



**HAL**  
open science

# Synthese, Röntgenstrukturanalyse und katalytische Aktivität neuer Erdalkalimetall-Alkinkomplexe

Herbert Schumann, Alexandra Steffens, Markus Hummert

► **To cite this version:**

Herbert Schumann, Alexandra Steffens, Markus Hummert. Synthese, Röntgenstrukturanalyse und katalytische Aktivität neuer Erdalkalimetall-Alkinkomplexe. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2009, 635 (6-7), pp.1041. 10.1002/zaac.200900159 . hal-00484137

**HAL Id: hal-00484137**

**<https://hal.science/hal-00484137>**

Submitted on 18 May 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Synthese, Röntgenstrukturanalyse und katalytische  
Aktivität neuer Erdalkalimetall-Alkinkomplexe**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900159
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	15-Mar-2009
Complete List of Authors:	Schumann, Herbert; TU Berlin, Chemistry Steffens, Alexandra Hummert, Markus
Keywords:	Alkyne complexes, Calcium, Magnesium, X-ray structures, Polymerization catalysts



\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 1 -	15.03.2009 10:32:00
--	-------	---------------------

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9

## Synthese, Röntgenstrukturanalyse und katalytische Aktivität neuer Erdalkalimetall-Alkinkomplexe

10  
11  
12  
13  
14  
15  
16

Synthesis, X-Ray Structures and Catalytic Activity of new Alkyne  
Complexes of the Alkaline Earth Metals

17  
18  
19  
20  
21

**Herbert Schumann\*, Alexandra Steffens und Markus Hummert**

22  
23  
24  
25  
26

Berlin, Institut für Chemie der Technischen Universität

27  
28  
29  
30  
31

Bei der Redaktion eingegangen am .....März 2009

32  
33  
34  
35  
36

*Prof. Gerd Meyer zum 60. Geburtstag gewidmet*

37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52

**Abstract.** Mg[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (**1**) reacts with equal amounts of HC≡CPh and HC≡CSiMe<sub>3</sub> in THF yielding [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMgC≡CPh(THF)]<sub>2</sub> (**2**) and [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMgC≡CSiMe<sub>3</sub>(THF)]<sub>2</sub> (**3**), respectively. The reactions of (C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)MgBu (**4**), prepared *in situ* from Mg(C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and MgBu<sub>2</sub>, with HC≡CPh and HC≡CSiMe<sub>3</sub> in THF afford [(C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)MgC≡CPh(THF)]<sub>2</sub> (**5**) and (C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)MgC≡CSiMe<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (**6**). The reaction of equivalent amounts

53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

---

\* Prof. Dr. H. Schumann  
Institut für Chemie,  
Sekt. C2, der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135  
D-10623 Berlin  
Fax: +49-(030)-31422168  
E-mail: schumann@chem.tu-berlin.de

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 2 -	15.03.2009 10:32:00
--	-------	---------------------

of metallic Ca,  $C_5H_2Me_4$  and  $HC\equiv CPh$  results in the formation of  $[(C_5HMe_4)CaC\equiv CPh(THF)]_2$  (**7**). The  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR spectra of the new compounds as well as the single crystal X-ray structures of **3**, **5**, and **6** are reported and discussed. The alkyne complexes **3**, **5**, **6**, and **7** catalyze the polymerization of methylmethacrylate.

**Key words:** Alkyne complexes, Calcium, Magnesium, NMR spectroscopy, X-ray structures, Polymerization catalysts

## Einleitung

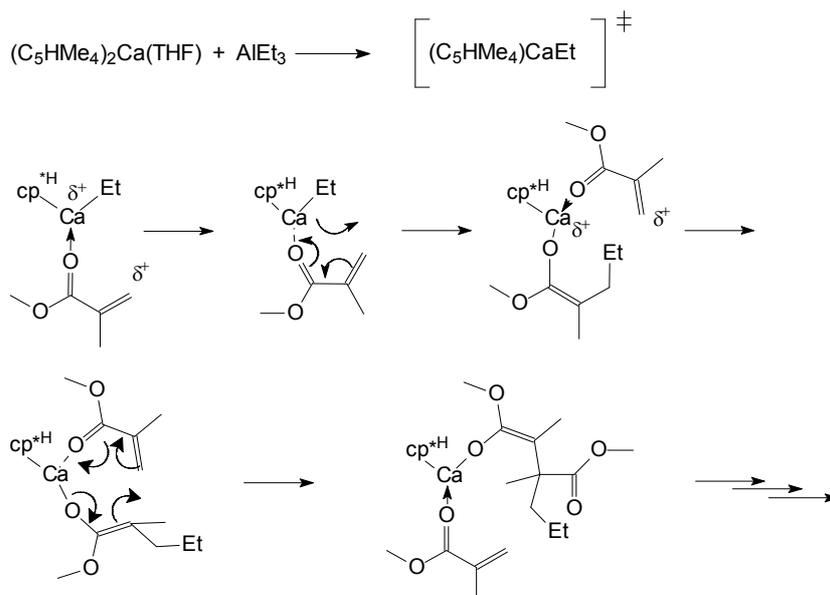
Zur Synthese von für medizinische und pharmazeutische Zwecke geeigneten Polymeren benötigt man biologisch unbedenkliche Katalysatoren, da es in der Regel nicht gelingt, dieselben oder deren Abbauprodukte nach erfolgter Polymerisation restlos vom Polymer zu trennen [1]. Katalytisch aktive Verbindungen der am tierischen und pflanzlichen Stoffwechsel beteiligten Erdalkalimetalle Magnesium und Calcium erscheinen deshalb besonders gut geeignet. Erste Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden in den Jahren zwischen 1970 und 1990 durchgeführt. Sie beschreiben die Polymerisation von Methylmethacrylat und Styrol mit Hilfe von fein verteiltem Calcium, Strontium und Barium als Katalysatoren [2] oder die durch MgO und CaO katalysierte Polymerisation von L-Laktid [3]. In den folgenden Jahren wurden Studien zur Polymerisation von Methylmethacrylat unter Verwendung von Dicyclopentadienylcalcium [4, 5], Bis(pentamethylcyclopentadienyl)calcium [5] oder Triphenylmethylcalcium, -strontium und -barium als Katalysatoren [6], zur Polymerisation von L-Laktid und  $\epsilon$ -Caprolakton mit  $Ca(O-i-Pr)_2$  [7],  $Ca(OMe)_2$  [8] oder  $Sr(O-i-Pr)_2$  als Katalysatoren [9] sowie zur

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 3 -	15.03.2009 10:32:00
--	-------	---------------------

Copolymerisation von Polyglycolid und Polylaktid unter Verwendung katalytischer Mengen Calciumacetylacetonat [10] durchgeführt. Zuletzt zeigten die zwischen 2001 und 2003 erschienenen Arbeiten von *Harder et al.*, dass Benzylcalciumverbindungen die stereoselektive Polymerisation von Styrol initiieren [11].

Im Rahmen unserer Arbeiten über unterschiedlich substituierte Dicyclopentadienylverbindungen der Erdalkalimetalle [12] konnten wir feststellen, dass  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2(\text{THF})$  und  $\text{Sr}(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2(\text{THF})_2$  sowohl mit als auch ohne Aluminiumorganyle als Cokatalysatoren bereits bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  Methylmethacrylat quantitativ polymerisieren [13, 14]. Für den Mechanismus der durch  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2(\text{THF})$  im Beisein von  $\text{AlEt}_3$  als Cokatalysator ausgelösten lebenden Polymerisation von Methylmethacrylat schlugen wir einen Primärangriff von  $\text{AlEt}_3$  auf den Calciumkomplex unter Bildung der elektronisch ungesättigten Spezies  $[(\text{C}_5\text{HMe}_4)\text{CaEt}]$  vor, dessen Koordination an das Monomer dann den Polymerisationsprozess auslöst [13, 14] (Schema 1). Dieser Mechanismus legt die Vermutung nahe, dass Halbsandwichkomplexe der Erdalkalimetalle die effektiveren Katalysatoren für die Polymerisation polarer Monomere darstellen. Die bisher bekannten Komplexe dieser Art wie  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ca}(\text{THF})_2$  [15],  $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]\text{Ca}(\text{THF})$  [16],  $[\text{C}_5\text{H}(\textit{i}\text{-Pr})_4]\text{Ca}(\text{THF})$  [17],  $[\text{C}_5\text{H}(\textit{i}\text{-Pr})_4]\text{CaC}\equiv\text{CR}(\text{THF})_n$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{SiMe}_3, \text{Si}(\textit{i}\text{-Pr})_3, \text{SiPh}_3$ ) [18] und  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MgC}\equiv\text{CPh}$  [19] wurden jedoch hinsichtlich ihrer katalytischen Fähigkeiten bis heute nicht getestet.

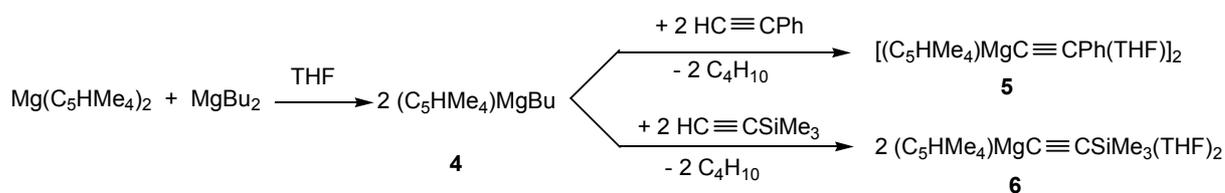
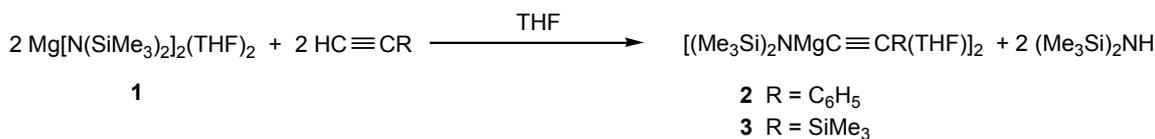
Im folgenden berichten wir über die Synthese und Charakterisierung sowie die katalytischen Eigenschaften einiger neuer Bis(trimethylsilyl)amidomagnesiumalkin- sowie Tetramethylcyclopentadienylmagnesium- und -calciumalkin Derivate.



**Schema 1**

### Synthese und Eigenschaften

Die Umsetzung equimolarer Mengen von  $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$  (**1**) mit Phenylacetylen oder Trimethylsilylacetylen in Tetrahydrofuran führt unter Substitution eines Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden durch einen Alkin-Liganden zur Bildung von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMgC}\equiv\text{CPh}(\text{THF})]_2$  (**2**) bzw.  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMgC}\equiv\text{CSiMe}_3(\text{THF})]_2$  (**3**) allerdings in sehr unterschiedlichen Ausbeuten von 86 (**2**) bzw. 36% (**3**) (Schema 2).



**Schema 2**

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 5 -	15.03.2009 10:32:00
--	-------	---------------------

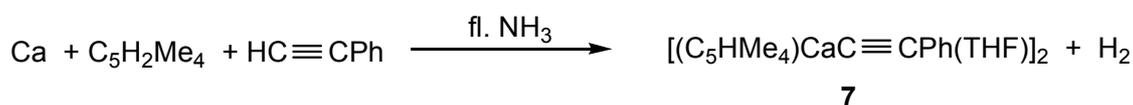
Die farblosen Dimeren **2** und **3** lösen sich gut in Hexan, Toluol und Tetrahydrofuran. Ihre  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen die für die Protonen der Trimethylsilyl- und Phenylgruppen sowie des THF Liganden charakteristischen Signale in den erwarteten Bereichen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von **3** erscheinen die Signale für die beiden Acetylenkohlenstoffatome bei 134.14 und 143.79 ppm. Zur Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung geeignete Kristalle konnten nur von **3** aus Hexan erhalten werden.

Überraschenderweise ist es nicht möglich, analog zur Synthese von **2** und **3** aus  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2$  und Phenylacetylen bzw. Trimethylsilylacetylen entsprechende Tetramethylcyclopentadienylmagnesiumverbindungen zu erhalten. Dies gelingt jedoch auf dem Umweg über Butyl(tetramethylcyclopentadienyl)magnesium,  $(\text{C}_5\text{HMe}_4)\text{MgC}_4\text{H}_9$  (**4**). Das aus equimolaren Anteilen von Dibutylmagnesium und Bis(tetramethylcyclopentadienyl)magnesium entstehende **4** reagiert *in situ* mit der molaren Menge von Phenylacetylen oder Trimethylsilylacetylen unter Bildung von dimerem  $[(\text{C}_5\text{HMe}_4)\text{MgC}\equiv\text{CPh}(\text{THF})]_2$  (**5**) und monomerem  $(\text{C}_5\text{HMe}_4)\text{MgC}\equiv\text{CSiMe}_3(\text{THF})_2$  (**6**) (Schema 2). Die von beiden Komplexen durch Umkristallisieren aus Toluol gewonnenen farblosen, luftempfindlichen Kristalle zersetzen sich oberhalb 179 °C (**5**) bzw. 320 °C (**6**). Ihre  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren bestätigen ihre Konstitution.

Der Komplex  $[(\text{C}_5\text{HMe}_4)\text{CaC}\equiv\text{CPh}(\text{THF})]_2$  (**7**) kann durch Einleiten von Ammoniak in ein auf -40 °C gekühltes Reaktionsgemisch bestehend aus equimolaren Mengen Tetramethylcyclopentadien, Phenylacetylen und klein zerteiltem Calcium in THF erhalten werden (Schema 3). Die nach der Auflösung des Calciums vorliegende rosa Suspension färbt sich während des Erwärmens des Reaktionsgemisches auf

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 6 -	15.03.2009 10:32:00
--	-------	---------------------

Raumtemperatur weiß. Aus der nach Filtration und Pentanwäsche zurückbehaltenen Festsubstanz lässt sich das als Nebenprodukt gebildete  $(C_5HMe_4)_2Ca(THF)_2$  durch Extraktion mit Toluol entfernen. Zurück bleibt reines, äußerst luftempfindliches **7** in einer Ausbeute von 38%. Da der Komplex in Pentan, Hexan, heißem Toluol und THF weitgehend unlöslich ist, schlugen alle Versuche fehl, durch Umkristallisation Kristalle zu erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet gewesen wären. Das  $^1H$ -NMR Spektrum von **7**, aufgenommen in  $C_5D_5N$ , belegt dessen angegebene Zusammensetzung.



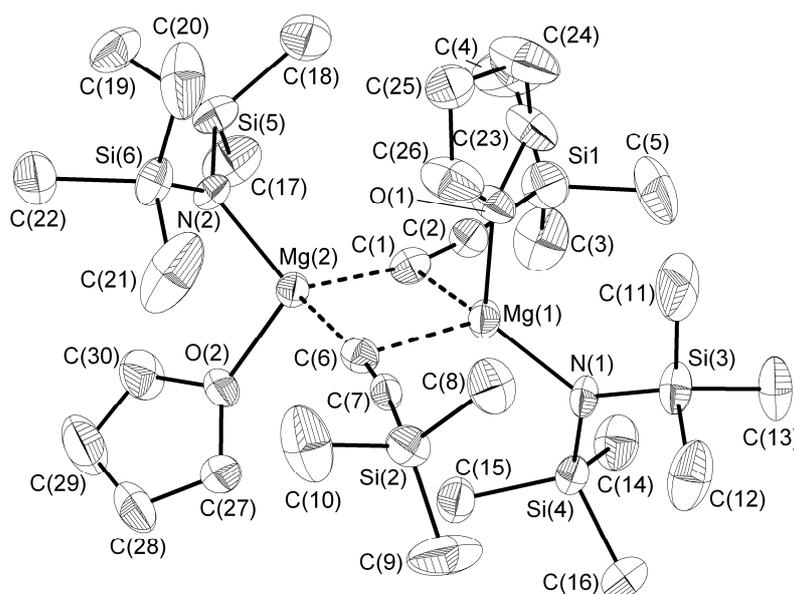
### Schema 3

### Röntgenstrukturanalysen

Die für die Röntgenstrukturanalysen von **3**, **5** und **6** geeigneten Einkristalle wurden aus Hexan (**3**) bzw. Toluol (**5**, **6**) erhalten.  $[(Me_3Si)_2NMgC \equiv CSiMe_3(THF)]_2$  (**3**) kristallisiert als Dimer in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Dimerisierung erfolgt über je ein verbrückendes Acetylid-Kohlenstoffatom. Das Dimer weist jedoch keine centrosymmetrische Struktur auf, da beide Acetylid-Liganden in Richtung auf ein und dasselbe Magnesiumatom (Mg(1)) hin abgewinkelt sind (Abbildung 1). Die Mg-C-Bindungsabstände liegen zwischen 2.189(4) und 2.283(4) Å, wobei die Abstände zu Mg(2) generell etwas kürzer sind. Die C≡C Abstände von 1.219(6) und 1.217(5) Å unterscheiden sich kaum von dem im freien Acetylen (1.20 Å). Die Atome Mg(1)-C(1)-Mg(2) bzw. Mg(1)-C(6)-Mg(2) bilden mit 87.04(16)° und 88.03(15)° jeweils einen nahezu idealen rechten Winkel. Die relativ kleinen Bindungswinkel Mg(1)-C(1)-C(2)

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 7 -	15.03.2009 10:32:00
--	-------	---------------------

(100.7(3)°) und Mg(1)-C(6)-C(7) (101.0(3)°), bzw. C(1)-C(2)-Si(1) (171.3(4)°) und C(6)-C(7)-Si(2) (170.9(4)°) sprechen für Wechselwirkungen der acetylenischen  $\pi$ -Systeme mit dem Magnesiumatom Mg(1). Durch das Abwinkeln beider Acetylid-Liganden in Richtung Mg(1) werden die Abstände Mg(1)-C(2) und Mg(1)-C(7) mit 2.779(4) bzw. 2.760(4) Å kleiner als die Summe der van der Waals-Radien (3.40 Å), so dass diese Liganden auch als 3-Elektronen-Donatoren aufgefasst werden können. Ähnliche Bindungsverhältnisse sind im trimeren heteroleptischen Komplex  $\text{Mg}_3(\text{C}\equiv\text{C}-t\text{-Bu})_4(\text{N}-i\text{-Pr}_2)_2(\text{THF})_2$  [20] und in  $[\text{MeC}\equiv\text{CBe}(\mu\text{-C}\equiv\text{CMe})(\text{NMe}_3)]_2$  beschrieben worden [21].

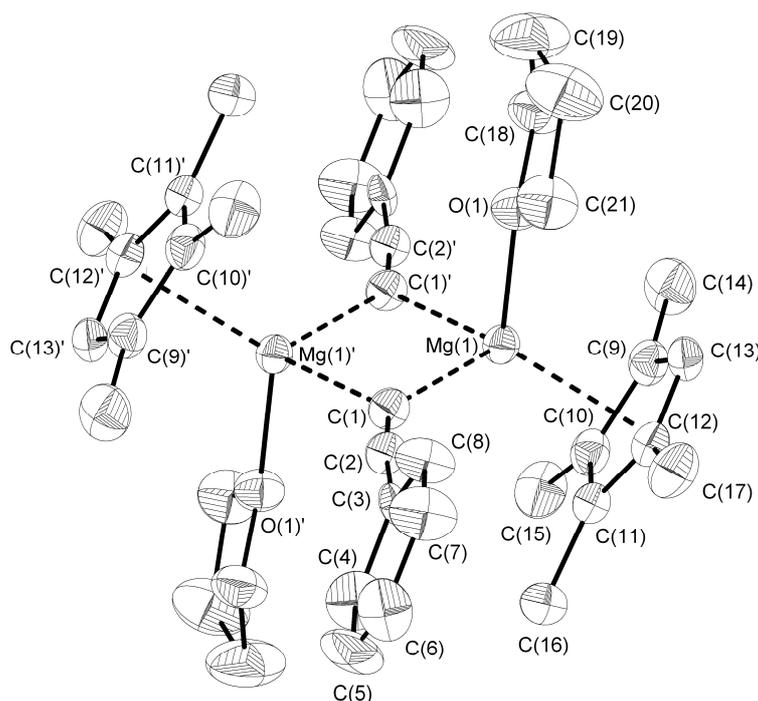


**Abb. 1** Molekülstruktur von **3** ohne H-Atome und verwendete Atombezeichnungen. Die Ellipsoide umschreiben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-C(2) 1.219(6), C(6)-C(7) 1.217(5), C(1)-Mg(1) 2.283(4), C(1)-Mg(2) 2.202(5), C(6)-Mg(1) 2.255(4), C(6)-Mg(2) 2.189(4), C(2)-Mg(1) 2.779(4), C(7)-Mg(1) 2.760(4), Mg(1)-N(1) 1.989(3), Mg(1)-O(1) 2.042(3), Mg(2)-N(2) 2.002(3), Mg(2)-O(2) 2.032(3); C(7)-C(6)-Mg(2) 170.8(4), C(2)-C(1)-Mg(2) 167.9(3), N(1)-Mg(1)-C(6) 123.59(16), O(1)-Mg(1)-C(6) 94.58(14), N(1)-Mg(1)-

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 8 -	15.03.2009 10:32:00
--	-------	---------------------

C(1) 123.56(15), O(1)-Mg(1)-C(1) 94.59(14), C(6)-Mg(1)-C(1) 90.15(17), N(1)-Mg(1)-C(7) 103.73(14), O(1)-Mg(1)-C(7) 94.17(12), N(2)-Mg(2)-O(2) 106.43(14), N(2)-Mg(2)-C(6) 124.86(15), O(2)-Mg(2)-C(6) 99.92(14), N(2)-Mg(2)-C(1) 117.10(15), O(2)-Mg(2)-C(1) 113.35(14), C(6)-Mg(2)-C(1) 94.05(15), Mg(1)-C(1)-Mg(2) 87.04(16), Mg(1)-C(6)-Mg(2) 88.03(15), C(1)-C(2)-Si(1) 171.3(4), C(6)-C(7)-Si(2) 170.9(4).

$[(C_5HMe_4)MgC\equiv CPh(THF)]_2$  (**5**) kristallisiert als centrosymmetrisches Dimer in der Raumgruppe  $P2_1/c$ , wobei sich das Inversionszentrum in der Mitte des  $Mg_2C_2$ -Ringes befindet. Die Phenylacetylid-Liganden fungieren als Brückenbildner zwischen den beiden verzerrt tetraedrisch koordinierten Magnesiumatomen (Abbildung 2).



**Abb. 2** Molekülstruktur von **5** ohne H-Atome und verwendete Atombezeichnungen. Die Ellipsoide umschreiben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mg(1)-centroid 2.087(1), C(1)-C(2) 1.210(2), C(1)-Mg(1) 2.2177(18), C(1)-Mg(1') 2.2349(18), C(9)-Mg(1) 2.3920(18), C(10)-Mg(1) 2.3987(18), C(11)-Mg(1) 2.4215(19), C(12)-Mg(1) 2.4275(18), C(13)-Mg(1)

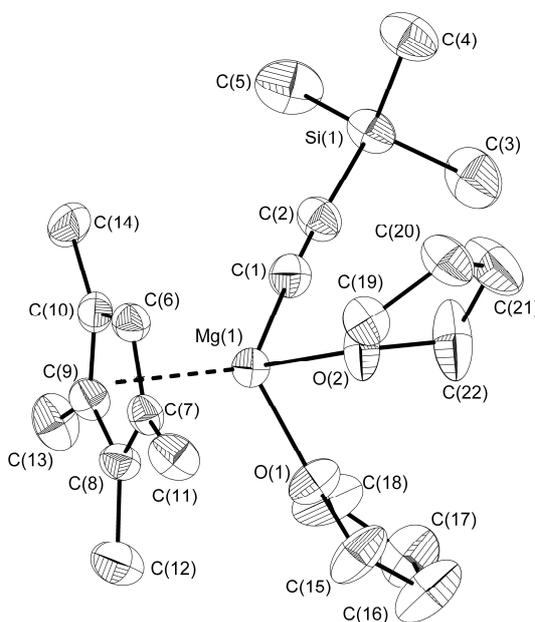
\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 9 -	15.03.2009 10:32:00
--	-------	---------------------

2.4037(17), O(1)-Mg(1) 2.0592(14); C(1)-C(2)-C(3) 173.9(6), C(1)-Mg(1)-C(1)' 96.76(6), Mg(1)-C(1)-Mg(1)' 83.24(6), O(1)-Mg(1)-C(1) 95.34(6), O(1)-Mg(1)-C(1)' 95.58(6), Mg(1)-C(1)-C(2) 140.76(14), Mg(1')-C(1)-C(2) 136.00(4).  
Symmetrietransformationen um äquivalente Atome zu generieren:  $-x$ ,  $-y$ ,  $-z$ .

Der Acetylid-Ligand ist nahezu linear ausgerichtet ( $C(1)-C(2)-C(3) = 173.9(6)^\circ$ ). Die Länge der C(1)-C(2) Bindung liegt mit 1.210(2) Å im Bereich normaler Dreifachbindungen (1.20 Å). Die Bindungswinkel Mg(1)-C(1)-C(2) und Mg(1')-C(1)-C(2) sind mit  $140.76(14)^\circ$  bzw.  $136.00(14)^\circ$  nahezu identisch. Im Gegensatz dazu sind im analogen, unsubstituierten Cyclopentadienyl-Komplex  $[C_5H_5Mg(\mu-C\equiv CPh)(THF)_2]_2$  [19] die Acetylid-Liganden unterschiedlich abgewinkelt ( $161.2(2)$  und  $110.9(2)^\circ$ ), was im Sinne von  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-Bindungen der verbrückenden Kohlenstoffatome gedeutet wurde. Die beiden Komplexe unterscheiden sich auch hinsichtlich der Anordnung der Phenylreste. Während diese in  $[C_5H_5Mg(\mu-C\equiv CPh)(THF)_2]_2$  gegeneinander verdrillt sind [19], ordnen sie sich in **5** mit den sterisch anspruchsvolleren Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden parallel zueinander an. Die Bindungslängen Mg-C(1) und Mg(1')-C(1) unterscheiden sich mit 2.177(18) und 2.2349(18) Å nur geringfügig von jenen in  $[C_5H_5Mg(\mu-C\equiv CPh)(THF)_2]_2$  (2.18.5(2) und 2.277(3) Å) [19]. Die Cyclopentadienylringe in **5** sind mit einem Bindungsabstand von 2.087(1) Å (Centroid) an den Magnesiumatomen gebunden. Trotz des geringeren sterischen Anspruchs der unsubstituierten Cyclopentadienylringe sind in  $[C_5H_5Mg(\mu-C\equiv CPh)(THF)_2]_2$  längere Metall-Centroid-Abstände (2.120(5) bis 2.133(6) Å) zu finden [19].

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 10 -	15.03.2009 10:32:00
--	--------	---------------------

C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>MgC≡CSiMe<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (**6**) kristallisiert aus Toluol als Monomer in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*. Das Magnesiumatom ist auch hier vierfach koordiniert. Aufgrund des vergleichsweise großen Raumanpruchs des Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden werden die drei übrigen Liganden gemäß den Centroid-Mg-C(1)/O(1)/O(2) Bindungswinkeln von 124.86(13)/117.35(8)/122.29(8)° aus den idealen Tetraederpositionen gedrängt (Abbildung 3).



**Abb. 3** Molekülstruktur von **6** ohne H-Atome und verwendete Atombezeichnungen. Die Ellipsoide umschreiben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Centroid-Mg(1) 2.119(1), C(1)-Mg(1) 2.135(4), C(1)-C(2) 1.211(5), C(6)-Mg(1) 2.407(3), C(7)-Mg(1) 2.442(3), C(8)-Mg(1) 2.451(4), C(9)-Mg(1) 2.438(3) Mg(1)-O(2) 2.068(3), Mg(1)-O(1) 2.077(3); C(2)-C(1)-Mg(1) 172.4(3), O(2)-Mg(1)-O(1) 88.28(11), O(2)-Mg(1)-C(1) 98.01(13), O(1)-Mg(1)-C(1) 97.98(12), Centroid-Mg(1)-C(1) 124.86(13), Centroid-Mg(1)-O(1) 117.35(8), Centroid-Mg(1)-O(2) 122.29(8).

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 11 -	15.03.2009 10:32:00
--	--------	---------------------

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7 Die Bindungslänge Mg-C(1) von 2.135(4) Å unterscheidet sich nur wenig von jenen  
8  
9 im dimeren Komplex **5** (2.2177(18) und 2.2349(18)). Die Länge der C≡C-  
10  
11 Dreifachbindung entspricht mit 1.211(5) Å der Länge normaler Dreifachbindungen und  
12  
13 die Mg-O(THF) Abstände liegen mit 2.068(3) und 2.077(3) Å im Bereich der für andere  
14  
15 THF koordinierte Magnesiumkomplexe bestimmten Werte [22].  
16  
17

### 18 19 20 21 **Katalytische Aktivität von 3, 5, 6 und 7**

22  
23  
24 Der Magnesiumkomplex **3** katalysiert die Polymerisation von Methylmethacrylat in  
25  
26 Toluol, nicht jedoch in THF als Lösemittel (Tabelle 1). Unter im Übrigen gleichen  
27  
28 Reaktionsbedingungen polymerisiert bei -78 °C deutlich mehr Monomer als bei  
29  
30 Raumtemperatur (vergleiche Ansätze 1 und 2 bzw. 4 und 5). Die Polymerisationen  
31  
32 führen schon nach kurzer Zeit zur Bildung viskoser Lösungen.  
33  
34

35  
36 Auch Komplex **5** katalysiert in Toluol die Polymerisation von Methylmethacrylat,  
37  
38 jedoch nur mit schlechten Ausbeuten (Tabelle 1, Ansätze 6 und 7). Im polaren  
39  
40 Lösemittel THF steigert sich dagegen die Aktivität von **5** erheblich (Ansätze 8 – 11). So  
41  
42 werden bei -78 °C und in Gegenwart von AlEt<sub>3</sub> als Cokatalysator quantitative  
43  
44 Ausbeuten erzielt. Bei Raumtemperatur und ohne AlEt<sub>3</sub> Zusatz sinkt die Aktivität des  
45  
46 Katalysators beträchtlich ab, vor allem wegen dessen teilweiser thermischer Zersetzung.  
47  
48  
49

50  
51 Der Magnesiumkomplex **6** zeigt praktisch die gleichen katalytischen Eigenschaften  
52  
53 wie Komplex **5**. Während in Toluol nur schlechte Ausbeuten an PMMA mit relativ  
54  
55 enger Molmassenverteilung zu erzielen sind, gelingt es in THF wieder nahezu  
56  
57 quantitative Ausbeuten zu erhalten.  
58  
59  
60

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 12 -	15.03.2009 10:32:00
--	--------	---------------------

Die Aktivität des Calciumkomplexes **7** wurde nur in THF untersucht. Auch hier werden in Anwesenheit des Cokatalysators AlEt<sub>3</sub> bei -78 °C deutlich höhere Ausbeuten erzielt als dies bei Raumtemperatur der Fall ist. Wie die Ergebnisse der Ansätze 19 und 20 zeigen, ist bei Raumtemperatur die Ausbeute an Polymerisat in Gegenwart von AlEt<sub>3</sub> als Cokatalysator um den Faktor 3.5 niedriger als ohne Cokatalysator.

**Tabelle 1** Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisation von Methylmethacrylat mit **3**, **5**, **6** und **7** (Polymerisationsdauer: 2h, D = Polydispersität, M<sub>n</sub> = Molmasse)

Ansatz	Kat.	Lösemittel	T °C	Molverhältnis Kat/Et <sub>3</sub> Al/MMA	Ausbeute %	M <sub>n</sub> g/mol	D	M <sub>n</sub> (GPC)/ M <sub>n</sub> (theor)
1	<b>3</b>	Toluol	-78	1/3/110	83	14.800	4.1	1.6
2	<b>3</b>	Toluol	+23	1/3/110	22	unlöslich	-	-
3	<b>3</b>	Toluol	-78	1/9/340	18	71.700	2.18	12
4	<b>3</b>	Toluol	-78	1/0/110	19	30.800	5.02	15
5	<b>3</b>	Toluol	+23	1/0/110	9	42.100	1.8	42
6	<b>5</b>	Toluol	-78	1/2/75	55	545.000	2	132
7	<b>5</b>	Toluol	+23	1/2/100	13	14.800	2.02	11.4
8	<b>5</b>	THF	-78	1/2/100	100	19.800	2.03	1.9
9	<b>5</b>	THF	-78	1/5/220	100	104.000	2.99	4.7
10	<b>5</b>	THF	-78	1/0/100	96	324.000	1.94	45
11	<b>5</b>	THF	+23	1/0/100	16	8.700	1.94	7.3
12	<b>6</b>	Toluol	-78	1/2/60	26	9.600	1.32	1.6
13	<b>6</b>	Toluol	-78	1/2/110	75	14.700	2.12	1.4
14	<b>6</b>	Toluol	-78	1/9/870	12	19.000	1.43	0.2
15	<b>6</b>	Toluol	+23	1/0/90	31	13.400	3.93	1.5
16	<b>6</b>	THF	-78	1/2/110	99	204.400	2.08	19.3
17	<b>6</b>	THF	-78	1/6/280	97	230.000	3.23	8.3
18	<b>7</b>	THF	-78	1/2/100	92	32.700	1.83	3.6
19	<b>7</b>	THF	+23	1/2/100	10	12.300	1.33	12.5
20	<b>7</b>	THF	+23	1/0/100	35	18.500	1.42	5.3

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 13 -	15.03.2009 10:32:00
--	--------	---------------------

Die mit allen vier Katalysatoren erhaltenen Polymere sind syndiotaktisch [13]. Auf diese Eigenschaft der Polymeren soll im Zusammenhang mit den Ergebnissen, die bei der Polymerisation anderer polarer Monomere wie  $\epsilon$ -Caprolakton und L-Laktid mit gleichfalls anderen Erdalkalimetall-Katalysatoren erhalten wurden in einer weiteren Publikation ausführlich eingegangen werden [23].

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit sorgfältig getrockneten und entgasten Lösemitteln in Schlenkkolben in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff durchgeführt.  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$  und  $\text{MgBu}_2$  wurden von Aldrich bezogen,  $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$  [25] nach entsprechender Literaturvorschrift hergestellt. –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - NMR: Bruker ARX 200 (200 bzw. 50.32 MHz) gegen TMS. –Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240C CHNS/O Analyzer.

**$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMgC}\equiv\text{CPh}(\text{THF})]_2$  (2):** Zu einer Lösung von 0.77 g (2.23 mmol)  $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$  (1) in 10 mL THF werden 0.23 g (2.27 mmol)  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  getropft und die Reaktionsmischung zunächst 2 h bei Raumtemperatur, dann 5 h bei 80 °C gerührt und anschließend langsam abgekühlt. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile bei  $10^{-2}$  mbar erhält man ein viskoses Öl, das in Hexan aufgenommen wird. Aus der auf –30 °C abgekühlten Lösung fällt im Verlauf mehrerer Stunden **2** als farbloser Feststoff aus. Ausbeute: 0.69 g (86 %).  $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{MgNOSi}_2$  (357.92): ber. C 60.40, H 8.73, N 3.91; gef. C 59.92, H 8.79, N 3.52 %.

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 14 -	15.03.2009 10:32:00
--	--------	---------------------

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.04 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.77 (m, 4 H, THF), 3.62 (m, 4 H, THF), 7.00 – 7.23 (m, 5 H, Ph).

[(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMgC≡CSiMe<sub>3</sub>(THF)]<sub>2</sub> (**3**): Zu einer Lösung von 0.68 g (1.4 mmol) **1** in 5 mL THF werden 0.15 g (1.5 mmol) Me<sub>3</sub>SiC≡CH bei –78 °C getropft. Die Reaktionsmischung wird langsam erwärmt und 6 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile bei 10<sup>-2</sup> mbar erhält man ein farbloses Öl, das in Hexan gelöst wird. Aus der auf –30 °C abgekühlten Lösung kristallisiert im Verlauf mehrerer Wochen **3** in Form farbloser Nadeln. Ausbeute: 0.36 g (36 %). C<sub>15</sub>H<sub>35</sub>MgNOSi<sub>3</sub> (354.01): ber. C 50.89, H 9.97, N 3.96; gef. C 50.36, H 9.72, N 3.62 %.

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.21 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 0.34 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.41 (m, 4 H, THF), 3.93 (m, 4 H, THF). – <sup>13</sup>C NMR (50,32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.27 (SiMe<sub>3</sub>), 25.09 (THF), 70.02 (THF), 134.14 (C≡C), 143.79 (C≡C).

[(C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)MgC≡CPh(THF)]<sub>2</sub> (**5**): Zu einer Lösung von 0.54 g (2 mmol) Mg(C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in 10 mL THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur 2 mL einer 1 M Lösung von MgBu<sub>2</sub> in Heptan getropft und 2 h gerührt. Die Lösung von entstandenem **4** wird dann auf –78 °C gekühlt und mit 0.41 g (4 mmol) PhC≡CH versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2 h gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende farblose **5** wird mehrmals mit Hexan gewaschen, bei 10<sup>-2</sup> mbar getrocknet und abschließend aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 1.22 g (96 %).

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 15 -	15.03.2009 10:32:00
--	--------	---------------------

– Schmp. 179.3 °C (Zers.). C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>MgO (318.74): ber. C 79.13, H 8.22; gef. C 78.17, H 7.89 %.

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O): δ = 1.81 (m, 4 H, THF), 2.04 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.67 (m, 4 H, THF), 5.39 (s, 1 H, C<sub>3</sub>H), 7.00 – 7.25 (m, 5 H, Ph). – <sup>13</sup>C NMR (100,64 MHz, C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O): δ = 11.4 (CH<sub>3</sub>), 13.5 (CH<sub>3</sub>), 25.3 (THF), 67.4 (THF), 100.9 (CH<sub>Cp</sub>), 109.4 (CMe<sub>Cp</sub>), 111.9 (CMe<sub>Cp</sub>), 125.0 (Ph-C<sub>i</sub>), 128.1 (Ph-C<sub>o</sub>), 131.9 (Ph-C<sub>p</sub>).

(C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)MgC≡CSiMe<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (**6**): Zu einer Lösung von 0.54 g (2 mmol) Mg(C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in 10 mL THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur 2 mL einer 1 M Lösung von MgBu<sub>2</sub> in Heptan getropft und 2 h gerührt. Zu dieser Lösung von entstandenem **4** werden nach 2 h bei –78 °C 0.39 g (4 mmol) Me<sub>3</sub>SiC≡CH gegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur und 4 h Rühren bei 60 °C werden die flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Das verbleibende rohe **6** wird mehrmals mit Hexan gewaschen und anschließend bei 10<sup>-2</sup> mbar getrocknet. Durch Kristallisation aus Toluol wird reines **6** in Form farbloser, rhombischer Kristalle erhalten. Ausbeute: 1.08 g (70 %). – Schmp. > 320 °C (Zers.). C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>MgO<sub>2</sub>Si (386.92): ber. C 68.29, H 9.90; gef. C 68.89, H 9.36 %.

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.28 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.43 (m, 4 H, THF), 2.17 (s, 6 H, Cp-CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 6 H, Cp-CH<sub>3</sub>), 3.79 (m, 4 H, THF), 5.64 (s, 1 H, C<sub>3</sub>H). – <sup>13</sup>C NMR (50,32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.89 (SiMe<sub>3</sub>), 11.84 (Cp-CH<sub>3</sub>), 14.24 (Cp-CH<sub>3</sub>), 25.25 (THF), 69.19 (THF), 103.27 (CH<sub>Cp</sub>), 110.21 (CMe<sub>Cp</sub>), 111.06 (CMe<sub>Cp</sub>).

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 16 -	15.03.2009 10:32:00
--	--------	---------------------

1  
2  
3  
4  
5 [(C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)CaC≡CPh(THF)]<sub>2</sub> (7): Zu einer Lösung von 1 g (8 mmol)  
6  
7 Tetramethylcyclopentadien und 0.82 g (8 mmol) PhC≡CH in 40 mL THF werden 0.32 g  
8  
9 (8 mmol) Calcium-Stückchen gegeben. In die auf -40 °C gekühlte Mischung wird so  
10  
11 lange NH<sub>3</sub> eingeleitet bis alles Calcium gelöst ist. Anschließend wird noch 2 h bei -30  
12  
13 °C und dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die zunächst  
14  
15 entstandene rosa Suspension weiß färbt. Nach Filtration, Waschen des Rückstandes mit  
16  
17 Pentan und dreimaligem Extrahieren des verbleibenden Pulvers mit je 20 mL Toluol  
18  
19 bleibt **9** als weißer, luftempfindlicher Feststoff zurück. Ausbeute: 0.87 g (38 %).  
20  
21 C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>Ca(THF)<sub>0.4</sub> (291.2): ber. C 76.70, H 7.34; gef. C 70.52, H 6.81 %.

22  
23 <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N): δ = 1.59 (m, 1.4 H, THF), 1.78 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 6  
24  
25 H, CH<sub>3</sub>), 3.64 (m, 1.4 H, THF), 5.75 (s, 1 H, C<sub>5</sub>H), 7.18 (s, 1 H, Ph), 7.34 (t, <sup>3</sup>J(HH) =  
26  
27 7.4 Hz, 2 H, Ph), 7.89 (t, <sup>3</sup>J(HH) = 7.4 Hz, 2 H, Ph).  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35

### 36 37 *Röntgenstrukturanalysen von 3, 5 und 6*

38  
39 Die kristallographischen Daten und die Messparameter sind in Tabelle 2  
40  
41 zusammengefasst. Sie wurden mit einem Siemens SMART CCD Diffraktometer unter  
42  
43 Verwendung von MoK<sub>α</sub> Strahlung (Graphitmonochromator) bei 173 K erhalten. Es  
44  
45 wurden empirische Absorptionskorrekturen (SADABS) [25] durchgeführt. Die  
46  
47 Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden unter Verwendung von SHELXS-97  
48  
49 [26], die Verfeinerung mit SHELXL-97 [27]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden  
50  
51 anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen  
52  
53 berechnet. CCDC-722420 (**3**), CCDC-722421 (**5**) und CCDC-722422 (**6**) enthalten die  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 17 -	15.03.2009 10:32:00
--	--------	---------------------

beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten.

Anforderungen: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## Tabelle 2

### *Polymerisationen*

Die jeweils zur Anwendung kommenden Mengen an Monomer, Lösemittel und gegebenenfalls Triethylaluminium wurden mit Spritzen in einen Schlenckkolben eingefüllt und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die in einer Glovebox aufbewahrten, als Kristalle oder in Pulverform vorliegenden Katalysatoren wurden in dieser Schutzgasatmosphäre abgewogen, in einem Schlenckkolben mit dem entsprechenden Lösemittel versetzt und diese Lösung unter starkem Rühren zu dem, das Monomer enthaltende Gemisch gegeben. Nach vorbestimmter Zeit wurde die Polymerisation durch Zugabe einer geringen Menge eines Methanol/HCl Gemisches abgebrochen. Durch Hinzufügen großer Mengen Methanol zur Reaktionslösung (v/v 10:1) wurde das Polymer ausgefällt, dieses anschließend abfiltriert und dann mehrere Stunden im Vakuum ( $10^{-2}$  bar) getrocknet.

Die GPC-Analytik erfolgte mit der Anlage 150C der Firma Waters unter Verwendung einer mixedbed-Säule (PLgel 5  $\mu$ m-Mixed-C, Polymer Laboratories) bei Raumtemperatur. Die Säule wurde mit PMMA-Standards mit Molmassen zwischen 3.000 und 4.000.000 g/mol der Firmen PSS und Polyscience unter Anwendung der PSS GPC-Kalibration V3.11 Software kalibriert. Als Eluent diente über  $\text{SnCl}_2/\text{KOH}$  destilliertes THF, dessen Flussrate auf 1 mL/min eingestellt wurde. Polymerkonzentrationen wurde über einen Refraktionsindex (RI)-Detektor, Modell Optilab DSP der Firma Wyatt Technology bei einer Wellenlänge von 633 nm bestimmt. Alle Proben

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 18 -	15.03.2009 10:32:00
--	--------	---------------------

wurden in THF mit 0.1 Vol% Toluol als innerem Standard gelöst und durch 45 µm Spritzenfilter filtriert, um Schwebepartikel zu entfernen. In einigen Fällen mit sichtbaren Verunreinigungen wurde die Probe zunächst durch Filtration über ein Kieselbett geklärt. Die Erfassung und Auswertung der Daten erfolgte mit der Software WinGPC 4 der Firma PSS.

### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit

---

### Literatur

- [1] P. U. Rokkanen, O. Böstman, E. Hirvensalo, E. A. Mäkelä, E. K. Partio, H. Pätälä, S. Vainionpää, K. Vihtonen, P. Törmälä, *Biomaterials* **2001**, *21*, 2607.
- [2] a) B. Francois, C. Mathis, *Makromol. Chem.* **1972**, *156*, 7; b) B. Francois, C. Mathis, *Makromol. Chem.* **1972**, *156*, 17.
- [3] H. R. Kricheldorf, A. Serrsa, *Polymer Bull.* **1985**, *14*, 497.
- [4] K. A. Allen, B. G. Gowenlock, W. E. Lindsell, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **1974**, *12*, 1131.
- [5] Y. Li, H. Deng, W. Brittain, M. S. Chisholm, *Polymer Bull.* **1999**, *42*, 635.
- [6] W. E. Lindsell, F. C. Robertson, I. Soutar, D. H. Richards, *Eur. Polymer J.* **1981**, *17*, 107.
- [7] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3863.

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 19 -	15.03.2009 10:32:00
--	--------	---------------------

- 1  
2  
3  
4  
5 [8] Z. Zhong, M. J. K. Ankoné, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen,  
6  
7 *Polymer Bull.* **2001**, *46*, 51.  
8  
9 [9] Z. Tang, X. Chen, Q. Liang, X. Bian, L. Yang, L. Piao, X. Jing, *J. Polymer Sci.:*  
10  
11 *Polymer Chem.* **2003**, *41*, 1934.  
12  
13 [10] P. Dobrzynski, J. Kasperczyk, M. Bero, *Makromolecules* **1999**, *32*, 4735.  
14  
15 [11] a) S. Harder, F. Feil, K. Knoll, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4391; *Angew. Chem. Int.*  
16  
17 *Ed.* **2001**, *40*, 4261; b) S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, *20*,  
18  
19 1044; c) S. Harder, F. Feil, *Organometallics* **2002**, *221*, 2268; d) F. Feil, S.  
20  
21 Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3401.  
22  
23 [12] H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Organomet.*  
24  
25 *Chem.* **2001**, *617*, 588.  
26  
27 [13] A. Steffens, Dissertation Technische Universität Berlin **2005**.  
28  
29 [14] A. Steffens, H. Schumann, *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 203.  
30  
31 [15] M. J. McCormick, S. C. Sockwell, C. E. H. Davis, T. P. Hanusa, J. C. Huffmann,  
32  
33 *Organometallics* **1989**, *8*, 2044.  
34  
35 [16] M. J. Harvey, T. P. Hanusa, *Organometallics* **2000**, *19*, 1556.  
36  
37 [17] D. J. Burkey, E. K. Alexander, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1994**, *13*, 2773.  
38  
39 [18] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1996**, *15*, 4971.  
40  
41 [19] A. Xia, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics* **2003**, *22*, 1793.  
42  
43 [20] K. C. Yang, C. C. Chang, J. Y. Huang, C. C. Lin, G. H. Lee, Y. Wang, M. Y.  
44  
45 Chiang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 176.  
46  
47 [21] M. Save, M. Schappacher, A. Soum, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 889.  
48  
49 [22] M. A. G. M. Tinga, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, E. Horn, H.  
50  
51 Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2808.  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

\$ASQ5833185_File000000_8559 7638.doc	- 20 -	15.03.2009 10:32:00
--	--------	---------------------

- 1  
2  
3  
4 [23] A. Steffens, J. Springer, H. Schumann, Publikation in Vorbereitung.  
5  
6  
7 [24] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. A. Malik, M. Motevalli,  
8  
9 R. Mösele, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9*,  
10  
11 2959.  
12  
13  
14 [25] G. M. Sheldrick, SADABS Program for Empirical Absorption Correction of Area  
15  
16 Detector Data, Universität Göttingen, Göttingen, Germany 1996.  
17  
18  
19 [26] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 Program for the Solution of Crystal Structures*,  
20  
21 Universität Göttingen, Göttingen, Germany 1998.  
22  
23  
24 [27] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97 Program for the Refinement of Crystal Structures*,  
25  
26 Universität Göttingen, Göttingen, Germany 1998.  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

Tabelle 2 Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten für 3, 5 und 6.

	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Empirische Formel	C <sub>30</sub> H <sub>70</sub> Mg <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>6</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>52</sub> Mg <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> MgO <sub>2</sub> Si
Formelmasse / g·mol <sup>-1</sup>	708.04	637.46	386.92
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Gitterkonstanten / Å	a = 10.7415(1) b = 19.1055(1) c = 23.0551(1) γ = 102.641(1)°	a = 9.9986(1) b = 10.3648(1) c = 18.4893(1) γ = 100.044(1)°	a = 13.3526(6) b = 13.9403(6) c = 13.9275(6) γ = 112.204(1)°
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	4616.72(5)	1886.74(3)	2400.21(18)
Z	4	2	4
Dichte (berechnet) / g·cm <sup>-3</sup>	1.019	1.122	1.071
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	0.232	0.097	0.136
<i>F</i> (000)	1552	688	848
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.50 x 0.42 x 0.40	0.62 x 0.46 x 0.38	0.50 x 0.30 x 0.28
Messbereich	1.40 ≤ θ ≤ 25.00°	2.07 ≤ θ ≤ 27.50°	1.80 ≤ θ ≤ 25.00°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -19 ≤ k ≤ 22 -27 ≤ l ≤ 26	-9 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -24 ≤ l ≤ 21	-14 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 16 -14 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	27326	13964	14910
Unabhängige Reflexe	8080 [R <sub>int</sub> = 0.1273]	4322 [R <sub>int</sub> = 0.0518]	4220 [R <sub>int</sub> = 0.1026]
<i>T</i> <sub>max</sub> / <i>T</i> <sub>min</sub>	0.9128 / 0.8926	0.9642 / 0.9426	0.9629 / 0.9351
Daten / Restraints / Parameter	8080 / 0 / 397	4322 / 16 / 267	4220 / 0 / 242
GOF auf <i>F</i> <sup>2</sup>	0.979	1.042	1.011
Finaler R-Wert [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0666 <i>wR</i> 2 = 0.1366	<i>R</i> 1 = 0.0559 <i>wR</i> 2 = 0.1487	<i>R</i> 1 = 0.0623 <i>wR</i> 2 = 0.1405
R-Wert (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.1454 <i>wR</i> 2 = 0.1671	<i>R</i> 1 = 0.0795 <i>wR</i> 2 = 0.1638	<i>R</i> 1 = 0.1234 <i>wR</i> 2 = 0.1676
Max. / min. Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	0.373 / -0.374	0.367 / -0.354	0.468 / -0.341