 4.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$), 5.57 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$), 5.92 (m, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 5.96 (m, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 6.58 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2.0, 2.8 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$), 6.67 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2.0, 2.8 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$), 6.77 (m, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$), 6.96 (m, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.64 MHz, $\text{d}_2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$): $\delta = -3.46$ (s, SiCH_3), 15.51 [s, CH_3 , ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$)], 32.44 [s, $\text{CH}_2(\text{cod})$], 64.49 [d, $J_{\text{RhC}} = 13.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{cod})$], 90.61 [d, $J_{\text{RhC}} = 4.0 \text{ Hz}$, C_{ipso} , ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$)], 91.85 [d, $J_{\text{RhC}} = 3.6 \text{ Hz}$, $\text{C}_2\text{-C}_5$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$)], 92.42 [d, $J_{\text{RhC}} = 3.1 \text{ Hz}$, $\text{C}_2\text{-C}_5$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$)], 112.48 [s, $\text{C}_2\text{-C}_5$, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$)], 113.06 [s, $\text{C}_2\text{-C}_5$, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$)], 118.23 [s, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)], 119.00 [s, $\text{C}_2\text{-C}_5$, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$)], 119.49 [s, $\text{C}_2\text{-C}_5$, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$)], 120.83 [s, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)], 123.44 [s, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)], 124.05 [s, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)], 124.20 [s, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)], 131.32 [s, C_{ipso} , ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$)] ppm.

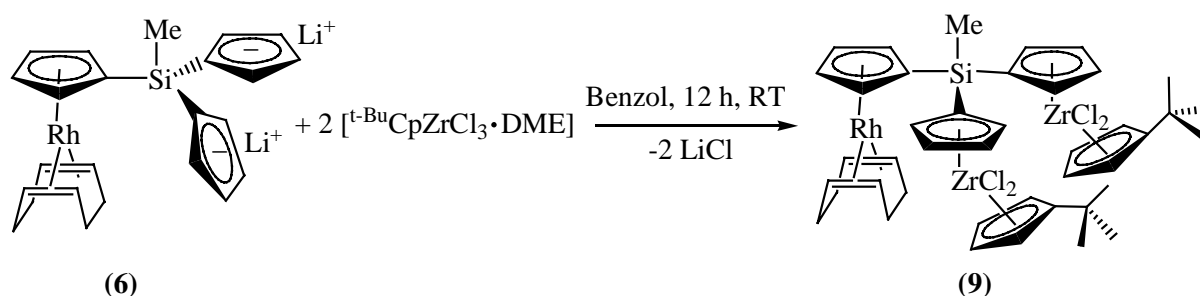
MS (EI, 264 °C): m/z (%) = 820 (31) [$\text{M}^+ - \text{cod}$], 764 (3) [$\text{M}^+ - \text{Cp}' - \text{Cl}_2 - \text{CH}_3$], 579 (100) [$\text{M}^+ - \text{cod} - \text{Cp}'\text{ZrCl}_2$], 542 (75) [$\text{M}^+ - \text{cod} - \text{Cp}'\text{ZrCl}_2 - \text{Cl}$], 499 (10) [$\text{M}^+ - \text{cod} - \text{Cp}'\text{ZrCl}_2 - \text{Cp}'$], 461 (20) [$\text{M}^+ - \text{cod} - \text{Cp}'\text{ZrCl}_2 - \text{Cp}' - \text{Cl}$], 240 (25) [$\text{Cp}'\text{ZrCl}_2$].

Löslichkeit: gut löslich in THF, CH_2Cl_2 (instabil), Benzol, mäßig löslich in Ether, schwer löslich in Hexan.

Stabilität: luft- und feuchtigkeitsempfindlich, stabil als Feststoff bei 20 °C unter N_2 .

Schmp.: Zers. zwischen 144 und 146 °C

5.3.9 $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{t-Bu}\text{CpZrCl}_2\}_2\{\text{Rh}(\text{cod})\}]$ 9



In einem 100 ml Rundkolben werden 0.093 g (0.20 mmol) $[\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)_3\{\text{Rh}(\text{cod})\}\text{Li}_2]$ zusammen mit 0.165 g (0.40 mmol) $[\text{}^t\text{BuCpZrCl}_3\cdot\text{DME}]$ in 20 ml Benzol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene LiCl wird über eine D4-Fritte abfiltriert und das gelbe Filtrat auf ein Volumen von ca. 2 ml eingengt. Danach werden 20 ml Hexan zu der konzentrierten Lösung gegeben. Es fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der über eine D4-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen wird. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das Produkt in Form eines hellgelben Pulvers erhalten.

Ausbeute: 0.112 g (0.11 mmol; 55 %)

$M(\text{C}_{42}\text{H}_{53}\text{Cl}_4\text{RhSiZr}_2) = 1013.13 \text{ g mol}^{-1}$

C,H-Analyse:

Ber. C: 49.79 % H: 5.27 %

Gef. C: 49.87 % H: 5.24 %

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.10$ (s, 3 H, SiCH_3), 1.30 [s, 18 H, CH_3 $^t\text{BuC}_5\text{H}_4$], 1.88 (m, 4 H, CH_2), 2.17 (m, 4 H, CH_2), 3.79 (m, 4 H, CH), 4.68 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$), 5.55 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $J_{\text{RhH}} = 0.6$ Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$), 5.86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 4 H, $^t\text{BuC}_5\text{H}_4$), 6.28 (t, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, $^t\text{BuC}_5\text{H}_4$), 6.55 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2.0, 2.0$ Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$), 6.67 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 2.0, 3.0$ Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$), 6.78 (m, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$), 6.97 (m, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.04$ (s, SiCH_3), 31.24 [s, CH_3 , ($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$)], 32.17 [s, $\text{CH}_2(\text{cod})$], 33.52 [s, $\text{C}_{\text{quartär}}$, ($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$)], 64.17 [d, $J_{\text{RhC}} = 13.9$ Hz, $\text{CH}(\text{cod})$], 90.47 [d, $J_{\text{RhC}} = 4.0$ Hz, C_{ipso} , ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$)], 91.57 [d, $J_{\text{RhC}} = 4.1$ Hz, $\text{C}_2\text{-C}_5$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$)], 91.86 [d, $J_{\text{RhC}} = 3.2$ Hz, $\text{C}_2\text{-C}_5$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}$)], 111.45 [s, $\text{C}_2\text{-C}_5$, ($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$)], 112.44 [s, $\text{C}_2\text{-C}_5$, ($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$)], 116.48 [s, $\text{C}_2\text{-C}_5$, ($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$)], 117.01 [s, $\text{C}_2\text{-C}_5$, ($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$)], 117.05 [s, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)], 120.53 [s, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)], 123.01 [s, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)], 124.03 [s, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)], 124.66 [s, ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Zr}$)], 144.72 [s, C_{ipso} , ($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$)] ppm.

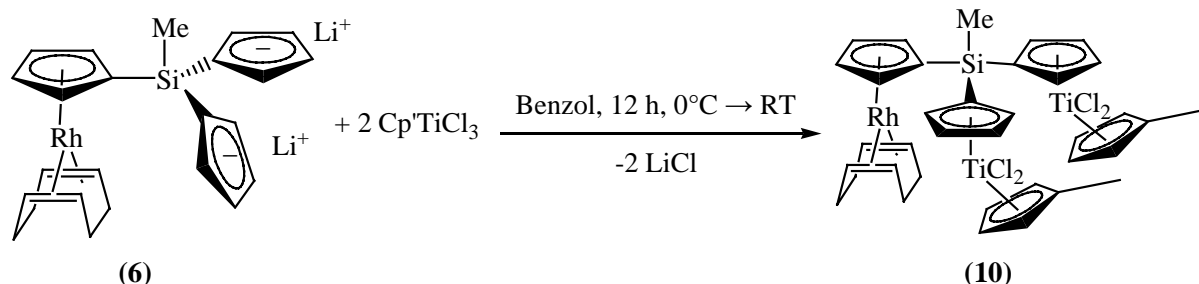
MS (EI, 263 °C): m/z (%) = 1012 (1) $[\text{M}^+]$, 957 (5) $[\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3]$, 904 (18) $[\text{M}^+ - \text{cod}]$, 848 (5) $[\text{M}^+ - \text{cod} - \text{C}(\text{CH}_3)_3]$, 717 (9) $[\text{M}^+ - \text{cod} - ^t\text{BuCp} - (\text{CH}_3)_2 - \text{Cl}]$, 621 (78) $[\text{M}^+ - \text{cod} - ^t\text{BuCpZrCl}_2]$, 584 (75) $[\text{M}^+ - \text{cod} - ^t\text{BuCpZrCl}_2 - \text{Cl}]$, 500 (18) $[\text{M}^+ - \text{cod} - ^t\text{BuCpZrCl}_2 - ^t\text{BuCp}]$, 91 (100) $[\text{Zr}^+]$.

Löslichkeit: gut löslich in THF, CH_2Cl_2 (instabil), Benzol, mäßig löslich in Ether, schwer löslich in Hexan.

Stabilität: luft- und feuchtigkeitsempfindlich, stabil als Feststoff bei 20 °C unter N_2 .

Schmp.: Zers. ab 123 °C

5.3.10 [MeSi(C₅H₄)₃{Cp'TiCl₂}₂{Rh(cod)}] 10



In einem 100 ml Rundkolben werden 0.213 g (0.46 mmol) [MeSi(C₅H₄)₃{Rh(cod)}Li₂] zusammen mit 0.216 g (0.87 mmol) Cp'TiCl₃ vorgelegt. Die gemischten Edukte kühlt man auf 0 °C ab und spritzt 30 ml Benzol ein, wobei das Gemisch ausfriert. Im Anschluss erwärmt man auf Raumtemperatur und lässt weitere 12 Stunden rühren. Das entstandene LiCl wird über eine D4-Fritte abfiltriert und das dunkelrote Filtrat auf ein Volumen von ca. 2 ml eingengt. Danach gibt man 20 ml Hexan in die konzentrierte Lösung. Es fällt ein roter Niederschlag aus, der über eine D4-Fritte abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen wird. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das Rohprodukt in Form eines roten Pulvers erhalten.

Ausbeute: ca. 0.177 g (0.21 mmol; 45 %)

$M(\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{Cl}_4\text{RhSiTi}_2) = 842.28 \text{ g mol}^{-1}$

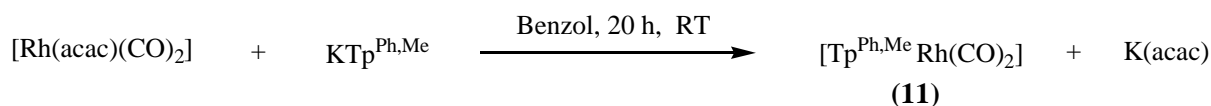
¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.05$ (s, 3 H, SiCH₃), 1.89 (m, 4 H, CH₂), 2.17 (m, 4 H, CH₂), 2.34 (s, 6 H, CH₃), 3.79 (m, 4 H, CH), 4.65 (t, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 2 H, C₅H₄Rh), 5.54 (dt, ³J_{HH} = 1.9 Hz, J_{RhH} = 0.8 Hz, 2 H, C₅H₄Rh), 6.33 (m, 4 H, C₅H₄Me), 6.43 (m, 4 H, C₅H₄Me), 6.60 (m, 2 H, C₅H₄Ti), 6.77 (m, 2 H, C₅H₄Ti), 6.98 (m, 2 H, C₅H₄Ti), 7.08 (m, 2 H, C₅H₄Ti) ppm.

MS (EI, 224 °C): m/z (%) = 844 (1) [M⁺], 770 (4) [M⁺ - Cl₂], 564 (34) [M⁺ - Cp'TiCl₂ - Cp'], 530 (15) [M⁺ - Cp'TiCl₂ - Cp' - Cl], 500 (12) [M⁺ - (C₅H₄)Cp'TiCl₂ - Cp'], 456 (100) [M⁺ - Cp'TiCl₂ - Cp' - cod], 418 (29) [M⁺ - Cp'TiCl₂ - Cp' - cod - Cl].

Löslichkeit: gut löslich in THF, CH₂Cl₂(instabil), mäßig löslich in Benzol, schwer löslich in Hexan.

Stabilität: luft- und feuchtigkeitsempfindlich, stabil als Feststoff bei 20 °C unter N₂.

5.3.11 [Tp^{Me,Ph}Rh(CO)₂] 11



In einem 100 ml Rundkolben werden 0.660 g (1.22 mmol) $\text{KTp}^{\text{Ph,Me}}$ mit 0.300 g (1.16 mmol) $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ in 30 ml Benzol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene $\text{K}(\text{acac})$ wird über eine D4-Fritte abfiltriert und das gelbe Filtrat auf ein Volumen von ca. 5 ml eingengt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der über eine D4-Fritte abgetrennt und einmal mit 4 ml gemischem Lösungsmittel (Ethanol : Ether = 1 : 1) gewaschen wird. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das Produkt in Form eines hellgelben Pulvers (0.326 g) erhalten. Das Filtrat wird auf ein Volumen von ca. 3 ml eingengt. Es fällt erneut ein gelber Niederschlag aus, der über eine D4-Fritte abgetrennt und einmal mit 5 ml Ether gewaschen wird. Nach dem Trocknen im Vakuum wird weiteres Produkt (0.226 g) erhalten.

Ausbeute: 0.552 g (0.86 mmol; 74 %)

$M(\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{BN}_6\text{O}_2\text{Rh}) = 642.32 \text{ g mol}^{-1}$

C,H-Analyse:

Ber. C: 59.84 % H: 4.49 % N: 13.08 %

Gef. C: 59.90 % H: 4.30 % N: 13.26 %

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.23$ (s, 9 H, CH_3), 6.08 {s, 3 H, CH $[\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]$ }, 7.06 – 7.25 [m, 9 H, *m*-, *p*-H (C_6H_5)], 7.94 [d, 6 H, *o*-H(C_6H_5)] ppm.

MS (EI, 168 °C): m/z (%) = 642 (4) $[\text{M}^+]$, 614 (30) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 586 (48) $[\text{M}^+ - (\text{CO})_2]$, 428 (100) $[\text{M}^+ - (\text{CO})_2 - \text{NC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}]$, 158 (35) $[\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]^+$.

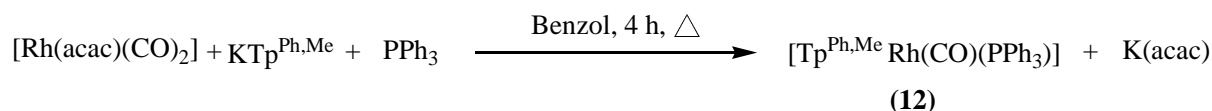
IR (KBr): $\nu = 2514(\nu\text{-BH})$, 2002($\nu\text{-CO}$), 2075 ($\nu\text{-CO}$) cm^{-1} .

Löslichkeit: gut löslich in THF, Benzol, Ether, schwer löslich in Hexan.

Stabilität: stabil als Feststoff bei Raumtemperatur an Luft.

Schmp.: Zers. ab 211 °C

5.3.12 $[\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ 12



In einem 100 ml Rundkolben werden 0.420 g (0.777 mmol) $\text{KTp}^{\text{Ph,Me}}$ mit 0.190 g (0.735 mmol) $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ in 30 ml Benzol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Zugabe von in 10 ml Benzol gelöstem 0.193 g (0.737 mmol) PPh_3 wird die Lösung weitere 2 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das entstandene $\text{K}(\text{acac})$ wird über eine D4-Fritte abfiltriert

und das gelbe Filtrat auf ein Volumen von ca. 3 ml eingengt. Man nimmt das konzentrierte gelbe Filtrat in 30 ml Hexan auf und lässt 1 Stunde rühren. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der über eine D4-Fritte abgetrennt und einmal mit 10 ml Hexan gewaschen wird. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das Produkt in Form eines hellgelben Pulvers (0.454 g) erhalten.

Ausbeute: 0.454 g (0.52 mmol; 71 %)

$M(\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{BN}_6\text{OPRh}) = 876.61 \text{ g mol}^{-1}$

C,H-Analyse:

Ber. C: 67.14 % H: 4.94 % N: 9.59 %

Gef. C: 66.54 % H: 4.91 % N: 9.58 %

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.27$ (s, 9 H, CH_3), 6.04 {s, 2 H, CH [NHC(CH_3)CHC(C_6H_5)N]}, 6.15 {s, 1 H, CH [NHC(CH_3)CHC(C_6H_5)N]}, 8.46 [d, 6 H, *o*-H(C_6H_5)] ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, C_6D_6): $\delta = 43.33$ (s, $^1J_{\text{P,Rh}} = 163.23$ Hz) ppm.

MS (EI, 213 °C): m/z (%) = 876 (28) [M^+], 848 (39) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 690 (72) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$], 428 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N} - \text{PPh}_3$], 158 (38) [$\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$] $^+$.

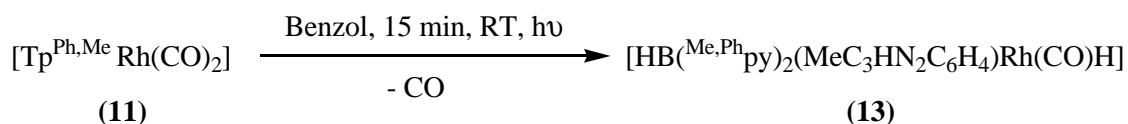
IR (KBr): $\nu = 2487$ (ν -BH), 1982(ν -CO) cm^{-1} .

Löslichkeit: gut löslich in THF, Benzol, Ether, schwer löslich in Hexan.

Stabilität: stabil als Feststoff bei Raumtemperatur in der Luft.

Schmp.: 212 °C

5.3.13 $[\text{HB}(\text{Me,Phpy})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}]$ 13



In einem 100 ml Rundkolben werden 0.036 g (5.64×10^{-2} mmol) [$\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})_2$] **11** in 25 ml Benzol gelöst. Der Kolben wird neben die Hg-Lampe mit einem Abstand von ca. 5 cm gestellt und 15 Minuten bei Raumtemperatur bestrahlt, wobei die gelbe Lösung langsam farblos wird. Nach der Bestrahlung wird das Lösungsmittel sofort am Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt in Form eines weißen Pulvers (0.028 g). Durch Anwendung der Diffusionsmethode bei -20 °C können aus einer gemischten Benzol/Toluol-Lösung röntgenfähige farblose Einkristalle gewonnen werden.

Ausbeute: 0.028 g (0.046 mmol; 81 %)

$M(\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{BN}_6\text{ORh}) = 614.31 \text{ g mol}^{-1}$

C,H-Analyse:

Ber. C: 60.61 % H: 4.59 % N: 13.68 %

Gef. C: 61.24 % H: 4.73 % N: 12.58 %

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6): $\delta = -13.87$ (d, $J_{\text{RhH}} = 23.0$ Hz, 1 H, Rh-H), 2.15, 2.21, 2.30 (s, 9 H, 3 CH_3), 5.75, 5.87, 5.97 [s, 3 H, 3 CH (NC(CH₃)CHC(C₆H₅)N)], 6.99 – 7.52 [m, 9 H, *m*-, *p*-H (C₆H₅)], 7.65 [d, 6 H, *o*-H (C₆H₅)] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.77 MHz, C_6D_6): $\delta = 12.14, 12.85$ (CH_3), 102.58, 105.91, 107.08 [CH (NHC(CH₃)CHC(C₆H₅)N)], 140.16 [*o*-C (C₆H₅)] ppm.

MS (EI, 189 °C): m/z (%) = 614 (23) [M^+], 586 (51) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 428 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$], 158 (12) [$\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$]⁺

IR (KBr): $\nu = 2531$ ($\nu\text{-BH}$), 2052($\nu\text{-CO}$) cm^{-1} .

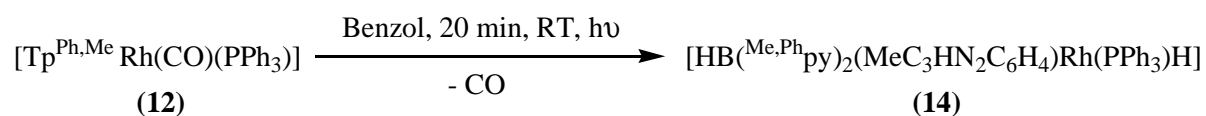
Löslichkeit: gut löslich in THF, Benzol, Ether, schwer löslich in Hexan.

Stabilität: stabil als Feststoff bei Raumtemperatur unter N₂.

Aussehen: weißes Pulver.

Schmp.: 168 °C

5.3.14 $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}$ 14



In einem 100 ml Rundkolben werden 0.037g (4.24×10^{-2} mmol) [$\text{Tp}^{\text{Me,Ph}}\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$] in 20 ml Benzol gelöst. Der Kolben wird neben die Hg-Lampe mit einem Abstand von ca. 5 cm gestellt und 15 Minuten bei Raumtemperatur bestrahlt, wobei die gelbe Lösung langsam farblos wird. Nach der Bestrahlung wird das Lösungsmittel sofort am Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt in Form eines weißen Pulvers (0.035 g). Durch langsames Verdampfen des Solvens bei 5 °C können aus einer gemischten Ether/THF-Lösung röntgenfähige farblose Einkristalle gewonnen werden.

Ausbeute: 0.035 g (0.041 mmol; 97 %)

$M(\text{C}_{48}\text{H}_{43}\text{BN}_6\text{PRh}) = 848.59 \text{ g mol}^{-1}$

C,H-Analyse:

Ber. C: 67.94 % H: 5.11 % N: 9.90 %

Gef. C: 68.13 % H: 4.50 % N: 9.03 %

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6): $\delta = -11.24$ (dd, $J_{\text{RhH}} = 23.0$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 16.0$ Hz, 1 H, Rh-H), 2.07, 2.41, 2.62 (s, 9 H, CH_3), 5.63, 5.75, 5.82 [s, 3 H, CH (NHC(CH_3)CHC(C_6H_5)N)], 6.40 – 7.39 [m, 9 H, *m*-, *p*-H (C_6H_5)], 6.69 – 6.88 [m, 15 H, (PPH_3)], 7.83 [d, 6 H, *o*-H (C_6H_5)] ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, C_6D_6): $\delta = 58.18$ (s, $^1J_{\text{RHP}} = 149.68$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.32 MHz, C_6D_6): $\delta = 12.59, 13.11, 13.47$ (s, CH_3), 105.34, 105.82, 106.94 [s, CH (NHC(CH_3)CHC(C_6H_5)N)], 141.88, 142.79, 144.15 [s, 5-C, (NHC(CH_3)CHC(C_6H_5)N)], 151.44, 155.84, 163.82 [s, 5-C, (NHC(CH_3)CHC(C_6H_5)N)], 161.48 (dd, $^1J_{\text{Rhc}} = 29.2$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, C am Rh) ppm.

MS (EI, 221 °C): m/z (%) = 848 (44) [M^+], 690 (68) [$\text{M}^+ - \text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$], 428 (100) [$\text{M}^+ - \text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N} - \text{PPH}_3$], 158 (28) [$\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$] $^+$.

IR (KBr): $\nu = 2532(\nu\text{-BH}) \text{ cm}^{-1}$.

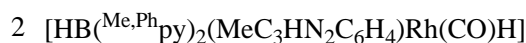
Löslichkeit: gut löslich in THF, Benzol, Ether, schwer löslich in Hexan.

Stabilität: stabil als Feststoff bei Raumtemperatur unter N_2 .

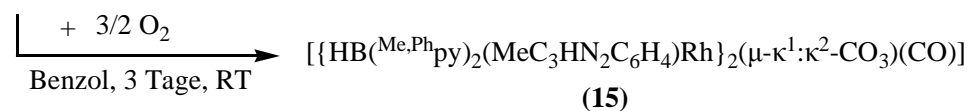
Aussehen: weißes Pulver.

Schmp.: Zers. ab 182 °C

5.3.15 $[\{\text{HB}(\text{Me,Phpy})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}\}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{CO})]$ 15



(13)



(15)

+ Nebenprodukte

In einem 100 ml Rundkolben werden 0.072 g (1.18×10^{-1} mmol) $[\text{HB}(\text{Me,Phpy})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}]$ **13** in 30 ml Benzol gelöst. 10 ml Luft wird in die farblose Lösung eingespritzt und das Reaktionsgemisch 3 Tage lang unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Bei der Reaktion wird die Lösung langsam gelb. Nach Ende der Umsetzung wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt in Form eines gelben Pulvers.

Ausbeute: 0.022 g (0.018 mmol; ca. 30 %)

$M(\text{C}_{62}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Rh}_2) = 1258.62 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.75, 1.92, 2.16, 2.20, 2.28, 2.48$ (s, 18 H, 6 CH_3), 5.08, 5.52, 5.74, 5.92, 6.10, 6.23 [s, 6 H, 6 CH (NC(CH₃)CHC(C₆H₅)N)] ppm.

MS (ESI, positive und negative Ionen): $m/z = 1281$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1259 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 613 $[\text{HB}(\text{Me,Phpy})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})]^+$, 585 $[\text{HB}(\text{Me,Phpy})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}]^+$, 103 $[\text{Rh}]^+$, 645 $[\text{HB}(\text{Me,Phpy})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO}_3)]^-$, 601 $[\text{HB}(\text{Me,Phpy})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{O})]^-$, 585 $[\text{HB}(\text{Me,Phpy})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}]^-$.

IR (KBr): $\nu = 2535$ (v-BH), 2097(v-CO) cm^{-1} .

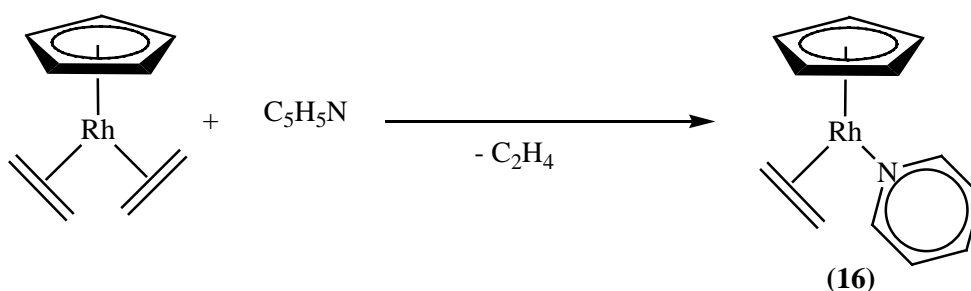
Löslichkeit: gut löslich in THF, Benzol, Ether, schwer löslich in Hexan.

Stabilität: stabil als Feststoff bei Raumtemperatur unter N_2 .

Aussehen: gelbes Pulver.

5.3.16 $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ 16, $[(\text{CpRh})_2(\mu\text{-CHCH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})]$ 17 und $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ 18

Methode (a)



In einem 100 ml Rundkolben werden 0.233 g (1.04 mmol) $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in 50 ml Hexan gelöst. Die gelbliche Lösung wird mit 1 ml Pyridin versetzt und der Kolben neben die Hg-Lampe mit einem Abstand von ca. 5 cm gestellt. Die gerührte gelbe Lösung wird 4 Stunden bei Raumtemperatur bestrahlt. Dabei wird die Lösung langsam dunkelrot. Nach der Bestrahlung wird das rote Reaktionsgemisch auf ca. 10 ml eingengt und über eine 5 cm hohe Al_2O_3 -Schicht (5% H_2O , neutral) filtriert. Mit Hexan als Eluens eluiert zunächst eine gelbe Bande, die 0.082 g (0.366 mmol, 35 %) unumgesetztes Edukt $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ beinhaltet. Mit Ether eluiert anschließend eine rote Bande, die in einem Schlenkrohr

gesammelt und sofort am Vakuum getrocknet wird. Man erhält das Produkt $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **16** in Form eines dunkelroten Öls.

Ausbeute: 0.058 g (0.021 mmol; 31 %, korrigiert)

Method (b)

Die Reaktion wird in Analogie zu Methode (a) durchgeführt. Als Lösungsmittel dient diesmal Ether, wodurch sich die Reaktionszeit auf zwei Stunden verkürzt. Es wurden 25 % des Edukts zurückgewonnen.

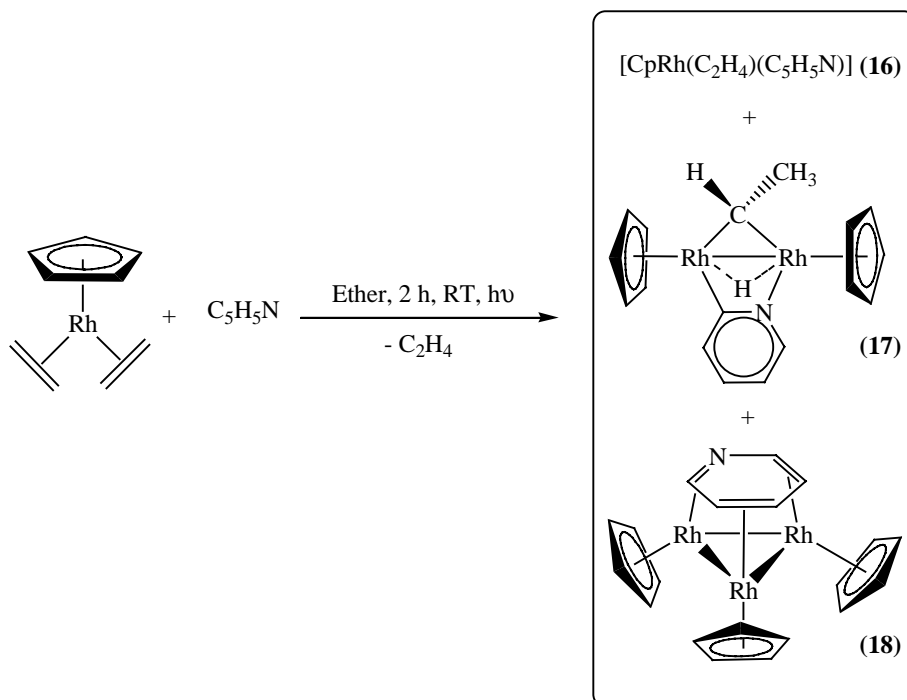
Ausbeute: 0.089 g (0.323 mmol; 63 %, korrigiert)

Method (c)

Die Bestrahlungsreaktion wird in Abwandlung zu Methode (a) in einem Quarz-Schlenkrohr in reinem Pyridin bei $-16\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Aufarbeitung ist analog zu Methode (a). Es waren nur noch Spuren des Eduktes im Reaktionsgemisch enthalten.

Ausbeute: 0.078 g (2.83×10^{-1} mmol; 70 %, korrigiert)

Method (d)



In einem Schlenkrohr werden 0.270 g (1.206 mmol) $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in 200 ml Hexan gelöst, mit 1 ml Pyridin versetzt und in die Fallfilm-Bestrahlungsapparatur überführt. Die gelbliche Lösung wird gerührt und 2 Stunden lang bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt. Bei der Bestrahlung wird die Lösung

langsam dunkel rot. Nach der Bestrahlung werden das Lösungsmittel und überschüssiges Pyridin bis zur Trockne an der Membranpumpe abgezogen. Das verbliebene dunkelrote Öl lässt sich mit 20 ml Hexan aufnehmen und über eine 5 cm hohe Al₂O₃-Schicht (5% H₂O, neutral) filtrieren. Mit Hexan als Eluens eluiert eine gelbe Bande, die 0.080 g (0.357 mmol, 30 %) unumgesetztes [CpRh(C₂H₄)₂] beinhaltet. Die folgende orange Fraktion liefert 0.006 g (0.012 mmol, 3 %) der Verbindung [(CpRh)₂(μ-CHCH₃)(μ-H)(μ-C₅H₄N)] **17**. Mit Ether eluiert anschließend eine rote Bande, die 0.025 g (0.009 mmol, 11 %) der Verbindung [CpRh(C₂H₄)(C₅H₅N)] **16** enthält. Mit THF erhält man eine grüne Bande mit 0.029 g (0.005 mmol, 18 %) der dreikernigen Verbindung [Cp₃Rh₃(μ₃-η²:η²:η²-C₅H₅N)] **18**. Durch langsames Verdampfen des Solvens bei 5 °C in einem geschlossenen System können aus einer gemischten Ether/Benzol/Toluol-Lösung röntgenfähige schwarze Einkristalle von **18** gewonnen werden.

Eigenschaften und spektroskopischen Daten von [CpRh(C₂H₄)(C₅H₅N)] **16**

$$M(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NRh}) = 275.15 \text{ g mol}^{-1}$$

¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆): δ = 1.59 (m, 2 H, C₂H₄), 3.25 (m, 2 H, C₂H₄), 5.04 (s, ²J_{RhH} = 0.9 Hz, 5 H, C₅H₅), 5.98 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, ³J_{HH} = 4.9 Hz, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2 H, H_{meta}, C₅H₅N), 6.50 (tt, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H, H_{para}, C₅H₅N), 8.38 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, ³J_{HH} = 3.0 Hz, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 2 H, H_{ortho}, C₅H₅N) ppm.

MS (EI, 62 °C): *m/z* (%) = 275 (6) [M⁺], 247 (22) [M⁺ - C₂H₄], 168 (64) [M⁺ - C₂H₄ - C₅H₅N], 142 (10) [M⁺ - C₂H₄ - C₅H₅N - C₂H₂], 123.5 (4) [M - C₂H₄]²⁺, 79 (100) [C₅H₅N]⁺.

HR-MS: C ₁₂ H ₁₄ NRh	<i>m/z</i> berechnet 275.0181	<i>m/z</i> gefunden 275.0179
C ₁₀ H ₁₀ NRh	<i>m/z</i> berechnet 246.9861	<i>m/z</i> gefunden 246.9876

Löslichkeit: gut löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln.

Stabilität: stabil bei -20 °C unter N₂, temperatur-, luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Aussehen: dunkelrotes Öl.

Eigenschaften und spektroskopischen Daten von [(CpRh)₂(μ-CHCH₃)(μ-H)(μ-C₅H₄N)] **17**

$$M(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NRh}_2) = 442.96 \text{ g mol}^{-1}$$

¹H-NMR (200.13 MHz, C₆D₆): δ = -13.82 (d, J_{RhH} = 22.1 Hz, 1 H, RhHRh), 2.60 (d, 3 H, CH₃), 4.89 (d, ²J_{RhH} = 0.7 Hz, 5 H, C₅H₅), 5.33 (d, ²J_{RhH} = 0.6 Hz, 5 H, C₅H₅), 5.87 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, ³J_{HH} = 5.6, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1 H, H_{meta}, C₅H₅N), 6.37 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1 H, H_{para}, C₅H₅N), 6.83 (dd, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1 H, H_{meta}, C₅H₅N), 7.29 (dd, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1 H, H_{ortho}, C₅H₅N), 7.59 (qt, ²J_{RhH} = 1.3 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1 H, CH, RhCH(CH₃)Rh) ppm.

MS (EI, 102 °C): m/z (%) = 443 (5) [M^+], 415 (3) [$M^+ - C_2H_4$], 336 (12) [$M^+ - C_2H_4 - C_5H_5N$], 233 (100) [$M^+ - C_2H_4 - C_5H_5N - Rh$], 218 (6) [$M^+ - C_{16}H_{19}$], 168 (7) [$M^+ - C_2H_4 - C_5H_5N - CpRh$], 142 (2) [$M^+ - C_2H_4 - C_5H_5N - CpRh - C_2H_2$], 103 (3) [$M^+ - C_2H_4 - C_5H_5N - Cp_2Rh$].

HR-MS: $C_{17}H_{19}NRh$ m/z berechnet 442.9623 m/z gefunden 442.9654
 $C_{15}H_{15}NRh$ m/z berechnet 414.9315 m/z gefunden 414.9333

Löslichkeit: gut löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln.

Stabilität: stabil bei -20 °C unter N_2 , temperatur-, luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Aussehen: roter Feststoff.

Schmp.: Zers. ab 60 °C

Eigenschaften und spektroskopischen Daten von $[Cp_3Rh_3(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_5H_5N)]$ **18**

$M(C_{20}H_{20}NRh_3) = 583.10 \text{ g mol}^{-1}$

1H -NMR (200.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.91$ (m, 1 H, H_{para} , C_5H_5N), 4.04 (m, 1 H, H_{meta} , C_5H_5N), 5.03 (s, $^2J_{RhH} = 0.9$ Hz, 10 H, C_5H_5), 5.18 (m, 2 H, H_{ortho} , C_5H_5N), 5.21 (s, $^2J_{RhH} = 0.9$ Hz, 5 H, C_5H_5) ppm.

1H -NMR (200.13 MHz, d_8 -Toluol): $\delta = 3.88$ (m, 1 H, H_{para} , C_5H_5N), 4.02 (m, 1 H, H_{meta} , C_5H_5N), 5.01 (s, $^2J_{RhH} = 0.8$ Hz, 10 H, C_5H_5), 5.09 (m, 2 H, H_{ortho} , C_5H_5N), 5.16 (s, $^2J_{RhH} = 0.9$ Hz, 5 H, C_5H_5) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.64 MHz, d_8 -Toluol): $\delta = 38.61$ (d, $J_{RhC} = 10.6$ Hz, C_{meta} , C_5H_5N), 39.85 (s(br), C_{para} , C_5H_5N), 64.22 (s(br), C_{ortho} , C_5H_5N), 83.07 (d, $J_{RhC} = 5.1$ Hz, C_5H_5), 83.69 (d, $J_{RhC} = 4.1$ Hz, 2 C_5H_5) ppm.

MS (EI, 262 °C): m/z (%) = 583 (53) [M^+], 504 (31) [$M^+ - C_5H_5N$], 502 (100) [$M^+ - C_5H_5N - H_2$], 500 (74) [$M^+ - C_5H_5N - 2H_2$], 474 (15) [$M^+ - C_7H_{11}N$], 386 (6) [$M^+ - C_{14}H_{15}N$], 233 (37) [$M^+ - C_5H_5N - CpRh_2$], 169 (22) [$M^+ - C_5H_5N - Cp_2Rh_2$].

HR-MS: $C_{20}H_{20}NRh_3$ m/z berechnet 582.8761 m/z gefunden 582.8740

Löslichkeit: gut löslich in THF, Benzol, Toluol, schwer löslich in Alkanen.

Stabilität: stabil bei Raumtemperatur unter N_2 , luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

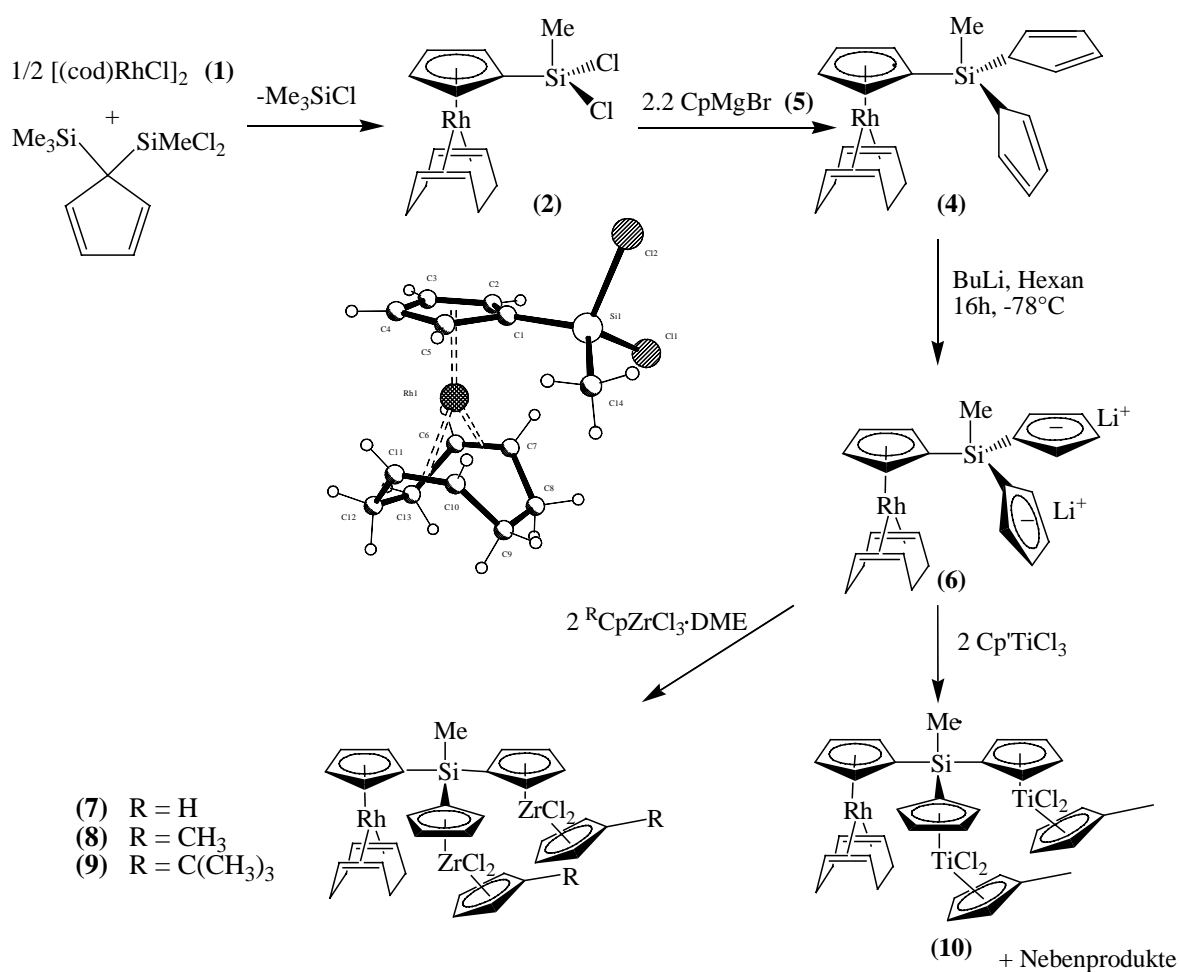
Aussehen: grüner Feststoff.

Schmp.: Zers. oberhalb 250 °C

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei voneinander unabhängige Themenbereiche. Im ersten Teil wird die Synthese und Charakterisierung von trimetallischen Rh-Zr- und Rh-Ti-Komplexen behandelt. Der zweite Abschnitt beinhaltet die intramolekulare C-H-Aktivierung von TpRh-Komplexen. Schließlich wird die Reaktivität von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ gegenüber Pyridin unter photochemischen Bedingungen untersucht. Von besonderem Interesse waren neben den Synthesen die strukturellen Besonderheiten und die Reaktivitäten der neuen Verbindungen.

Der erste Teil beschreibt die Synthese von neuen trimetallischen Rh-Ti- und Rh-Zr-Komplexen mit dem verbrückenden Tris(η^5 -cyclopentadienyl)silan-Liganden (s. Schema 6.1). Diese Verbindungen sind interessant, da bekannt ist, dass ligandenverbrückte Heterobimetallkomplexe neue Reaktivitätsmuster hervorrufen können.

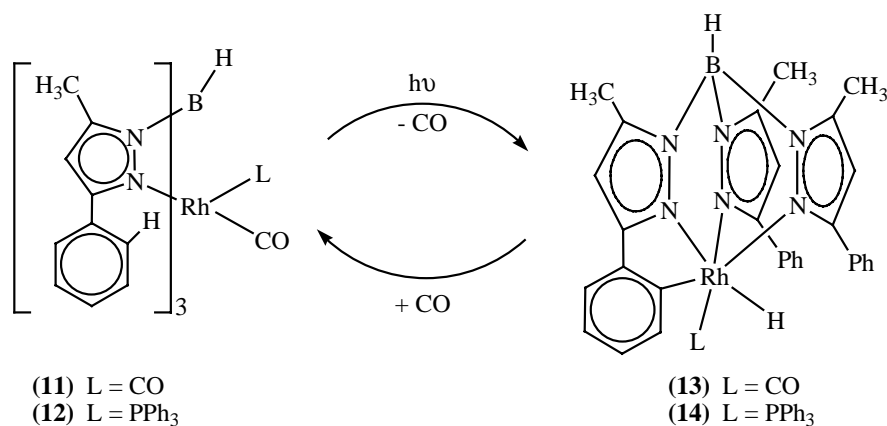


Schema 6.1

Zur Darstellung der gewünschten Produkte wurde eine neue Synthesestrategie entwickelt, wobei der verbrückende Ligand an einem monometallischen Precursor aufgebaut wird. Dafür wurden die

Komplexe $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(cod)]$ **2**, dessen Struktur durch eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse bestätigt wurde, und $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(CO)_2]$ **3** als Precursoren hergestellt. Während die beiden Cl-Atome der Verbindung $[\{(C_5H_4)SiMeCl_2\}Rh(cod)]$ **2** mit $[(C_5H_5)MgBr]$ **5** gegen Cyclopentadienyl ersetzt werden konnten, blieb der Versuch zur Herstellung von entsprechendem $[\{(C_5H_4)SiMe(C_5H_5)_2\}Rh(CO)_2]$ erfolglos. Die Darstellung des Komplexes $[MeSi(C_5H_4)_3\{Rh(cod)\}Li_2]$ **6** erfolgt durch Deprotonierung der Verbindung **4**. Das Dilithiosalz **6** diente als Ausgangsverbindung für die heterotrimetallischen Komplexe $[MeSi(C_5H_4)_3\{CpZrCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ **7**, $[MeSi(C_5H_4)_3\{Cp^*ZrCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ **8** und $[MeSi(C_5H_4)_3\{t\text{-}BuCpZrCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ **9**, die alle drei mittels einer Salzeliminierungsreaktion mit zwei Äquivalenten $^R CpZrCl_3 \cdot DME$ -Addukt synthetisiert wurden. Aufgrund von Nebenreaktionen war es bisher nicht möglich, die entsprechenden Rh-Ti-Spezies wie $[MeSi(C_5H_4)_3\{Cp^*TiCl_2\}_2\{Rh(cod)\}]$ **10** in reiner Form zu erhalten.

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt Aspekte der photochemisch induzierten intramolekularen C-H-Aktivierung von TpRh-Komplexen. Durch UV-Bestrahlung können Rhodium(Diis(pyrazolyl)borat-Komplexe des Typs $[Tp^{Me,Ph}Rh(CO)_2]$ **11** und $[Tp^{Me,Ph}Rh(CO)(PPh_3)]$ **12** intramolekular an einem der drei Phenylringe C-H-aktiviert werden, wobei die oktaedrisch koordinierten Komplexe $[HB^{(Me,Ph)py}_2(MeC_3HN_2C_6H_4)Rh(CO)H]$ **13** bzw. $[HB^{(Me,Ph)py}_2(MeC_3HN_2C_6H_4)Rh(PPh_3)H]$ **14** mit sehr guten Ausbeuten von 81 % bzw. 97 % erhalten werden (s. Schema 6.2). Die intramolekularen C-H-Aktivierungen der Verbindungen **11** und **12** sind reversibel. Leitet man Kohlenmonoxid in Lösungen von **13** bzw. **14** ein, finden die Rückreaktionen statt, und die Edukte **11** bzw. **12** werden zurückgebildet. Die neuen Produkte **13** und **14** wurden durch 1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR, MS, IR und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.



Schema 6.2

Die Verbindungen **13** und **14** liegen in Lösung als 5-fach koordinierte Spezies mit einem fluktuierenden Verhalten vor, wie durch temperaturabhängige NMR-Untersuchungen gezeigt werden konnte. Im Festkörper der Verbindungen **13** und **14** ist der Tp-Ligand hingegen κ^3 am Rhodiumatom koordiniert (s. Abbildung 6.1) und der C-H-aktivierte Phenylring einer Pyrazolyleinheit zusätzlich mit dem ortho-Kohlenstoffatom C6 ans Rhodium gebunden. Mit einem Hyrido- und einen

Triphenylphosphanliganden besitzt das Rhodiumatom 18 VE und eine oktaedrische Koordinationsgeometrie.

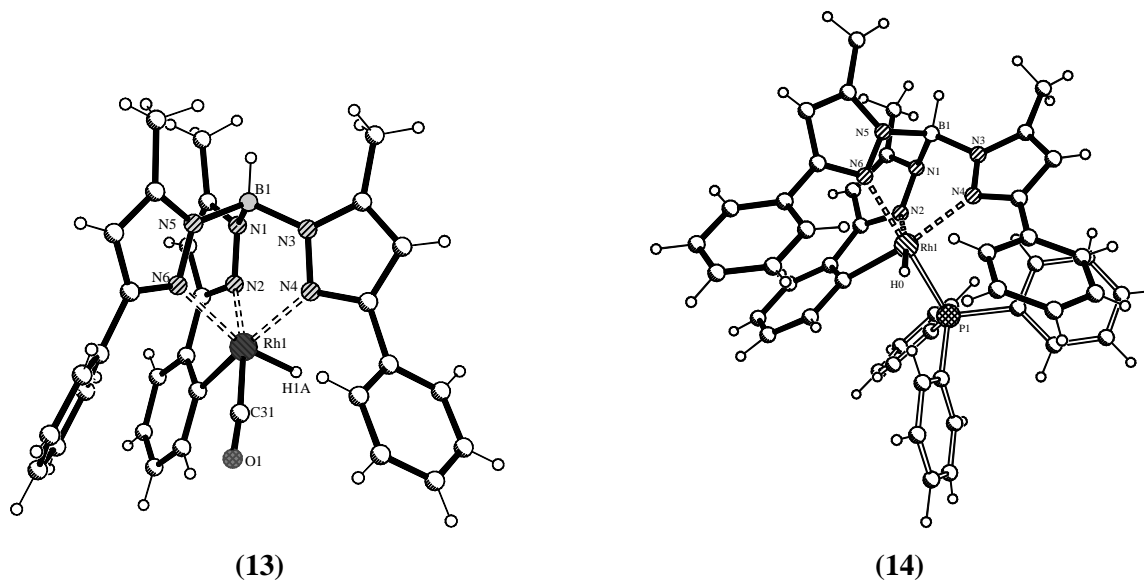


Abbildung 6.1

Beim Versuch, die Verbindung **13** zu kristallisieren, erhielten wir überraschend Kristalle einer zweikernigen Verbindung **15** (s. Abbildung 6.2), in der die beiden Rh-Atome durch ein Carbonat $\mu_2\text{-}\kappa^2:\kappa^1$ verbrückt sind. Diese Art der Carbonatverbrückung ist bisher beispiellos. Untersuchungen zeigen, dass das Carbonat durch Oxidation mit Sauerstoff aus **13** entstanden ist (s. Schema 6.3). Die Auswertung ergab ein Optimum der Ausbeute (30%) bei einer Reaktionszeit von 3 Tagen bei Raumtemperatur unter Einsatz eines Stoffmengen-Verhältnisses **13** : O_2 von 1 : 0.75.

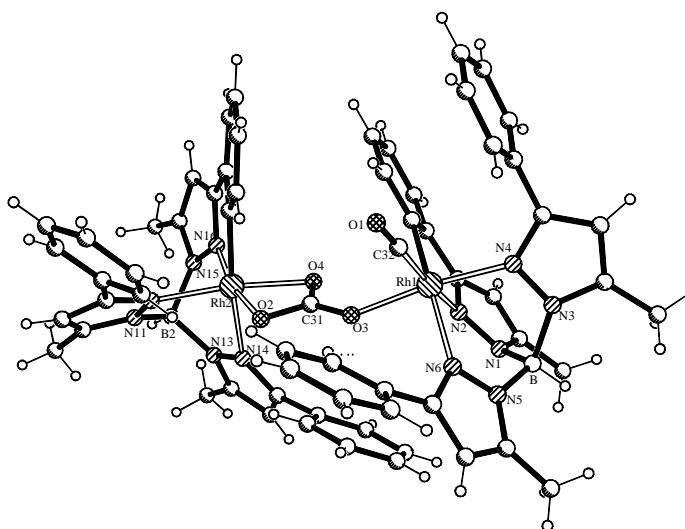
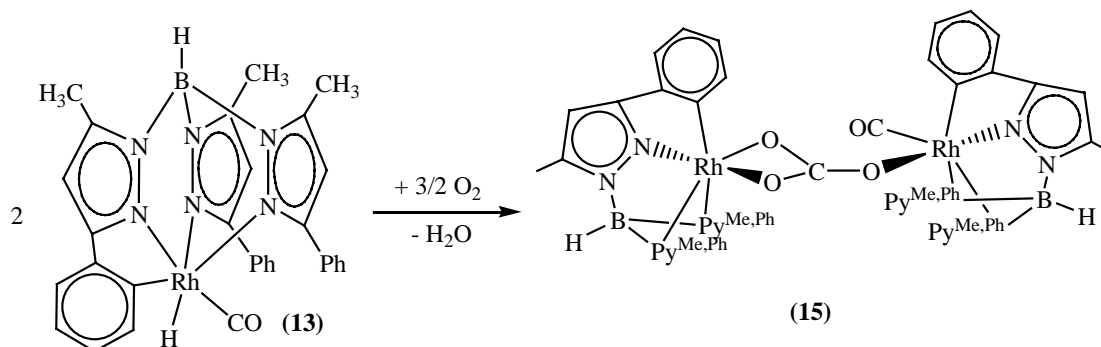
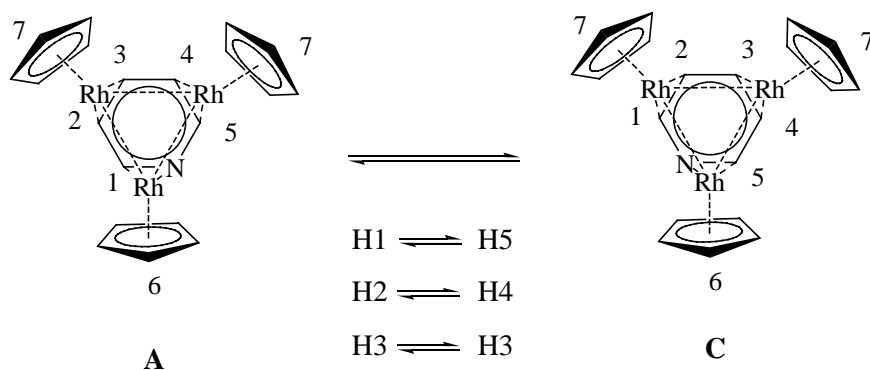


Abbildung 6.2



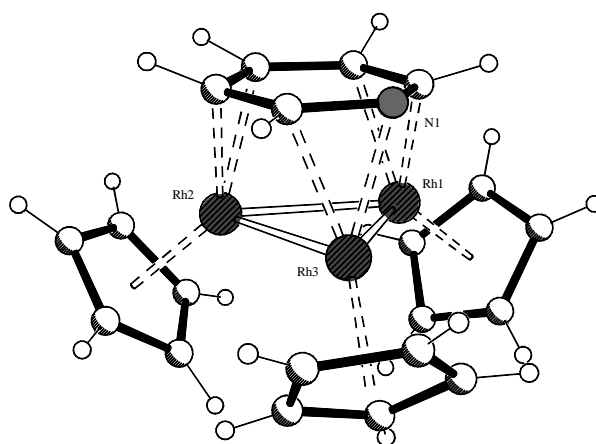
Schema 6.3

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes **18** weisen die drei Cyclopentadienylringe, die aufgrund unterschiedlicher chemischer Umgebungen drei Signale liefern sollten, zwei Singulets auf. Offenbar oszilliert der Pyridinring über der von den Metallatomen aufgespannten Ebene um 60° hin und her. Dadurch werden zwei der drei Cyclopentadienylringe chemisch äquivalent und die Protonen H1 und H5 bzw. H2 und H4 ineinander überführt (s. Schema 6.5). Durch dynamische NMR-Spektroskopie lassen sich die intramolekularen Austauschprozesse der Rotation des Pyridins in der Verbindung $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18** zwischen zwei Zuständen A und C verfolgen. Mittels Linienformanalyse wurden die Werte $\Delta H^\ddagger = 57.15 \pm 4.65 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S^\ddagger = 44.71 \pm 19.47 \text{ J/molK}$ erhalten. Aus der Koaleszenz der Cp-Signale 7 erhält man $\Delta G^\ddagger_{238\text{K}} = 48.30 \text{ kJ/mol}$. Dieser Wert ist mit der aus ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger berechneten Aktivierungsenergie bei Umwandlung des Zustands A in den Zustand C konsistent (berechnete $\Delta G^\ddagger_{\text{AC}} = 46.51 \pm 4.18 \text{ kJ/mol}$).



Schema 6.5

Die Struktur der Verbindung $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]$ **18** konnte durch eine Röntgenbeugungsanalyse eindeutig bestimmt werden (s. Abbildung 6.3) und stellt damit das erste Beispiel für eine synfacial verbrückende $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Koordination eines Pyridins dar. Normalerweise wird die Komplexchemie von N-Heteroarenen durch die κ^1 -Koordination von Übergangsmetallen an das Stickstoffatom dominiert. Eine verbrückende Funktion des heteroaromatischen π -Elektronensystems ist hingegen noch nie beobachtet worden.

Abbildung 6.3 Molekülstruktur von **18**

Durch NMR-Untersuchung der betreffenden BF_3 -Addukte konnten gezeigt werden, dass die Lewis-Basizität von **18** gegenüber der von freiem Pyridin stark verringert ist.

7 Anhang

Tabelle 1 Kristallstrukturdaten von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2**.

Verbindung	$(\eta^5-C_5H_4SiCH_3Cl_2)Rh(\eta^4-C_8H_{12})$
Summenformel	$C_{14}H_{19}Cl_2RhSi$
Molmasse	$M = 389.20 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4_1$ (Nr. 76)
Gitterparameter	$a = 8.34980(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.34980(10) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 43.6288(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3041.76(5) \text{ \AA}^3$
Anzahl der Einheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$\rho = 1.700 \text{ g cm}^{-3}$
F(000)	1568
Messgerät	Siemens Smart
Mo $K\alpha$ -Strahlung	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Linearer Absorptionskoeffizient	μ (Mo $K\alpha$) 24.34 cm^{-1}
Scan-Modus	Omega-Scan
Messbereich	$1.86 \leq 2\theta \leq 61.12^\circ$
h, k, l-Bereich	$-11 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -62 \leq l \leq 40$
Messtemperatur	293(2) K
Auswertungsprogramme	SHELX86, SHELX97
Kristallgröße	$0.40 \times 0.36 \times 0.28 \text{ mm}^3$
Absorptionskorrektur	SADABS
Extinktionskoeffizient	0.00058(16)
Max. / min. Transmission	0.7311 / 0.5161
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	28880
davon symmetrieunabhängige Reflexe	7604 [$R_{(int)} = 0.0796$]
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate
für Verfeinerung verwendete Reflexe	$n = 7604$
Parameterzahl	$p = 319$
Max./min. Restelektronendichte	2.328 und -2.546 e\AA^{-3}
$GOF = S = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	1.125
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o$	0.0834 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.0993 (alle Daten)
$wR_2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)]^2]^{1/2}$	0.1956 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.2060 (alle Daten)

Tabelle 2 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{(eq)}$ [\AA^2] von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
Rh(1)	0.9057(1)	0.8508(1)	0.2053(1)	0.016(1)
Si(1)	0.5223(4)	0.6732(4)	0.2079(1)	0.022(1)
Cl(1)	0.4540(6)	0.7598(8)	0.1664(1)	0.064(2)
Cl(2)	0.4056(4)	0.4530(4)	0.2111(2)	0.062(2)
C(1)	0.7368(15)	0.6397(13)	0.2080(3)	0.022(2)
C(2)	0.8427(15)	0.6188(13)	0.1824(3)	0.022(3)
C(3)	1.0031(15)	0.5984(14)	0.1937(3)	0.023(3)
C(4)	0.9986(16)	0.6166(16)	0.2259(4)	0.027(3)
C(5)	0.8348(13)	0.6481(14)	0.2351(3)	0.018(2)
C(6)	1.0071(19)	1.0072(16)	0.1717(4)	0.031(4)
C(7)	0.8430(20)	1.0141(16)	0.1705(4)	0.033(3)
C(8)	0.7440(30)	1.1550(20)	0.1837(5)	0.060(6)
C(9)	0.7550(20)	1.1790(19)	0.2160(5)	0.047(5)
C(10)	0.8351(17)	1.0444(15)	0.2338(3)	0.026(3)
C(11)	1.0029(16)	1.0255(19)	0.2354(4)	0.026(3)
C(12)	1.1260(20)	1.1320(20)	0.2199(6)	0.051(5)
C(13)	1.1100(30)	1.1380(30)	0.1871(5)	0.067(8)
C(14)	0.4450(14)	0.7882(14)	0.2423(3)	0.018(2)
Rh(2)	0.2723(1)	0.5271(1)	0.0786(1)	0.016(1)
Si(2)	0.4510(4)	0.1423(4)	0.0771(1)	0.021(1)
Cl(3)	0.3718(12)	0.0790(9)	0.1175(2)	0.099(3)
Cl(4)	0.6681(4)	0.0275(4)	0.0725(2)	0.060(2)
C(21)	0.4836(14)	0.3632(13)	0.0757(4)	0.025(3)
C(22)	0.5059(14)	0.4684(18)	0.1005(4)	0.026(3)
C(23)	0.5231(14)	0.6266(17)	0.0884(4)	0.031(4)
C(24)	0.5086(15)	0.6177(15)	0.0572(4)	0.029(3)
C(25)	0.4722(14)	0.4568(15)	0.0481(3)	0.019(2)
C(26)	0.1140(15)	0.6338(15)	0.1121(3)	0.024(3)
C(27)	0.1056(16)	0.4671(19)	0.1141(3)	0.029(3)
C(28)	-0.0350(20)	0.3600(30)	0.1043(6)	0.057(6)
C(29)	-0.0500(20)	0.3730(20)	0.0701(5)	0.051(5)
C(30)	0.0778(16)	0.4514(18)	0.0510(3)	0.027(3)
C(31)	0.0993(17)	0.6210(20)	0.0484(4)	0.031(3)
C(32)	-0.0140(20)	0.7430(20)	0.0653(5)	0.047(5)
C(33)	-0.0150(30)	0.7360(20)	0.0974(5)	0.049(5)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
C(34)	0.3298(9)	0.0674(9)	0.0407(2)	0.000(1)

Tabelle3 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMeCl}_2]\text{Rh}(\text{cod})$ **2**.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rh(1)	16(1)	11(1)	22(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
Si(1)	12(1)	19(1)	35(2)	-2(1)	-3(1)	0(1)
Cl(1)	48(3)	88(4)	55(3)	21(3)	-20(2)	-1(3)
Cl(2)	18(1)	18(1)	149(6)	5(2)	-1(2)	-1(1)
C(1)	33(6)	10(4)	24(6)	6(5)	2(5)	3(4)
C(2)	23(6)	7(5)	37(7)	-4(4)	9(5)	-3(4)
C(3)	20(5)	16(5)	34(7)	7(5)	-4(5)	-2(4)
C(4)	23(6)	21(6)	36(8)	3(5)	-6(5)	-2(5)
C(5)	15(5)	18(5)	20(6)	5(4)	4(4)	-6(4)
C(6)	48(10)	17(6)	26(8)	-1(5)	8(6)	-18(6)
C(7)	56(9)	17(6)	27(7)	9(5)	-12(7)	5(6)
C(8)	100(18)	36(9)	45(12)	6(8)	1(12)	29(10)
C(9)	62(11)	21(7)	59(12)	-12(7)	19(9)	10(7)
C(10)	31(6)	18(5)	28(7)	-1(5)	8(5)	4(5)
C(11)	29(7)	20(6)	30(8)	-1(6)	-1(5)	-13(5)
C(12)	52(11)	30(8)	71(15)	9(9)	0(10)	-26(7)
C(13)	79(15)	71(14)	51(12)	-14(11)	32(11)	-69(12)
Rh(2)	11(1)	14(1)	22(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
Si(2)	13(1)	12(1)	38(2)	4(1)	2(1)	3(1)
Cl(3)	134(7)	61(4)	103(6)	31(4)	47(5)	18(4)
Cl(4)	21(2)	19(2)	141(6)	6(2)	0(2)	9(1)
C(21)	19(5)	12(5)	45(9)	4(5)	3(6)	2(4)
C(22)	11(5)	34(7)	33(7)	-12(6)	-3(5)	-11(5)
C(23)	9(5)	25(6)	61(11)	-10(6)	4(5)	-3(4)
C(24)	16(5)	15(5)	54(10)	7(6)	8(6)	1(4)
C(25)	12(5)	18(5)	26(7)	2(5)	9(4)	1(4)
C(26)	18(5)	23(6)	31(7)	-7(5)	3(5)	3(4)
C(27)	21(6)	46(8)	21(6)	-3(6)	14(5)	-5(5)
C(28)	26(8)	59(12)	86(17)	9(11)	-14(9)	-25(8)
C(29)	43(9)	38(8)	73(15)	-19(8)	6(9)	-37(7)
C(30)	17(5)	39(7)	24(7)	-6(6)	-4(5)	-8(5)
C(31)	19(6)	48(9)	25(7)	-4(6)	-6(5)	13(6)
C(32)	33(8)	34(8)	75(14)	1(8)	1(8)	21(7)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(33)	54(11)	54(11)	40(10)	-11(8)	0(8)	23(9)

Tabelle 4 Wasserstoffpositionen und isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
H(2)	0.8127	0.6184	0.1618	0.027
H(3)	1.0936	0.5771	0.1820	0.028
H(4)	1.0862	0.6096	0.2390	0.032
H(5)	0.7994	0.6697	0.2548	0.021
H(6)	1.0586	0.9198	0.1629	0.037
H(7)	0.7888	0.9299	0.1612	0.040
H(8A)	0.7772	1.2524	0.1735	0.072
H(8B)	0.6322	1.1369	0.1785	0.072
H(9A)	0.6475	1.1937	0.2241	0.057
H(9B)	0.8136	1.2772	0.2197	0.057
H(10)	0.7706	0.9711	0.2440	0.031
H(11)	1.0414	0.9404	0.2470	0.031
H(12A)	1.1158	1.2399	0.2280	0.061
H(12B)	1.2323	1.0937	0.2249	0.061
H(13A)	1.2166	1.1330	0.1783	0.081
H(13B)	1.0651	1.2413	0.1817	0.081
H(14A)	0.5111	0.7656	0.2597	0.027
H(14B)	0.3368	0.7565	0.2465	0.027
H(14C)	0.4481	0.9010	0.2380	0.027
H(22)	0.5089	0.4401	0.1211	0.031
H(23)	0.5409	0.7193	0.0997	0.038
H(24)	0.5207	0.7036	0.0438	0.034
H(25)	0.4465	0.4207	0.0286	0.023
H(26)	0.2035	0.6848	0.1202	0.029
H(27)	0.1945	0.4154	0.1223	0.035
H(28A)	-0.0144	0.2500	0.1102	0.068
H(28B)	-0.1328	0.3954	0.1141	0.068
H(29A)	-0.1497	0.4291	0.0659	0.061
H(29B)	-0.0638	0.2647	0.0623	0.061
H(30)	0.1474	0.3855	0.0401	0.032
H(31)	0.1827	0.6601	0.0365	0.037
H(32A)	0.0169	0.8501	0.0592	0.057
H(32B)	-0.1222	0.7251	0.0581	0.057

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
H(33A)	-0.1186	0.6959	0.1039	0.059
H(33B)	-0.0048	0.8444	0.1052	0.059

* Die Wasserstoffpositionen wurden unter Annahme idealer Lagen (C_{sp^3} -H 0.97 Å und 0.96 Å bzw. C_{sp^2} -H 0.93 Å, $U_{(eq)} = 0.08 \text{ \AA}^2$) berechnet.

Tabelle 5 Bindungsabstände [Å] in $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2**.

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Rh(1)-C(7)	2.107(13)	Rh(2)-C(31)	2.105(14)
Rh(1)-C(10)	2.123(13)	Rh(2)-C(30)	2.119(13)
Rh(1)-C(11)	2.125(15)	Rh(2)-C(27)	2.143(12)
Rh(1)-C(6)	2.136(15)	Rh(2)-C(26)	2.162(13)
Rh(1)-C(5)	2.215(11)	Rh(2)-C(25)	2.212(11)
Rh(1)-C(2)	2.243(12)	Rh(2)-C(22)	2.227(13)
Rh(1)-C(1)	2.261(12)	Rh(2)-C(21)	2.237(11)
Rh(1)-C(4)	2.288(14)	Rh(2)-C(23)	2.293(12)
Rh(1)-C(3)	2.314(13)	Rh(2)-C(24)	2.310(13)
Si(1)-C(1)	1.812(13)	Si(2)-C(21)	1.865(12)
Si(1)-C(14)	1.894(13)	Si(2)-Cl(3)	1.955(9)
Si(1)-Cl(1)	2.032(7)	Si(2)-C(34)	1.983(9)
Si(1)-Cl(2)	2.086(4)	Si(2)-Cl(4)	2.060(4)
C(1)-C(2)	1.436(19)	C(21)-C(22)	1.41(2)
C(1)-C(5)	1.438(19)	C(21)-C(25)	1.44(2)
C(2)-C(3)	1.438(18)	C(22)-C(23)	1.43(2)
C(3)-C(4)	1.41(2)	C(23)-C(24)	1.37(2)
C(4)-C(5)	1.450(18)	C(24)-C(25)	1.433(18)
C(6)-C(7)	1.37(2)	C(26)-C(27)	1.40(2)
C(6)-C(13)	1.54(2)	C(26)-C(33)	1.52(2)
C(7)-C(8)	1.55(2)	C(27)-C(28)	1.53(2)
C(8)-C(9)	1.43(3)	C(28)-C(29)	1.50(3)
C(9)-C(10)	1.52(2)	C(29)-C(30)	1.51(2)
C(10)-C(11)	1.412(19)	C(30)-C(31)	1.43(2)
C(11)-C(12)	1.52(2)	C(31)-C(32)	1.57(2)
C(12)-C(13)	1.44(3)	C(32)-C(33)	1.40(3)

Tabelle 6 Bindungs- und Torsionswinkel in $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2**.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(7)-Rh(1)-C(10)	81.9(6)	C(31)-Rh(2)-C(30)	39.6(6)
C(7)-Rh(1)-C(11)	95.5(6)	C(31)-Rh(2)-C(27)	95.3(6)
C(10)-Rh(1)-C(11)	38.8(5)	C(30)-Rh(2)-C(27)	81.0(6)
C(7)-Rh(1)-C(6)	37.7(7)	C(31)-Rh(2)-C(26)	81.3(5)
C(10)-Rh(1)-C(6)	92.6(6)	C(30)-Rh(2)-C(26)	92.2(5)
C(11)-Rh(1)-C(6)	81.5(5)	C(27)-Rh(2)-C(26)	37.8(5)
C(7)-Rh(1)-C(5)	148.4(6)	C(31)-Rh(2)-C(25)	103.9(5)
C(10)-Rh(1)-C(5)	99.5(5)	C(30)-Rh(2)-C(25)	99.0(5)
C(11)-Rh(1)-C(5)	105.3(6)	C(27)-Rh(2)-C(25)	149.6(5)
C(6)-Rh(1)-C(5)	167.2(5)	C(26)-Rh(2)-C(25)	167.5(5)
C(7)-Rh(1)-C(2)	100.4(6)	C(31)-Rh(2)-C(22)	162.1(6)
C(10)-Rh(1)-C(2)	148.6(5)	C(30)-Rh(2)-C(22)	148.2(6)
C(11)-Rh(1)-C(2)	163.4(6)	C(27)-Rh(2)-C(22)	101.9(6)
C(6)-Rh(1)-C(2)	108.4(6)	C(26)-Rh(2)-C(22)	109.6(5)
C(5)-Rh(1)-C(2)	62.5(5)	C(25)-Rh(2)-C(22)	62.6(5)
C(7)-Rh(1)-C(1)	112.8(6)	C(31)-Rh(2)-C(21)	137.2(6)
C(10)-Rh(1)-C(1)	112.9(5)	C(30)-Rh(2)-C(21)	112.9(6)
C(11)-Rh(1)-C(1)	137.8(6)	C(27)-Rh(2)-C(21)	114.2(6)
C(6)-Rh(1)-C(1)	139.4(6)	C(26)-Rh(2)-C(21)	140.6(6)
C(5)-Rh(1)-C(1)	37.5(5)	C(25)-Rh(2)-C(21)	37.7(5)
C(2)-Rh(1)-C(1)	37.2(5)	C(22)-Rh(2)-C(21)	36.8(5)
C(7)-Rh(1)-C(4)	157.0(6)	C(31)-Rh(2)-C(23)	127.5(6)
C(10)-Rh(1)-C(4)	121.0(6)	C(30)-Rh(2)-C(23)	156.1(6)
C(11)-Rh(1)-C(4)	102.4(6)	C(27)-Rh(2)-C(23)	122.9(6)
C(6)-Rh(1)-C(4)	131.1(6)	C(26)-Rh(2)-C(23)	106.4(5)
C(5)-Rh(1)-C(4)	37.5(5)	C(25)-Rh(2)-C(23)	61.3(5)
C(2)-Rh(1)-C(4)	61.1(5)	C(22)-Rh(2)-C(23)	36.9(5)
C(1)-Rh(1)-C(4)	61.6(5)	C(21)-Rh(2)-C(23)	60.8(4)
C(7)-Rh(1)-C(3)	121.3(6)	C(31)-Rh(2)-C(24)	102.2(6)
C(10)-Rh(1)-C(3)	156.7(5)	C(30)-Rh(2)-C(24)	121.5(6)
C(11)-Rh(1)-C(3)	128.7(5)	C(27)-Rh(2)-C(24)	157.5(6)
C(6)-Rh(1)-C(3)	105.6(6)	C(26)-Rh(2)-C(24)	131.3(5)
C(5)-Rh(1)-C(3)	61.7(5)	C(25)-Rh(2)-C(24)	36.9(5)
C(2)-Rh(1)-C(3)	36.7(4)	C(22)-Rh(2)-C(24)	59.8(5)
C(1)-Rh(1)-C(3)	61.4(4)	C(21)-Rh(2)-C(24)	60.3(4)
C(4)-Rh(1)-C(3)	35.7(5)	C(23)-Rh(2)-C(24)	34.6(6)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(1)-Si(1)-C(14)	114.4(6)	C(21)-Si(2)-Cl(3)	110.3(6)
C(1)-Si(1)-Cl(1)	109.5(5)	C(21)-Si(2)-C(34)	111.1(6)
C(14)-Si(1)-Cl(1)	115.5(4)	Cl(3)-Si(2)-C(34)	117.6(4)
C(1)-Si(1)-Cl(2)	109.0(4)	C(21)-Si(2)-Cl(4)	109.2(4)
C(14)-Si(1)-Cl(2)	103.5(4)	Cl(3)-Si(2)-Cl(4)	105.0(4)
Cl(1)-Si(1)-Cl(2)	104.1(3)	C(34)-Si(2)-Cl(4)	103.0(3)
C(2)-C(1)-C(5)	107.1(11)	C(22)-C(21)-C(25)	108.2(11)
C(2)-C(1)-Si(1)	128.7(11)	C(22)-C(21)-Si(2)	127.7(12)
C(5)-C(1)-Si(1)	123.8(10)	C(25)-C(21)-Si(2)	123.8(12)
C(2)-C(1)-Rh(1)	70.7(7)	C(22)-C(21)-Rh(2)	71.3(7)
C(5)-C(1)-Rh(1)	69.5(7)	C(25)-C(21)-Rh(2)	70.2(6)
Si(1)-C(1)-Rh(1)	119.7(5)	Si(2)-C(21)-Rh(2)	119.2(6)
C(1)-C(2)-C(3)	108.6(13)	C(21)-C(22)-C(23)	107.8(14)
C(1)-C(2)-Rh(1)	72.1(7)	C(21)-C(22)-Rh(2)	72.0(7)
C(3)-C(2)-Rh(1)	74.3(7)	C(23)-C(22)-Rh(2)	74.1(8)
C(4)-C(3)-C(2)	107.8(13)	C(24)-C(23)-C(22)	108.0(13)
C(4)-C(3)-Rh(1)	71.1(8)	C(24)-C(23)-Rh(2)	73.4(8)
C(2)-C(3)-Rh(1)	68.9(7)	C(22)-C(23)-Rh(2)	69.1(7)
C(3)-C(4)-C(5)	108.6(12)	C(23)-C(24)-C(25)	110.1(13)
C(3)-C(4)-Rh(1)	73.2(8)	C(23)-C(24)-Rh(2)	72.0(8)
C(5)-C(4)-Rh(1)	68.5(7)	C(25)-C(24)-Rh(2)	67.8(7)
C(1)-C(5)-C(4)	107.6(12)	C(24)-C(25)-C(21)	105.4(12)
C(1)-C(5)-Rh(1)	73.0(7)	C(24)-C(25)-Rh(2)	75.3(7)
C(4)-C(5)-Rh(1)	74.0(7)	C(21)-C(25)-Rh(2)	72.1(7)
C(7)-C(6)-C(13)	122.9(17)	C(27)-C(26)-C(33)	123.5(14)
C(7)-C(6)-Rh(1)	70.0(8)	C(27)-C(26)-Rh(2)	70.3(7)
C(13)-C(6)-Rh(1)	110.8(13)	C(33)-C(26)-Rh(2)	112.3(11)
C(6)-C(7)-C(8)	123.5(16)	C(26)-C(27)-C(28)	127.0(15)
C(6)-C(7)-Rh(1)	72.3(9)	C(26)-C(27)-Rh(2)	71.9(8)
C(8)-C(7)-Rh(1)	110.8(12)	C(28)-C(27)-Rh(2)	115.5(13)
C(9)-C(8)-C(7)	116.2(16)	C(29)-C(28)-C(27)	107.7(15)
C(8)-C(9)-C(10)	115.2(14)	C(28)-C(29)-C(30)	121.2(14)
C(11)-C(10)-C(9)	123.1(14)	C(31)-C(30)-C(29)	124.2(14)
C(11)-C(10)-Rh(1)	70.7(8)	C(31)-C(30)-Rh(2)	69.7(7)
C(9)-C(10)-Rh(1)	112.8(11)	C(29)-C(30)-Rh(2)	111.1(11)
C(10)-C(11)-C(12)	125.6(16)	C(30)-C(31)-C(32)	121.9(15)
C(10)-C(11)-Rh(1)	70.5(8)	C(30)-C(31)-Rh(2)	70.7(8)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(12)-C(11)-Rh(1)	112.6(13)	C(32)-C(31)-Rh(2)	111.2(11)
C(13)-C(12)-C(11)	113.7(16)	C(33)-C(32)-C(31)	116.6(15)
C(12)-C(13)-C(6)	117.4(15)	C(32)-C(33)-C(26)	116.0(15)
C(2)-C(1)-Si(1)-C(14)	-152.37(0.98)	C(22)-C(21)-Si(2)-C(34)	153.41(1.02)
C(5)-C(1)-Si(1)-C(14)	20.08(1.13)	C(25)-C(21)-Si(2)-C(34)	-19.39(1.12)

Tabelle 7 Interplanarwinkel* [°] von $[(C_5H_4)SiMeCl_2]Rh(cod)$ **2**.

↖Ebene 1 - Ebene 2	3.52(0.27)	↖Ebene 3 - Ebene 4	3.84(0.28)
Ebene 1: [C1-C5] (C1: -0.0326)		‡Rh1: 1.9060	‡Si1: 0.0037
Ebene 2: [C6,C7,C10,C11] (C7: -0.0249)		‡Rh1: -1.4465	
Ebene 3: [C21-C25] (C25: -0.0398)		‡Rh2: -1.9061	‡Si2: 0.0205
Ebene 4: [C26,C27,C30,C31] (C27: 0.0272)		‡Rh1: 1.4566	

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

‡ Abstände der Atome von der Ausgleichsebene (in Å, mit Standardabweichung).

Die Verbindung $C_{14}H_{19}Cl_2RhSi$ kristallisiert in der chiralen Raumgruppe $P4(1)$ als Zwilling. Das Verhältnis der beiden enantiomeren Zellen zueinander wurde zu 3,537 % (BASF) optimiert.

Tabelle 8 Kristallstrukturdaten von $[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}] \mathbf{13} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$.

Verbindung	$[\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}]_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$	
Summenformel	$\text{C}_{34} \text{H}_{31} \text{B} \text{N}_6 \text{O} \text{Rh}$	
Molmasse	$M = 653.37 \text{ g mol}^{-1}$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 15)	
Gitterparameter	$a = 13.650(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.046(5) \text{ \AA}$	$\beta = 107.373(5)^\circ$
	$c = 19.349(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3036.4(19) \text{ \AA}^3$	
Anzahl der Einheiten pro Zelle	4	
Dichte (berechnet)	1.429 g cm^{-3}	
F(000)	1340	
Messgerät	Siemens Smart	
Mo $K\alpha$ -Strahlung	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
Linearer Absorptionskoeffizient (Mo $K\alpha$)	0.600 mm^{-1}	
Scan-Modus	Omega-Scan	
Messbereich	$5.50 \leq 2\theta \leq 45.26^\circ$	
h, k, l-Bereich	$-11 \leq h \leq 14, -11 \leq k \leq 8, -18 \leq l \leq 18$	
Messtemperatur	Raumtemperatur	
Auswertungsprogramme	SIR97, SHELX97	
Kristallgröße	$0.26 \times 0.23 \times 0.10 \text{ mm}^3$	
Absorptionskorrektur	SADABS	
Max. / min. Transmission	0.9424 and 0.8595	
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	5116	
davon symmetrieunabhängige Reflexe	2032 [$R_{\text{(int)}} = 0.0428$]	
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
für Verfeinerung verwendete Reflexe	2032	
Parameterzahl	394	
Max./min. Restelektronendichte	$1.170 \text{ und } -0.948 \text{ e \AA}^{-3}$	
$\text{GOF} = S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	1.169	
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0528 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.0528 (alle Daten)	
$wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]^2]^{1/2}$	0.1271 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.1271 (alle Daten)	

Tabelle 9: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{(eq)}$ [\AA^2] von $[\text{HB}(\text{Me,Phpy})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}] \mathbf{13} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
C(1)	0.6284(9)	0.3888(11)	0.0683(7)	0.016(3)
C(2)	0.6104(9)	0.4156(11)	-0.0040(7)	0.021(3)
C(3)	0.6231(8)	0.3225(11)	-0.0407(7)	0.017(3)
C(4)	0.6188(10)	0.3050(13)	-0.1170(7)	0.037(4)
C(5)	0.6512(10)	0.4424(12)	0.1386(7)	0.022(4)
C(6)	0.7002(9)	0.3771(11)	0.1993(7)	0.020(3)
C(7)	0.7247(10)	0.4262(11)	0.2659(7)	0.022(3)
C(8)	0.7047(9)	0.5381(12)	0.2733(8)	0.027(4)
C(9)	0.6580(10)	0.6018(12)	0.2140(7)	0.026(4)
C(10)	0.6337(9)	0.5553(11)	0.1459(7)	0.022(3)
C(11)	0.6512(9)	-0.0450(12)	0.1498(7)	0.018(3)
C(12)	0.6086(8)	-0.1130(10)	0.0898(7)	0.015(3)
C(13)	0.6232(8)	-0.0592(11)	0.0307(6)	0.015(3)
C(14)	0.5960(10)	-0.0984(12)	-0.0454(7)	0.030(4)
C(15)	0.6615(10)	-0.0684(11)	0.2269(7)	0.025(4)
C(16)	0.5749(10)	-0.0945(11)	0.2478(7)	0.029(4)
C(17)	0.5855(10)	-0.1249(11)	0.3175(8)	0.033(4)
C(18)	0.6824(11)	-0.1298(11)	0.3683(8)	0.034(4)
C(19)	0.7678(10)	-0.1025(12)	0.3475(7)	0.028(4)
C(20)	0.7576(9)	-0.0744(11)	0.2778(6)	0.018(3)
C(21)	0.9474(8)	0.2159(12)	0.1473(6)	0.018(3)
C(22)	0.9885(9)	0.1760(11)	0.0952(7)	0.023(3)
C(23)	0.9080(9)	0.1426(11)	0.0381(7)	0.019(3)
C(24)	0.9089(10)	0.1001(12)	-0.0354(6)	0.027(4)
C(25)	1.0001(8)	0.2662(11)	0.2189(7)	0.017(3)
C(26)	0.9671(9)	0.3644(11)	0.2417(7)	0.025(3)
C(27)	1.0179(10)	0.4109(12)	0.3070(7)	0.031(4)
C(28)	1.1037(10)	0.3615(13)	0.3513(7)	0.029(4)
C(29)	1.1393(10)	0.2635(13)	0.3305(8)	0.035(4)
C(30)	1.0869(9)	0.2148(13)	0.2638(6)	0.028(3)
C(31)	0.7884(11)	0.1845(11)	0.2661(9)	0.029(4)
B(1)	0.7072(10)	0.1306(13)	0.0123(7)	0.018(4)
N(1)	0.6434(7)	0.2368(8)	0.0083(6)	0.015(3)
N(2)	0.6434(7)	0.2792(10)	0.0737(5)	0.019(2)
N(3)	0.6710(7)	0.0386(9)	0.0543(5)	0.019(3)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
N(4)	0.6871(7)	0.0493(9)	0.1283(6)	0.018(3)
N(5)	0.8211(7)	0.1602(8)	0.0547(5)	0.017(2)
N(6)	0.8453(7)	0.2075(10)	0.1230(5)	0.021(2)
O(1)	0.8386(7)	0.1728(8)	0.3266(5)	0.039(3)
Rh(1)	0.7173(1)	0.2138(1)	0.1730(1)	0.015(1)
C(32)	1.0100(20)	0.0820(20)	0.4682(15)	0.380(50)
C(33)	0.9340(20)	0.0780(20)	0.5022(18)	0.460(60)
C(34)	0.9122(16)	-0.0130(20)	0.5390(12)	0.250(30)

Tabelle 10: Anisotrope Temperaturfaktoren [10^3 \AA^2] von $[\text{HB}^{(\text{Me,Ph})_2}(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}] \mathbf{13} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	2(6)	18(9)	20(10)	4(7)	-12(6)	7(6)
C(2)	23(7)	11(9)	24(9)	4(7)	2(6)	2(6)
C(3)	9(6)	24(9)	15(8)	1(7)	-2(6)	3(6)
C(4)	38(8)	41(11)	25(9)	5(8)	-2(7)	-2(8)
C(5)	20(8)	23(10)	24(9)	-13(8)	8(7)	-4(7)
C(6)	13(7)	26(9)	27(9)	6(8)	14(6)	19(7)
C(7)	30(8)	18(9)	24(9)	-1(7)	16(7)	1(7)
C(8)	3(6)	46(12)	29(9)	-15(8)	2(6)	-1(7)
C(9)	28(8)	15(9)	28(9)	-8(8)	0(7)	-2(7)
C(10)	19(7)	13(9)	24(9)	-5(7)	-6(6)	-2(7)
C(11)	7(7)	17(9)	21(9)	5(7)	-11(6)	4(6)
C(12)	9(6)	9(8)	24(8)	-7(7)	-3(6)	-2(6)
C(13)	5(6)	17(8)	13(8)	-1(7)	-11(6)	1(6)
C(14)	38(8)	24(9)	24(9)	-3(7)	4(7)	-7(7)
C(15)	40(9)	7(8)	31(9)	4(7)	15(8)	-2(7)
C(16)	35(8)	27(10)	24(9)	6(7)	7(7)	0(7)
C(17)	24(8)	21(9)	62(12)	-7(8)	24(8)	-4(7)
C(18)	55(10)	12(9)	41(9)	3(7)	25(8)	5(8)
C(19)	30(8)	40(10)	5(8)	-4(7)	-12(6)	3(7)
C(20)	6(6)	31(9)	6(8)	1(6)	-13(6)	3(6)
C(21)	15(6)	11(7)	22(8)	-3(8)	-4(6)	0(8)
C(22)	10(6)	27(9)	30(8)	-1(7)	2(6)	0(6)
C(23)	21(7)	8(8)	34(9)	1(7)	19(7)	8(6)
C(24)	34(8)	33(10)	12(8)	-4(7)	3(6)	5(8)
C(25)	8(6)	16(9)	28(8)	10(6)	6(6)	0(6)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(26)	24(7)	23(9)	27(9)	5(7)	6(7)	6(7)
C(27)	34(8)	26(9)	32(10)	-4(8)	11(8)	2(8)
C(28)	26(8)	43(11)	17(8)	-5(7)	4(7)	-11(8)
C(29)	23(7)	44(12)	35(10)	7(8)	2(7)	-1(7)
C(30)	31(7)	20(8)	27(8)	0(8)	2(6)	6(9)
C(31)	34(8)	23(10)	35(10)	-5(7)	19(8)	6(7)
B(1)	20(8)	26(10)	3(8)	-13(7)	-4(6)	3(8)
N(1)	14(5)	12(7)	15(7)	3(6)	-2(5)	-5(5)
N(2)	20(5)	23(7)	9(6)	-3(6)	-2(4)	-18(6)
N(3)	12(6)	26(8)	12(7)	-9(5)	-8(5)	0(5)
N(4)	6(5)	18(8)	26(8)	5(6)	-3(5)	-6(5)
N(5)	26(6)	14(6)	2(6)	-1(5)	-6(5)	0(5)
N(6)	23(6)	18(6)	21(6)	10(6)	7(5)	-1(6)
O(1)	46(6)	41(7)	21(6)	6(5)	-2(5)	3(5)
Rh(1)	12(1)	16(1)	14(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
C(32)	720(110)	30(20)	110(30)	20(20)	-290(50)	-80(40)
C(33)	490(70)	160(40)	360(60)	-260(50)	-410(60)	310(50)
C(34)	360(40)	16(14)	180(30)	-107(18)	-230(30)	140(20)

Tabelle 11: Wasserstoffpositionen* und isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von $[\text{HB}(\text{Me,Phpy})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})\text{H}] \mathbf{13} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
H(1A)**	0.6350(120)	0.1810(130)	0.1950(80)	0.080
H(2)	0.5926	0.4855	-0.0243	0.025
H(4A)	0.6870	0.3073	-0.1213	0.056
H(4B)	0.5780	0.3624	-0.1464	0.056
H(4C)	0.5884	0.2341	-0.1330	0.056
H(7)	0.7554	0.3841	0.3069	0.027
H(8)	0.7233	0.5700	0.3192	0.032
H(9)	0.6427	0.6759	0.2196	0.031
H(10)	0.6059	0.5989	0.1051	0.026
H(12)	0.5766	-0.1812	0.0897	0.019
H(14A)	0.5619	-0.0399	-0.0773	0.045
H(14B)	0.5511	-0.1614	-0.0514	0.045
H(14C)	0.6572	-0.1193	-0.0568	0.045
H(16)	0.5100	-0.0911	0.2142	0.035
H(17)	0.5277	-0.1425	0.3313	0.040

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
H(18)	0.6895	-0.1513	0.4157	0.040
H(19)	0.8326	-0.1034	0.3814	0.034
H(20)	0.8158	-0.0588	0.2640	0.021
H(22)	1.0578	0.1724	0.0983	0.028
H(24A)	0.8729	0.0306	-0.0452	0.041
H(24B)	0.9786	0.0896	-0.0356	0.041
H(24C)	0.8758	0.1531	-0.0720	0.041
H(26)	0.9092	0.3996	0.2119	0.030
H(27)	0.9937	0.4765	0.3214	0.037
H(28)	1.1383	0.3939	0.3955	0.035
H(29)	1.1978	0.2298	0.3607	0.042
H(30)	1.1102	0.1485	0.2497	0.033
H(1)	0.7027	0.1049	-0.0366	0.022
H(32)	1.0080	0.1489	0.4437	0.451
H(33)	0.8941	0.1411	0.5003	0.546
H(34)	0.8615	-0.0248	0.5614	0.303

* Die Wasserstoffpositionen wurden unter Annahme idealer Lagen (C_{sp^2} -H 0.97 Å und 0.96 Å bzw. C_{sp^2} -H 0.93 Å) berechnet.

** Dieses Hydrid wurde lokalisiert und mit festem Temperaturfaktor verfeinert.

Tabelle 12: Bindungsabstände [Å] in $[HB^{(Me,Ph)py}_2(MeC_3HN_2C_6H_4)Rh(CO)H] \mathbf{13} \cdot \frac{1}{2} C_6H_6$.

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
C(6)-Rh(1)	2.063(13)	B(1)-N(1)	1.536(17)	N(1)-N(2)	1.365(13)
N(2)-Rh(1)	2.042(9)	B(1)-N(3)	1.540(18)	N(3)-N(4)	1.387(14)
N(4)-Rh(1)	2.152(11)	B(1)-N(5)	1.568(16)	N(5)-N(6)	1.385(13)
N(6)-Rh(1)	2.236(9)				
C(31)-Rh(1)	1.808(16)	C(31)-O(1)	1.175(16)		
H(1A)-Rh(1)	1.372				
C(1)-N(2)	1.336(17)	C(11)-N(4)	1.351(16)	C(21)-N(6)	1.335(14)
C(1)-C(2)	1.384(18)	C(11)-C(12)	1.398(17)	C(21)-C(22)	1.379(17)
C(1)-C(5)	1.454(18)	C(11)-C(15)	1.483(19)	C(21)-C(25)	1.486(17)
C(2)-C(3)	1.366(17)	C(12)-C(13)	1.380(17)	C(22)-C(23)	1.365(17)
C(3)-N(1)	1.372(15)	C(13)-N(3)	1.358(15)	C(23)-N(5)	1.334(14)
C(3)-C(4)	1.476(18)	C(13)-C(14)	1.484(17)	C(23)-C(24)	1.516(17)
C(5)-C(10)	1.395(18)	C(15)-C(20)	1.387(17)	C(25)-C(26)	1.384(18)
C(5)-C(6)	1.405(18)	C(15)-C(16)	1.394(18)	C(25)-C(30)	1.387(16)

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
C(6)-C(7)	1.365(18)	C(16)-C(17)	1.364(19)	C(26)-C(27)	1.367(18)
C(7)-C(8)	1.391(19)	C(17)-C(18)	1.393(19)	C(27)-C(28)	1.364(18)
C(8)-C(9)	1.371(18)	C(18)-C(19)	1.383(18)	C(28)-C(29)	1.38(2)
C(9)-C(10)	1.377(18)	C(19)-C(20)	1.355(17)	C(29)-C(30)	1.404(18)
C(32)-C(33)	1.384(11)	C(33)-C(34)	1.387(11)		
C(32)-C(34) ^{#1}	1.390(8)	C(34)-C(32) ^{#1}	1.390(8)	O(1)···H(4A)	2,568

Symmetrieoperation zur Erzeugung des äquivalenten Atoms: #1 -x+2,-y,-z+1

Tabelle 13 Interplanarwinkel* [°] von [HB(^{Me,Ph}py)₂(MeC₃HN₂C₆H₄)Rh(CO)H] **13** · ½ C₆H₆.

∠Ebene 1 - Ebene 2	36,57 (36)	∠Ebene 1 - Ebene 4	16,86 (32)
∠Ebene 1 - Ebene 3	81,85 (49)	∠Ebene 2 - Ebene 5	58,03 (46)
∠Ebene 2 - Ebene 3	65,54 (49)	∠Ebene 3 - Ebene 6	45,87 (54)
Ebene 1: [C1-C3, N1, N2] (C1: 0.0267)		Rh1: 0.634(17) [‡]	
Ebene 2: [C11-C13, N3, N4] (C11: 0.014)		Rh1: -0.620(17) [‡]	
Ebene 3: [C21-C23, N5, N6] (N5: 0.006)		Rh1: 0.426(21) [‡]	
Ebene 4: [C5-C10] (C10: -0.020)		Rh1: 0.042(18) [‡]	
Ebene 5: [C15-C20] (C19: -0.011)			
Ebene 6: [C25-C30] (C27: -0.004)			

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

[‡] Abstände der Atome von der Ausgleichsebene (in Å, mit Standardabweichung).

Tabelle 14 Bindungswinkel [°] in [HB(^{Me,Ph}py)₂(MeC₃HN₂C₆H₄)Rh(CO)H] **13** · ½ C₆H₆.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
N(2)-C(1)-C(2)	106.7(11)	N(4)-C(11)-C(12)	109.6(11)	N(6)-C(21)-C(22)	109.0(10)
N(2)-C(1)-C(5)	112.3(11)	N(4)-C(11)-C(15)	122.4(12)	N(6)-C(21)-C(25)	121.5(11)
C(2)-C(1)-C(5)	140.1(13)	C(12)-C(11)-C(15)	127.9(13)	C(22)-C(21)-C(25)	129.4(10)
C(3)-C(2)-C(1)	108.8(12)	C(13)-C(12)-C(11)	106.6(11)	C(23)-C(22)-C(21)	106.8(10)
C(2)-C(3)-N(1)	106.9(11)	N(3)-C(13)-C(12)	107.6(10)	N(5)-C(23)-C(22)	108.5(11)
C(2)-C(3)-C(4)	131.6(13)	N(3)-C(13)-C(14)	124.3(12)	N(5)-C(23)-C(24)	122.5(11)
N(1)-C(3)-C(4)	121.6(12)	C(12)-C(13)-C(14)	128.1(12)	C(22)-C(23)-C(24)	128.9(11)
C(10)-C(5)-C(6)	120.9(12)	C(20)-C(15)-C(16)	119.1(13)	C(26)-C(25)-C(30)	118.7(12)
C(10)-C(5)-C(1)	122.1(13)	C(20)-C(15)-C(11)	120.7(12)	C(26)-C(25)-C(21)	122.1(11)
C(6)-C(5)-C(1)	116.7(12)	C(16)-C(15)-C(11)	120.0(13)	C(30)-C(25)-C(21)	119.2(12)

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(7)-C(6)-C(5)	117.9(12)	C(17)-C(16)-C(15)	119.9(13)	C(27)-C(26)-C(25)	121.4(12)
C(6)-C(7)-C(8)	121.1(13)	C(16)-C(17)-C(18)	120.5(13)	C(28)-C(27)-C(26)	120.4(14)
C(9)-C(8)-C(7)	120.8(13)	C(19)-C(18)-C(17)	119.3(13)	C(27)-C(28)-C(29)	120.0(13)
C(8)-C(9)-C(10)	119.5(13)	C(20)-C(19)-C(18)	120.3(13)	C(28)-C(29)-C(30)	119.9(13)
C(9)-C(10)-C(5)	119.6(13)	C(19)-C(20)-C(15)	120.9(12)	C(25)-C(30)-C(29)	119.7(14)
C(7)-C(6)-Rh(1)	129.2(10)				
C(5)-C(6)-Rh(1)	112.8(9)	O(1)-C(31)-Rh(1)	175.0(13)		
N(2)-N(1)-C(3)	107.6(10)	C(13)-N(3)-N(4)	109.8(10)	C(23)-N(5)-N(6)	108.6(9)
N(2)-N(1)-B(1)	114.9(10)	C(13)-N(3)-B(1)	130.1(10)	C(23)-N(5)-B(1)	130.7(10)
C(3)-N(1)-B(1)	131.0(10)	N(4)-N(3)-B(1)	120.0(10)	N(6)-N(5)-B(1)	120.6(9)
C(1)-N(2)-N(1)	109.8(10)	C(11)-N(4)-N(3)	106.3(10)	C(21)-N(6)-N(5)	107.0(9)
C(1)-N(2)-Rh(1)	118.5(8)	C(11)-N(4)-Rh(1)	133.9(9)	C(21)-N(6)-Rh(1)	135.5(8)
N(1)-N(2)-Rh(1)	126.2(9)	N(3)-N(4)-Rh(1)	116.9(8)	N(5)-N(6)-Rh(1)	115.6(7)
C(31)-Rh(1)-N(2)	168.5(6)				
C(31)-Rh(1)-C(6)	90.4(6)	H(1A)-Rh(1)-N(2)	99.1(5)	N(1)-B(1)-N(3)	111.1(10)
N(2)-Rh(1)-C(6)	78.7(5)	H(1A)-Rh(1)-N(4)	79.0(5)	N(1)-B(1)-N(5)	107.2(10)
C(31)-Rh(1)-N(4)	101.7(5)	H(1A)-Rh(1)-N(6)	161.8(5)	N(3)-B(1)-N(5)	108.1(10)
N(2)-Rh(1)-N(4)	89.7(4)	H(1A)-Rh(1)-C(31)	84.1(5)		
C(6)-Rh(1)-N(4)	162.7(4)	H(1A)-Rh(1)-C(6)	90.1(5)		
C(31)-Rh(1)-N(6)	99.7(5)				
N(2)-Rh(1)-N(6)	80.6(4)	C(33)-C(32)-C(34) [#]	137(2)		
		1			
C(6)-Rh(1)-N(6)	107.5(4)	C(32)-C(33)-C(34)	125(2)		
N(4)-Rh(1)-N(6)	82.9(4)	C(33)-C(34)-C(32) [#]	97.6(17)		
		1			

Symmetrieoperation zur Erzeugung des äquivalenten Atoms: #1 -x+2,-y,-z+1

Tabelle 15 Kristallstrukturdaten von $[\text{HB}^{(\text{Me,Ph})_2}(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}] \mathbf{14} \cdot 2 \text{ THF}$.

Verbindung	$[\text{HB}^{(\text{Me,Ph})_2}(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}] \mathbf{14} \cdot 2 \text{ THF}$	
Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{59}\text{BN}_6\text{O}_2\text{PRh}$	
Molmasse	$M = 992.78 \text{ g mol}^{-1}$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c (Nr. 14)	
Gitterparameter	$a = 21.02730(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.99920(10) \text{ \AA}$	$\beta = 122.2050(10)^\circ$
	$c = 24.9520(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$4883.10(8) \text{ \AA}^3$	
Anzahl der Einheiten pro Zelle	$Z = 4$	
Dichte (berechnet)	$\rho = 1.350 \text{ g cm}^{-3}$	
F(000)	2072	
Messgerät	Siemens Smart	
Mo K α -Strahlung	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
Linearer Absorptionskoeffizient	μ (Mo K α) 4.32 cm^{-1}	
Scan-Modus	Omega-Scan	
Messbereich	$2.28 \leq 2\theta \leq 55.00^\circ$	
h, k, l-Bereich	$-29 \leq h \leq 28, -15 \leq k \leq 14, -35 \leq l \leq 28$	
Messtemperatur	293(2) K	
Auswertungsprogramme	SHELX86, SHELX93	
Kristallgröße	$0.38 \times 0.36 \times 0.32 \text{ mm}^3$	
Absorptionskorrektur	SADABS	
Max. / min. Transmission	0.90267 / 0.5745	
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	35084	
davon symmetrieunabhängige Reflexe	11200 [$R_{(\text{int})} = 0.1294$]	
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
für Verfeinerung verwendete Reflexe	$n = 11196$	
Parameterzahl	$p = 754$	
max/min. Restelektronendichte	2.803 und $-1.375 \text{ e \AA}^{-3}$	
$\text{GOF} = S = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	1.078	
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0823 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.1734 (alle Daten)	
$wR_2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	0.1350 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.1968 (alle Daten)	

Tabelle 16 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{(eq)}$ [\AA^2] von $[\text{HB}(\text{Me,Phpy})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}] \mathbf{14} \cdot 2 \text{ THF}$.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
Rh(1)	0.2802(1)	0.3097(1)	0.3502(1)	0.014(1)
P(1)	0.1897(1)	0.2489(1)	0.2532(1)	0.016(1)
B(1)	0.3435(3)	0.5821(5)	0.3856(3)	0.017(1)
N(1)	0.3587(3)	0.5263(4)	0.3368(2)	0.019(1)
N(2)	0.3550(2)	0.4019(4)	0.3271(2)	0.017(1)
N(3)	0.2572(2)	0.5892(4)	0.3605(2)	0.018(1)
N(4)	0.2293(2)	0.4726(4)	0.3511(2)	0.017(1)
N(5)	0.3798(2)	0.4974(4)	0.4460(2)	0.016(1)
N(6)	0.3615(2)	0.3749(3)	0.4416(2)	0.014(1)
C(1)	0.1845(3)	0.4655(5)	0.3736(3)	0.020(1)
C(2)	0.1775(3)	0.5825(5)	0.3937(3)	0.023(1)
C(3)	0.2252(3)	0.6551(5)	0.3865(3)	0.024(1)
C(4)	0.2432(4)	0.7865(5)	0.4029(3)	0.030(2)
C(5)	0.1685(3)	0.3417(5)	0.3846(3)	0.019(1)
C(6)	0.2122(3)	0.2506(5)	0.3787(3)	0.018(1)
C(7)	0.2046(3)	0.1313(5)	0.3951(3)	0.022(1)
C(8)	0.1572(3)	0.1068(6)	0.4165(3)	0.026(1)
C(9)	0.1151(4)	0.1968(6)	0.4217(3)	0.036(2)
C(10)	0.1210(3)	0.3153(6)	0.4058(3)	0.025(1)
C(11)	0.3868(3)	0.3798(5)	0.2936(3)	0.017(1)
C(12)	0.4102(3)	0.4886(5)	0.2809(3)	0.023(1)
C(13)	0.3921(3)	0.5793(5)	0.3090(3)	0.021(1)
C(14)	0.4061(4)	0.7124(5)	0.3101(4)	0.032(2)
C(15)	0.3989(3)	0.2557(5)	0.2781(3)	0.020(1)
C(16)	0.3983(4)	0.2369(6)	0.2228(3)	0.031(2)
C(17)	0.4152(5)	0.1221(7)	0.2093(4)	0.040(2)
C(18)	0.4327(4)	0.0279(6)	0.2501(4)	0.034(2)
C(19)	0.4342(4)	0.0456(5)	0.3063(4)	0.033(2)
C(20)	0.4176(3)	0.1596(5)	0.3196(3)	0.024(1)
C(21)	0.3938(3)	0.3345(4)	0.5008(3)	0.016(1)
C(22)	0.4320(3)	0.4295(5)	0.5431(3)	0.021(1)
C(23)	0.4234(3)	0.5293(5)	0.5079(3)	0.017(1)
C(24)	0.4538(4)	0.6549(5)	0.5287(3)	0.025(1)
C(25)	0.3904(3)	0.2060(4)	0.5163(3)	0.017(1)
C(26)	0.4107(3)	0.1139(5)	0.4909(3)	0.022(1)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
C(27)	0.4107(4)	-0.0066(5)	0.5076(3)	0.026(1)
C(28)	0.3908(4)	-0.0351(5)	0.5507(4)	0.031(2)
C(29)	0.3694(4)	0.0554(5)	0.5756(4)	0.032(2)
C(30)	0.3698(3)	0.1767(5)	0.5592(3)	0.025(1)
C(31)	0.0966(3)	0.3048(5)	0.2323(3)	0.016(1)
C(32)	0.0496(3)	0.2342(6)	0.2435(3)	0.023(1)
C(33)	-0.0177(3)	0.2794(6)	0.2336(3)	0.028(1)
C(34)	-0.0384(4)	0.3981(6)	0.2127(3)	0.030(2)
C(35)	0.0080(4)	0.4699(6)	0.2022(4)	0.030(2)
C(36)	0.0740(3)	0.4248(5)	0.2114(3)	0.025(1)
C(41)	0.1717(3)	0.0866(5)	0.2342(3)	0.020(1)
C(42)	0.1041(4)	0.0483(6)	0.1816(3)	0.027(1)
C(43)	0.0912(4)	-0.0752(6)	0.1669(4)	0.035(2)
C(44)	0.1446(4)	-0.1591(6)	0.2031(4)	0.036(2)
C(45)	0.2121(4)	-0.1237(5)	0.2549(4)	0.035(2)
C(46)	0.2268(3)	-0.0001(5)	0.2711(3)	0.023(1)
C(51)	0.1985(3)	0.3103(5)	0.1891(3)	0.022(1)
C(52)	0.2149(4)	0.4343(6)	0.1906(3)	0.028(1)
C(53)	0.2187(4)	0.4862(7)	0.1411(4)	0.038(2)
C(54)	0.2068(4)	0.4147(8)	0.0912(4)	0.047(2)
C(55)	0.1935(4)	0.2928(7)	0.0902(4)	0.043(2)
C(56)	0.1887(4)	0.2403(6)	0.1384(3)	0.029(1)
C(61)	0.3121(6)	0.8673(9)	0.0767(5)	0.069(3)
C(62)	0.3038(7)	0.7622(9)	0.1087(7)	0.100(4)
C(63)	0.2657(7)	0.7938(7)	0.1361(6)	0.076(4)
C(64)	0.2437(5)	0.9113(9)	0.1247(5)	0.070(3)
C(65)	-0.0393(6)	0.2866(11)	-0.0211(5)	0.084(3)
C(66)	-0.0308(5)	0.1633(9)	0.0070(6)	0.077(3)
C(67)	-0.0563(4)	0.1662(5)	0.0467(3)	0.032(2)
C(68)	-0.0716(5)	0.2851(8)	0.0545(4)	0.054(2)
O(1)	0.2512(6)	0.9557(8)	0.0701(5)	0.136(4)
O(2)	-0.0337(6)	0.3681(9)	0.0318(5)	0.132(4)

Tabelle 17 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von
 $[\text{HB}(\text{Me,Ph})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}] \mathbf{14} \cdot 2 \text{ THF}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh(1)	19(1)	7(1)	22(1)	-1(1)	14(1)	-1(1)
P(1)	21(1)	10(1)	22(1)	-1(1)	16(1)	-1(1)
B(1)	21(3)	10(3)	20(3)	-2(3)	12(3)	-4(2)
N(1)	30(3)	5(2)	30(3)	0(2)	21(2)	-1(2)
N(2)	25(2)	9(2)	27(3)	-2(2)	20(2)	-2(2)
N(3)	24(2)	12(2)	24(3)	-3(2)	16(2)	0(2)
N(4)	22(2)	13(2)	22(3)	-4(2)	14(2)	-4(2)
N(5)	21(2)	5(2)	25(3)	0(2)	15(2)	-1(2)
N(6)	19(2)	2(2)	27(3)	-3(2)	16(2)	-5(2)
C(1)	18(3)	20(3)	23(3)	-1(3)	12(3)	2(2)
C(2)	31(3)	17(3)	28(3)	-2(3)	20(3)	5(2)
C(3)	29(3)	11(2)	31(4)	1(3)	16(3)	9(2)
C(4)	42(4)	10(3)	43(4)	-2(3)	25(3)	5(2)
C(5)	24(3)	18(3)	21(3)	-4(2)	16(3)	-6(2)
C(6)	12(3)	21(3)	17(3)	-1(3)	6(2)	-3(2)
C(7)	25(3)	17(3)	30(4)	-4(3)	19(3)	-9(2)
C(8)	30(3)	27(3)	24(3)	0(3)	17(3)	-12(3)
C(9)	52(4)	38(4)	41(4)	-11(4)	39(4)	-19(3)
C(10)	26(3)	27(3)	28(3)	-6(3)	18(3)	-6(3)
C(11)	18(3)	14(2)	21(3)	1(2)	12(2)	4(2)
C(12)	25(3)	21(3)	33(4)	1(3)	21(3)	-3(2)
C(13)	23(3)	17(3)	27(3)	5(3)	17(3)	-3(2)
C(14)	40(4)	13(3)	52(5)	8(3)	31(4)	-3(3)
C(15)	24(3)	14(3)	31(4)	-3(3)	21(3)	-3(2)
C(16)	47(4)	27(3)	31(4)	4(3)	28(3)	7(3)
C(17)	55(5)	42(4)	40(5)	-18(4)	37(4)	-3(3)
C(18)	45(4)	19(3)	50(5)	-9(3)	34(4)	0(3)
C(19)	42(4)	17(3)	52(5)	2(3)	34(4)	2(3)
C(20)	26(3)	24(3)	31(4)	0(3)	21(3)	1(2)
C(21)	18(3)	11(2)	24(3)	1(2)	15(2)	-1(2)
C(22)	27(3)	17(3)	17(3)	-6(3)	12(3)	-3(2)
C(23)	17(3)	11(2)	26(3)	-4(2)	13(3)	-3(2)
C(24)	28(3)	14(3)	34(4)	-8(3)	17(3)	-4(2)
C(25)	16(2)	8(2)	23(3)	1(2)	9(2)	0(2)
C(26)	27(3)	16(3)	27(3)	3(3)	18(3)	0(2)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(27)	36(4)	11(3)	38(4)	3(3)	25(3)	7(2)
C(28)	51(4)	11(3)	43(4)	4(3)	32(4)	0(3)
C(29)	52(4)	17(3)	40(4)	7(3)	33(4)	0(3)
C(30)	38(3)	15(3)	31(4)	-1(3)	25(3)	4(2)
C(31)	20(3)	15(2)	16(3)	0(2)	11(2)	5(2)
C(32)	23(3)	21(3)	24(3)	8(3)	12(3)	6(2)
C(33)	24(3)	35(4)	30(4)	0(3)	18(3)	2(3)
C(34)	29(3)	29(3)	37(4)	-7(3)	21(3)	9(3)
C(35)	33(4)	17(3)	38(4)	-1(3)	16(3)	6(3)
C(36)	28(3)	13(3)	35(4)	-1(3)	17(3)	-2(2)
C(41)	32(3)	11(2)	26(3)	-2(2)	21(3)	-3(2)
C(42)	27(3)	23(3)	33(4)	-6(3)	19(3)	-2(3)
C(43)	41(4)	33(4)	44(5)	-23(4)	30(4)	-18(3)
C(44)	46(4)	23(3)	56(5)	-15(3)	39(4)	-8(3)
C(45)	54(4)	13(3)	51(5)	-2(3)	36(4)	5(3)
C(46)	28(3)	15(3)	31(4)	-4(3)	18(3)	-2(2)
C(51)	21(3)	19(3)	29(3)	2(3)	16(3)	3(2)
C(52)	34(3)	27(3)	28(4)	2(3)	20(3)	-6(3)
C(53)	38(4)	42(4)	34(4)	17(4)	20(3)	-7(3)
C(54)	50(5)	67(6)	36(5)	20(5)	31(4)	2(4)
C(55)	52(4)	58(5)	29(4)	13(4)	27(4)	9(4)
C(56)	35(3)	32(3)	25(4)	2(3)	20(3)	3(3)
C(61)	96(7)	68(6)	89(8)	-16(6)	81(7)	-16(5)
C(62)	134(11)	57(6)	163(14)	7(8)	116(11)	13(7)
C(63)	153(10)	27(4)	132(10)	19(5)	132(9)	13(5)
C(64)	71(6)	81(7)	89(8)	-15(6)	63(6)	-16(5)
C(65)	96(8)	121(10)	72(7)	2(7)	69(7)	-1(7)
C(66)	57(6)	67(7)	87(8)	-20(6)	25(6)	7(5)
C(67)	45(4)	22(3)	29(4)	3(3)	19(3)	2(3)
C(68)	65(5)	64(6)	45(5)	-10(5)	38(5)	-15(4)
O(1)	195(10)	103(7)	145(10)	21(7)	115(9)	19(7)
O(2)	184(10)	109(7)	154(10)	-12(7)	125(9)	-27(7)

Tabelle 18 Wasserstoffpositionen* und isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von
 $[\text{HB}(\text{Me,Ph})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}] \mathbf{14} \cdot 2 \text{ THF}$

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
H(4A)	0.2411(24)	0.8050(10)	0.4396(13)	0.046
H(4B)	0.2073(15)	0.8356(5)	0.3679(8)	0.046
H(4C)	0.2928(10)	0.8032(10)	0.4118(21)	0.046
H(19)	0.4461(4)	-0.0185(5)	0.3345(4)	0.039
H(55)	0.1876(4)	0.2450(7)	0.0571(4)	0.052
H(61A)	0.3030(6)	0.8450(9)	0.0356(5)	0.083
H(61B)	0.3618(6)	0.9028(9)	0.1020(5)	0.083
H(62A)	0.2772(7)	0.6978(9)	0.0782(7)	0.120
H(62B)	0.3531(7)	0.7319(9)	0.1407(7)	0.120
H(63A)	0.2973(7)	0.7809(7)	0.1814(6)	0.091
H(63B)	0.2218(7)	0.7421(7)	0.1199(6)	0.091
H(64A)	0.2750(5)	0.9599(9)	0.1622(5)	0.084
H(64B)	0.1919(5)	0.9185(9)	0.1133(5)	0.084
H(65A)	-0.0876(6)	0.2956(11)	-0.0604(5)	0.101
H(65B)	0.0006(6)	0.3040(11)	-0.0284(5)	0.101
H(66A)	-0.0592(5)	0.1043(9)	-0.0264(6)	0.092
H(66B)	0.0217(5)	0.1394(9)	0.0301(6)	0.092
H(67A)	-0.0188(4)	0.1321(5)	0.0874(3)	0.038
H(67B)	-0.1016(4)	0.1175(5)	0.0293(3)	0.038
H(68A)	-0.0527(5)	0.3007(8)	0.0988(4)	0.064
H(68B)	-0.1254(5)	0.2991(8)	0.0302(4)	0.064
H(0)	0.3150(48)	0.1879(78)	0.3547(43)	0.080
H(1B)	0.3716(26)	0.6675(42)	0.4012(24)	0.001(12)
H(2)	0.1422(28)	0.6036(47)	0.4035(26)	0.008(13)
H(7)	0.2427(32)	0.0613(52)	0.3972(29)	0.022(16)
H(8)	0.1564(39)	0.0285(70)	0.4345(37)	0.052(23)
H(9)	0.0719(36)	0.1905(59)	0.4297(33)	0.036(19)
H(10)	0.0946(49)	0.3725(84)	0.4109(45)	0.080
H(12)	0.4343(39)	0.4876(67)	0.2610(36)	0.045(22)
H(14A)	0.3607(42)	0.7507(67)	0.2823(36)	0.041(21)
H(14B)	0.4379(40)	0.7199(63)	0.3016(35)	0.037(21)
H(14C)	0.4289(48)	0.7467(82)	0.3533(45)	0.070(29)
H(16)	0.3910(37)	0.2969(62)	0.1937(34)	0.037(19)
H(17)	0.4051(47)	0.1210(81)	0.1749(42)	0.061(29)
H(18)	0.4364(43)	-0.0493(74)	0.2373(41)	0.062(25)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
H(20)	0.4214(38)	0.1715(64)	0.3555(35)	0.040(21)
H(22)	0.4591(31)	0.4273(52)	0.5793(29)	0.010(15)
H(24A)	0.4870(27)	0.6543(44)	0.5758(26)	0.002(12)
H(24B)	0.4160(38)	0.7061(63)	0.5144(33)	0.035(20)
H(24C)	0.4899(46)	0.6683(70)	0.5188(41)	0.061(25)
H(26)	0.4209(43)	0.1327(72)	0.4602(39)	0.059(25)
H(27)	0.4266(42)	-0.0589(69)	0.4949(39)	0.052(24)
H(28)	0.3867(36)	-0.1221(63)	0.5609(33)	0.037(19)
H(29)	0.3563(37)	0.0315(63)	0.6083(35)	0.044(21)
H(30)	0.3566(34)	0.2350(61)	0.5790(31)	0.031(18)
H(32)	0.0620(36)	0.1715(58)	0.2599(33)	0.028(19)
H(33)	-0.0535(33)	0.2338(55)	0.2369(30)	0.023(16)
H(34)	-0.0845(31)	0.4337(50)	0.2055(27)	0.016(15)
H(35)	-0.0096(37)	0.5377(63)	0.1834(34)	0.037(20)
H(36)	0.1078(27)	0.4759(47)	0.2073(25)	0.006(13)
H(42)	0.0690(32)	0.0974(55)	0.1606(29)	0.017(16)
H(43)	0.0522(36)	-0.1029(62)	0.1409(33)	0.029(20)
H(44)	0.1361(36)	-0.2615(63)	0.1926(33)	0.037(19)
H(45)	0.2473(48)	-0.1872(78)	0.2854(43)	0.074(28)
H(46)	0.2752(48)	0.0232(83)	0.3084(46)	0.080
H(52)	0.2278(30)	0.4790(52)	0.2234(29)	0.011(15)
H(53)	0.2204(34)	0.5644(63)	0.1431(32)	0.028(18)
H(54)	0.2004(37)	0.4551(64)	0.0580(35)	0.039(21)
H(56)	0.1858(41)	0.1438(72)	0.1418(37)	0.052(22)

* Die Wasserstoffpositionen wurden unter Annahme idealer Lagen (C_{sp^3} -H 0.97 Å und 0.96 Å bzw.

C_{sp^2} -H 0.93 Å, $U_{(eq)} = 0.08$ Å²) berechnet.

Tabelle 19 Bindungsabstände [Å] in $[HB^{(Me,Ph)}py]_2(MeC_3HN_2C_6H_4)Rh(PPh_3)H$ **14** · 2 THF

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Rh(1)-C(6)	2.013(5)	P(1)-C(41)	1.834(5)
Rh(1)-N(4)	2.092(4)	P(1)-C(51)	1.835(6)
Rh(1)-N(6)	2.116(5)	P(1)-C(31)	1.842(5)
Rh(1)-N(2)	2.192(4)	B(1)-N(1)	1.541(8)
Rh(1)-P(1)	2.241(2)	B(1)-N(3)	1.574(7)
N(1)-C(13)	1.355(7)	B(1)-N(5)	1.580(8)

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
N(1)-N(2)	1.384(6)	N(3)-N(4)	1.378(6)
N(2)-C(11)	1.342(7)	N(4)-C(1)	1.331(7)
N(3)-C(3)	1.365(7)	N(5)-C(23)	1.355(7)
C(1)-C(2)	1.417(8)	N(5)-N(6)	1.390(5)
C(1)-C(5)	1.464(7)	N(6)-C(21)	1.332(7)
C(2)-C(3)	1.367(8)	C(11)-C(12)	1.393(7)
C(3)-C(4)	1.495(7)	C(11)-C(15)	1.478(7)
C(5)-C(10)	1.388(7)	C(12)-C(13)	1.383(8)
C(5)-C(6)	1.420(7)	C(13)-C(14)	1.490(7)
C(6)-C(7)	1.410(7)	C(15)-C(20)	1.382(9)
C(7)-C(8)	1.386(8)	C(15)-C(16)	1.388(8)
C(8)-C(9)	1.378(9)	C(16)-C(17)	1.402(10)
C(9)-C(10)	1.387(9)	C(17)-C(18)	1.359(11)
C(21)-C(22)	1.395(8)	C(18)-C(19)	1.399(10)
C(21)-C(25)	1.478(7)	C(19)-C(20)	1.388(8)
C(22)-C(23)	1.355(8)	C(25)-C(26)	1.379(8)
C(23)-C(24)	1.495(7)	C(25)-C(30)	1.389(8)
C(26)-C(27)	1.390(8)	C(28)-C(29)	1.372(9)
C(27)-C(28)	1.381(9)	C(29)-C(30)	1.398(8)
C(31)-C(32)	1.396(8)	C(41)-C(42)	1.390(9)
C(31)-C(36)	1.405(7)	C(41)-C(46)	1.400(8)
C(32)-C(33)	1.392(8)	C(42)-C(43)	1.396(9)
C(33)-C(34)	1.387(9)	C(43)-C(44)	1.359(10)
C(34)-C(35)	1.385(9)	C(44)-C(45)	1.372(10)
C(35)-C(36)	1.373(8)	C(45)-C(46)	1.405(8)
C(51)-C(56)	1.398(9)	C(61)-C(62)	1.466(13)
C(51)-C(52)	1.403(8)	C(61)-O(1)	1.545(12)
C(52)-C(53)	1.400(9)	C(62)-C(63)	1.348(12)
C(53)-C(54)	1.379(11)	C(63)-C(64)	1.351(12)
C(54)-C(55)	1.367(11)	C(63)-C(64)	1.351(12)
C(55)-C(56)	1.387(9)	C(64)-O(1)	1.531(13)
C(65)-C(66)	1.492(14)	C(67)-C(68)	1.385(10)
C(65)-O(2)	1.547(13)	C(68)-O(2)	1.507(11)
C(66)-C(67)	1.356(12)		

Tabelle 20 Bindungs- und Torsionswinkel in $[\text{HB}(\text{Me,Phpy})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}] \mathbf{14} \cdot 2 \text{ THF}$

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(6)-Rh(1)-N(4)	79.0(2)	N(6)-Rh(1)-N(2)	81.1(2)
C(6)-Rh(1)-N(6)	92.7(2)	C(6)-Rh(1)-P(1)	86.1(2)
N(4)-Rh(1)-N(6)	79.8(2)	N(4)-Rh(1)-P(1)	97.02(14)
C(6)-Rh(1)-N(2)	170.6(2)	N(6)-Rh(1)-P(1)	176.77(11)
N(4)-Rh(1)-N(2)	92.8(2)	N(2)-Rh(1)-P(1)	99.72(13)
C(41)-P(1)-C(51)	103.6(3)	C(41)-P(1)-Rh(1)	120.6(2)
C(41)-P(1)-C(31)	102.2(3)	C(51)-P(1)-Rh(1)	114.2(2)
C(51)-P(1)-C(31)	102.6(2)	C(31)-P(1)-Rh(1)	111.6(2)
N(1)-B(1)-N(3)	112.7(5)	C(13)-N(1)-N(2)	109.4(4)
N(1)-B(1)-N(5)	108.7(4)	C(13)-N(1)-B(1)	128.0(4)
N(3)-B(1)-N(5)	106.1(4)	N(2)-N(1)-B(1)	121.0(4)
C(11)-N(2)-N(1)	106.7(4)	C(1)-N(4)-N(3)	108.4(4)
C(11)-N(2)-Rh(1)	138.3(4)	C(1)-N(4)-Rh(1)	115.8(4)
N(1)-N(2)-Rh(1)	113.1(3)	N(3)-N(4)-Rh(1)	128.7(3)
C(23)-N(5)-N(6)	109.3(4)	C(21)-N(6)-N(5)	106.2(4)
C(23)-N(5)-B(1)	128.7(4)	C(21)-N(6)-Rh(1)	136.4(3)
N(6)-N(5)-B(1)	121.5(4)	N(5)-N(6)-Rh(1)	116.4(3)
N(4)-C(1)-C(2)	109.0(5)	C(5)-C(10)-C(9)	119.8(6)
N(4)-C(1)-C(5)	114.8(5)	N(2)-C(11)-C(12)	109.9(5)
C(2)-C(1)-C(5)	134.5(5)	N(2)-C(11)-C(15)	122.9(5)
C(3)-C(2)-C(1)	105.2(5)	C(12)-C(11)-C(15)	127.1(5)
N(3)-C(3)-C(2)	109.6(5)	C(13)-C(12)-C(11)	106.2(5)
N(3)-C(3)-C(4)	121.8(5)	N(1)-C(13)-C(12)	107.8(5)
C(2)-C(3)-C(4)	128.6(5)	N(1)-C(13)-C(14)	124.4(5)
C(10)-C(5)-C(6)	122.0(5)	C(12)-C(13)-C(14)	127.8(5)
C(10)-C(5)-C(1)	123.4(5)	C(20)-C(15)-C(16)	118.5(5)
C(6)-C(5)-C(1)	114.2(5)	C(20)-C(15)-C(11)	122.1(5)
C(7)-C(6)-C(5)	116.5(5)	C(16)-C(15)-C(11)	119.1(5)
C(7)-C(6)-Rh(1)	128.0(4)	C(15)-C(16)-C(17)	120.3(7)
C(5)-C(6)-Rh(1)	115.5(4)	C(18)-C(17)-C(16)	120.5(7)
C(8)-C(7)-C(6)	120.6(5)	C(17)-C(18)-C(19)	119.8(6)
C(9)-C(8)-C(7)	121.7(6)	C(20)-C(19)-C(18)	119.4(6)
C(8)-C(9)-C(10)	119.3(5)	C(15)-C(20)-C(19)	121.4(6)
N(6)-C(21)-C(22)	109.7(5)	C(32)-C(31)-C(36)	117.5(5)
N(6)-C(21)-C(25)	122.8(5)	C(32)-C(31)-P(1)	121.1(4)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(22)-C(21)-C(25)	127.5(5)	C(36)-C(31)-P(1)	121.1(4)
C(23)-C(22)-C(21)	107.0(6)	C(33)-C(32)-C(31)	121.7(6)
N(5)-C(23)-C(22)	107.7(5)	C(34)-C(33)-C(32)	119.3(6)
N(5)-C(23)-C(24)	122.6(5)	C(35)-C(34)-C(33)	119.7(5)
C(22)-C(23)-C(24)	129.7(6)	C(36)-C(35)-C(34)	120.9(6)
C(26)-C(25)-C(30)	119.0(5)	C(35)-C(36)-C(31)	120.9(6)
C(26)-C(25)-C(21)	120.8(5)	C(42)-C(41)-C(46)	119.1(5)
C(30)-C(25)-C(21)	120.1(5)	C(42)-C(41)-P(1)	120.3(5)
C(25)-C(26)-C(27)	120.8(6)	C(46)-C(41)-P(1)	120.5(4)
C(28)-C(27)-C(26)	120.0(6)	C(41)-C(42)-C(43)	120.0(6)
C(29)-C(28)-C(27)	119.8(6)	C(44)-C(43)-C(42)	120.7(7)
C(28)-C(29)-C(30)	120.3(6)	C(43)-C(44)-C(45)	120.5(6)
C(25)-C(30)-C(29)	120.0(5)	C(44)-C(45)-C(46)	120.2(6)
C(56)-C(51)-C(52)	118.4(6)	C(41)-C(46)-C(45)	119.4(6)
C(56)-C(51)-P(1)	123.4(5)	C(62)-C(61)-O(1)	102.8(7)
C(52)-C(51)-P(1)	118.2(5)	C(63)-C(62)-C(61)	110.4(8)
C(53)-C(52)-C(51)	120.1(7)	C(62)-C(63)-C(64)	111.7(8)
C(54)-C(53)-C(52)	119.7(7)	C(63)-C(64)-O(1)	107.9(8)
C(55)-C(54)-C(53)	120.8(7)	C(66)-C(65)-O(2)	101.0(8)
C(54)-C(55)-C(56)	120.1(7)	C(67)-C(66)-C(65)	109.0(8)
C(55)-C(56)-C(51)	120.8(7)	C(66)-C(67)-C(68)	109.7(7)
		C(67)-C(68)-O(2)	108.1(7)
		C(64)-O(1)-C(61)	100.2(8)
		C(68)-O(2)-C(65)	98.8(7)

Tabelle 21 Interplanarwinkel* [°] von $[\text{HB}(\text{Me,Ph})_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{H}] \mathbf{14} \cdot 2 \text{ THF}$

∠Ebene 1 - Ebene 2	23.4(0.29)	∠Ebene 3 - Ebene 4	35.6(0.25)
∠Ebene 5 - Ebene 6	52.35(0.21)	∠Ebene 6 - Ebene 7	84.03(0.17)
∠Ebene 7 - Ebene 8	57.44(0.19)	∠Ebene 8 - Ebene 9	67.30(0.25)
∠Ebene 9 - Ebene 10	78.37(0.20)		
Ebene 1: [N1-N2,C1-C3] (C1: -0.027)		‡Rh1: 0.734	‡B1: 0.994
		‡C4: 0.040	‡C5: 0.402
Ebene 2: [C5-C10] (C8: 0.004)			
Ebene 3: [N3-N4,C11-C13] (N4: -0.030)		‡Rh1: 0.464	‡B1: 0.304
		‡C14: -0.013	‡C15: 0.110
Ebene 4: [C15-C20] (C15: -0.006)			

Ebene 5: [N5-N6,C21-C23] (C22: -0.007)	‡Rh1: -0.316	‡B1: -0.192
	‡C24: 0.031	‡C25: 0.073
Ebene 6: [C25-C30] (C28: 0.009)		
Ebene 7: [C41-C46] (C41: 0.006)	‡P1: -0.026	
Ebene 8: [C31-C36] (C35: 0.006)	‡P1: 0.174	
Ebene 9: [C51-C56] (C54: -0.015)	‡P1: -0.087	
Ebene 10: [N2,N4,N6] (N2: 0.000)	‡Rh1: -1.335	

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

‡ Abstände der Atome von der Ausgleichsebene (in Å, mit Standardabweichung).

Tabelle 22 Kristallstrukturdaten von
 $[\{HB^{Me,Ph}py\}_2(MeC_3HN_2C_6H_4)Rh]_2(\mu-\kappa^1:\kappa^2-CO_3)(CO) \mathbf{15} \cdot 2 Et_2O$

Verbindung	$[\{HB^{Me,Ph}py\}_2(MeC_3HN_2C_6H_4)Rh]_2(\mu-\kappa^1:\kappa^2-CO_3)(CO) \mathbf{15} \cdot 2 Et_2O$	
Summenformel	$C_{70}H_{74}B_2N_{12}O_6Rh_2$	
Molmasse	$M = 1406.85 \text{ g mol}^{-1}$	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterparameter	$a = 14.8021(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 77.5490(10)^\circ$
	$b = 15.8660(3) \text{ \AA}$	$\beta = 71.4760(10)^\circ$
	$c = 15.9688(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 73.7330(10)^\circ$
Zellvolumen	$3380.43(10) \text{ \AA}^3$	
Anzahl der Einheiten pro Zelle	$Z = 2$	
Dichte (berechnet)	$\rho = 1.382 \text{ g cm}^{-3}$	
F(000)	1452	
Messgerät	Siemens Smart	
Mo $K\alpha$ -Strahlung	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
Linearer Absorptionskoeffizient	μ (Mo $K\alpha$) 5.49 cm^{-1}	
Scan-Modus	Omega-Scan	
Messbereich	$2.70 \leq 2\theta \leq 50.00^\circ$	
h, k, l-Bereich	$-21 \leq h \leq 21, -22 \leq k \leq 21, -22 \leq l \leq 16$	
Messtemperatur	293(2) K	
Auswertungsprogramme	SHELX86, SHELX93	
Kristallgröße	$0.64 \times 0.21 \times 0.12 \text{ mm}^3$	
Absorptionskorrektur	SADABS	
Max. / min. Transmission	0.9525 / 0.6841	
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	20691	
davon symmetrieunabhängige Reflexe	11721 [$R_{(int)} = 0.0758$]	
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
für Verfeinerung verwendete Reflexe	$n = 11715$	
Parameterzahl	$p = 839$	
max/min. Restelektronendichte	0.702 und -1.003 e\AA^{-3}	
$GOF = S = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	0.549	
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0443 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.1291 (alle Daten)	
$wR_2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)]^2]^{1/2}$	0.0840 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.1794 (alle Daten)	

Tabelle 23 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{(eq)}$ [\AA^2] von $[\{\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}\}_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}\}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{CO})] \mathbf{15} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
Rh(1)	1.0844(1)	0.4168(1)	1.2099(1)	0.021(1)
N(1)	0.9000(3)	0.4463(3)	1.3639(3)	0.026(1)
N(2)	0.9973(3)	0.4481(3)	1.3300(3)	0.023(1)
N(3)	0.8811(3)	0.5094(3)	1.2106(3)	0.024(1)
N(4)	0.9777(3)	0.5137(3)	1.1672(3)	0.024(1)
N(5)	0.9001(3)	0.3440(3)	1.2594(3)	0.025(1)
N(6)	0.9972(3)	0.3236(3)	1.2093(3)	0.022(1)
B	0.8559(5)	0.4338(4)	1.2918(4)	0.026(1)
C(1)	1.0151(4)	0.5091(4)	1.3645(4)	0.027(1)
C(2)	0.9296(4)	0.5431(4)	1.4299(4)	0.032(1)
C(3)	0.8593(4)	0.5037(4)	1.4246(4)	0.030(1)
C(4)	0.7525(4)	0.5186(5)	1.4768(4)	0.043(2)
C(5)	1.1093(4)	0.5323(4)	1.3159(4)	0.031(1)
C(6)	1.1533(4)	0.5021(4)	1.2318(4)	0.024(1)
C(7)	1.2387(4)	0.5260(4)	1.1786(4)	0.032(1)
C(8)	1.2801(5)	0.5796(5)	1.2073(5)	0.044(2)
C(9)	1.2365(5)	0.6103(5)	1.2884(5)	0.042(2)
C(10)	1.1510(4)	0.5859(4)	1.3429(4)	0.036(1)
C(11)	0.9760(4)	0.5906(4)	1.1102(4)	0.026(1)
C(12)	0.8796(4)	0.6347(4)	1.1165(4)	0.032(1)
C(13)	0.8222(4)	0.5826(4)	1.1798(4)	0.029(1)
C(14)	0.7116(4)	0.6001(5)	1.2126(5)	0.046(2)
C(15)	1.0663(4)	0.6208(4)	1.0546(4)	0.034(1)
C(16)	1.1213(5)	0.5857(5)	0.9753(4)	0.040(2)
C(17)	1.2048(5)	0.6154(5)	0.9230(5)	0.048(2)
C(18)	1.2331(5)	0.6780(5)	0.9493(5)	0.051(2)
C(19)	1.1779(5)	0.7145(5)	1.0263(5)	0.054(2)
C(20)	1.0942(5)	0.6859(5)	1.0786(4)	0.040(2)
C(21)	1.0100(4)	0.2453(4)	1.1812(3)	0.025(1)
C(22)	0.9226(4)	0.2154(4)	1.2127(4)	0.028(1)
C(23)	0.8540(4)	0.2798(4)	1.2620(4)	0.027(1)
C(24)	0.7495(4)	0.2819(4)	1.3111(4)	0.036(2)
C(25)	1.1013(4)	0.2009(4)	1.1190(4)	0.027(1)
C(26)	1.0939(5)	0.1636(4)	1.0510(4)	0.036(2)
C(27)	1.1765(5)	0.1197(5)	0.9930(4)	0.042(2)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
C(28)	1.2668(5)	0.1122(5)	1.0019(5)	0.057(2)
C(29)	1.2762(6)	0.1479(6)	1.0694(6)	0.065(2)
C(30)	1.1936(5)	0.1916(5)	1.1293(5)	0.046(2)
Rh(2)	1.3784(1)	0.2648(1)	1.3713(1)	0.020(1)
N(11)	1.5085(3)	0.1423(3)	1.4745(3)	0.024(1)
N(12)	1.4972(3)	0.1645(3)	1.3891(3)	0.026(1)
N(13)	1.3382(3)	0.1949(3)	1.5730(3)	0.027(1)
N(14)	1.2927(3)	0.2051(3)	1.5060(3)	0.024(1)
N(15)	1.4544(3)	0.2977(3)	1.5122(3)	0.027(1)
N(16)	1.4334(3)	0.3263(3)	1.4318(3)	0.026(1)
B(2)	1.4455(5)	0.2007(5)	1.5490(4)	0.027(1)
C(41)	1.4823(4)	0.3894(4)	1.3846(4)	0.026(1)
C(42)	1.5310(4)	0.4070(4)	1.4388(4)	0.030(1)
C(43)	1.5153(4)	0.3477(4)	1.5169(4)	0.030(1)
C(44)	1.5521(5)	0.3342(5)	1.5968(4)	0.042(2)
C(45)	1.4844(4)	0.4041(4)	1.2899(4)	0.028(1)
C(46)	1.4481(4)	0.3415(4)	1.2655(4)	0.025(1)
C(47)	1.4558(4)	0.3459(4)	1.1758(4)	0.032(1)
C(48)	1.4996(4)	0.4078(5)	1.1119(4)	0.037(2)
C(49)	1.5339(5)	0.4699(5)	1.1364(4)	0.040(2)
C(50)	1.5250(4)	0.4681(4)	1.2261(4)	0.033(1)
C(51)	1.5710(4)	0.1076(4)	1.3389(4)	0.026(1)
C(52)	1.6255(4)	0.0475(4)	1.3927(4)	0.033(1)
C(53)	1.5840(4)	0.0711(4)	1.4781(4)	0.029(1)
C(54)	1.6132(5)	0.0277(5)	1.5622(4)	0.045(2)
C(55)	1.5924(4)	0.1091(4)	1.2412(4)	0.027(1)
C(56)	1.5214(5)	0.1184(5)	1.1983(4)	0.040(2)
C(57)	1.5480(5)	0.1175(5)	1.1066(4)	0.047(2)
C(58)	1.6463(5)	0.1060(5)	1.0570(4)	0.043(2)
C(59)	1.7166(5)	0.0946(5)	1.0993(5)	0.047(2)
C(60)	1.6902(5)	0.0955(4)	1.1908(4)	0.036(1)
C(61)	1.2009(4)	0.1974(4)	1.5487(4)	0.027(1)
C(62)	1.1865(4)	0.1832(4)	1.6417(4)	0.031(1)
C(63)	1.2739(4)	0.1822(4)	1.6546(4)	0.029(1)
C(64)	1.3038(5)	0.1632(5)	1.7400(4)	0.044(2)
C(65)	1.1246(4)	0.2011(4)	1.5053(4)	0.030(1)
C(66)	1.0278(5)	0.2400(4)	1.5442(5)	0.040(2)

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
C(67)	0.9537(5)	0.2392(5)	1.5082(5)	0.051(2)
C(68)	0.9768(6)	0.2001(5)	1.4336(5)	0.047(2)
C(69)	1.0728(5)	0.1606(5)	1.3937(4)	0.044(2)
C(70)	1.1464(5)	0.1604(4)	1.4291(4)	0.033(1)
C(31)	1.2447(4)	0.2994(4)	1.3011(3)	0.024(1)
C(32)	1.1759(4)	0.3996(4)	1.0957(4)	0.029(1)
O(1)	1.2345(3)	0.3890(3)	1.0311(3)	0.046(1)
O(2)	1.3131(3)	0.2262(2)	1.2937(2)	0.024(1)
O(3)	1.1779(3)	0.3124(3)	1.2612(2)	0.026(1)
O(4)	1.2508(3)	0.3501(2)	1.3506(2)	0.024(1)
O(5)	0.9445(5)	-0.0176(4)	1.2592(4)	0.066(2)
O(6)	1.6108(5)	0.1615(6)	0.8142(5)	0.094(2)
C(71)	0.9691(8)	-0.0079(6)	1.3372(7)	0.084(4)
C(72)	0.8752(9)	0.0290(7)	1.4044(6)	0.083(3)
C(73)	1.0274(8)	-0.0558(7)	1.1950(8)	0.089(3)
C(74)	0.9949(9)	-0.0618(9)	1.1184(7)	0.104(4)
C(75)	1.5143(7)	0.1915(7)	0.8638(6)	0.071(3)
C(76)	1.5032(8)	0.2771(7)	0.8953(7)	0.086(3)
C(77)	1.6262(11)	0.0816(11)	0.7852(9)	0.139(6)
C(78)	1.7298(11)	0.0541(17)	0.7336(13)	0.241(14)

Tabelle 24 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von
 $[\{\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}\}_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}\}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{CO})] \mathbf{15} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rh(1)	15(1)	19(1)	26(1)	-3(1)	-6(1)	-1(1)
N(1)	23(2)	24(3)	30(2)	-6(2)	-4(2)	-6(2)
N(2)	17(2)	22(3)	29(2)	-9(2)	-3(2)	-2(2)
N(3)	13(2)	18(3)	40(3)	-5(2)	-7(2)	1(2)
N(4)	15(2)	25(3)	31(2)	-5(2)	-3(2)	-3(2)
N(5)	22(2)	21(3)	34(3)	0(2)	-10(2)	-6(2)
N(6)	19(2)	16(2)	30(2)	-5(2)	-7(2)	2(2)
B	18(3)	17(3)	38(4)	-3(3)	-2(2)	-6(3)
C(1)	28(3)	23(3)	33(3)	-3(2)	-12(2)	-6(3)
C(2)	33(3)	30(4)	35(3)	-15(3)	-10(3)	-3(3)
C(3)	26(3)	25(3)	32(3)	-6(2)	-1(2)	0(3)
C(4)	28(3)	49(5)	46(4)	-23(3)	2(3)	-4(3)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(5)	29(3)	26(3)	40(3)	2(3)	-13(3)	-8(3)
C(6)	18(3)	16(3)	35(3)	-1(2)	-10(2)	3(2)
C(7)	25(3)	26(3)	43(3)	-4(3)	-6(2)	-6(3)
C(8)	28(3)	40(4)	64(5)	-3(3)	-11(3)	-13(3)
C(9)	31(3)	37(4)	66(5)	-20(3)	-17(3)	-5(3)
C(10)	27(3)	29(4)	54(4)	-14(3)	-12(3)	-5(3)
C(11)	24(3)	19(3)	34(3)	-5(2)	-9(2)	2(2)
C(12)	29(3)	21(3)	45(3)	-1(3)	-15(3)	1(3)
C(13)	18(3)	20(3)	49(3)	-8(2)	-10(2)	0(2)
C(14)	20(3)	32(4)	79(5)	2(3)	-17(3)	2(3)
C(15)	30(3)	26(3)	43(4)	8(3)	-18(3)	-4(3)
C(16)	41(4)	47(4)	32(3)	7(3)	-17(3)	-13(3)
C(17)	36(4)	38(4)	53(4)	6(3)	-3(3)	-1(3)
C(18)	38(4)	43(5)	61(5)	22(4)	-13(3)	-15(4)
C(19)	43(4)	39(5)	81(6)	4(4)	-18(4)	-20(4)
C(20)	36(4)	34(4)	50(4)	-2(3)	-7(3)	-15(3)
C(21)	24(3)	25(3)	26(3)	-2(2)	-10(2)	-3(2)
C(22)	28(3)	20(3)	35(3)	-6(2)	-5(2)	-5(3)
C(23)	23(3)	21(3)	37(3)	-2(2)	-10(2)	-4(2)
C(24)	22(3)	34(4)	53(4)	-11(3)	-4(3)	-9(3)
C(25)	32(3)	20(3)	30(3)	-6(2)	-6(2)	-6(3)
C(26)	40(4)	35(4)	36(3)	-3(3)	-10(3)	-13(3)
C(27)	58(5)	37(4)	30(3)	-12(3)	-2(3)	-12(3)
C(28)	45(4)	52(5)	68(5)	-37(4)	12(4)	-12(4)
C(29)	36(4)	64(6)	103(7)	-52(5)	-13(4)	0(4)
C(30)	33(4)	48(5)	67(5)	-30(4)	-18(3)	-2(3)
Rh(2)	17(1)	18(1)	25(1)	-5(1)	-7(1)	0(1)
N(11)	27(3)	22(3)	25(2)	-2(2)	-12(2)	-3(2)
N(12)	25(3)	29(3)	28(2)	-5(2)	-12(2)	-6(2)
N(13)	29(3)	24(3)	28(2)	-3(2)	-13(2)	-3(2)
N(14)	22(2)	22(3)	28(2)	-1(2)	-10(2)	-5(2)
N(15)	25(3)	31(3)	29(2)	-11(2)	-10(2)	-4(2)
N(16)	22(2)	21(3)	30(2)	-6(2)	-5(2)	1(2)
B(2)	24(3)	28(4)	30(3)	-4(3)	-16(3)	-1(3)
C(41)	14(3)	26(3)	36(3)	-9(2)	-2(2)	-2(2)
C(42)	19(3)	34(4)	40(3)	-17(3)	-5(2)	-7(3)
C(43)	16(3)	37(4)	38(3)	-22(3)	-4(2)	0(3)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(44)	39(4)	54(5)	40(4)	-13(3)	-18(3)	-11(3)
C(45)	15(3)	29(3)	36(3)	-8(2)	-4(2)	-1(2)
C(46)	19(3)	22(3)	33(3)	-2(2)	-7(2)	-3(2)
C(47)	26(3)	35(4)	32(3)	-7(3)	-6(2)	-4(3)
C(48)	29(3)	46(4)	31(3)	-2(3)	-6(2)	-8(3)
C(49)	33(4)	35(4)	44(4)	3(3)	-7(3)	-8(3)
C(50)	18(3)	35(4)	45(4)	-5(3)	-5(2)	-9(3)
C(51)	20(3)	27(3)	32(3)	-10(2)	-9(2)	-3(2)
C(52)	31(3)	25(3)	43(3)	-15(3)	-16(3)	8(3)
C(53)	20(3)	24(3)	41(3)	-6(2)	-15(2)	6(2)
C(54)	45(4)	37(4)	53(4)	-10(3)	-29(3)	14(3)
C(55)	26(3)	18(3)	35(3)	-8(2)	-7(2)	-1(2)
C(56)	27(3)	49(4)	41(4)	-25(3)	-4(3)	5(3)
C(57)	41(4)	52(5)	45(4)	-22(3)	-17(3)	11(3)
C(58)	44(4)	43(4)	35(3)	-18(3)	-5(3)	4(3)
C(59)	45(4)	36(4)	49(4)	-11(3)	6(3)	-11(3)
C(60)	34(3)	30(4)	46(4)	-11(3)	-9(3)	-9(3)
C(61)	29(3)	19(3)	34(3)	0(2)	-9(2)	-5(3)
C(62)	31(3)	33(4)	24(3)	-2(2)	1(2)	-14(3)
C(63)	32(3)	29(3)	25(3)	-5(2)	-6(2)	-6(3)
C(64)	60(5)	54(5)	21(3)	-4(3)	-14(3)	-18(4)
C(65)	32(3)	25(3)	35(3)	-3(2)	-8(2)	-13(3)
C(66)	32(3)	31(4)	60(4)	-12(3)	-16(3)	-7(3)
C(67)	31(4)	42(5)	82(5)	-10(4)	-18(3)	-8(3)
C(68)	50(5)	35(4)	67(5)	11(3)	-34(4)	-18(4)
C(69)	56(5)	46(5)	41(4)	6(3)	-23(3)	-30(4)
C(70)	31(3)	34(4)	33(3)	3(3)	-7(2)	-13(3)
C(31)	20(3)	27(3)	23(3)	-4(2)	-1(2)	-7(2)
C(32)	27(3)	25(3)	34(3)	-2(2)	-11(3)	-2(3)
O(1)	36(3)	54(3)	36(3)	-10(2)	3(2)	-3(2)
O(2)	21(2)	19(2)	29(2)	-7(2)	-8(2)	3(2)
O(3)	21(2)	26(2)	33(2)	-6(2)	-13(2)	0(2)
O(4)	21(2)	20(2)	28(2)	-7(2)	-7(2)	1(2)
O(5)	65(4)	45(4)	98(4)	5(3)	-36(3)	-23(3)
O(6)	76(5)	109(7)	110(5)	-46(5)	-42(4)	0(4)
C(71)	112(9)	54(6)	122(8)	36(6)	-86(8)	-50(6)
C(72)	124(10)	67(7)	83(7)	12(5)	-46(7)	-59(7)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(73)	77(7)	67(7)	126(9)	20(6)	-46(7)	-24(6)
C(74)	98(9)	101(10)	100(8)	-8(7)	-28(7)	-8(8)
C(75)	75(6)	86(8)	61(5)	-8(5)	-31(5)	-21(6)
C(76)	83(7)	72(8)	103(8)	-2(6)	-45(6)	-6(6)
C(77)	145(13)	169(16)	116(10)	-91(10)	-79(9)	49(11)
C(78)	110(12)	379(35)	257(22)	-217(23)	-113(14)	115(17)

Tabelle 25 Wasserstoffpositionen* und isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von
 $[\{\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}\}_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}\}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{CO})] \mathbf{15} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
H(0)	0.7847(5)	0.4419(4)	1.3155(4)	0.031
H(2)	0.9222(4)	0.5830(4)	1.4679(4)	0.038
H(4A)	0.7136(5)	0.5590(24)	1.4406(12)	0.064
H(4B)	0.7432(7)	0.5432(29)	1.5296(16)	0.064
H(4C)	0.7330(10)	0.4632(7)	1.4931(26)	0.064
H(7)	1.2687(4)	0.5062(4)	1.1234(4)	0.038
H(8)	1.3379(5)	0.5948(5)	1.1711(5)	0.053
H(9)	1.2638(5)	0.6470(5)	1.3065(5)	0.050
H(10)	1.1216(4)	0.6058(4)	1.3981(4)	0.043
H(12)	0.8577(4)	0.6888(4)	1.0844(4)	0.039
H(14A)	0.6837(4)	0.6515(19)	1.1768(21)	0.069
H(14B)	0.6906(5)	0.6103(31)	1.2737(11)	0.069
H(14C)	0.6905(5)	0.5497(13)	1.2080(30)	0.069
H(16)	1.1021(5)	0.5428(5)	0.9576(4)	0.048
H(17)	1.2412(5)	0.5925(5)	0.8703(5)	0.058
H(18)	1.2899(5)	0.6964(5)	0.9152(5)	0.062
H(19)	1.1968(5)	0.7582(5)	1.0431(5)	0.065
H(20)	1.0569(5)	0.7109(5)	1.1300(4)	0.049
H(22)	0.9125(4)	0.1636(4)	1.2027(4)	0.034
H(24A)	0.7343(9)	0.2276(12)	1.3088(24)	0.055
H(24B)	0.7083(4)	0.3310(17)	1.2839(18)	0.055
H(24C)	0.7385(8)	0.2886(29)	1.3721(8)	0.055
H(26)	1.0325(5)	0.1683(4)	1.0442(4)	0.044
H(27)	1.1701(5)	0.0953(5)	0.9479(4)	0.051
H(28)	1.3222(5)	0.0830(5)	0.9626(5)	0.068
H(29)	1.3382(6)	0.1430(6)	1.0750(6)	0.078

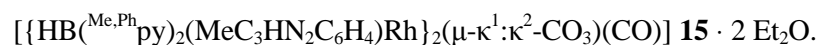
Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
H(30)	1.2004(5)	0.2141(5)	1.1756(5)	0.055
H(0A)	1.4699(5)	0.1802(5)	1.6019(4)	0.032
H(42)	1.5670(4)	0.4501(4)	1.4252(4)	0.036
H(44A)	1.5700(33)	0.3870(11)	1.5995(18)	0.062
H(44B)	1.6082(21)	0.2854(20)	1.5925(16)	0.062
H(44C)	1.5016(13)	0.3216(32)	1.6497(5)	0.062
H(47)	1.4312(4)	0.3067(4)	1.1582(4)	0.038
H(48)	1.5061(4)	0.4079(5)	1.0520(4)	0.044
H(49)	1.5622(5)	0.5117(5)	1.0934(4)	0.048
H(50)	1.5463(4)	0.5098(4)	1.2435(4)	0.040
H(52)	1.6788(4)	0.0011(4)	1.3751(4)	0.040
H(54A)	1.5556(6)	0.0217(30)	1.6103(8)	0.068
H(54B)	1.6472(32)	0.0636(17)	1.5766(18)	0.068
H(54C)	1.6552(29)	-0.0298(14)	1.5535(11)	0.068
H(56)	1.4560(5)	0.1253(5)	1.2308(4)	0.048
H(57)	1.5000(5)	0.1247(5)	1.0781(4)	0.056
H(58)	1.6635(5)	0.1060(5)	0.9957(4)	0.052
H(59)	1.7821(5)	0.0862(5)	1.0669(5)	0.056
H(60)	1.7388(5)	0.0868(4)	1.2191(4)	0.043
H(62)	1.1292(4)	0.1760(4)	1.6855(4)	0.037
H(64A)	1.3410(31)	0.2045(21)	1.7387(14)	0.065
H(64B)	1.3432(29)	0.1039(12)	1.7457(16)	0.065
H(64C)	1.2464(5)	0.1690(32)	1.7898(4)	0.065
H(66)	1.0122(5)	0.2669(4)	1.5949(5)	0.047
H(67)	0.8890(5)	0.2651(5)	1.5349(5)	0.061
H(68)	0.9275(6)	0.2000(5)	1.4092(5)	0.057
H(69)	1.0877(5)	0.1341(5)	1.3429(4)	0.052
H(70)	1.2108(5)	0.1333(4)	1.4025(4)	0.040
H(71A)	1.0129(8)	0.0321(6)	1.3206(7)	0.100
H(71B)	1.0017(8)	-0.0650(6)	1.3628(7)	0.100
H(72A)	0.8896(11)	0.0328(44)	1.4579(19)	0.124
H(72B)	0.8310(22)	-0.0094(26)	1.4182(36)	0.124
H(72C)	0.8455(28)	0.0870(20)	1.3799(19)	0.124
H(73A)	1.0574(8)	-0.1144(7)	1.2199(8)	0.107
H(73B)	1.0751(8)	-0.0195(7)	1.1760(8)	0.107
H(74A)	1.0507(12)	-0.0848(57)	1.0721(26)	0.155
H(74B)	0.9623(58)	-0.0039(13)	1.0963(39)	0.155

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
H(74C)	0.9506(54)	-0.1007(49)	1.1372(16)	0.155
H(75A)	1.4969(7)	0.1473(7)	0.9148(6)	0.085
H(75B)	1.4703(7)	0.2000(7)	0.8273(6)	0.085
H(76A)	1.4382(18)	0.2945(25)	0.9333(39)	0.128
H(76B)	1.5145(52)	0.3222(14)	0.8448(7)	0.128
H(76C)	1.5500(36)	0.2696(15)	0.9280(42)	0.128
H(77A)	1.5836(11)	0.0872(11)	0.7481(9)	0.167
H(77B)	1.6106(11)	0.0368(11)	0.8361(9)	0.167
H(78A)	1.7386(39)	0.0014(84)	0.7088(126)	0.362
H(78B)	1.7714(17)	0.0424(150)	0.7723(36)	0.362
H(78C)	1.7466(48)	0.1007(59)	0.6863(95)	0.362

* Die Wasserstoffpositionen wurden unter Annahme idealer Lagen (C_{sp^3} -H 0.97 Å und 0.96 Å bzw.

C_{sp^2} -H 0.93 Å, $U_{(eq)} = 0.08 \text{ \AA}^2$) berechnet.

Tabelle 26 Bindungsabstände [Å] in



Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Rh(1)-C(32)	1.916(6)	Rh(2)-N(16)	1.975(4)
Rh(1)-N(2)	2.017(4)	Rh(2)-C(46)	2.027(5)
Rh(1)-O(3)	2.045(4)	Rh(2)-N(12)	2.063(5)
Rh(1)-N(4)	2.048(5)	Rh(2)-O(2)	2.066(3)
Rh(1)-C(6)	2.049(5)	Rh(2)-O(4)	2.069(4)
Rh(1)-N(6)	2.223(4)	Rh(2)-N(14)	2.278(4)
N(1)-C(3)	1.355(7)	N(11)-C(53)	1.354(7)
N(1)-N(2)	1.374(6)	N(11)-N(12)	1.385(6)
N(1)-B	1.563(8)	N(11)-B(2)	1.557(8)
N(2)-C(1)	1.333(7)	N(12)-C(51)	1.362(7)
N(3)-C(13)	1.345(7)	N(13)-C(63)	1.360(7)
N(3)-N(4)	1.390(6)	N(13)-N(14)	1.396(6)
N(3)-B	1.592(7)	N(13)-B(2)	1.535(8)
N(4)-C(11)	1.355(7)	N(14)-C(61)	1.340(7)
N(5)-C(23)	1.363(7)	N(15)-N(16)	1.370(6)
N(5)-N(6)	1.389(6)	N(15)-C(43)	1.383(7)
N(5)-B	1.518(8)	N(15)-B(2)	1.552(8)
N(6)-C(21)	1.354(7)	N(16)-C(41)	1.352(7)

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
C(1)-C(2)	1.416(8)	C(41)-C(42)	1.400(7)
C(1)-C(5)	1.470(8)	C(41)-C(45)	1.472(8)
C(2)-C(3)	1.387(8)	C(42)-C(43)	1.388(9)
C(3)-C(4)	1.512(8)	C(43)-C(44)	1.493(8)
C(5)-C(10)	1.381(8)	C(45)-C(50)	1.392(8)
C(5)-C(6)	1.416(8)	C(45)-C(46)	1.423(8)
C(6)-C(7)	1.382(8)	C(46)-C(47)	1.389(8)
C(7)-C(8)	1.396(8)	C(47)-C(48)	1.389(8)
C(8)-C(9)	1.378(10)	C(48)-C(49)	1.398(9)
C(9)-C(10)	1.393(9)	C(49)-C(50)	1.392(9)
C(11)-C(12)	1.384(8)	C(51)-C(52)	1.399(8)
C(11)-C(15)	1.492(8)	C(51)-C(55)	1.486(8)
C(12)-C(13)	1.383(8)	C(52)-C(53)	1.391(8)
C(13)-C(14)	1.514(8)	C(53)-C(54)	1.507(8)
C(15)-C(20)	1.376(9)	C(55)-C(56)	1.386(8)
C(15)-C(16)	1.405(9)	C(55)-C(60)	1.397(8)
C(16)-C(17)	1.396(9)	C(56)-C(57)	1.392(9)
C(17)-C(18)	1.366(11)	C(57)-C(58)	1.399(9)
C(18)-C(19)	1.386(11)	C(58)-C(59)	1.363(10)
C(19)-C(20)	1.390(9)	C(59)-C(60)	1.391(9)
C(21)-C(22)	1.406(7)	C(61)-C(62)	1.409(8)
C(21)-C(25)	1.491(8)	C(61)-C(65)	1.483(8)
C(22)-C(23)	1.397(8)	C(62)-C(63)	1.368(8)
C(23)-C(24)	1.490(8)	C(63)-C(64)	1.509(8)
C(25)-C(26)	1.390(8)	C(65)-C(66)	1.387(9)
C(25)-C(30)	1.392(8)	C(65)-C(70)	1.404(8)
C(26)-C(27)	1.385(9)	C(66)-C(67)	1.396(9)
C(27)-C(28)	1.359(10)	C(67)-C(68)	1.364(11)
C(28)-C(29)	1.380(10)	C(68)-C(69)	1.384(11)
C(29)-C(30)	1.399(10)	C(69)-C(70)	1.376(8)
O(5)-C(73)	1.405(13)	C(31)-O(4)	1.280(6)
O(5)-C(71)	1.452(10)	C(31)-O(3)	1.287(6)
C(71)-C(72)	1.515(15)	C(31)-O(2)	1.308(7)
C(73)-C(74)	1.479(14)	C(32)-O(1)	1.127(7)
C(75)-C(76)	1.498(14)	O(6)-C(77)	1.378(15)
C(77)-C(78)	1.48(2)	O(6)-C(75)	1.399(11)

Tabelle 27 Bindungs- und Torsionswinkel in
 $[\{\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}\}_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}\}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{CO})] \mathbf{15} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(32)-Rh(1)-N(2)	172.1(2)	N(16)-Rh(2)-C(46)	79.4(2)
C(32)-Rh(1)-O(3)	86.3(2)	N(16)-Rh(2)-N(12)	81.4(2)
N(2)-Rh(1)-O(3)	94.6(2)	C(46)-Rh(2)-N(12)	99.1(2)
C(32)-Rh(1)-N(4)	98.1(2)	N(16)-Rh(2)-O(2)	168.1(2)
N(2)-Rh(1)-N(4)	81.7(2)	C(46)-Rh(2)-O(2)	92.0(2)
O(3)-Rh(1)-N(4)	173.11(15)	N(12)-Rh(2)-O(2)	108.3(2)
C(32)-Rh(1)-C(6)	92.7(2)	N(16)-Rh(2)-O(4)	107.0(2)
N(2)-Rh(1)-C(6)	79.5(2)	C(46)-Rh(2)-O(4)	85.5(2)
O(3)-Rh(1)-C(6)	89.5(2)	N(12)-Rh(2)-O(4)	171.1(2)
N(4)-Rh(1)-C(6)	95.6(2)	O(2)-Rh(2)-O(4)	63.69(15)
C(32)-Rh(1)-N(6)	96.3(2)	N(16)-Rh(2)-N(14)	90.3(2)
N(2)-Rh(1)-N(6)	91.6(2)	C(46)-Rh(2)-N(14)	167.3(2)
O(3)-Rh(1)-N(6)	88.9(2)	N(12)-Rh(2)-N(14)	86.7(2)
N(4)-Rh(1)-N(6)	85.4(2)	O(2)-Rh(2)-N(14)	97.04(14)
C(6)-Rh(1)-N(6)	170.8(2)	O(4)-Rh(2)-N(14)	90.45(15)
C(3)-N(1)-N(2)	107.4(4)	C(53)-N(11)-N(12)	110.2(5)
C(3)-N(1)-B	127.4(5)	C(53)-N(11)-B(2)	128.3(4)
N(2)-N(1)-B	112.0(4)	N(12)-N(11)-B(2)	121.2(5)
C(1)-N(2)-N(1)	109.1(4)	C(51)-N(12)-N(11)	105.9(5)
C(1)-N(2)-Rh(1)	118.4(3)	C(51)-N(12)-Rh(2)	137.4(4)
N(1)-N(2)-Rh(1)	126.3(3)	N(11)-N(12)-Rh(2)	116.6(4)
C(13)-N(3)-N(4)	108.4(4)	C(63)-N(13)-N(14)	110.1(4)
C(13)-N(3)-B	130.2(5)	C(63)-N(13)-B(2)	129.5(5)
N(4)-N(3)-B	120.8(4)	N(14)-N(13)-B(2)	120.4(4)
C(11)-N(4)-N(3)	107.4(4)	C(61)-N(14)-N(13)	105.4(4)
C(11)-N(4)-Rh(1)	135.1(4)	C(61)-N(14)-Rh(2)	139.2(4)
N(3)-N(4)-Rh(1)	117.1(3)	N(13)-N(14)-Rh(2)	112.4(3)
C(23)-N(5)-N(6)	110.6(5)	N(16)-N(15)-C(43)	107.1(4)
C(23)-N(5)-B	128.5(5)	N(16)-N(15)-B(2)	112.6(4)
N(6)-N(5)-B	120.3(4)	C(43)-N(15)-B(2)	133.3(5)
C(21)-N(6)-N(5)	105.8(4)	C(41)-N(16)-N(15)	109.9(4)
C(21)-N(6)-Rh(1)	139.7(4)	C(41)-N(16)-Rh(2)	120.2(4)
N(5)-N(6)-Rh(1)	114.2(3)	N(15)-N(16)-Rh(2)	127.2(3)
N(5)-B-N(1)	112.8(5)	N(13)-B(2)-N(15)	109.9(5)
N(5)-B-N(3)	109.0(4)	N(13)-B(2)-N(11)	109.6(4)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N(1)-B-N(3)	105.4(4)	N(15)-B(2)-N(11)	107.8(4)
N(2)-C(1)-C(2)	108.9(5)	N(16)-C(41)-C(42)	107.7(5)
N(2)-C(1)-C(5)	112.9(5)	N(16)-C(41)-C(45)	111.5(4)
C(2)-C(1)-C(5)	137.3(5)	C(42)-C(41)-C(45)	139.2(5)
C(3)-C(2)-C(1)	104.5(5)	C(43)-C(42)-C(41)	106.8(5)
N(1)-C(3)-C(2)	109.8(5)	N(15)-C(43)-C(42)	108.3(5)
N(1)-C(3)-C(4)	122.4(5)	N(15)-C(43)-C(44)	121.4(5)
C(2)-C(3)-C(4)	127.8(5)	C(42)-C(43)-C(44)	130.3(5)
C(10)-C(5)-C(6)	120.0(5)	C(50)-C(45)-C(46)	121.1(5)
C(10)-C(5)-C(1)	125.0(6)	C(50)-C(45)-C(41)	124.5(5)
C(6)-C(5)-C(1)	114.7(5)	C(46)-C(45)-C(41)	114.1(5)
C(7)-C(6)-C(5)	118.9(5)	C(47)-C(46)-C(45)	117.6(5)
C(7)-C(6)-Rh(1)	127.8(4)	C(47)-C(46)-Rh(2)	128.4(4)
C(5)-C(6)-Rh(1)	113.1(4)	C(45)-C(46)-Rh(2)	113.6(4)
C(6)-C(7)-C(8)	120.3(6)	C(46)-C(47)-C(48)	121.1(5)
C(9)-C(8)-C(7)	120.8(6)	C(47)-C(48)-C(49)	121.0(6)
C(8)-C(9)-C(10)	119.3(6)	C(50)-C(49)-C(48)	119.0(6)
C(5)-C(10)-C(9)	120.7(6)	C(49)-C(50)-C(45)	120.1(5)
N(4)-C(11)-C(12)	108.9(5)	N(12)-C(51)-C(52)	109.9(5)
N(4)-C(11)-C(15)	123.2(5)	N(12)-C(51)-C(55)	125.6(5)
C(12)-C(11)-C(15)	127.9(5)	C(52)-C(51)-C(55)	124.5(5)
C(13)-C(12)-C(11)	106.7(5)	C(53)-C(52)-C(51)	106.0(5)
N(3)-C(13)-C(12)	108.7(5)	N(11)-C(53)-C(52)	107.9(5)
N(3)-C(13)-C(14)	122.8(5)	N(11)-C(53)-C(54)	123.8(5)
C(12)-C(13)-C(14)	128.5(6)	C(52)-C(53)-C(54)	128.4(6)
C(20)-C(15)-C(16)	119.4(6)	C(56)-C(55)-C(60)	118.3(5)
C(20)-C(15)-C(11)	120.4(6)	C(56)-C(55)-C(51)	123.8(5)
C(16)-C(15)-C(11)	120.2(5)	C(60)-C(55)-C(51)	117.8(5)
C(17)-C(16)-C(15)	119.8(6)	C(55)-C(56)-C(57)	120.0(6)
C(18)-C(17)-C(16)	120.0(7)	C(56)-C(57)-C(58)	120.7(6)
C(17)-C(18)-C(19)	120.5(6)	C(59)-C(58)-C(57)	119.5(6)
C(18)-C(19)-C(20)	120.0(7)	C(58)-C(59)-C(60)	119.9(6)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(15)-C(20)-C(19)	120.3(7)	C(59)-C(60)-C(55)	121.5(6)
N(6)-C(21)-C(22)	110.5(5)	N(14)-C(61)-C(62)	110.5(5)
N(6)-C(21)-C(25)	124.7(5)	N(14)-C(61)-C(65)	125.5(5)
C(22)-C(21)-C(25)	124.6(5)	C(62)-C(61)-C(65)	124.0(5)
C(23)-C(22)-C(21)	105.8(5)	C(63)-C(62)-C(61)	106.1(5)
N(5)-C(23)-C(22)	107.4(5)	N(13)-C(63)-C(62)	107.8(5)
N(5)-C(23)-C(24)	123.7(5)	N(13)-C(63)-C(64)	122.3(5)
C(22)-C(23)-C(24)	128.9(5)	C(62)-C(63)-C(64)	129.7(5)
C(26)-C(25)-C(30)	118.6(6)	C(66)-C(65)-C(70)	118.6(5)
C(26)-C(25)-C(21)	119.0(5)	C(66)-C(65)-C(61)	119.5(5)
C(30)-C(25)-C(21)	122.3(5)	C(70)-C(65)-C(61)	121.7(6)
C(30)-C(25)-C(21)	122.3(5)	C(70)-C(65)-C(61)	121.7(6)
C(27)-C(26)-C(25)	121.1(6)	C(65)-C(66)-C(67)	120.7(6)
C(28)-C(27)-C(26)	120.3(6)	C(68)-C(67)-C(66)	119.6(7)
C(27)-C(28)-C(29)	119.8(7)	C(67)-C(68)-C(69)	120.7(6)
C(28)-C(29)-C(30)	120.8(7)	C(70)-C(69)-C(68)	120.2(7)
C(25)-C(30)-C(29)	119.3(6)	C(69)-C(70)-C(65)	120.2(6)
O(1)-C(32)-Rh(1)	175.5(5)	O(4)-C(31)-O(3)	126.8(5)
C(31)-O(3)-Rh(1)	138.4(4)	O(4)-C(31)-O(2)	114.9(5)
C(73)-O(5)-C(71)	111.9(8)	O(3)-C(31)-O(2)	118.2(5)
O(5)-C(71)-C(72)	108.3(7)	C(31)-O(2)Rh(2)	90.3(3)
O(5)-C(73)-C(74)	107.7(9)	C(31)-O(4)-Rh(2)	91.0(3)
O(6)-C(77)-C(78)	109.9(15)	C(77)-O(6)-C(75)	113.0(9)
		O(6)-C(75)-C(76)	110.3(8)

Tabelle 28 Interplanarwinkel* [°] von
 $[\{\text{HB}^{\text{Me,Ph}}\text{py}\}_2(\text{MeC}_3\text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Rh}\}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^2\text{-CO}_3)(\text{CO})] \mathbf{15} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$.

θEbene 1 - Ebene 2	21.31(0.38)	θEbene 2 - Ebene 3	86.62(0.19)
θEbene 3 - Ebene 4	77.42(0.20)	θEbene 4 - Ebene 5	24.91(0.35)
θEbene 5 - Ebene 6	41.70(0.29)	θEbene 6 - Ebene 7	81.10(0.22)
θEbene 7 - Ebene 8	29.68(0.22)	θEbene 8 - Ebene 9	82.25(0.15)
θEbene 9 - Ebene 10	23.38(0.19)	θEbene 10 - Ebene 11	35.18(0.14)
θEbene 11 - Ebene 12	58.60(0.17)	θEbene 12 - Ebene 13	32.80(0.28)
θEbene 13 - Ebene 14	57.25(0.20)		
Ebene 1: [N1-N2,C1-C3] (C1: -0.032)		‡Rh1: -0.639	‡B: -0.881
		‡C4: -0.030	‡C5: -0.345
Ebene 2: [C5-C10] (C9: -0.007)		‡Rh1: 0.137	‡C1: -104
Ebene 3: [N3-N4,C11-C13] (C11: 0.002)		‡Rh1: 0.190	‡B: 0.191
		‡C14: 0.004	‡C15: 0.068
Ebene 4: [C15-C20] (C15: 0.013)		‡C11: -0.005	
Ebene 5: [N5-N6,C21-C23] (C1: -0.032)		‡Rh1: 0.190	‡B: -0.179
		‡C24: 0.010	‡C25: -0.111
Ebene 6: [C25-C30] (C30: 0.011)		‡C21: 0.027	
Ebene 7: [N11-N12,C41-C43] (C42: 0.266)		‡Rh2: -1.423	‡B2: -1.045
Ebene 8: [C45-C50] (C47: -0.014)		‡C41: 0.161	
Ebene 9: [N13-N14,C51-C53] (C51: 0.194)		‡Rh2: 1.129	‡B2: 1.026
		‡C54: -0.253	‡C55: 0.194
Ebene 10: [C55-C60] (C55: 0.014)		‡C51: -0.016	
Ebene 11: [N15-N16,C61-C63] (C62: 0.194)		‡Rh2: -0.806	‡B2: -1.054
		‡C64: -0.065	‡C65: 0.023
Ebene 12: [C65-C70] (C70: 0.005)		‡C61: 0.088	
Ebene 13: [C31,O2-O4] (C31: -0.009)		‡Rh1: -0.594	‡Rh2: -0.056
Ebene 14: [Rh1,C32,O2] (Rh1: 0.000)		‡O3: -0.281	

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

‡ Abstände der Atome von der Ausgleichsebene (in Å, mit Standardabweichung).

Tabelle 29 Kristallstrukturdaten von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})] \mathbf{18} \cdot 1/4 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

Verbindung	$[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-NC}_5\text{H}_5)]_2 \cdot 1/4 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	
Summenformel	$\text{C}_{23} \text{H}_{23.38} \text{N Rh}_3$	
Molmasse	$M = 622.53 \text{ g mol}^{-1}$	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnaa (Nr. 56)	
Gitterparameter	$a = 7.562(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.431(5) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 31.184(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3639(3) \text{ \AA}^3$	
Anzahl der Einheiten pro Zelle	8	
Dichte (berechnet)	2.273 g cm^{-3}	
F(000)	2427	
Messgerät	Siemens Smart	
Mo $K\alpha$ -Strahlung	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
Linearer Absorptionskoeffizient (Mo $K\alpha$)	2.694 cm^{-1}	
Scan-Modus	Omega-Scan	
Messbereich	$5.22 \leq 2\theta \leq 45.68^\circ$	
h, k, l-Bereich	$7 \leq h \leq 7, -13 \leq k \leq 16, -32 \leq l \leq 31$	
Messtemperatur	Raumtemperatur	
Auswertungsprogramme	SHELX86, SHELX97	
Kristallgröße	$0.46 \times 0.10 \times 0.06 \text{ mm}^3$	
Absorptionskorrektur	SADABS	
Max. / min. Transmission	0.8549 / 0.3701	
Gesamtzahl der gemessenen Reflexe	6990	
davon symmetrieunabhängige Reflexe	1483 [$R_{\text{int}} = 0.0290$]	
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate	
für Verfeinerung verwendete Reflexe	1483	
Parameterzahl	238	
Max./min. Restelektronendichte	$0.719 \text{ und } -0.642 \text{ e \AA}^{-3}$	
$\text{GOF} = S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	1.420	
$R = \sum \ F_o - F_c \ / \sum F_o $	0.0301 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.0301 (alle Daten)	
$wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]^2]^{1/2}$	0.0636 [$F_o > 4\sigma(F_o)$], 0.0636 (alle Daten)	

Tabelle 30 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{(eq)}$ [\AA^2] von
 $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})] \mathbf{18} \cdot 1/4 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{(eq)}$
Rh(1)	0.8328(1)	0.0678(1)	0.6587(1)	0.017(1)
Rh(2)	0.8611(1)	-0.0713(1)	0.6103(1)	0.017(1)
Rh(3)	0.9069(1)	0.0849(1)	0.5769(1)	0.016(1)
C(1)	0.7292(15)	0.1803(7)	0.6980(4)	0.029(3)
C(2)	0.7356(14)	0.1056(7)	0.7237(3)	0.027(3)
C(3)	0.6228(14)	0.0434(7)	0.7057(3)	0.031(3)
C(4)	0.5462(13)	0.0804(9)	0.6692(3)	0.039(3)
C(5)	0.6127(15)	0.1637(8)	0.6637(4)	0.036(3)
C(6)	0.6122(15)	-0.1369(7)	0.6293(4)	0.034(3)
C(7)	0.7452(15)	-0.2008(7)	0.6275(4)	0.031(3)
C(8)	0.8073(13)	-0.2061(6)	0.5854(4)	0.026(3)
C(9)	0.7134(14)	-0.1450(6)	0.5608(4)	0.025(3)
C(10)	0.5917(14)	-0.1025(6)	0.5872(3)	0.026(3)
C(11)	0.6479(14)	0.1285(6)	0.5552(3)	0.023(3)
C(12)	0.7631(14)	0.2018(7)	0.5555(4)	0.027(3)
C(13)	0.8959(15)	0.1868(6)	0.5248(3)	0.028(3)
C(14)	0.8694(13)	0.1058(6)	0.5060(3)	0.022(3)
C(15)	0.7156(13)	0.0698(7)	0.5244(3)	0.024(3)
C(16)	1.1078(13)	0.0936(7)	0.6518(3)	0.025(3)
C(17)	1.0839(13)	0.0127(6)	0.6725(3)	0.019(2)
C(18)	1.0990(12)	-0.0646(6)	0.6477(3)	0.019(2)
C(19)	1.1402(12)	-0.0592(6)	0.6036(3)	0.018(2)
C(20)	1.1608(12)	0.0265(6)	0.5846(3)	0.018(2)
N(1)	1.1543(11)	0.1026(5)	0.6081(3)	0.024(2)
C(21)	0.9770(40)	-0.2042(3)	0.7494(4)	0.102(11)
C(22)	1.1490(70)	-0.1560(40)	0.7489(9)	2.200(70)
C(23)	0.8140(40)	-0.1620(13)	0.7490(8)	0.132(13)
C(24)	0.6510(40)	-0.2044(3)	0.7495(4)	0.115(11)

Tabelle 31 Anisotrope Temperaturfaktoren [10^3 \AA^2] von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})] \mathbf{18} \cdot 1/4 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh(1)	14(1)	18(1)	19(1)	-2(1)	0(1)	2(1)
Rh(2)	12(1)	14(1)	24(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
Rh(3)	15(1)	15(1)	18(1)	-1(1)	-3(1)	0(1)
C(1)	40(8)	20(7)	27(7)	-8(6)	4(6)	11(5)
C(2)	33(7)	27(7)	20(6)	-13(5)	4(5)	9(5)
C(3)	26(7)	37(7)	31(7)	2(6)	18(6)	7(6)
C(4)	5(6)	79(10)	32(7)	-32(7)	3(5)	6(7)
C(5)	36(8)	45(8)	28(7)	-1(6)	2(6)	21(7)
C(6)	22(7)	35(7)	45(8)	-4(6)	15(6)	-9(6)
C(7)	37(8)	25(6)	30(8)	12(5)	-10(6)	-19(6)
C(8)	13(6)	16(6)	49(8)	-13(6)	-8(6)	4(5)
C(9)	26(7)	16(6)	33(7)	-3(5)	-5(5)	-7(5)
C(10)	21(6)	19(6)	40(7)	-1(5)	-8(6)	1(5)
C(11)	12(6)	30(6)	27(6)	3(5)	-5(5)	3(5)
C(12)	40(8)	12(6)	30(7)	-5(5)	-17(6)	12(5)
C(13)	34(7)	24(7)	26(6)	11(5)	-11(6)	-6(5)
C(14)	16(6)	21(6)	28(6)	0(5)	-11(5)	-4(5)
C(15)	25(6)	17(6)	29(6)	6(6)	-14(5)	-1(5)
C(16)	18(7)	27(6)	30(7)	-8(5)	-12(5)	-4(5)
C(17)	12(6)	25(6)	20(6)	-2(5)	-4(5)	2(5)
C(18)	12(6)	21(6)	25(6)	1(5)	0(4)	-6(5)
C(19)	13(5)	17(6)	23(6)	-3(5)	-2(5)	1(5)
C(20)	2(5)	28(6)	24(6)	-7(6)	-3(5)	1(4)
N(1)	18(5)	28(5)	25(5)	5(4)	-4(4)	-4(4)

Tabelle 32 Wasserstoffpositionen* und isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})] \mathbf{18} \cdot 1/4 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
H(1)*	0.7907	0.2316	0.7027	0.35
H(2)*	0.8032	0.0986	0.7483	0.032
H(3)*	0.6025	-0.0122	0.7161	0.038
H(4)*	0.4640	0.0536	0.6514	0.046
H(5)*	0.5853	0.2014	0.6414	0.043
H(6)*	0.5493	-0.1202	0.6536	0.040
H(7)*	0.7849	-0.2339	0.6505	0.037

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
H(8)*	0.8949	-0.2433	0.5754	0.031
H(9)*	0.7297	-0.1345	0.5317	0.030
H(10)*	0.5122	-0.0597	0.5788	0.032
H(11)*	0.5474	0.1209	0.5719	0.028
H(12)*	0.7523	0.2506	0.5728	0.033
H(13)*	0.9871	0.2249	0.5181	0.034
H(14)*	0.9401	0.0802	0.4851	0.026
H(15)*	0.6669	0.0162	0.5176	0.028
H(16)	1.1341	0.1487	0.6680	0.080
H(17)	1.1107	0.0122	0.7077	0.080
H(18)	1.1152	-0.1338	0.6628	0.080
H(19)	1.2022	-0.1108	0.5900	0.080
H(20)	1.2420	0.0370	0.5600	0.080
H(22A)*	1.1573	-0.1232	0.7229	0.080
H(22A)*	1.2444	-0.1970	0.7502	0.080
H(22A)*	1.1543	-0.1181	0.7731	0.080
H(23)*	0.8141	-0.1017	0.7482	0.159
H(24)*	0.5373	-0.1731	0.7493	0.138

* Die Wasserstoffpositionen wurden unter Annahme idealer Lagen (C_{sp^3} -H 0.97 Å und 0.96 Å bzw. C_{sp^2} -H 0.93 Å) berechnet.

Tabelle 33 Bindungsabstände [Å] in $[Cp_3Rh_3(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_5H_5N)] \mathbf{18} \cdot 1/4 C_6H_5CH_3$

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Rh(1)-C(17)	2.124(10)	Rh(2)-C(19)	2.129(10)	Rh(3)-N(1)	2.126(8)
Rh(1)-C(16)	2.128(10)	Rh(2)-C(18)	2.146(9)	Rh(3)-C(20)	2.135(9)
Rh(1)-C(3)	2.195(10)	Rh(2)-C(10)	2.214(10)	Rh(3)-C(11)	2.180(10)
Rh(1)-C(4)	2.201(10)	Rh(2)-C(6)	2.217(11)	Rh(3)-C(15)	2.196(9)
Rh(1)-C(5)	2.233(11)	Rh(2)-C(9)	2.220(10)	Rh(3)-C(12)	2.210(10)
Rh(1)-C(2)	2.234(10)	Rh(2)-C(7)	2.247(10)	Rh(3)-C(14)	2.254(10)
Rh(1)-C(1)	2.266(10)	Rh(2)-C(8)	2.258(9)	Rh(3)-C(13)	2.263(10)
Rh(1)-Rh(2)	2.6314(12)	Rh(2)-Rh(3)	2.6488(13)	Rh(3)-Rh(1)	2.6226(11)
C(1)-C(5)	1.410(16)	C(6)-C(7)	1.410(15)	C(11)-C(15)	1.415(14)
C(1)-C(2)	1.405(15)	C(6)-C(10)	1.426(15)	C(11)-C(12)	1.428(14)
C(2)-C(3)	1.401(15)	C(7)-C(8)	1.399(16)	C(12)-C(13)	1.405(15)
C(3)-C(4)	1.399(15)	C(8)-C(9)	1.408(14)	C(13)-C(14)	1.396(14)

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
C(4)-C(5)	1.390(16)	C(9)-C(10)	1.397(14)	C(14)-C(15)	1.412(14)
C(16)-C(17)	1.417(14)			C(21)-C(23)	1.391(10)
C(16)-N(1)	1.415(13)			C(21)-C(21) ^{#1}	1.415(11)
C(17)-C(18)	1.426(13)			C(21)-C(22)	1.49(3)
C(18)-C(19)	1.412(13)	N ⋯ H(12)	2.608	C(23)-C(24)	1.398(10)
C(19)-C(20)	1.457(13)			C(24)-C(24) ^{#1}	1.407(11)
C(20)-N(1)	1.385(12)				

#1 Symmetrieoperation x,-y-1/2,-z+3/2

Tabelle 34 Bindungswinkel [°] in [Cp₃Rh₃(μ₃-η²:η²:η²-C₅H₅N)] **18** · 1/4 C₆H₅CH₃

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(17)-Rh(1)-C(16)	38.9(4)	C(19)-Rh(2)-C(18)	38.6(3)	N(1)-Rh(3)-C(20)	37.9(3)
C(17)-Rh(1)-C(3)	116.3(4)	C(19)-Rh(2)-C(10)	154.0(4)	N(1)-Rh(3)-C(11)	153.3(3)
C(16)-Rh(1)-C(3)	143.8(4)	C(18)-Rh(2)-C(10)	163.6(4)	C(20)-Rh(3)-C(11)	166.8(4)
C(17)-Rh(1)-C(4)	152.3(4)	C(19)-Rh(2)-C(6)	155.2(4)	N(1)-Rh(3)-C(15)	159.0(4)
C(16)-Rh(1)-C(4)	163.9(4)	C(18)-Rh(2)-C(6)	126.1(4)	C(20)-Rh(3)-C(15)	129.1(4)
C(3)-Rh(1)-C(4)	37.1(4)	C(10)-Rh(2)-C(6)	37.5(4)	C(11)-Rh(3)-C(15)	37.7(4)
C(17)-Rh(1)-C(5)	156.6(4)	C(19)-Rh(2)-C(9)	118.4(4)	N(1)-Rh(3)-C(12)	117.8(4)
C(16)-Rh(1)-C(5)	127.7(4)	C(18)-Rh(2)-C(9)	145.5(4)	C(20)-Rh(3)-C(12)	145.2(4)
C(3)-Rh(1)-C(5)	61.8(4)	C(10)-Rh(2)-C(9)	36.7(4)	C(11)-Rh(3)-C(12)	37.9(4)
C(4)-Rh(1)-C(5)	36.5(4)	C(6)-Rh(2)-C(9)	61.6(4)	C(15)-Rh(3)-C(12)	62.4(4)
C(17)-Rh(1)-C(2)	102.4(4)	C(19)-Rh(2)-C(7)	119.2(4)	N(1)-Rh(3)-C(14)	122.7(3)
C(16)-Rh(1)-C(2)	111.3(4)	C(18)-Rh(2)-C(7)	103.9(4)	C(20)-Rh(3)-C(14)	106.5(4)
C(3)-Rh(1)-C(2)	36.9(4)	C(10)-Rh(2)-C(7)	61.7(4)	C(11)-Rh(3)-C(14)	62.4(4)
C(4)-Rh(1)-C(2)	61.1(4)	C(6)-Rh(2)-C(7)	36.8(4)	C(15)-Rh(3)-C(14)	37.0(3)
C(5)-Rh(1)-C(2)	61.2(4)	C(9)-Rh(2)-C(7)	61.0(4)	C(12)-Rh(3)-C(14)	61.6(4)
C(17)-Rh(1)-C(1)	120.4(4)	C(19)-Rh(2)-C(8)	103.0(4)	N(1)-Rh(3)-C(13)	105.7(3)
C(16)-Rh(1)-C(1)	104.4(4)	C(18)-Rh(2)-C(8)	112.5(4)	C(20)-Rh(3)-C(13)	114.0(4)
C(3)-Rh(1)-C(1)	61.3(4)	C(10)-Rh(2)-C(8)	61.4(4)	C(11)-Rh(3)-C(13)	61.9(4)
C(4)-Rh(1)-C(1)	60.7(4)	C(6)-Rh(2)-C(8)	61.2(4)	C(15)-Rh(3)-C(13)	60.9(4)
C(5)-Rh(1)-C(1)	36.5(4)	C(9)-Rh(2)-C(8)	36.6(4)	C(12)-Rh(3)-C(13)	36.6(4)
C(2)-Rh(1)-C(1)	36.4(4)	C(7)-Rh(2)-C(8)	36.2(4)	C(14)-Rh(3)-C(13)	36.0(3)
C(17)-Rh(1)-Rh(3)	92.7(3)	C(19)-Rh(2)-Rh(1)	93.7(2)	N(1)-Rh(3)-Rh(1)	75.9(2)
C(16)-Rh(1)-Rh(3)	71.0(3)	C(18)-Rh(2)-Rh(1)	73.6(3)	C(20)-Rh(3)-Rh(1)	92.3(3)
C(3)-Rh(1)-Rh(3)	145.2(3)	C(10)-Rh(2)-Rh(1)	106.8(3)	C(11)-Rh(3)-Rh(1)	98.2(3)

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(4)-Rh(1)-Rh(3)	110.3(3)	C(6)-Rh(2)-Rh(1)	98.7(3)	C(15)-Rh(3)-Rh(1)	125.0(3)
C(5)-Rh(1)-Rh(3)	99.2(3)	C(9)-Rh(2)-Rh(1)	140.9(3)	C(12)-Rh(3)-Rh(1)	105.8(3)
C(2)-Rh(1)-Rh(3)	157.8(3)	C(7)-Rh(2)-Rh(1)	123.9(3)	C(14)-Rh(3)-Rh(1)	160.3(3)
C(1)-Rh(1)-Rh(3)	121.5(3)	C(8)-Rh(2)-Rh(1)	159.1(3)	C(13)-Rh(3)-Rh(1)	139.5(3)
C(17)-Rh(1)-Rh(2)	73.6(3)	C(19)-Rh(2)-Rh(3)	75.6(2)	N(1)-Rh(3)-Rh(2)	93.0(2)
C(16)-Rh(1)-Rh(2)	90.9(3)	C(18)-Rh(2)-Rh(3)	93.4(3)	C(20)-Rh(3)-Rh(2)	71.9(3)
C(3)-Rh(1)-Rh(2)	107.6(3)	C(10)-Rh(2)-Rh(3)	100.9(3)	C(11)-Rh(3)-Rh(2)	106.6(3)
C(4)-Rh(1)-Rh(2)	103.7(3)	C(6)-Rh(2)-Rh(3)	129.1(3)	C(15)-Rh(3)-Rh(2)	96.3(3)
C(5)-Rh(1)-Rh(2)	129.9(3)	C(9)-Rh(2)-Rh(3)	104.9(3)	C(12)-Rh(3)-Rh(2)	142.9(3)
C(2)-Rh(1)-Rh(2)	139.4(3)	C(7)-Rh(2)-Rh(3)	162.6(3)	C(14)-Rh(3)-Rh(2)	120.0(2)
C(1)-Rh(1)-Rh(2)	164.4(3)	C(8)-Rh(2)-Rh(3)	136.6(3)	C(13)-Rh(3)-Rh(2)	155.5(3)
Rh(3)-Rh(1)-Rh(2)	60.55(3)	Rh(1)-Rh(2)-Rh(3)	59.56(3)	Rh(1)-Rh(3)-Rh(2)	59.89(3)
C(5)-C(1)-C(2)	107.8(10)	C(7)-C(6)-C(10)	107.6(10)	C(15)-C(11)-C(12)	106.9(10)
C(5)-C(1)-Rh(1)	70.5(6)	C(7)-C(6)-Rh(2)	72.8(6)	C(15)-C(11)-Rh(3)	71.8(6)
C(2)-C(1)-Rh(1)	70.6(6)	C(10)-C(6)-Rh(2)	71.1(6)	C(12)-C(11)-Rh(3)	72.2(6)
C(3)-C(2)-C(1)	108.2(10)	C(8)-C(7)-C(6)	108.5(10)	C(13)-C(12)-C(11)	107.5(9)
C(3)-C(2)-Rh(1)	70.0(6)	C(8)-C(7)-Rh(2)	72.3(6)	C(13)-C(12)-Rh(3)	73.8(6)
C(1)-C(2)-Rh(1)	73.0(6)	C(6)-C(7)-Rh(2)	70.4(6)	C(11)-C(12)-Rh(3)	69.9(5)
C(4)-C(3)-C(2)	107.3(10)	C(9)-C(8)-C(7)	107.7(9)	C(14)-C(13)-C(12)	109.3(9)
C(4)-C(3)-Rh(1)	71.7(6)	C(9)-C(8)-Rh(2)	70.2(5)	C(14)-C(13)-Rh(3)	71.6(6)
C(2)-C(3)-Rh(1)	73.1(6)	C(7)-C(8)-Rh(2)	71.5(6)	C(12)-C(13)-Rh(3)	69.6(6)
C(5)-C(4)-C(3)	109.2(10)	C(10)-C(9)-C(8)	109.0(10)	C(13)-C(14)-C(15)	107.4(10)
C(5)-C(4)-Rh(1)	73.0(6)	C(10)-C(9)-Rh(2)	71.4(6)	C(13)-C(14)-Rh(3)	72.4(6)
C(3)-C(4)-Rh(1)	71.2(6)	C(8)-C(9)-Rh(2)	73.2(6)	C(15)-C(14)-Rh(3)	69.3(6)
C(4)-C(5)-C(1)	107.5(10)	C(9)-C(10)-C(6)	107.2(9)	C(14)-C(15)-C(11)	108.8(9)
C(4)-C(5)-Rh(1)	70.5(6)	C(9)-C(10)-Rh(2)	71.8(6)	C(14)-C(15)-Rh(3)	73.7(6)
C(1)-C(5)-Rh(1)	73.0(6)	C(6)-C(10)-Rh(2)	71.3(6)	C(11)-C(15)-Rh(3)	70.5(6)
C(17)-C(16)-N(1)	123.9(9)	C(17)-C(16)-Rh(1)	70.4(6)	C(23)-C(21)-C(21) ^{#1}	117.9(9)
C(16)-C(17)-C(18)	118.7(8)	N(1)-C(16)-Rh(1)	111.0(6)	C(23)-C(21)-C(22)	122(3)
C(19)-C(18)-C(17)	119.8(9)	C(16)-C(17)-Rh(1)	70.7(6)	C(21) ^{#1} -C(21)-C(22)	120(3)
C(18)-C(19)-C(20)	118.2(8)	C(18)-C(17)-Rh(1)	107.3(7)	C(21)-C(23)-C(24)	124.1(17)
N(1)-C(20)-C(19)	123.5(8)	C(19)-C(18)-Rh(2)	70.1(5)	C(23)-C(24)-C(24) ^{#1}	118.0(9)
C(20)-N(1)-C(16)	115.7(8)	C(17)-C(18)-Rh(2)	105.5(6)		
		C(18)-C(19)-Rh(2)	71.4(5)		
		C(20)-C(19)-Rh(2)	103.1(6)		
		N(1)-C(20)-Rh(3)	70.7(5)		
		C(19)-C(20)-Rh(3)	109.4(7)		

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
		C(20)-N(1)-Rh(3)	71.4(5)		
		C(16)-N(1)-Rh(3)	102.0(6)		

#1 Symmetrieoperation $x, -y-1/2, -z+3/2$

Tabelle 35 Ausgewählte Torsionswinkel [°] in $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})] \mathbf{18} \cdot 1/4 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

Bindung	Winkel	Bindung	Abstand
N1 - C16 - C17 - H17	152.22	C17 - C18 - C19 - H19	153.53
C16 - C17 - C18 - H18	164.92	C18 - C19 - C20 - H20	149.30

Tabelle 36 Ausgewählte Bindungswinkel [°] in $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})] \mathbf{18} \cdot 1/4 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Rh(3)-Rh(1)-Rh(2)	60.55(3)	Rh(1)-Rh(2)-Rh(3)	59.56(3)	Rh(1)-Rh(3)-Rh(2)	59.89(3)
C(5)-C(1)-C(2)	107.8(10)	C(7)-C(6)-C(10)	107.6(10)	C(15)-C(11)-C(12)	106.9(10)
C(3)-C(2)-C(1)	108.2(10)	C(8)-C(7)-C(6)	108.5(10)	C(13)-C(12)-C(11)	107.5(9)
C(4)-C(3)-C(2)	107.3(10)	C(9)-C(8)-C(7)	107.7(9)	C(14)-C(13)-C(12)	109.3(9)
C(5)-C(4)-C(3)	109.2(10)	C(10)-C(9)-C(8)	109.0(10)	C(13)-C(14)-C(15)	107.4(10)
C(4)-C(5)-C(1)	107.5(10)	C(9)-C(10)-C(6)	107.2(9)	C(14)-C(15)-C(11)	108.8(9)
C(17)-C(16)-N(1)	123.9(9)			C(23)-C(21)-C(21) ^{#1}	117.9(9)
C(16)-C(17)-C(18)	118.7(8)			C(23)-C(21)-C(22)	122(3)
C(19)-C(18)-C(17)	119.8(9)			C(21) ^{#1} -C(21)-C(22)	120(3)
C(18)-C(19)-C(20)	118.2(8)			C(21)-C(23)-C(24)	124.1(17)
N(1)-C(20)-C(19)	123.5(8)			C(23)-C(24)-C(24) ^{#1}	118.0(9)
C(20)-N(1)-C(16)	115.7(8)				

#1 Symmetrieoperation $x, -y-1/2, -z+3/2$

Tabelle 37 Interplanarwinkel* [°] von $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})] \mathbf{18} \cdot 1/4 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

\angle Ebene 1 - Ebene 2	0,34 (0,17)	\angle Ebene 1 - Ebene 3	50.01 (0.3)
		\angle Ebene 1 - Ebene 4	47.00 (0.3)
		\angle Ebene 1 - Ebene 5	44.21 (0.3)
Ebene 1: [Rh1, Rh2, Rh3]			
Ebene 2: [C16-C20, N1] (N1: -0.0287)		Ebene 1: -1.99(1) [‡]	
Ebene 3: [C1-C5] (C4: -0.103)		Rh1: 1.879(3) [‡]	
Ebene 4: [C6-C10] (C9: -0.044)		Rh2: 1.881(3) [‡]	
Ebene 5: [C11-C15] (C13: -0.044)		Rh3: 1.866(3) [‡]	

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

[‡] Abstände der Atome von der Ausgleichsebene (in Å, mit Standardabweichung).

8 Literaturverzeichnis

- [1] P. L. Pauson*, T. J. Kealy, *Nature*, **1951**, 168, 1039-1040.
- [2] S. A. Miller*, J. A. Tebboth, T. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632-635.
- [3] J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. F. Young, *Imp. Coll., London, Chem. Comm. (London)*, **1965**, 2, 17.
- [4] R. S. Coffey, *ICI, Brit. Pat.*, **1965**, 1, 121, 642.
- [5] K. Tamao, K. Sumitani, Makoto Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94; 4374-4376.
- [6] J. Tsuji, *Synthesis*, **1990**, 739-749.
- [7] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 2320-2322.
- [8] A. Suzuki, *Pure and Applied Chemistry*, **1994**, 66, 213.
- [9] J. K. Stille, *Angew. Chem.*, **1986**, 98, 504.
- [10] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 16, 4467-4470.
- [11] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.*, **1959**, 71, 176.
- [12] K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [13] (a) H. Brunner, W. Zettelmeier (Hrsg.), *Handbook of Enantioselective Catalysis*, Vol. 1+2; VCH, Weinheim, **1993**; (b) I. Ojima (Hrsg.), *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH Publishers, New York, **1993**; (c) R. Noyori (Hrsg.), *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley & Sons, Chichester, **1994**.
- [14] W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 507.
- [15] (a) A. Togni, R. L. Halterman (Hrsg.), *Metallocenes*, Vol. 1+2, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; (b) H.-H. Brintzinger, *Transition Metals and Organometallics als Catalysts for Olefin Polymerization*, W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.), Springer, Berlin, **1988**, 249; (c) G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger (Hrsg.), *Ziegler Catalysts*, Springer, Berlin, **1995**; (d) W. Kaminsky (Hrsg.) *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Springer, Berlin, **1999**.
- [16] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.*, **1989**, 95, 41.
- [17] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 637.
- [18] R. D. Adams, *Polyhedron*, **1988**, 7, 2251.
- [19] T. Kinoshita, S. Tatsumi, Y. Zanka, S. Tsuji, Y. Takamuki, M. Fukumasa, K. Takeuchi, K. Okamoto; *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 6673.
- [20] A. Bonny, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 224.
- [21] M. Stradiotto, S. S. Rigby, D. W. Hughes, M. A. Brook, A. D. Bain, M. J. McGlinchey, *Organometallics*, **1996**, 15, 5645.
- [22] H. Plenio, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 435, 21.

-
- [23] J. Müller, K. Ha, O. Lettau, R. Schubert, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1998**, 624, 192.
- [24] Matthias Edelmann, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2002**.
- [25] Ingo Piotrowski, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin, **2003**.
- [26] D. W. Stephen, *Coord. Chem. Rev.*, **1989**, 95, 41.
- [27] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 637.
- [28] K. Pannell, J. Rozell, J. M. Ziegler, *Macromolecules*, **1988**, 21, 276.
- [29] D. Foucher, R. Ziembinski, R. Petersen, J. Pudelski, M. Edwards, Y. Ni, J. Massey, C. R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules*, **1994**, 27, 3992.
- [30] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 46, 4011.
- [31] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1986**.
- [32] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.
- [33] A. L. Spek, PLATON, Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry, Universität Utrecht, Niederlande, **1993**.
- [34] O. Stenzel; *Dissertation*, Technische Universität Berlin, 1999.
- [35] A. K. Kakkar, S. F. Jones, N. J. Taylor, S. Collins, T. B. Marder; *J. Chem. Soc.*, Chem. Comm. **1989**, 1454.
- [36] C. U. Pittman, R. M. Hanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 5402-5405.
- [37] N. Kumari, M. Sharma, P. Chutia, D. K. Dutta, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2004**, 222(1-2), 53-58.
- [38] O. T. Beachley, A. Yu. Kovalevsku, D. J. MacRae, Y. Zhang, X. Li, *Organometallics*, **2002**, 21, 4632-4640.
- [39] M. A. Edelmann, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, S. Tian, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 550, 397-408.
- [40] W.A. Herrmann, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, **1996**.
- [41] R. W. Martin, United States Patent Office, 2,667,501, Serial No.: 336,195, patented Jan., 26, 1954.
- [42] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Auflage. B. G. Treubner Verlag und GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2003**.
- [43] P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 479, 1.
- [44] P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Mol. Catal.*, **1992**, 77, 41.
- [45] A.E. Shilov, *Zh. Fiz. Khim.* **1969**, 43, 2174.
- [46] R. G. Bergman, A. H. Janowicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 352-354.
- [47] W. A.G. Graham, J. K. Hoyano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3723-3725.
- [48] T. Lian, S. E. Bromberg, H. Zang, G. Proulx, R. G. Bergman, C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3769-3770.

- [49] A.D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
- [50] H. M. L. Davies, E. J. Beckwith, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 2861-2903.
- [51] V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1731-1769.
- [52] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 1842.
- [53] (a) R. Czernuszewicz, J.E. Sheats, T.G. Spiro, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 2063. (b) N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8975. (c) J. Egan, B.S. Haggerty, A.L. Rheingold, S.C. Sendlinger, K.H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2445, (d) N. Kitajima, H. Fukui, Y. Moro-oka, Y. Mizuyani, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 6402. (e) N. Kitajima, U.P. Singh, H. Amagai, M. Osawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7757. (f) N. Kitajima, M. Osawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8952. (g) N. Kitajima, K. Fujisawa, C.C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *14*, 1277. (h) S. Hikichi, H. Komatsuzaki, N. Kitajima, M. Akita, M. Mukai, T. Kitagawa, Y. Moro-oka, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 266. (i) S. Hikichi, H. Komatsuzaki, M. Akita, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4699.
- [54] (a) R. Alsfasser, S. Trofimenko, A. Looney, G. Parkin, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4098. (b) K. Weis, M. Rombach, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 2470. (c) K. Weis, M. Rombach, M. Ruf, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 263. (d) K. Weis, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 271. (e) A. Trösch, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 827. (f) P. Ghosh, T. Hascall, G. Parkin, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5680. (g) P. Ghosh, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 2281.
- [55] H. Katayama, K. Yamamura, Y. Miyaki, F. Ozawa, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4497.
- [56] M. Moszner, S. Wolowiec, A. Trösch, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *595*, 178-185.
- [57] C. K. Ghosh, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 4726.
- [58] B. Sjollem, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1894**, 279, 248.
- [59] A. L. Rheingold, R. L. Ostrander, B. S. Haggerty, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3666-3676.
- [60] M.D. Santa María, R.M. Claramunt, J.A. Campo, M. Cano, R. Criado, J.V. Heras, P. Ovejero, E. Pinilla, M.R. Torres, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *605*, 117-126.
- [61] A.G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, S1-S83.
- [62] E. Del Ministro, O. Renn, H. Rüegger, L. M. Venanzi, U. Burckhardt, V. Gramlich, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *240*, 631.
- [63] N.G. Connelly, D. J. H. Emslie, B. Metz, A.G. Orpen, M.J. Quayle, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1996**, 2289.
- [64] N.G. Connelly, D. J. H. Emslie, Owen D. Hayward, A. Guy Orpen, Michael J. Quayle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 875-878.

- [65] K. Wieghardt, W. Schmidt, R. van Eldik, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2922-2926.
- [66] M. R. Churchill, G. Davies, M. A. El-Sayed, M. F. El-Shazly, J. P. Hutchinson, M. W. Rupich, K. O. Watkins, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2296.
- [67] T. Yoshida, W. J. Youngs, T. Sakaeda, T. Ueda, S. Otsuka, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6273.
- [68] F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 609-614.
- [69] (a) P. Süsse, *Acta Crystallogr.*, **1967**, *22*, 146-148. (b) F. Zigan, H. D. Schuster, S. A. Z. Mason, *Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **1977**, *145*, 412.
- [70] M. Poyatos, M. Sanau, E. Peris, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2572-2576.
- [71] N. G. Connelly, D. J. H. Emslie, O. D. Hayward, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 875-880.
- [72] D. A. Palmer, R. van Eldik, *Chem. Rev.*, **1983**, *83*, 651.
- [73] P.-F. Fu, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6579-6580.
- [74] J. Kiji, J. Furukawa, *Chem. Commun.*, **1970**, 977.
- [75] F. Hein, *Chem. Ber.*, **1919**, *52*, 195-196; *ibid.* **1921**, *54*, 1905-1938.
- [76] H. H. Zeiss, M. Tsutsui, *126th Meet. Am. Chem. Soc.*, **1954**; *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 3062-3066; H. H. Zeiss, W. Herwig, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1957**, *606*, 209-215; W. Herwig, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 6561, **1959**, *81*, 4798-4801.
- [77] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B*, **1955**, *10*, 665-668.
- [78] R. L. Burwell, J. B. Peri, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1964**, *15*, 131-154.
- [79] P. Chini, *Inorg. Chim. Acta. Rev.*, **1968**, *2*, 31-51; *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *200*, 37-61.
- [80] E. L. Muetterties, *Science (Washington D. C.)*, **1977**, *196*, 839-848; E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.*, **1979**, *79*, 91-137, zit. Lit.
- [81] G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 1013-1023, zit. Lit.
- [82] M. P. Gomez-Sal, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1985**, 1682-1684.
- [83] a) B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Martinelli, A. H. Wright, D. Braga, F. Grepioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 364-366. b) D. Braga, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, J. Lewis, C. E. Housecroft, M. Martinelli, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1260-1268.
- [84] a) M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 1809-1811. b) D. Braga, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Martinelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 1847-1852.
- [85] H. Wadepohl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 247.
- [86] H. Wadepohl, K. Büchner, H. Pritzkow, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 1294-1295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 1259.
- [87] H. Wadepohl, K. Büchner, M. Herrmann, H. Pritzkow, *Organometallics*, **1991**, *10*, 861-871.
- [88] J. Müller, P. Escarpa Gaede, K. Qiao, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1809.

-
- [89] C. Elschenbroich, J. Koch, J. Kroker, M. Wünsch, W. Massa, G. Baum, G. Stork, *Chem. Ber.*, **1988**, *121*, 1983.
- [90] C. Hirsch, *Dissertation*, TU Berlin, **1994**.
- [91] P. Escarpa Gaede, *Dissertation*, TU Berlin, **1993**.
- [92] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**.
- [93] H. Shanan-Altidi, K. H. Bar-Eli, *J. Phy. Chem.*, **1970**, *74*, 961-963.
- [94] H. Kessler, *Angew. Chem.*, **1992**, *82*, 237-253.
- [95] B. Kempf, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.
- [96] H. Wadepohl, *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, 253-268.
- [97] O. S. Mills, E. F. Paulus, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *10*, 331.
- [98] J. Müller, T. Akhnoukh, P. Escarpa Gaede, A. Guo, P. Moran, K. Qian, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *541*, 207-217.
- [99] H. Wadepohl, K. Büchner, M. Herrmann, H. Pritzkow, *Organometallics*, **1991**, *10*, 861-871.
- [100] H. Wadepohl, K. Büchner, H. Pritzkow, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 1294-1295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 1259.
- [101] H. Wadepohl, *Angew. Chem.*, **1992**, *3*, 253-374.
- [102] a) B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Martinelli, A. H. Wright, D. Braga, F. Grepioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 364-366. b) D. Braga, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, J. Lewis, C. E. Housecroft, M. Martinelli, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1260-1268.
- [103] M. P. Gomez-Sal, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1985**, 1682-1684.
- [104] a) M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 1809-1811. b) D. Braga, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Martinelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 1847-1852.
- [105] H. Wadepohl, L. Zhu, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *376*, 115-121.
- [106] D. F. Shriver, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 1st ed., McGraw-Hill, New York, N. Y., USA, **1969**.
- [107] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th ed., Pergamon Press, Oxford, England, **1996**.
- [108] A. Davison, P.E. Rakka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 4479.
- [109] A.L. Rheingold, R. Ostrander, B.S. Haggerty, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3666.
- [110] E. C. Lund, T. Livinghouse, *J. Organometallic*, **1990**, *9*, 2426.
- [111] W.A. Herrmann, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, **1996**.
- [112] Robert W. Martin, United States Patent Office, 2,667,501, Serial No.: 336,195, patented Jan. 26, **1954**.
- [113] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, **1974**, *19*, 218.

- [114] B. Royo, P. Royo, L. M. Cadenas, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 551, 293.
- [115] W. Hieber, H. Lagally, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1943**, 251, 96.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Kuo, Chun-Nan
Geburtsdatum 14. 12. 1971
Geburtsort Chia-yi, Taiwan
Familienstand ledig
Staatsangehörigkeit taiwanesisch
E-mail chunnankuo@hotmail.com

Ausbildung

Sep 1984 - Juli 1990 Oberschule in Taichung, Taiwan
Sep 1990 - Juli 1994 Chemiestudium an der staatlichen Chung-Hsing Universität in Taichung, Taiwan
Juli 1994 Abschluss als B. A. Science
Juli 1996 Abschluss als M. A. Science
Masterarbeit: „Die Chemie von $Ti(O^iPr)Cl_3$ und $TiCl_4$ mit Alkoholen, Ketonen und Aminenen“
Sep 1996 - Juni 1998 Leutnant bei der Armee (obligatorischer Militärdienst)
April 2002 - April 2005 Bearbeitung der Dissertation mit dem Thema „Photochemische Reaktionen und Synthese heterotrimetallischer Verbindungen von Rh-Komplexen“ unter Betreuung von Prof. Dr. Jörn Müller an der TU Berlin

Berufstätigkeit

Juli 1998-April 2001 Qualitätsmanager bei der Formosa Petrochemische AG, Taiwan

Stipendium

April 2002 – März 2005 Erhalt eines Doktorandenstipendiums im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“

Vorträge

- E.O. Fischer Tagung, bei Beuron, “Photochemisch induzierte intramolekulare C-H-Aktivierung von Tp-Rhodium-Komplexen“
- Graduiertenkolleg, TU Berlin “Heterotrimetallische Organometallkomplexe mit verbrückenden Cyclopentadienyl-Liganden“

Publikationsliste

H.-M. Gau, C.-H. Lee, C.-C. Lin, M.-K. Jiang, Y.-C. Ho, and C.-N. Kuo, "Chemistry of $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})\text{Cl}_3$ with Chloride and Oxygen-Containing Ligands: The Roles of Alkoxide and Solvents in the Six-Coordinate Titanium Complexes." *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2936.

C.-S. Lee, C.-N. Kuo, M.-Y. Shao, H.-M. Gau*, "Reactions of $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})\text{Cl}_3$ with Bidentate Ligands Containing Hydroxy and Methoxy Groups. The Crystal Structure of $\text{Ti}(\text{O}^i\text{-Pr})\text{Cl}_3(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$ and the ^1H Variable-Temperature NMR Studies of Solution Structures of $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})\text{Cl}_3(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$ and $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$ ", *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *285*, 254-61.

Chun-Nan Kuo, Tyng-Yu Huang, Ming-Yuan Shao, H.-M. Gau*, "Synthesis and Structures of $\text{TiCl}_2(2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ and $[\text{TiCl}_2(2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)(\mu\text{-Cl})]_2$ and Stepwise Reactions of $[\text{TiCl}_2(2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)(\mu\text{-Cl})]_2$ with 2-Propanol", *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *293*, 12-19.

Sheen, Wen-Shoei, Kuo, Chun-Nan, Hsieh, Sheng-Hsiang, Gau, Han-Mou, "Synthesis and characterizations of $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})\text{Cl}_3(\text{THF})(\text{PhCOR})$ ($\text{R} = \text{H, Me, Ph}$) and $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})\text{Cl}_3(\text{PhCOR})_2$ ($\text{R} = \text{Me, Ph}$). The molecular structure of $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})\text{Cl}_3(\text{PhCOPh})_2$ ", *Journal of the Chinese Chemical Society* (Taipei, Taiwan), **2004**, *51(4)*, 719-722.