

**Polymerisationskatalysatoren auf Basis von Titan- und
Vanadiumkomplexen mit Bisphenolato-Liganden**

Dissertation zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Frank Reichwald

geboren in Verden/Aller

Mainz, 2001

Tag der mündlichen Prüfung: 29.05.2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1997 bis Februar 2001 am Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz angefertigt.

Meinem Doktorvater möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen für sein stetes Interesse an meiner Arbeit, für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes, für seine großzügige Unterstützung und für viele wissenschaftliche Diskussionen.

Allen Mitgliedern meines Arbeitskreises danke ich für die vielen Diskussionen und Gespräche und eine wunderbare Arbeitsatmosphäre, hervorheben möchte ich hier meine Laborkollegen Jens, Thomas und Valentine. Klaus danke ich für die Durchführung zahlreicher DSC-Messungen, Thomas gebührt Dank für die Vermessung meiner Kristalle und vor allem für die Berechnung der Molekülstrukturen. Peter und Thomas waren so freundlich, bei der Durchsicht des Manuskripts wertvolle Arbeit zu leisten.

Ein Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Rahmen des BMBF-Projekts „*Hochwertige Werkstoffe auf Basis der streng kontrollierten Copolymerisation von preiswerten polaren Momomeren*“ finanziert. Mein Dank gilt allen Beteiligten für die gute Zusammenarbeit und vielfältigen Anregungen.

Den Mitarbeitern der entsprechenden Abteilungen danke ich für das Vermessen einiger Kristalle, die Aufnahme zahlreicher Massen- und IR-Spektren und die Anfertigung der Elementaranalysen.

Zu großem Dank bin ich meinen Eltern verpflichtet, die mich stets unterstützt und mir den nötigen Rückhalt gegeben haben.

Meinem Vater
(†31.08.2000)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	12
1.1 Polymerisationskatalysatoren	12
1.2 Bisamido-Komplexe mit Metallen der vierten Gruppe	13
1.3 Cyclopentadienyl-Aryloxy-Komplexe.....	14
1.4 Bisphenolato-Komplexe als Katalysatorvorläufer für die Polymerisation von α -Olefinen	15
1.4.1 Strukturen und Polymerisationsergebnisse	15
1.4.2 Theoretische Beschreibung der Polymerisation von Ethen	18
1.4.3 Bisphenolato- und Polyaryloxo-Komplexe	19
1.5 Bisphenolato-Komplexe als Katalysatorvorläufer für die Polymerisation von cyclischen Monomeren	21
1.6 Vanadium-Komplexe.....	23
1.7 Aufgabenstellung	26
2. Ergebnisse und Diskussion.....	27
2.1 Titankomplexe	27
2.1.1 Alkyl-Titan-Komplexe.....	28
2.1.2 Triflato-Titan-Komplex	31
2.1.3 Umsetzungen der Alkyl-Komplexe mit $B(C_6F_5)_3$ und Reaktionen des Kations 36a mit Olefinen.....	34
2.1.4 Umsetzung des Methylkomplexes 30 mit (tbmp)(tbmpH)Al (37)	39
2.1.5 Dialkyl-Titan-Komplexe.....	41
2.1.6 Polymerisationsversuche.....	49
2.1.6.1 (tbmp)(o-C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂)Ti(Me) (30).....	49
2.1.6.2 (tbmp)TiMe ₂ (40).....	50
2.1.6.3 Ti(η^5 : η^1 -C ₅ Me ₄ SiMe ₂ NR)(CH ₂ Ph) ₂ (R = Bz, Me, ^t Bu).....	51
2.2 Vanadiumkomplexe	54
2.2.1 Synthese der Vanadium(V)-Komplexe.....	54
2.2.1.1 Chlorokomplexe des Vanadium(V).....	54
2.2.1.2 Alkylkomplexe des Vanadium(V).....	57
2.2.1.3 Reaktion der Alkylkomplexe mit Tris(pentafluorphenyl)boran	61
2.2.2 Synthese der Vanadium(III)- Komplexe.....	70
2.2.2.1 Synthese der Chlorokomplexe des Vanadium(III)	71

2.2.2.2 Versuche zur Darstellung von Alkylkomplexen des Vanadium(III)	75
2.2.3 Synthese der Vanadium(IV)-Komplexe	77
2.2.4 Polymerisationsversuche.....	84
2.2.4.1 (mbmp)V(O)(CH ₂ SiMe ₃) (6) und (mbmp)V(O)Cl (5)	84
2.2.4.2 V(CH ₂ SiMe ₃) ₄ (24)	87
2.2.4.3 (mbmp)VCl(THF) ₂ (15) und (tbmp)VCl(THF) ₂ (16)	89
2.3 Zusammenfassung.....	94
3. Experimenteller Teil	97
3.1 Allgemeines	97
3.2 Ligandensynthesen.....	100
2,2'-Sulfinylbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol), (sibmp)H ₂ (3)	100
Verbesserte Synthese von 2,2'-Sulfoxylbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol), (sobmp)H ₂ (4)	100
3.3 tbmp-Komplexe des Titans	101
Verbesserte Synthese von Dichloro{2,2'-thiobis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)}titan, (tbmp)TiCl ₂ (28)	101
(tbmp)TiCl(o-C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂) (29).....	101
(tbmp)Ti(Me)(o-C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂) (30).....	101
(tbmp)Ti(CH ₂ SiMe ₃)(o-C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂) (31)	103
(tbmp)Ti(CH ₂ Ph)(o-C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂) (34).....	104
(tbmp)Ti(CMe ₂ Ph)(o-C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂) (33)	105
(tbmp)Ti(n-Bu)(o-C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂) (32)	105
(tbmp)Ti(OTf)(o-C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂) (35)	105
Reaktion von (tbmp)Ti(Me)(o-C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂) (30) mit B(C ₆ F ₅) ₃	106
NMR-Versuche zur Verdrängung des koordinierten Ethers.....	108
Reaktion von (tbmp)Ti(Me)(o-C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂) (30) mit (tbmp)(tbmpH)Al (37).....	109
Umsetzung von (tbmp)Ti(CH ₂ SiMe ₃)(o-C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂) (31) mit B(C ₆ F ₅) ₃	110
Umsetzungen des Kations 36a mit α -Olefinen.....	111
Dimethyl{2,2'-thiobis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)}titan, (tbmp)TiMe ₂ (40)	112
Dibenzyl{2,2'-thiobis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)}titan, (tbmp)Ti(CH ₂ Ph) ₂ (41)	113
Versuche zur Darstellung von Bis(trimethylsilylmethyl){2,2'-Thiobis(6- <i>tert</i> -butyl-4- methylphenolato)}titan, (tbmp)Ti(CH ₂ SiMe ₃) ₂ (42)	114
Umsetzung des (tbmp)TiMe ₂ (40) mit B(C ₆ F ₅) ₃	114
Umsetzung von (tbmp)TiMe ₂ (40) mit [CPh ₃][B(C ₆ F ₅) ₄]	115

Reaktion von (tbmp)TiMe ₂ (40) mit (tbmp)(tbmpH)Al (37).....	115
3.3.1 Polymerisationsversuche.....	116
Polymerisationsversuche mit (tbmp)Ti(Me)(<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂) (30)/B(C ₆ F ₅) ₃	116
Polymerisationsversuche mit (tbmp)TiMe ₂ (40)	117
Polymerisationen mit Ti(η ⁵ :η ¹ -C ₅ Me ₄ SiMe ₂ NR)(CH ₂ Ph) ₂	117
3.4 Synthese der Vanadiumkomplexe	119
3.4.1 Vanadium(V)-Komplexe	119
2,2'-Methylenbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)vanadylchlorid, (mbmp)V(O)Cl (5).....	119
(2,2'-Methylenbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato))(oxo)(trimethylsilylmethyl)- vanadium(V), (mbmp)V(O)(CH ₂ SiMe ₃) (6).....	120
(2,2'-Methylenbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato))(oxo)(phenyldimethylsilyl- methyl)vanadium(V), (mbmp)V(O)(CH ₂ SiMe ₂ Ph) (7).....	120
Versuch zur Darstellung von (2,2'-Methylenbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)- (benzyl)(oxo)vanadium(V), (mbmp)V(O)(CH ₂ Ph) (8)	121
Versuche zur Synthese von 2,2'-Thiobis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)- vanadyl-chlorid, (tbmp)V(O)Cl (9)	122
Versuch zur Darstellung von 2,2'-Sulfinylbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)- vanadylchlorid, (sibmp)V(O)Cl (10)	123
Versuche zur Synthese von 2,2'-Sulfoxylbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)- vanadylchlorid, (sobmp)V(O)Cl (11)	123
(2,2'-Methylenbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)monomethylether)vanadyl- dichlorid, (mbmpMe)V(O)Cl ₂ (12).....	124
Umsetzung von (mbmp)V(O)(CH ₂ SiMe ₃) (6) mit B(C ₆ F ₅) ₃	124
Umsetzung von (mbmp)V(O)CH ₂ SiMe ₂ Ph (7) mit B(C ₆ F ₅) ₃	125
3.4.2 Vanadium(III)-Komplexe	126
2,2'-Methylenbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)chlorovanadium(III), (mbmp)VCl(THF) ₂ (15).....	126
2,2'-Thiobis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)chlorovanadium(III), (tbmp)VCl(THF) ₂ (16).....	127
2,2'-Sulfoxylbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)chlorovanadium(III), (sobmp)VCl(THF) ₂ (17)	127
Tris(trimethylsilylmethyl)vanadium(III), V(CH ₂ SiMe ₃) ₃ (THF) (18).....	128
Tris(mesityl)vanadium(III), (mes) ₃ V(THF) (19)	129

Versuche zur Darstellung von {2,2'-Methylenbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)}-(trimethylsilylmethyl)vanadium(III), (mbmp)V(CH ₂ SiMe ₃)(THF) _x (20)	129
Versuch zur Synthese von {2,2'-Thiobis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)}-(trimethylsilylmethyl)vanadium(III), (tbmp)V(CH ₂ SiMe ₃)(THF) _x (21)	130
Versuche zur Darstellung von {2,2'-Methylenbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)}-(mesityl)vanadium(III), (mbmp)(mes)V(THF) _x (22).....	130
Versuche zur Synthese von {2,2'-Thiobis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)}-(mesityl)vanadium(III), (tbmp)(mes)V(THF) _x (23).....	131
3.4.3 Vanadium(IV)-Komplexe	131
Tetrakis(trimethylsilylmethyl)vanadium(IV), V(CH ₂ SiMe ₃) ₄ (24)	131
Di{2,2'-methylenbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)}vanadium(IV), (mbmp) ₂ V (26).....	132
Di{2,2'-thiobis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)}vanadium(IV), (tbmp) ₂ V (27)	133
3.4.4 Durchführung der Polymerisationsexperimente	134
Polymerisationsversuche mit (mbmp)V(O)(CH ₂ SiMe ₃) (6).....	134
Polymerisationsversuche mit (mbmp)V(O)Cl (5)	135
Polymerisationsversuche mit V(CH ₂ SiMe ₃) ₄ (24).....	136
Polymerisationen mit (mbmp)VCl(THF) ₂ (15) und (tbmp)VCl(THF) ₂ (16).....	137
4. Literaturverzeichnis	139
5. Anhang.....	144

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1.1: Methylaluminoxan (MAO, Strukturvorschlag)	12
Abb. 1.2.1: Beispiele für Bisamido-Komplexe.....	13
Abb. 1.3.1: Cyclopentadienyl-Aryloxy-Komplexe des Titans	14
Abb. 1.4.1: Bis- und Polyphenole als Ligandvorläufer	15
Abb. 1.4.2: Syndiotaktisches Polystyrol	16
Abb. 1.4.3: Bisphenolato-Komplexe mit Binaphthyl- und Biphenyl-Gerüst	17
Abb. 1.4.4: Molekülstrukturen von [(tbmp)Ti(O ⁱ Pr) ₂] ₂ und [(dtbmp)Ti ₂ (O ⁱ Pr) ₆] im Festkörper	18
Abb. 1.4.5: Amino-verbrückte Bisphenole	19
Abb. 1.4.6: (mbmp)Ti(η ² -o-C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂)Cl.....	21
Abb. 1.5.1: Beispiele für cyclische Monomere.....	21
Abb. 1.6.1: Beispiele für Cyclopentadienyl-Imido-, Imido- und Diimino-Komplexe	23
Abb. 1.7.1: Verwendete Bisphenole für die Komplexbildung von Titan und Vanadium	26
Abb. 2.1.1: ¹ H-NMR-Spektren von Komplex 30 in Toluol.....	29
Abb. 2.1.2: ¹ H-NMR-Spektrum von [(tbmp)(o-C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂)Ti(OEt ₂)] ⁺ (36b) in C ₆ D ₅ Br	34
Abb. 2.1.3: ¹ H-NMR-Spektrum des Ionenpaares 36b / 38 in C ₆ D ₅ Br.....	40
Abb. 2.1.4: Molekülstruktur von (tbmp)TiMe ₂ (40) im Kristall	42
Abb. 2.1.5: Struktur von (mbmp)TiMe ₂	42
Abb. 2.1.6: Molekülstruktur von [(tbmp)Ti(CH ₂ Ph) ₂] ₂ (μ-C ₄ H ₈ O ₂) (41a) im Kristall	45
Abb. 2.1.7: Asymmetrische Einheit des C _i -symmetrischen Dimers 41a	46
Abb. 2.1.8: ¹ H-NMR-Spektrum von (tbmp)Ti(CH ₂ Ph) ₂ (41) in CDCl ₃	47
Abb. 2.1.9: Zeitabhängigkeit der Polymerisation von Ethen mit 40 / B(C ₆ F ₅) ₃	50
Abb. 2.1.10: Zeitabhängigkeit der Polymerisation von Ethen mit 45 / B(C ₆ F ₅) ₃	51
Abb. 2.2.1: Molekülstruktur von (mbmp)V(O)Cl (5) im Kristall	59
Abb. 2.2.2: Boran-Addukte von Oxokomplexen.....	62
Abb. 2.2.3: ¹ H-NMR-Spektren von 6 und 13 in C ₆ D ₆	62
Abb. 2.2.4: Molekülstruktur von (mbmp)V(O)(CH ₂ SiMe ₃)-B(C ₆ F ₅) ₃ (13) im Kristall	64
Abb. 2.2.5: Molekülstruktur von (mbmp)VCl(THF) ₂ (15) im Kristall.....	73
Abb. 2.2.6: Molekülstruktur von (tbmp) ₂ V (27) im Kristall	81
Abb. 2.2.7: Molekülstrukturen von (2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃ O) ₂ VCl(THF) ₂ und (mbmp)VCl(THF) ₂ (15).....	90
Abb. 2.2.8: Zeitabhängigkeit der Polymerisation von Ethen mit 15 / DEAC	91

Liste der verwendeten Abkürzungen

acac	Acetylacetonato
Boran	Tris(pentafluorphenyl)boran
br	breit
Bu	Butyl
BuLi	n-Butyllithium
Butadien	1,3-Butadien
Bz	Benzyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp'	Methylcyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
C ₇ D ₈	Toluol-d ₈
d	Dublett
DEAC	Diethylaluminiumchlorid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
dtbmp	2,2'-Dithiobis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)
EASC	Ethylaluminiumsemichlorid
ebmp	2,2'-Ethylenbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)
EPDM	Ethen-Propen-Dien-Terpolymer
Et	Ethyl
Ether	Diethylether
GPC	Gelpermeationschromatographie
ⁱ Bu	<i>iso</i> -Butyl
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot(-Spektroskopie)
Lig	Ligand
Lit.	Literaturwert
m	Multiplett
MAO (MMAO, PMAO-IP)	Methylaluminoxan (modifiziertes MAO)
mbbp	2,2'-Methylenbis(4,6-di- <i>tert</i> -butylphenolato)
mbmp	2,2'-Methylenbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)
Me	Methyl

ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (-Spektroskopie)
OTf	Trifluormethansulfonat, Triflat
PA	Polyacrylat
Ph	Phenyl
PE	Polyethen
PEP	Ethen-Propen-Copolymer
PP	Polypropen
PS	Polystyrol
pt	Pseudo-Triplett
q	Quartett
\$	Lösungsmittel
s	Singulett
sibmp	2,2'-Sulfinylbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)
sobmp	2,2'-Sulfoxylbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)
sPS	Syndiotaktisches Polystyrol
t	Triplett, Zeit
tbmp	2,2'-Thiobis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
T_c	Koaleszenztemperatur
Tebmp	2,2'-Tellurobis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)
THF	Tetrahydrofuran
T_m	Schmelztemperatur
TMA	Trimethylaluminium
TMEDA	Tetramethylethylendiamin, 1,2-Bis(dimethylamino)ethan
TMS	Trimethylsilyl

1. Einleitung

1.1 Polymerisationskatalysatoren

Bei der Erforschung von homogenen Polymerisationskatalysatoren, mit denen sich die Eigenschaften der erzeugten Polymere bei der Polymerisation weitgehend beeinflussen lassen, werden außer den Metallocenen und verbrückten Amido-Cyclopentadienyl-Komplexen weitere Familien von organometallischen Komplexen der Übergangsmetalle in der Polymerisation von α -Olefinen wie Ethen, Propen und Styrol untersucht.

Neben einer hohen Aktivität ist dabei auch die Stereokontrolle der Polymerisation von großem Interesse. Dabei werden nicht nur Homopolymerisationen, sondern auch die Möglichkeiten der Copolymerisationen verschiedener Monomere untersucht. Insbesondere von Copolymeren aus polaren und unpolaren Monomeren verspricht man sich Polymere mit neuen Eigenschaften. Hierzu zählen u. a. Löslichkeit, Verhalten bei der Verarbeitung, Haftung oder auch biologische Abbaubarkeit. Gibson et al. geben einen breiten Überblick über die Polymerisationskatalysatoren der „Post-Metallocen-Generation“.^[1]

Als Cokatalysator wird vielfach Methylaluminoxan (MAO, vgl. Abbildung 1.1.1) verwendet, welches bereits den Metallocenen zum Durchbruch verholfen hat. Der große Überschuss im Vergleich zum jeweiligen Metallkomplex ist nötig für die z. T. sehr hohen Aktivitäten, führt aber auch aufgrund von Kettenübertragungsreaktionen zu teilweise sehr breiten Molekulargewichtsverteilungen.

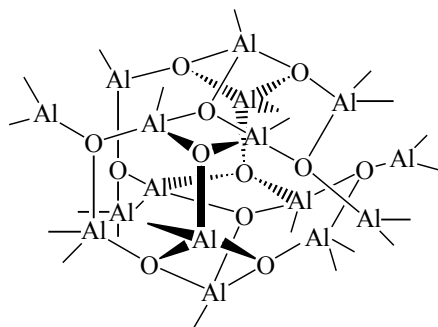


Abbildung 1.1.1: Methylaluminoxan (MAO, Strukturvorschlag^[2,3])

Desweiteren ist die Frage der katalytisch aktiven Spezies i. d. R. nicht leicht zu klären, so dass zunehmend Alkylkomplexe als Katalysatorvorläufer eingesetzt werden, die mit Lewis-Säuren wie Tris(pentafluorphenyl)boran in wohldefinierte Kationkomplexe überführt werden können. Neben dem Vorteil, den Katalysator mit einer gewissen Sicherheit zu kennen, können diese Systeme auch als Modelle für theoretische Studien herangezogen werden. Einen umfassenden

Überblick über die unterschiedlichen Cokatalysatoren mitsamt den dazu gehörenden Aktivierungsprozessen geben Chen und Marks.^[3]

1.2 Bisamido-Komplexe mit Metallen der vierten Gruppe

Nachdem sowohl Metallocene als auch die verbrückten Amido-Cyclopentadienyl-Komplexe Gegenstand intensiver Forschung sind, haben McConville et al. intensive Studien zu Cp-freien verbrückten Bisamido-Komplexen durchgeführt.^[4,5] Auffallendes Ergebnis ist dabei die lebende Polymerisation von α -Olefinen mit den in Abbildung 1.2.1 (I) wiedergegebenen propylenverbrückten Bisamido-Titankomplexen, welche mit $B(C_6F_5)_3$ aktiviert werden.^[6,7]

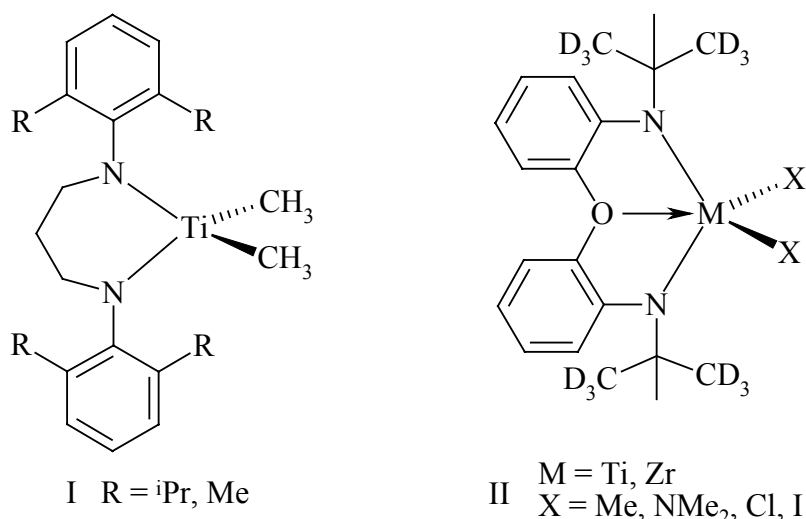
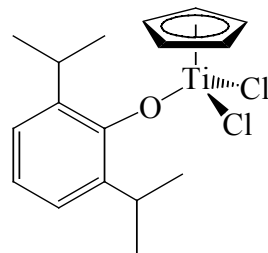


Abbildung 1.2.1: Beispiele für Bisamido-Komplexe

Diese Ergebnisse einerseits und die Untersuchung von Bisphenolato-Komplexen als Ziegler-Katalysatoren andererseits (vgl. Abschnitt 1.4) führten zu den Arbeiten von Schrock et al., in denen verschiedene Komplexe mit einem Diarylether-verbrückten Liganden (s. Abbildung 1.2.1, II) untersucht werden. Der Dimethyl-Zirconium-Komplex erweist sich nach Aktivierung mit $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ als Katalysator für die lebende Polymerisation von 1-Hexen.^[8,9]

1.3 Cyclopentadienyl-Aryloxy-Komplexe

Vergleichbar zu den Amido-Cyclopentadienyl-Komplexen sind die von Nomura et al. untersuchten Cyclopentadienyl-Aryloxy-Komplexe des Titans (vgl. Abbildung 1.3.1). Neben dem formalen Ersatz eines Stickstoff- durch ein Sauerstoffatom liegen zwei Liganden vor und keine verbrückte Spezies.



Cyclopentadienyl-Ligand = Cp, ⁿBu-Cp,
^tBu-Cp, 1,3-Me₂-Cp, 1,3-^tBu₂-Cp, Cp*

Abbildung 1.3.1: Cyclopentadienyl-Aryloxy-Komplexe des Titans^[10]

Aktiviert werden die Komplexe entweder mit MAO oder mit einer Kombination von Triisobutylaluminium und Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat.^[11] Die Aktivität der jeweiligen Katalysatoren hängt dabei entscheidend von den Substituenten am Cyclopentadienylring ab. Während der 1,3-Dimethylcyclopentadienyl-Komplex in der Polymerisation von Styrol den aktivsten Katalysator ergibt und bei der Copolymerisation mit Ethen ein Copolymer mit hohem Styrol-Gehalt produziert,^[12] ist der Pentamethylcyclopentadienyl-Komplex ein guter Katalysatorvorläufer für die Polymerisationen von 1-Hexen und 1-Octen^[13] sowie für die Copolymerisation von 1-Hexen mit Ethen.^[14] Mit ⁱBu₃Al/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] als Cokatalysator kann die Aktivität bei der Homopolymerisation dabei gegenüber dem MAO-aktivierten System noch verdreifacht werden.^[15] Bei den Copolymerisationen von Ethen mit 1-Buten oder 1-Hexen erhält man Copolymere mit gleichmäßiger Verteilung der länger-kettigen Monomeren, d. h. auf zwei bis vier Ethen-Einheiten folgt eine Comonomer-Einheit.^[11,14]

Auffällig ist, dass der 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl-Komplex bei der Copolymerisation von 1-Hexen mit Ethen (mit MAO als Cokatalysator) aktiver ist als in den jeweiligen Homopolymerisationen.^[13] Als Erklärung für dieses Phänomen führen die Autoren eine verringerte sterische Hinderung an, wenn auf den Einbau von 1-Hexen die Koordination und Insertion eines Ethen-Moleküls erfolgt. Allerdings lässt sich damit nicht erklären, warum die Copolymerisation auch im Vergleich zur Ethenpolymerisation mit höherer Aktivität verläuft.

1.4 Bisphenolato-Komplexe als Katalysatorvorläufer für die Polymerisation von α -Olefinen

1.4.1 Strukturen und Polymerisationsergebnisse

Eine weitere Familie von Liganden sind die Bisphenolate, die sich hinsichtlich der Brücke zwischen den Ringen sowie den Substituenten unterscheiden. Eine Übersicht über die Vielzahl der in frühen Übergangsmetallkomplexen eingesetzten Bisphenole zeigt Abbildung 1.4.1.

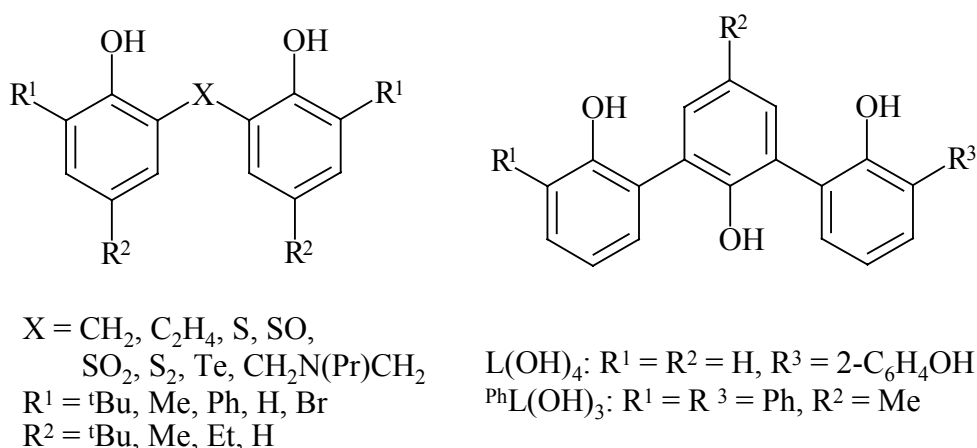


Abbildung 1.4.1: Bis- und Polyphenole als Ligandvorläufer

Die ersten mbmp-Komplexe des Titans ($\text{R}^1 = \text{tBu}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{X} = \text{CH}_2$) werden von Floriani et al. beschrieben. Ihr Interesse liegt dabei auf der Analyse der Strukturen unter Verwendung der Methylenprotonen als Sonde für die Koordination des Zentralatoms. Die beiden Protonen sind diastereotop und die Differenz der chemischen Verschiebung der beiden Signale nimmt mit der Koordinationszahl des Titans zu.^[16,17]

Die Eignung von tbmp-Titan-Komplexen ($\text{R}^1 = \text{tBu}, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{X} = \text{S}$) für die Polymerisationskatalyse zeigen schon früh die Arbeiten von Kakugo und Mitarbeitern. Mit MAO als Cokatalysator ergibt (tbmp)TiCl₂ einen sehr aktiven Katalysator für die Polymerisation von Ethen und Propen, wobei Polymere mit hohen Molekulargewichten gebildet werden.^[18] Auch Styrol kann mit dem (tbmp)TiX₂/MAO-System ($\text{X} = \text{Cl}, \text{O}^i\text{Pr}$) polymerisiert werden. Bei dem mit hoher Aktivität erzeugten Polymer handelt es sich um syndiotaktisches Polystyrol (sPS, Abbildung 1.4.2). Auch die Verwendung von anderen Bisphenolato-Komplexen als Katalysatorvorläufer führt zu sPS, wobei die Aktivität deutlich von der Brücke des Bisphenols abhängt.^[19]

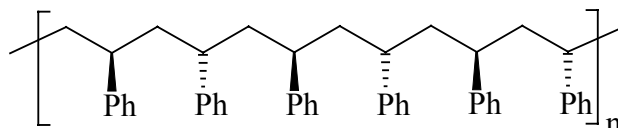


Abbildung 1.4.2: Syndiotaktisches Polystyrol

Die niedrigste Aktivität zeigen die mbmp-, gefolgt von den ebmp-Komplexen ($R^1 = {}^t\text{Bu}$, $R^2 = \text{Me}$, $X = \text{C}_2\text{H}_4$). Mit ca. 20-fach höherer Aktivität folgen sibmp- ($R^1 = {}^t\text{Bu}$, $R^2 = \text{Me}$, $X = \text{SO}$) und schließlich die tbmp-Komplexe. Dieser Unterschied liegt z. T. an der erhöhten Lewis-Acidität des Metallzentrums, die durch die Koordination des Schwefel- bzw. Sauerstoffatoms der Brücke zustandekommt. Aus der Reihe fällt der MAO-aktivierte Komplex $(\text{ebmp})\text{Ti}(\text{Cl})(\text{Cp}^*)$, der vermutlich aufgrund der Bildung eines $[\text{Cp}^*\text{TiR}]^+$ -Kations die höchste Aktivität dieser Systeme zeigt. Mit den tbmp-Komplexen gelingt auch die Copolymerisation von Ethen und Styrol. Der Diisopropoxo-Komplex zeigt eine doppelt so hohe Aktivität wie der Dichlorokomplex und ergibt dabei ein Gemisch aus sPS und einem alternierenden isotaktischen Copolymer.^[20] Bei der Verwendung von $(\text{mbmp})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ als Katalysatorvorläufer beobachtet man wie bei den bereits erwähnten Homopolymerisationen eine geringere Ausbeute.

Neben tbmp-Komplexen untersuchen Schaverien et al. auch Systeme mit Bisphenolato-Liganden auf der Basis von Biphenyl bzw. Binaphthyl, um durch stereochemisch rigide Ligandensysteme zu stereoregularen Polymerisationskatalysatoren zu gelangen (vgl. Abbildung 1.4.3).

Neben der Polymerisation von Ethen lassen sich nach Aktivierung mit MAO auch 1-Hexen und 1,3-Butadien polymerisieren. Im Falle des 1-Hexens werden mit den Titankomplexen des Biphenylliganden als Katalysatorvorläufer nur Oligomere gebildet. Das Poly(1-hexen) ist i. d. R. ataktisch, lediglich der Dichloro-Zirconium-Komplex mit $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3$ (s. Abbildung 1.4.3) ergibt ein Polymer, das zu über 85 % isotaktisch ist. Die Polymerisationen von 1,3-Butadien ergeben Polybutadiene mit einem geringen Gehalt von 1,2-Vinyleinheiten und z. T. hohen 1,4-cis-Anteilen. Auch hier zeigt der Dichloro-Titan-Komplex des Biphenylliganden ein abweichendes Ergebnis mit 30 % 1,2-Vinyleinheiten.^[21,22]

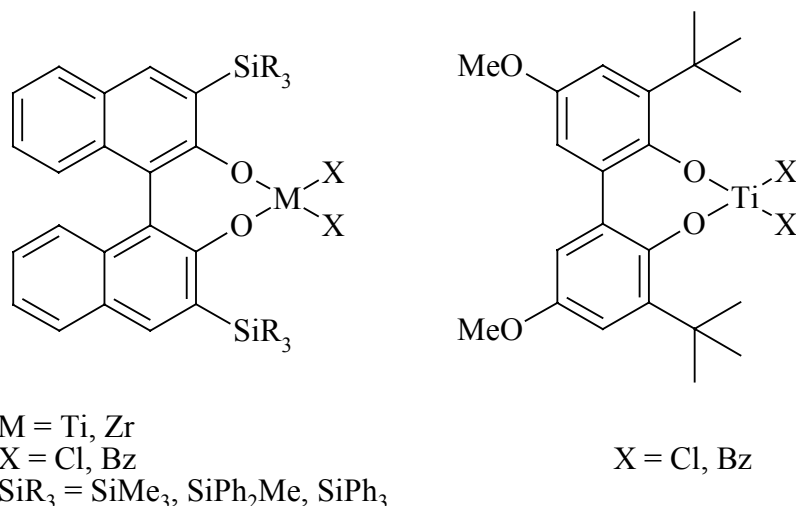


Abbildung 1.4.3: Bisphenolato-Komplexe mit Binaphthyl- und Biphenyl-Gerüst^[22]

Eine umfassende Untersuchung von Bisphenolato-Titan-Komplexen, die sich in der Brücke X des Liganden unterscheiden (vgl. Abbildung 1.4.1, $R^1 = \text{}^t\text{Bu}$, $R^2 = \text{Me}$, $X = \text{S, CH}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{SO, SO}_2$), wurde von Okuda und Mitarbeitern durchgeführt. Halogeno- und Isopropoxo-Komplexe wurden dargestellt und deren Eigenschaften in der Polymerisationskatalyse nach Aktivierung mit MAO untersucht. In der Homopolymerisation von Ethen und in den Copolymerisationen mit Styrol oder 1-Hexen ergeben die tbmp-Komplexe die aktivsten Katalysatoren, gefolgt von den sibmp- und sobmp-Komplexen ($R^1 = \text{}^t\text{Bu}$, $R^2 = \text{Me}$, $X = \text{SO}_2$). Die beiden alkenylverbrückten Systeme zeigen nur mäßige Aktivitäten.^[23,24] Nach den Ergebnisse von Takaoki und Miyatake führt ein Ersatz der *tert*-Butyl-Gruppen des tbmp-Liganden durch Triisopropylsilyl-Gruppen zu einer Steigerung der katalytischen Aktivität.^[25] Die Strukturen der Komplexe zeigen den Einfluss der Brücke auf die Koordinationszahl am Titanzentrum. Während die Komplexe mit mbmp- und ebmp-Liganden monomer mit vierfach koordiniertem Zentralatom und verzerrt tetraedrischer Geometrie vorliegen,^[26,27] führt eine koordinierende Brücke zu oktaedrischen Komplexen.^[24,28,29] Die Koordinationszahl sechs wird durch Dimerisierung oder durch Koordination weiterer Liganden wie THF oder $\text{}^i\text{PrOH}$ erreicht. Die dimeren Komplexe zeigen eine einheitliche Struktur. Die beiden Bisphenolato-Sauerstoff- und die beiden verbrückenden Atome belegen die vier äquatorialen Positionen, während das Bisphenolato-Brückenatom und ein weiterer Ligand die axialen Positionen besetzen. In Abbildung 1.4.4 ist als Beispiel die Struktur des $[(\text{tbmp})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ wiedergegeben.

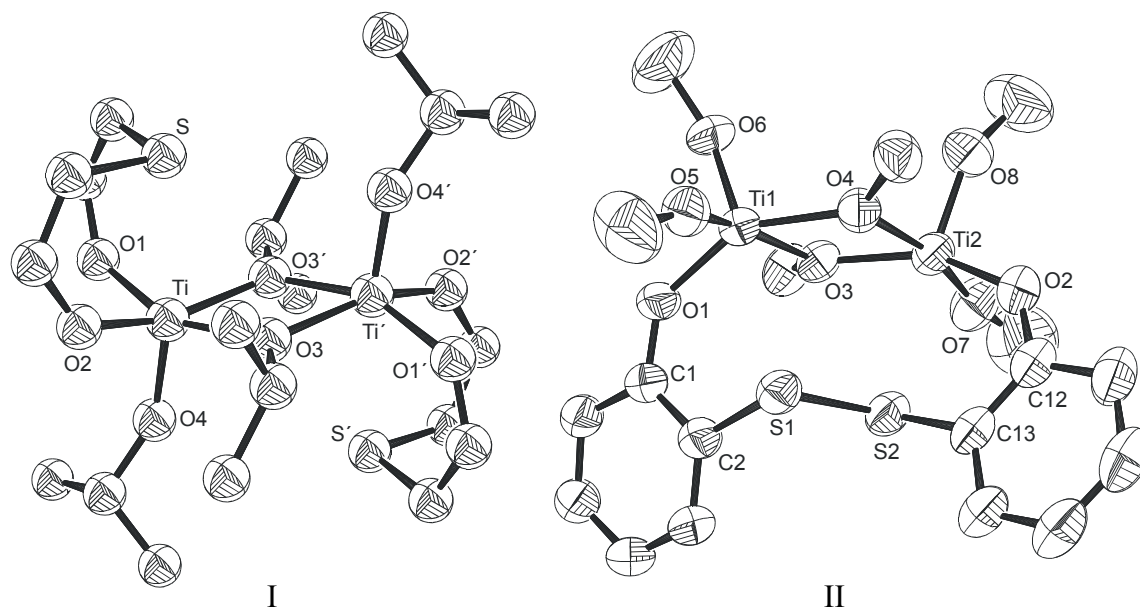


Abbildung 1.4.4: Molekülstrukturen von $[(\text{tbmp})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ (I) und $[(\text{dtbmp})\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6]$ (II) im Festkörper (Die Liganden sind z.T. stark vereinfacht dargestellt.)^[28,30]

Diese Dimerisierung findet sich auch bei Komplexen mit dem Disulfid-verbrückten dtbmp-Liganden ($\text{R}^1 = {}^t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{X} = \text{S}_2$), wobei die Spezies $[(\text{dtbmp})\text{Ti}(\text{OR})_2]_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, ${}^n\text{Bu}$) analog den oben beschriebenen Strukturen vorliegen. Aufgrund der zwei möglichen Donoratome in der Brücke existiert auch der dimere Komplex $[(\text{dtbmp})\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6]$, in welchem der Bisphenolato-Ligand jeweils über ein Sauerstoff- und ein Schwefelatom an die Titanzentren gebunden ist. Schließlich sind die Dihalogeno-Komplexe $(\text{dtbmp})\text{TiX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) monomer, wobei durch Koordination beider Schwefelatome die verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie vervollständigt wird.^[30]

1.4.2 Theoretische Beschreibung der Polymerisation von Ethen

Morokuma und Musaev haben mit ihren Mitarbeitern die mit Bisphenolato-Metallkomplexen ($\text{M} = \text{Ti}$, Zr) katalysierte Polymerisation von Ethen theoretisch untersucht. Für ihre Berechnungen legten sie dabei den folgenden Polymerisationsmechanismus zu Grunde. Als aktive Spezies wird ein Alkylation angenommen. Im ersten Schritt bildet ein Ethen-Molekül einen π -Komplex mit dem Kation und insertiert dann in die Metall-Alkyl-Bindung. Das Produkt ist ein Komplexation mit γ -agostischer Wechselwirkung, welches in einem letzten Schritt zum stabileren β -agostischen System umlagert. Die berechneten Systeme beziehen

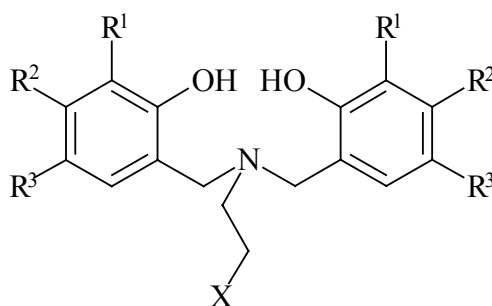
sich auf Chalkogen-verbrückte ($X = O, S, Se, Te$), unsubstituierte Bisphenolato-Liganden. Zusätzlich wurde das Biphenyl-System mit in die Betrachtungen einbezogen.

Verwendet man die Höhe der Insertionsbarriere, d. h. die Energiedifferenz von π -Komplex und Insertions-Übergangszustand, als Maßstab für die relative Polymerisationsaktivität des Katalysators, findet sich eine zunächst gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Für die Schwefel-verbrückten Systeme führt eine Wechselwirkung zwischen Schwefel- und Metallatom zu einer Destabilisierung des π -Komplexes. Daraus ergibt sich eine Verringerung der Insertionsbarriere und somit ein deutlich aktiverer Polymerisationskatalysator. Dies stimmt mit den oben ausgeführten Ergebnissen der Polymerisation mit den Bisphenolato-Komplexen überein, bei denen die tbmp-Komplexe die größten Aktivitäten zeigen.^[31]

Die Berechnungen zeigen weiter, dass bei Verwendung von anderen Chalkogenen als Brückenatom die Insertionsbarriere noch kleiner wird.^[32] Daher sollten diese Systeme auch aktivere Katalysatoren ergeben. Die experimentellen Ergebnisse von Nakamura et al. zeigen jedoch, dass dies zumindest im Falle des Tellurs nicht zutrifft.^[33] Die Tebmp-Komplexe (vgl. Abbildung 1.4.1, $R^1 = {}^t\text{Bu}$, $R^2 = \text{Me}$, $X = \text{Te}$) sind nach Aktivierung mit MAO zwar bessere Katalysatoren als die entsprechenden mbmp-Komplexe, gegenüber den tbmp-Komplexen zeigen sie allerdings eine geringere Aktivität.

1.4.3 Bisphenolato- und Polyaryloxo-Komplexe

Einen neuen Ligandentyp haben Tshuva et al. eingeführt, indem sie ein Bisphenol verwenden, das in der Brücke eine bzw. zwei Aminofunktionen enthält (vgl. Abbildung 1.4.5).



$X = \text{Me}, \text{NMe}_2$

$R^1 = \text{H}, R^2 = R^3 = \text{Me}; R^1 = R^3 = {}^t\text{Bu}, R^2 = \text{H}$

Abbildung 1.4.5: Amino-verbrückte Bisphenole

Beschrieben werden sowohl Titan- als auch Zirconium-Komplexe, bisher wurden jedoch nur mit Letzteren Polymerisationsversuche unternommen. Bei der Polymerisation von 1-Hexen

mit den Dibenzylkomplexen der *tert*-Butyl-substituierten Liganden erweist sich nach Aktivierung mit $B(C_6F_5)_3$ der Zirconium-Komplex mit $X = NMe_2$ als außerordentlich aktiv, während ohne die zusätzliche Aminofunktion ($X = Me$) nur eine moderate Aktivität erzielt wird.^[34,35]

Die Verwendung der in Abbildung 1.4.1 gezeigten Tri- und Tetraphenole als Ligandvorläufer führt zu dimeren und trimeren Komplexen mit fünf- und sechsfach koordinierten Metallzentren. Während die Synthese der Liganden relativ einfach ist, sind die resultierenden Komplexstrukturen aufgrund der vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten der Liganden relativ kompliziert. Durch Modifikation der Liganden wollen Kayal et al. mononukleare Komplexe früher Übergangsmetalle mit definierter Struktur darstellen, um anschließend an diesen Systemen Reaktivitätsstudien durchzuführen, sowohl im Sinne der Katalyse als auch als Modelle der bioorganischen Chemie.^[36]

Einen dreikernigen Komplex beschreiben Heck et al. als Produkt der Umsetzung von $CpZrCl_3$ mit (2-Trimethylsiloxy-3-bromo-5-*tert*-butylphenyl)(2'-trimethylsiloxy-5'-*tert*-butylphenyl)-methan (= Lig). Der Komplex $[(Lig)(CpZr)_3(\mu_3-O)(\mu_2-Cl)_3Cl_2]$ (mit MAO als Cokatalysator) polymerisiert sowohl Ethen als auch Propen, wobei die Aktivität in der Polymerisation von Ethen ca. achtmal höher ist als in der Polymerisation von Propen.^[37]

Im Rahmen ihrer Forschungen zur Katalyse der Hydrierung von Arenen^[38] haben Rothwell et al. Ti-, Ta- und Nb-Komplexe mit einem Phenyl-substituierten Bisphenol (vgl. Abbildung 1.4.1, $R^1 = Ph$, $R^2 = H$, $X = CH_2$) dargestellt. Der Dichloro-Titan-Komplex ist dimer, wobei die beiden Bisphenolato-Liganden jedes Metallzentrum mit jeweils einem Phenolat koordinieren. Die Chloro-Liganden vervollständigen die tetraedrische Koordination.

Schließlich haben Gielen et al. einige mbmp-Titan-Komplexe synthetisiert, die als weiteren Liganden *N,N*-Dimethylbenzylamin enthalten. Dieses koordiniert als zweizähliger Ligand, wie aus Abbildung 1.4.6 zu entnehmen ist.^[39]

Das aus dem entsprechenden Methyl-Komplex mit $B(C_6F_5)_3$ generierte Kation ist kein Polymerisationskatalysator, sondern insertiert ein Molekül Ethen oder Propen (vgl. Kapitel 2.1). Der analoge tbmp-Titan-Chloro-Komplex wurde von Okuda et al. dargestellt und strukturell charakterisiert.^[40]

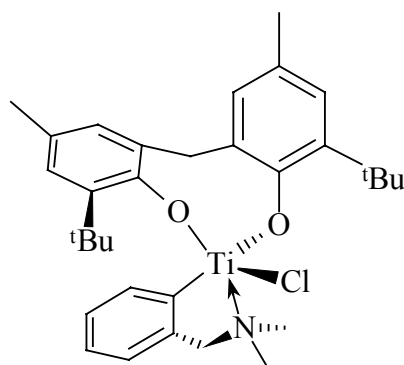


Abbildung 1.4.6: $(mbmp)Ti(\eta^2\text{-o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Cl}$

1.5 Bisphenolato-Komplexe als Katalysatorvorläufer für die Polymerisation von cyclischen Monomeren

Die Arbeiten von Aida et al. zeigen die Möglichkeiten, mit Bisphenolato-Komplexen auch cyclische Monomere wie Carbonate und ϵ -Caprolacton zu polymerisieren. In der Abbildung 1.5.1 sind einige Beispiele für geeignete Monomere wiedergegeben.

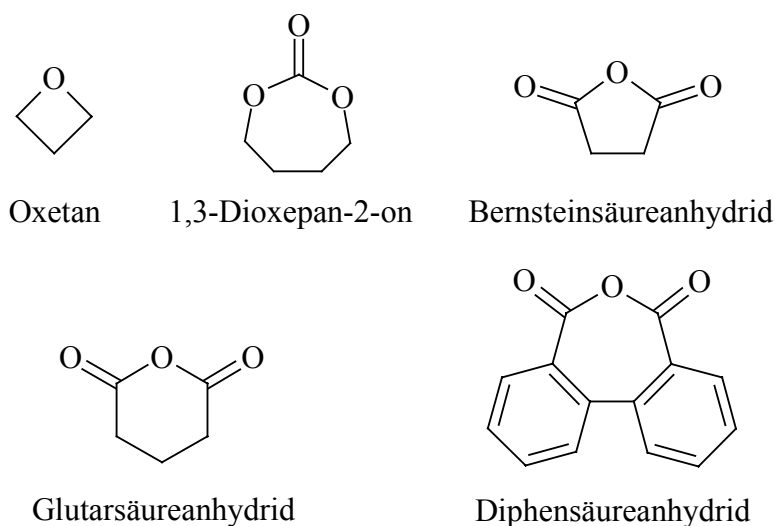
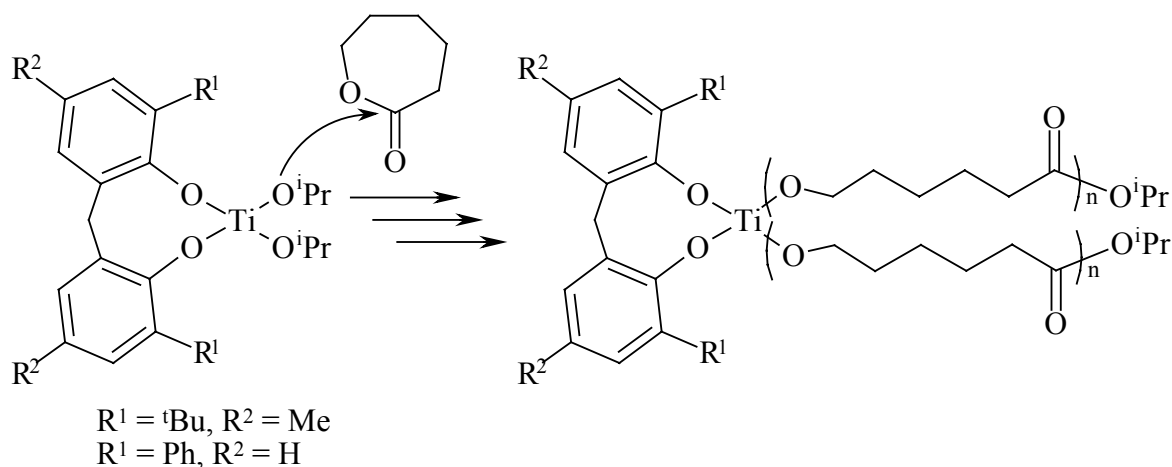


Abbildung 1.5.1: Beispiele für cyclische Monomere

Cokatalysatoren sind hier nicht erforderlich, allerdings sind Spuren von Wasser im Falle des $(mbmp)TiCl_2$ bei der Polymerisation vom 1,3-Dioxepan-2-on (7CC) nötig, um in einem ersten Reaktionsschritt 1,4-Butandiol zu erzeugen, welches im nächsten Schritt ein Titan-koordiniertes 7CC-Molekül angreift.^[41] Die Diisopropoxo-Komplexe polymerisieren ϵ -

Caprolacton, wobei pro Katalysatormolekül zwei Polymerketten gebildet werden (vgl. Schema 1.5.1).^[42]



Schema 1.5.1: Polymerisation von ϵ -Caprolacton mit Bisphenolato-Titan-Komplexen

Wie bei der Polymerisation von 1,3-Dioxepan-2-on sind die Polydispersitäten gering und die Molekulargewichte der Polymere vom Monomerumsatz linear abhängig. Beides spricht für eine lebende Polymerisation. Bestätigt wird dies durch ein zweistufiges Experiment, in dem nach vollständigem Umsatz des Monomers ein zweiter Monomerzusatz erfolgt. Die Molmasse des Polymers nimmt dabei entsprechend der zugesetzten Menge an Monomer zu. Auch die Copolymerisation von Oxetan mit cyclischen Säureanhydriden (vgl. Abbildung 1.5.1) gelingt mit $(\text{mbmp})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$, wobei die entstehenden Copolymere reich an alternierenden Sequenzen sind.^[43] Zu Blockcopolymeren von Oxetan und ϵ -Caprolacton gelangt man unter Verwendung der Triflatokomplexe, die durch Umsetzung der Dichlorokomplexe mit einem Äquivalent Silbertriflat dargestellt werden. Die Triflatokomplexe initiieren die kationische Polymerisation von Oxetan, die nach vollständigem Monomerumsatz mit $(\text{Ph}_3\text{PEt})\text{Br}$ gequenchet wird. Die sich anschließende anionische Polymerisation von ϵ -Caprolacton führt dann zum Copolymer. Auch ohne Quencher erhält man ein Blockcopolymer, allerdings mit einer etwas breiteren Molekulargewichtsverteilung.^[44]

1.6 Vanadium-Komplexe

Weniger erforscht sind metallorganische Komplexe des Vanadiums für die Polymerisationskatalyse. Gründe hierfür sind die verschiedenen Oxidationsstufen dieses Metalls, die relativ leichte Oxidation bzw. Reduktion der einzelnen Spezies und die damit verbundenen Schwierigkeiten in der Synthese der Vanadium-Komplexe.

Bekannt sind die Cyclopentadienyl-Imido-Komplexe (vgl. Abbildung 1.6.1, I), bei denen die $1\sigma,2\pi$ -Bindung zwischen Imido-Stickstoff und Vanadium ($V=NR$) als isolobal zur Cp-Ti-Bindung angesehen werden kann. Die Komplexe lassen sich mit MAO oder Diethylaluminiumchlorid für die Polymerisation von Ethen aktivieren, wobei die Aktivitäten mäßig sind.^[45]

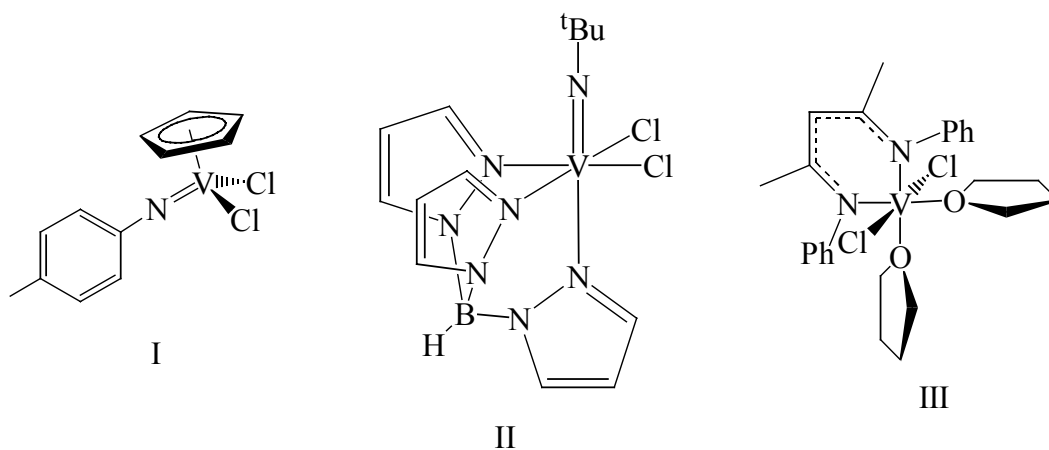


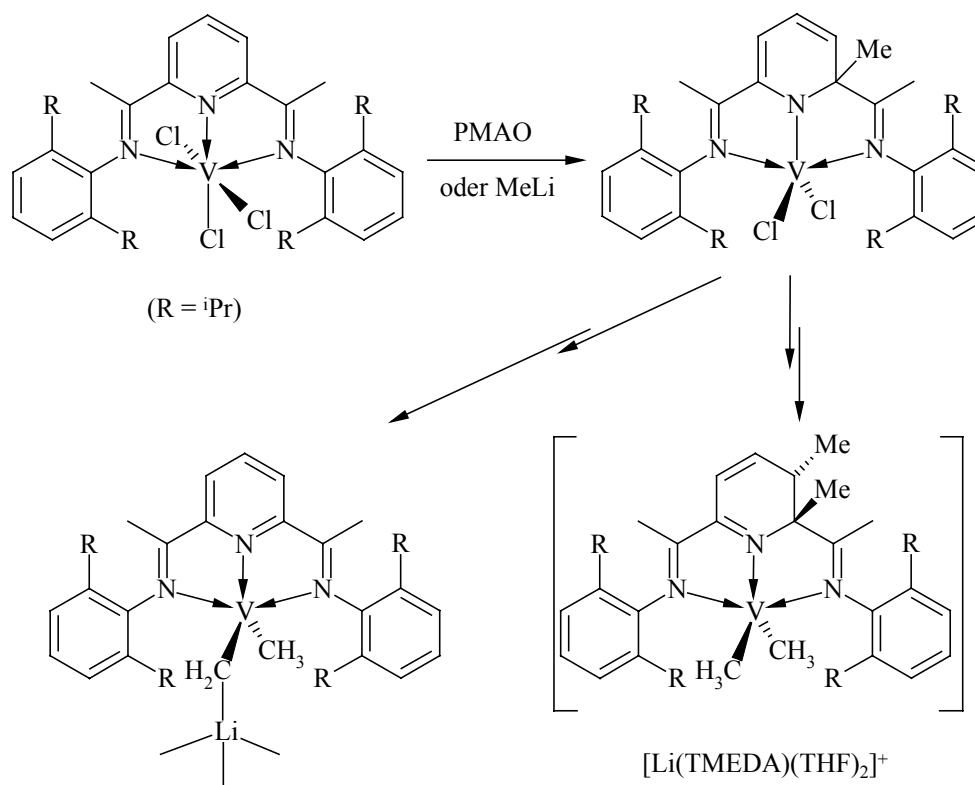
Abbildung 1.6.1: Beispiele für Cyclopentadienyl-Imido- (I), Imido- (II) und Diimino-Komplexe (III)

Ersetzt man den Cp- durch den Hydrotris(pyrazolyl)borato-Liganden, erhält man eine weitere Klasse von Vanadium-Komplexen (vgl. Abbildung 1.6.1, II), die nach Aktivierung mit MAO geringe Aktivitäten in der Polymerisation von Ethen zeigen. Scheuer et al. untersuchen diese Systeme aufgrund ihrer Isolobalität zu den Metallocenen der vierten Gruppe.^[46] In Analogie zu den Amido-Cyclopentadienyl-Komplexen des Titans haben Witte et al. den Vanadium(IV)-Komplex $V(\eta^5:\eta^1-C_5H_4(CH_2)_2N^iPr)Cl_2$ synthetisiert. Mit MAO als Cokatalysator resultiert ein Katalysatorsystem mit guter Aktivität für die Polymerisation von Ethen, welche nur halb so groß ist wie für den entsprechenden Titan-Komplex $Ti(\eta^5:\eta^1-C_5H_4(CH_2)_2N^iPr)Cl_2$.^[47]

Ein weiteres Ligandensystem bilden die β -Diketone^[48,49] und die davon abgeleiteten β -Diimine.^[50] Die damit synthetisierten Vanadium(III)-Komplexe (vgl. Abbildung 1.6.1, III)

können mit Diethylaluminiumchlorid oder MAO für die Polymerisation von Ethen sowie für die Copolymerisation mit Propen aktiviert werden.

Unerwartete Reaktionen zeigt ein von Gambarotta und Mitarbeitern beschriebener Komplex. Basierend auf den Arbeiten von Gibson et al. zu Eisen- und Cobalt-Komplexen mit 2,6-Bis(imino)pyridyl-Liganden^[51,52] synthetisierten sie einen analogen Vanadium(III)-Komplex, der bei Umsetzung mit Methylolithium oder MAO zunächst am Liganden methyliert wird. In einer weiteren Reaktion wird unter Reduktion des Vanadiumzentrums entweder die Methylgruppe wieder abgespalten, oder eine zweite in den Liganden eingeführt, so dass zwei verschiedene Vanadium(I)-Komplexe gebildet werden (vgl. Schema 1.6.1).^[53] Welche Spezies isoliert wird, hängt davon ab, ob *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) zugesetzt wird.



Schema 1.6.1: Alkylierungen an einem 2,6-Bis(imino)pyridyl-Vanadium-System

Verwendet man die beiden Vanadium(III)-Komplexe als Katalysatorvorläufer, erhält man die gleichen Polymerisationsergebnisse, d. h. aus dem dunkelroten Trichloro-Komplex wird bei der Aktivierung mit MAO zunächst der smaragdgrüne Dichloro-Komplex mit dem monomethylierten 2,6-Bis(imino)pyridyl-Liganden gebildet. Das mit guter Ausbeute gebildete Polyethen weist neben hohen Molekulargewichten sehr breite Polydispersitäten auf,

welche durch die Anwesenheit zweier katalytisch aktiver Zentren mit unterschiedlicher Aktivität erklärt werden.

Die beiden Vanadium(I)-Komplexe sind keine geeigneten Katalysatorvorläufer. Mit MAO als Aktivator werden keine Polymerisationskatalysatoren gebildet, so dass die Reduktion des Vanadiums als ein möglicher Deaktivierungsschritt angesehen werden kann.

Takaoki und Miyatake berichten von tbmp-Komplexen des fünfwertigen Vanadiums als Katalysatorvorläufer.^[25] Nach Aktivierung mit MAO polymerisieren sowohl (tbmp)V(O)Cl als auch (tbmp)V(O)(OC₄H₉) Propen. Letzteres ergibt dabei ein zu 68 % isotaktisches Polymer, das sich bei genauerer Analyse als Gemisch aus ataktischem und isotaktischem Polypropen herausstellt, während der Chloro-Komplex eine geringere Stereoselektivität bei nahezu vierfacher Aktivität zeigt. Diese liegt in der gleichen Größenordnung wie im Falle des Titan-Komplexes (tbmp)TiCl₂. Die Polymerisation von Ethen ist nicht beschrieben.

Nur wenige Bisphenolato-Komplexe des Vanadiums sind in der Literatur beschrieben. Neben den Chlorokomplexen (mbmp)V(O)Cl und (mbbp)V(O)Cl haben Toscano et al. die einzigen bekannten Bisphenolato-Alkyl-Komplexe, in den der Chloro-Ligand gegen die Trimethylsilylmethyl-Gruppe ausgetauscht ist, synthetisiert.^[54] Schermerhorn beschreibt die beiden Alkylkomplexe (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₂R) (R = Ph, CHCH₂).^[55]

Sowohl Vanadium-haltige Enzyme^[56,57] als auch Komplexe mit chiralen Liganden^[58] können die asymmetrische Oxidation von Sulfiden katalysieren. Daher haben Cornman et al. tbmp- und sibmp-Komplexe des Vanadiums synthetisiert. Dabei konnte das (sibmp)(sibmpH)VO neben der direkten Synthese aus (sibmp)H₂ und V(O)(OⁱPr)₃ auch aus den beiden tbmp-Komplexen [(tbmp)V(O)(OEt)]₂ und [(tbmp)V(O)(OH)]₂ durch Umsetzung mit H₂O₂ erhalten werden.^[59]

Floriani et al. haben bei ihrer Suche nach geeigneten Vorläufern für aktive Spezies in der Reduktion von molekularem Stickstoff den einzigen bekannten Bisphenolato-Vanadium(III)-Komplex synthetisiert. Neben dem mbmp- und einem Chloro-Liganden sind zwei Moleküle THF koordiniert. Das Vanadium im (mbmp)VCl(THF)₂ ist trigonal-bipyramidal koordiniert.^[60]

1.7 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung von Bisphenolato-Komplexen des Vanadiums und des Titans als Katalysatorvorläufer für die Polymerisation verschiedener α -Olefine.

Im Falle des Titans liegt der Schwerpunkt auf Verbindungen mit dem 2,2'-Thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)-Liganden (**2**). Aus dem zunächst darzustellenden (tbmp)(*o*-C₆H₄CH₂NMe₂)TiCl werden Alkylkomplexe synthetisiert und das Komplexkation generiert. Dieses wird analog zum mbmp-Komplex-Kation in stöchiometrischen Reaktionen mit α -Olefinen umgesetzt.

Desweiteren wird die Synthese von tbmp-Dialkylkomplexen des Titans sowie deren Eigenschaften untersucht.

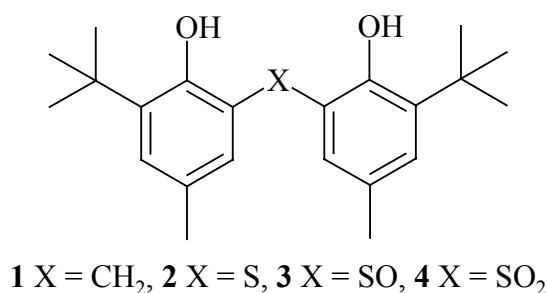


Abbildung 1.7.1: Verwendete Bisphenole für die Komplexierung von Titan und Vanadium

Die Syntheseeziele bei den Vanadiumkomplexen umfassen sowohl Chloro- als auch Alkylkomplexe, wobei die Oxidationsstufe des Metalls von +III bis +IV variiert wird. Bei den Untersuchungen zur Polymerisation von α -Olefinen werden neben B(C₆F₅)₃ auch Aluminium-Alkyl-Verbindungen als Cokatalysatoren eingesetzt.

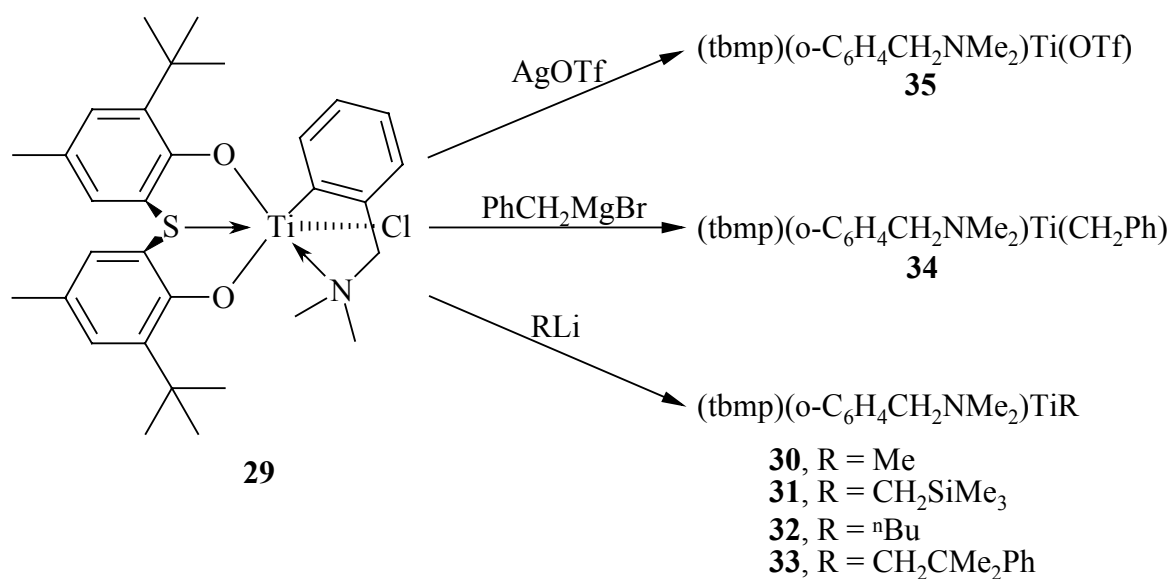
Abschließend werden Versuche zur Copolymerisation von Ethen mit *tert*-Butylacrylat durchgeführt.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Titankomplexe

Nach Gielens et al.^[39] inseriert der Komplex $(mbmp)(o-C_6H_4CH_2NMe_2)Ti(CH_3)$ nach Abspaltung der Methylgruppe durch $B(C_6F_5)_3$ genau ein Molekül Ethen bzw. Propen in die Titan-Aryl-Bindung. Eine Polymerisation findet jedoch nicht statt. Da Titankomplexe mit *tbmp*- an Stelle des *mbmp*-Liganden deutlich aktivere Polymerisationkatalysatoren sind (vgl. Einleitung), wird das entsprechende $(tbmp)(o-C_6H_4CH_2NMe_2)Ti(CH_3)$ (**30**) mit $B(C_6F_5)_3$ und Ethen umgesetzt.

Der Chloro-Komplex **29** wird durch Umsetzung von $(tbmp)TiCl_2$ (**28**)^[21] mit dem Lithiumsalz von *N,N*-Dimethylbenzylamin^[61] dargestellt^[24]. Aus diesen werden Alkylkomplexe sowie der Triflato-Komplex synthetisiert. Eine Übersicht über die Reaktionen zeigt Schema 2.1.1.



Schema 2.1.1

2.1.1 Alkyl-Titan-Komplexe

Die Darstellung des Methylkomplexes **30** erfolgt analog zur Synthese des entsprechenden mbmp-Komplexes^[39] durch Reaktion des Chloro-Komplexes **29** mit einem Äquivalent Methylolithium. Die Aufarbeitung ergibt (tbmp)(o-C₆H₄CH₂NMe₂)Ti(CH₃) (**30**) in guter Ausbeute als gelbes Kristallpulver, welches noch ein Äquivalent Diethylether enthält. Durch Umkristallisieren aus Hexan kann das etherfreie Produkt quantitativ erhalten werden.

Die Kristallstruktur des Chlorokomplexes **29** ist bekannt^[24]. Das Titanzentrum ist im Komplex verzerrt oktaedrisch koordiniert: die beiden Sauerstoffatome sowie die zweizählig koordinierte Aminobenzyl-Gruppe bilden eine quadratische Ebene, während das Schwefel- und das Chloratom zueinander *trans*-ständig angeordnet sind (wie in Schema 2.1.1 angedeutet). Durch die Koordination des Stickstoffatoms werden die beiden Methylenprotonen und die beiden Methylgruppen am Stickstoff diastereotop, und der gesamte Komplex weist keine Symmetrie auf. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt dementsprechend zwei Dubletts für die Methylen- und zwei breite Singulets für die Methylprotonen.

Diese Aufspaltung kann als Hilfsmittel zur Strukturaufklärung bei dem Methylkomplex **30** herangezogen werden. Da von der Verbindung keine geeigneten Kristalle erhalten wurden, konnte keine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Das ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **30** weist bei 20 °C jeweils nur ein Signal für die Methylenprotonen und die Methylgruppen auf. Damit entspricht das Spektrum einer C_s-symmetrischen Verbindung und eine feste Koordination des Stickstoffatoms ist damit ausgeschlossen. Es stellt sich die Frage, ob dies temperaturabhängig ist, d.h. ob durch einen auf der NMR-Zeitskala schnellen Wechsel zwischen koordinierter und nicht koordinierter Aminogruppe die Signale gemittelt erscheinen, oder ob das Stickstoffatom nicht koordiniert.

Um dies zu überprüfen, wird eine Lösung des Komplexes **30** in Toluol-d₈ bei Variation der Temperatur NMR-spektroskopisch untersucht. Beim Abkühlen werden die beiden Signale der Aminomethyl- bzw. Methylenprotonen zunächst breiter und spalten schließlich in zwei Paare auf. Die Koaleszenztemperatur beträgt -40 °C, bezogen auf die Methylgruppen des Aminobenzyliganden, woraus sich ein Wert für die freie Übergangsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 45.3$ KJ/mol ergibt. Bei -60 °C schließlich sind die Signale deutlich getrennt und auch die Dublett-Struktur der beiden Methylenprotonensignale wird erkennbar. In Abbildung 2.1.1 sind die Ausschnitte aus beiden Spektren wiedergegeben.

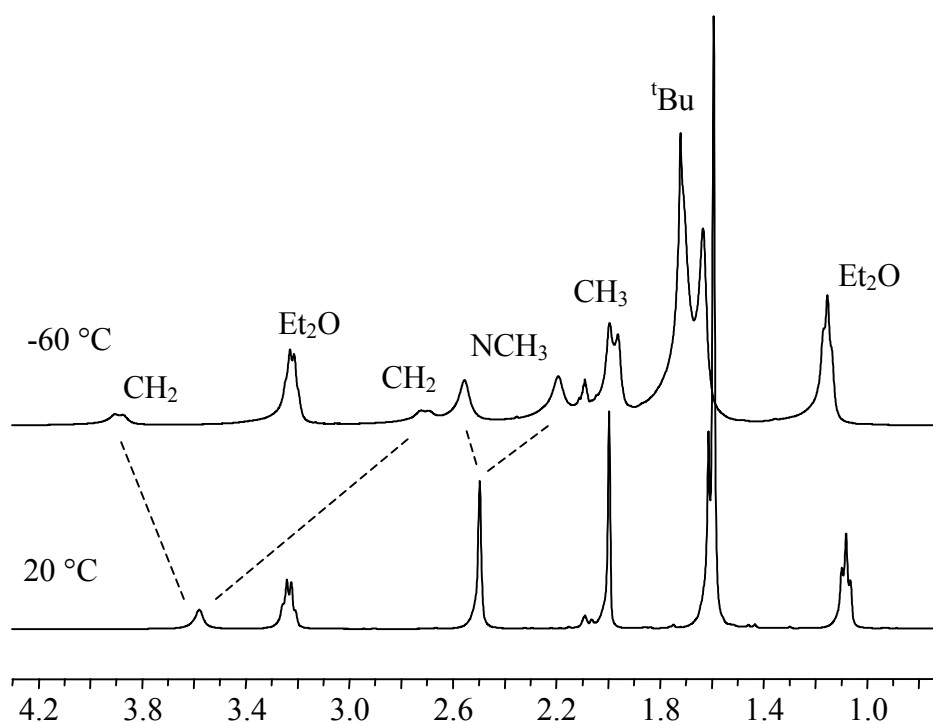


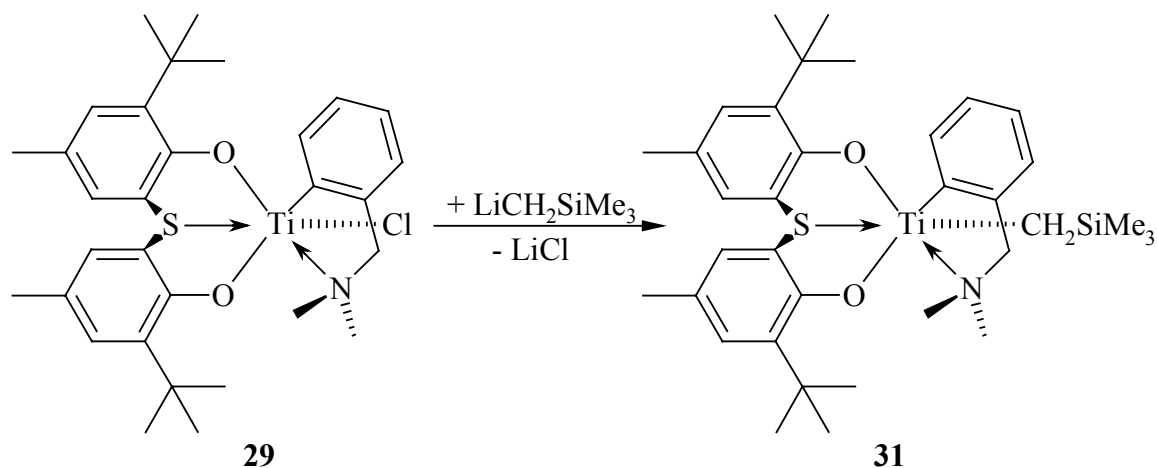
Abbildung 2.1.1: ^1H -NMR-Spektren von Komplex **30** in Toluol (δ in ppm)

Die Aufspaltung der Signale für die Methyl- und *tert*-Butylgruppen des *tbmp*-Liganden ist erkennbar. Offensichtlich liegt bei tieferen Temperaturen analog zum Chlorokomplex **29** eine Metall-Koordination des Amins über das Stickstoffatom vor, woraus eine C_1 -Symmetrie für den Komplex resultiert. Es liegt nahe, dass im Festkörper eine entsprechende Molekülstruktur vorliegt, die sich formal von der des Chlorokomplexes durch einen Ligandenaustausch ableiten lässt.

Das Massenspektrum des Komplexes **30** zeigt neben dem Peak für das Kation $[(\text{tbmp})(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ti}]^+$ nur wenige Signale.

Die Darstellung des Trimethylsilylmethylkomplexes **31** gelingt durch Umsetzung des Chlorokomplexes **29** mit Trimethylsilylmethylolithium in sehr guter Ausbeute (vgl. Gleichung 2.1.1).

Auch hier erhält man zunächst Diethylether-haltige Kristalle, durch Umkristallisieren aus Hexan die lösungsmittelfreie Verbindung $(\text{tbmp})(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ (**31**). Im Gegensatz zum Methylkomplex **30** sind im ^1H -NMR-Spektrum bereits bei $6\text{ }^\circ\text{C}$ alle Methylen-, Methyl- und *tert*-Butyl-Signale aufgespalten. Auch die Methylenprotonen der Trimethylsilylmethylgruppe zeigen zwei Dubletts, während die drei Methylgruppen aufgrund freier Drehbarkeit um die $\text{CH}_2\text{-Si}$ -Achse äquivalent sind und nur ein Singulett ergeben.



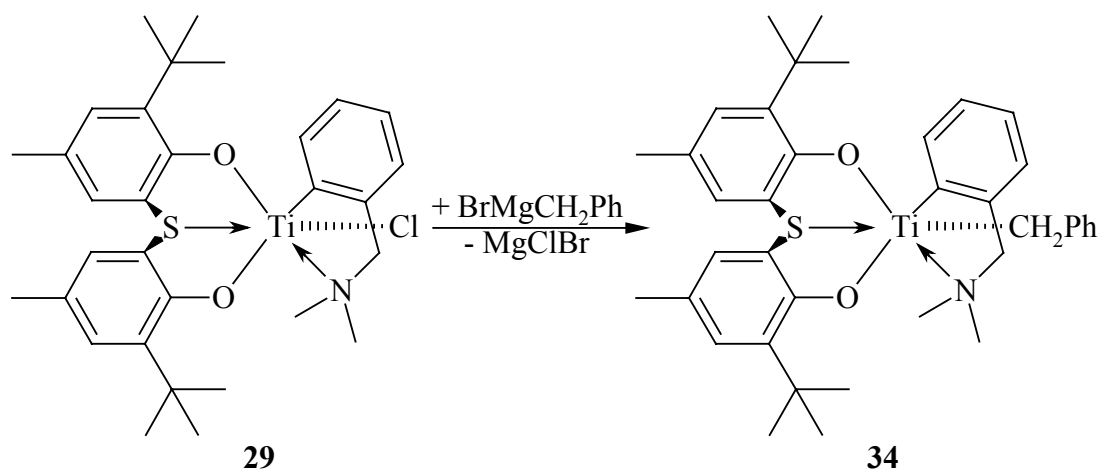
Gleichung 2.1.1

Im Massenspektrum des Trimethylsilylmethylkomplexes **31** entspricht der Peak mit der größten Masse einem Kation, das durch die Abspaltung eines $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$ -Fragments entsteht.

Der analoge Neophylkomplex **32** lässt sich nicht synthetisieren. Nach der Reaktion des Chlorokomplexes **29** mit Neophyllithium zeigte eine NMR-spektroskopische Untersuchung, dass keine Edukte mehr vorhanden waren. Eine Identifizierung der Produkte war nicht möglich. Die Neophylgruppe ist sterisch anspruchsvoll, so dass kein stabiler Komplex gebildet wird.

Mit der n-Butylgruppe als Alkylrest soll untersucht werden, ob der Komplex **33** dargestellt werden kann. Bei n-Alkylgruppen mit β -ständigen Wasserstoffatomen erfolgt i. d. R. eine Zersetzung des Komplexes durch β -Wasserstoffeliminierung und somit Alkenbildung. Um diese Reaktion möglichst zu unterdrücken, erfolgt die Umsetzung des Chlorokomplexes **29** mit n-Butyllithium bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$, und auch während der Aufarbeitung wird die Temperatur bei maximal $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Die schwarz-gelbe Substanz, die man auf diese Weise erhält, ist ein Gemisch aus verschiedenen Produkten. Die Vielzahl der Signale lässt allerdings keine Identifizierung bestimmter Komplex-Verbindungen zu. Deutlich erkennbar sind die Signale des 1-Butens, insbesondere die der olefinischen Protonen. Diese können als Hinweis auf eine Bildung des Alkylkomplexes **33** gesehen werden, der über eine β -Wasserstoffeliminierung unter Bildung des 1-Butens weiterreagiert.

Die Synthese des Benzylkomplexes **34** erfolgt durch Umsetzung der Verbindung **29** mit Benzylmagnesiumbromid (vgl. Gleichung 2.1.2).



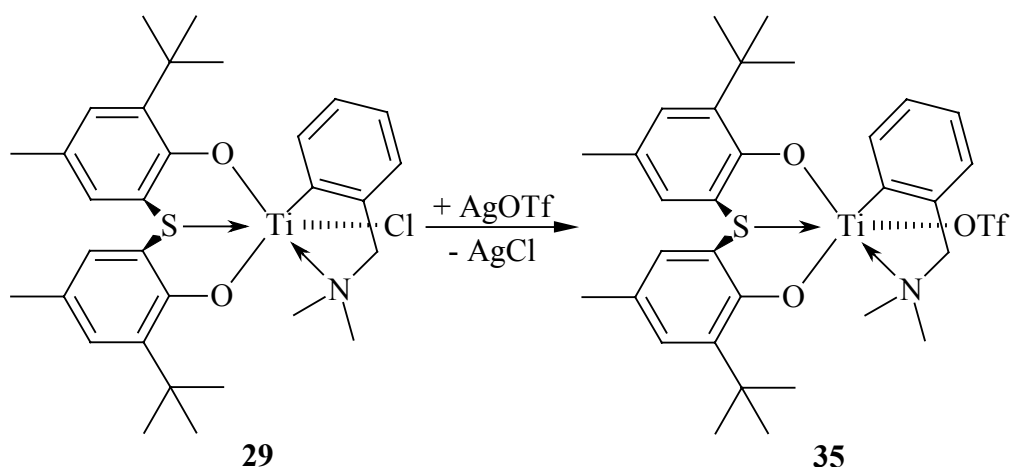
Gleichung 2.1.2

Die Aufarbeitung ergibt das gewünschte $(\text{tbmp})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})$ (**34**) in guter Ausbeute in Form roter Kristalle. Die Farbe beruht wie bei allen Titan-Benzyl-Komplexen auf einer Wechselwirkung des aromatischen Liganden mit dem Titanzentrum. Wie bei anderen Alkylkomplexen zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Raumtemperatur keine Aufspaltung diastereotoper Signale. Erst bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt der Komplex **34** die mit C_1 -Symmetrie verbundenen Aufspaltungen. Während der aromatische Bereich durch die Vielzahl der sich z. T. überlagernden Signale schwer zu interpretieren ist, erkennt man im aliphatischen Bereich deutlich die Signal-Paare der Methylen-, *N*-Methyl- und *tert*-Butylgruppen. Das Singulett für die beiden Methylgruppen des tbmp-Liganden spaltet erst bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Die benzyliischen Protonen geben zwei breite Singuletts. Eine Aufspaltung in Dubletts ist nicht zu erkennen, vermutlich wegen der geringen geminalen Kopplung.

2.1.2 Triflato-Titan-Komplex

Während bei den Alkylkomplexen mit dem mbmp-Liganden keine Kristallstruktur aufgeklärt werden konnte, ist diese für den Triflatokomplex $(\text{mbmp})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ti}(\text{OTf})$ bekannt.^[39] Dieser zeigt eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination des Titans. Da der tbmp-Ligand zusätzlich über das Schwefelatom koordinieren kann, ist für den Komplex $(\text{tbmp})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ti}(\text{OTf})$ (**35**) eine oktaedrische Struktur zu erwarten. Daher wird

dieser Komplex durch Umsetzung des Chlorokomplexes **29** mit Silbertriflat in THF synthetisiert (vgl. Gleichung 2.1.3).



Gleichung 2.1.3

Nach Umkristallisation aus Diethylether erhält man den roten Triflatokomplex **35** in guter Ausbeute.

Das Massenspektrum zeigt neben Peaks für Ligandenbruchstücke ein Signal für das $[(\text{tbmp})(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ti}(\text{OTf})]^+$ -Kation. Auch die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung des Komplexes **35**. Wie bei vielen Titankomplexen zeigt diese einen Kohlenstoffgehalt, der niedriger ist als theoretisch erwartet. Dies liegt wahrscheinlich an der Bildung von Titancarbid bei der Verbrennung.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden sich jeweils ein Singulett für die Methylen-, die Methyl- und die *tert*-Butylgruppen. Die Signale der Methylen- sowie der Aminomethylgruppen sind verbreitert. Auch im aromatischen Bereich erhält man neben den Multipletts für die Ringprotonen des Amins nur zwei Signale für die tbmp-Protonen. Somit ist der Komplex in Lösung bei Raumtemperatur durch einen schnellen Wechsel zwischen koordinierter und nicht koordinierter Aminogruppe scheinbar C_s -symmetrisch. Erwartungsgemäß zeigt auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nur einen einfachen Signalsatz für die Liganden.

Wie bei den Alkylkomplexen kann bei tieferer Temperatur die Koordination der Aminogruppe eingefroren werden. Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das eine Aufspaltung der Signale der *tert*-Butyl-, der Aminomethylgruppen und der Methylenprotonen zeigt. Die beiden Methylgruppen des tbmp-Liganden zeigen trotz der nun vorliegenden C_1 -Symmetrie lediglich ein Signal. Dies lässt sich mit zufälliger Isochronie erklären.

Vergleicht man die Koaleszenztemperaturen T_c der Aminomethylprotonen der Komplexe (tbmp)(*o*-C₆H₄CH₂NMe₂)TiX (X = Cl (**29**), Me (**30**), CH₂SiMe₃ (**31**), CH₂Ph (**34**) und OSO₂CF₃ (**35**)) miteinander, erkennt man die Abhängigkeit vom Liganden X (vgl. Tabelle 2.1.1). Mit zunehmendem sterischen Anspruch erhöht sich die Koaleszenztemperatur, einhergehend mit einer Erhöhung der freien Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger . Für die übrigen Alkylgruppen im Komplex findet sich die gleiche freie Aktivierungsenergie bei anderen Koaleszenztemperaturen. Bei den analogen mbmp-Komplexen haben Gielens et al.^[39] entsprechende Abhängigkeiten beobachtet. Für die Erklärung werden zwei mögliche Mechanismen herangezogen. Einerseits eine Dissoziation der Aminogruppe mit nachfolgender Rotation um die Titan-Kohlenstoff-Bindung, andererseits eine nicht-dissoziative Pseudorotation.^[39] Allerdings wird die Rotation in beiden Fällen durch einen größeren sterischen Anspruch behindert, so dass eine Unterscheidung der beiden möglichen Mechanismen aufgrund der vorliegenden Daten nicht möglich ist. In der Tabelle 2.1.1 sind die Daten der tbmp-Komplexe mit den entsprechenden Werten der mbmp-Komplexe zusammengestellt. Ein Vergleich zwischen den Methyl- und Chlorokomplexen zeigt folgendes: Die zusätzliche Koordination des Titanzentrums durch den Schwefel des tbmp-Liganden führt zu einer Einschränkung der Rotation, was sich in einer höheren freien Aktivierungsenergie auswirkt und sich in einer höheren Koaleszenztemperatur ausdrückt.

Tabelle 2.1.1: Koaleszenztemperaturen und freie Aktivierungsenergien¹⁾

Komplex	X	T_c [K]	ΔG^\ddagger [kJ/mol]
29	Cl	318	62.3
30	Me	233	45.3
31	CH ₂ SiMe ₃	313	61.2
34	CH ₂ Ph	283	57.0
35	OSO ₂ CF ₃	253	50.4
(mbmp)Ti(R)X	Cl	261 ²⁾	51.3 ²⁾
(R = <i>o</i> -C ₆ H ₄ NMe ₂)	Me	227 ²⁾	44.3 ²⁾

¹⁾ Bezogen auf die Aminomethylprotonen. ²⁾ Gielens et al.^[39]

2.1.3 Umsetzungen der Alkyl-Komplexe mit $B(C_6F_5)_3$ und Reaktionen des Kations **36a** mit Olefinen

Aus dem Methylkomplex **30** kann durch Umsetzung mit einem Äquivalent $B(C_6F_5)_3$ in C_6D_5Br bei $-30\text{ }^\circ C$ das Kation $[(t\text{bmp})(o\text{-}C_6H_4CH_2NMe_2)Ti]^+$ (**36a**) dargestellt werden. Es zeigt im 1H -NMR-Spektrum jeweils ein Signal für die Alkylgruppen und auch nur ein Signal für die Methylenprotonen. Damit ist das Kation **36a** offensichtlich C_s -symmetrisch. Gegen eine Koordination des Borat-Anions spricht die Differenz der Verschiebung der Signale der meta- und para-ständigen Fluoratome im ^{19}F -NMR-Spektrum. Diese beträgt 2.7 ppm und liegt damit im Bereich für nicht koordinierte Borat-Anionen. Für koordinierte Borat-Anionen erhält man dagegen Werte für $\Delta(m\text{-}F, p\text{-}F)$ von 3-6 ppm.^[62]

Wenn man zur Darstellung eines Kations das Diethylether-haltige Produkt **30** verwendet, bildet sich das Ether-koordinierte Kation $[(t\text{bmp})(o\text{-}C_6H_4CH_2NMe_2)Ti(OEt_2)]^+$ (**36b**). Dieses ist C_1 -symmetrisch, wie das 1H -NMR-Spektrum bei $-30\text{ }^\circ C$ (s. Abbildung 2.1.2) eindeutig belegt.

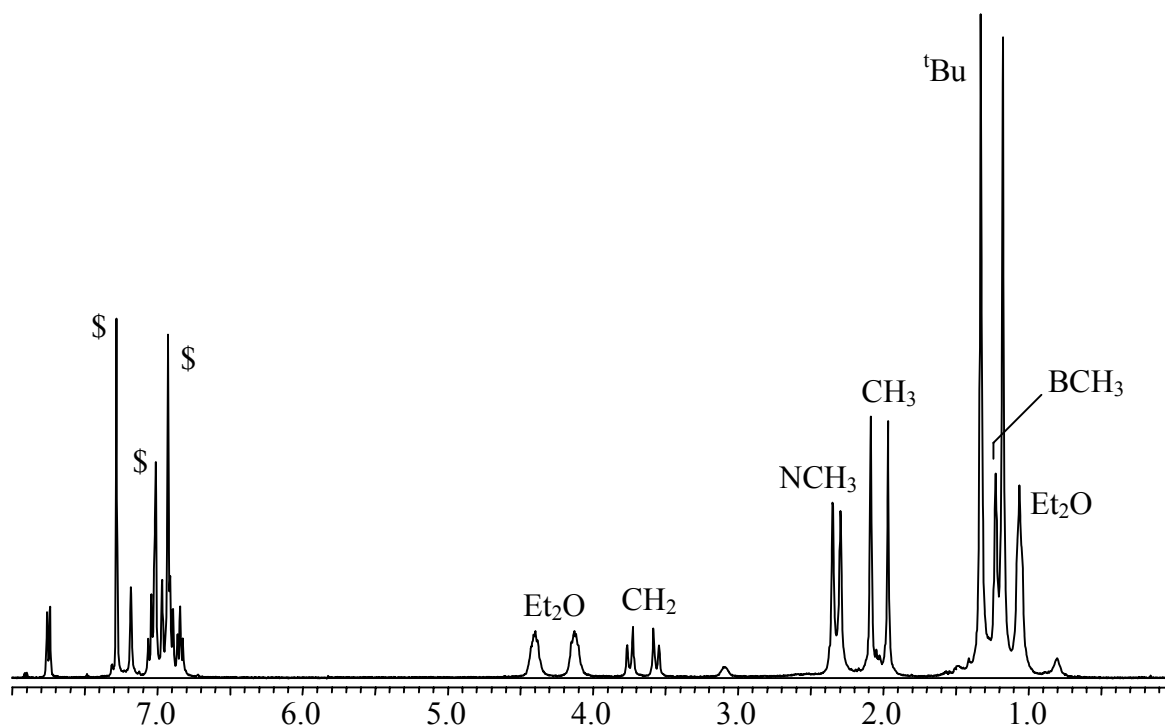
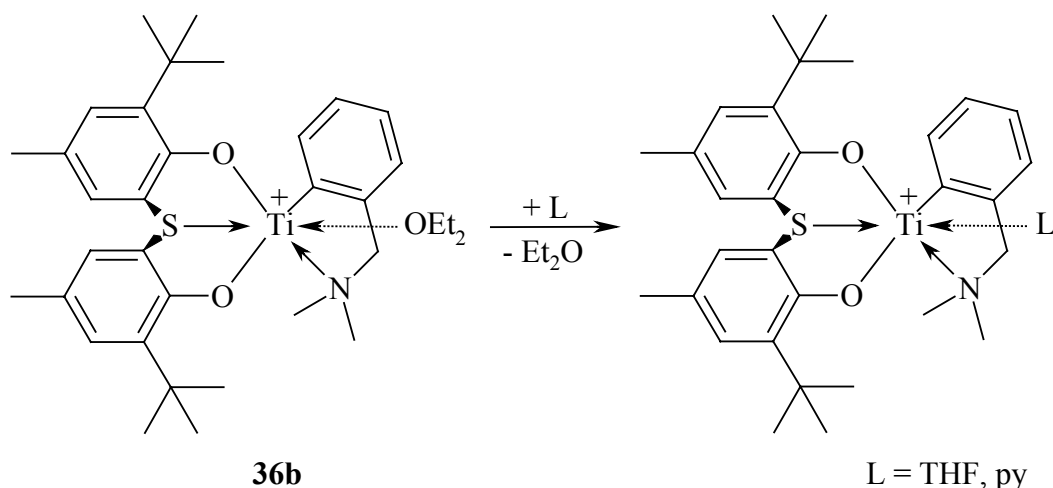


Abb. 2.1.2: 1H -NMR-Spektrum von $[(t\text{bmp})(o\text{-}C_6H_4CH_2NMe_2)Ti(OEt_2)]^+$ (**36b**) in C_6D_5Br
(= \$, δ in ppm)

Neben der Aufspaltung der Signale für die Methylenprotonen und für die Methylgruppen des Aminliganden fällt die deutliche Auftrennung der Signale für den t**bm**p-Liganden auf. Im

aromatischen Bereich lassen sich sechs Signale für die insgesamt acht aromatischen Protonen des Kations unterscheiden. Dies beruht auf der Überlagerung von zwei Signalen der aromatischen *tbmp*-Protonen mit zwei Resonanzen der Benzylamin-Protonen. Auch die beiden Methylengruppen des koordinierten Ethermoleküls sind nicht äquivalent. Zusammen mit der deutlichen Aufspaltung aller Signale spricht dies für eine feste Koordination des Diethylethers mit einer starren Konformation des Komplexkations **36b**.

Hier stellt sich die Frage, ob das Ethermolekül durch andere Lewis-Basen wie THF, Pyridin und *tert*-Butylisocyanid verdrängt werden kann. Um dies zu überprüfen, wird ein Äquivalent der Lewis-Base zu der Lösung des Kations gegeben und die resultierende Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei zeigt sich, dass das Kation im Falle des *tert*-Butylisocyanids erhalten bleibt. Das ¹H-NMR-Spektrum weist neben den bekannten Signalen des Komplexkations **36b** zusätzlich ein Singulett für die *tert*-Butylgruppe des Isocyanids auf.



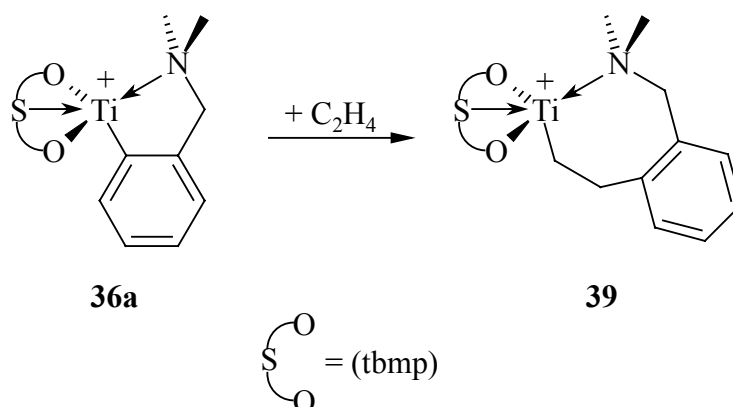
Schema 2.1.2

Ein anderes Bild ergibt sich bei der Umsetzung mit THF. Im ¹H-NMR-Spektrum, das bei -20 °C in Brombenzol aufgenommen wird, erkennt man an der Hochfeldverschiebung des Signals der Methylenprotonen (die nur noch ein Quartett ergeben) dass der Diethylether nicht mehr koordiniert ist (vgl. Schema 2.1.2). Die übrigen Signale im aliphatischen Bereich des Spektrums sind verbreitert, eine paarweise Aufspaltung ist allerdings nicht zu erkennen. Die Ausnahme bilden die Sauerstoff-gebundenen Methylengruppen des THF-Moleküls, die zwei sehr breite Signale erzeugen. Dies berechtigt die Annahme, dass bei tieferer Temperatur die Aufspaltung der anderen Signale beobachtbar ist. Die experimentelle Überprüfung ist allerdings nicht möglich, da das Lösungsmittel einen Schmelzpunkt von -30 °C hat. Erwärmt man die Lösung auf 0 °C, beobachtet man verringerte Signalbreiten und die Resonanzen der

beiden THF-Methylengruppen koaleszieren zu einem breiten Signal. Unbeeinflusst von der Temperatur bleiben das Quartett und das Triplet der Ether-Protonen, woraus man folgern darf, dass das Ethermolekül entgültig verdrängt wird und die scheinbare C_s -Symmetrie des Kations aus schnellen Prozessen resultiert, an denen der Ether unbeteiligt ist. In Frage kommen hier der Wechsel zwischen koordiniertem und nicht-koordiniertem THF einerseits, andererseits auch eine Fluktuation bei der Koordination des Stickstoffs an das Titanzentrum. Der Zusatz von einem Äquivalent Pyridin ergibt ein NMR-Spektrum, in dem die Signale etwas verbreitert sind, während das Quartett für die Methylen- bzw. das Triplet für die Methylgruppen des freien Ethers wieder die vollständige Verdrängung aus dem Komplexation belegen (vgl. Schema 2.1.2). Das hier bereits bei -25 °C keinerlei Aufspaltung der Signale zu beobachten ist, spricht für eine deutlich geringere Stabilität der Konformation des Pyridin-haltigen Kations im Vergleich mit den THF- bzw. Diethylether-Komplexen. Das Ethermolekül ist dank seiner aliphatischen Struktur im Vergleich mit den beiden Cyclischen flexibler und kann daher im Komplex den sterischen Wechselwirkungen mit den anderen Liganden besser ausweichen. Die dadurch festere Koordination sorgt für die deutlich erkennbare C_1 -Symmetrie des Komplex-Kations **36b**. Der sterische Anspruch von THF und Pyridin sorgt hingegen für eine stärkere Wechselwirkung im Komplex und damit für eine schwächere Koordination der Base oder auch der Aminogruppe, weshalb die Komplexe in den NMR-Spektren C_s -symmetrisch erscheinen.

Vom analogen Kation $[(mbmp)(o-C_6H_4CH_2NMe_2)Ti]^+$ ist bekannt, dass es mit Ethen äquimolar reagiert, wobei das Ethenmolekül in die Titan-Kohlenstoffbindung inseriert.^[39] Durch eine sich anschließende langsame Umlagerung entsteht das Komplexation $[(mbmp)(CHMeC_6H_4CH_2NMe_2)Ti]^+$, welches nicht mehr weiter mit Ethen reagiert.

Die tbmp-Komplexe des Titans sind im Vergleich mit ihren mbmp-Analoga nach Aktivierung deutlich bessere Katalysatoren in der Polymerisation von Ethen. Daher wird das Reaktionsverhalten des tbmp-Komplexkations **36a** gegenüber 1-Alkenen untersucht. Zunächst erfolgt die Umsetzung mit Ethen in äquimolarem Verhältnis. Analog zur Darstellung des Monoinsertionsproduktes des mbmp-Komplexkations werden die Versuche zur Synthese des Kations **39** als NMR-Experimente durchgeführt. Dabei kann man beobachten, dass nach Aufkondensieren des Ethens auf die gefrorene Kation-Lösung beim Auftauen an der Oberfläche etwas Festsubstanz entsteht. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt neben den relativ intensitätsschwachen Signalen des Kations **36a** mehrere Resonanzen, die dem Monoinsertionsprodukt **39** zuzuordnen sind.



Gleichung 2.1.4

Eine vollständige Umsetzung entsprechend Gleichung 2.1.4 ist bei dieser Reaktion im NMR-Versuch nicht zu erreichen. Bei dem Feststoff, der beim Auftauen der Lösung auftritt, handelt es sich um Polyethen. Somit reagiert das Monoinsetionsprodukt mit dem vorhandenen Ethen weiter, bevor eine Reaktion mit noch in der Lösung vorhandenen Kationen des Edukts stattfindet. Damit würde ein Gemisch aus dem Kation **36a**, dem Kation **39** und den Polymerisationsprodukten entstehen. Aufgrund der Unlöslichkeit des Polyethens sind hierfür keine Signale bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung zu erwarten. Aufgrund der geringen Substanzmenge ist eine nähere Analyse des Polyethens nicht möglich. Da nur wenige Komplexkationen als Katalysator aktiv sind, ist ihre Konzentration für einen Nachweis mittels der NMR-Spektroskopie zu niedrig. Eine Vergrößerung der Oberfläche der Lösung und somit schnellere Verteilung des Ethens in derselbigen sollte zu erreichen sein, indem die Edukt-Lösung an der Wand des NMR-Röhrchens eingefroren wird.

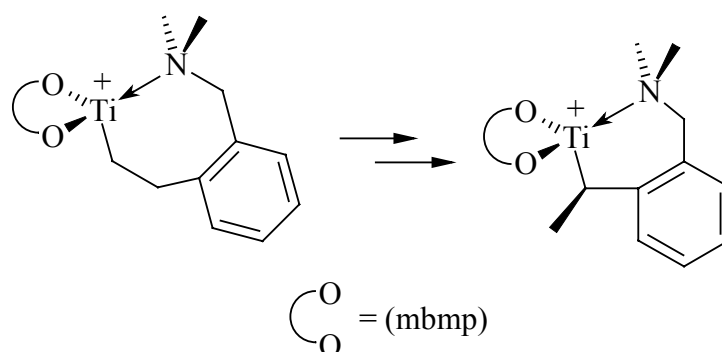
Die Durchführung ergibt ein NMR-Spektrum, das sowohl die Signale des Eduktes als auch die des Monoinsetionsproduktes **39** enthält. Bei der Durchführung des Versuches sieht man im ^1H -NMR-Spektrum zunächst nur die Resonanzen des Eduktes **36a** und zusätzlich ein Singulett für die Ethen-Protonen. Erwärmt man die Lösung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$, kann man innerhalb von wenigen Minuten beobachten, wie diese Signale schwächer werden, während die Resonanzen des Insetionsproduktes **39** an Intensität zunehmen - ein Beleg für die Monoinsetion und die Stabilität des Kations **39** bei niedriger Temperatur. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zur Zersetzung der gelösten Spezies.

Die Beobachtung, dass bereits bei äquimolarer Umsetzung des Kations **36a** mit Ethen eine Polymerisation stattfindet, legt nahe, das System aus $(\text{tbmp})(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ti}(\text{CH}_3)$ (**30**)

und $B(C_6F_5)_3$ als Katalysator einzusetzen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Kapitel 2.4.3 beschrieben.

Durch eine Verringerung der Reaktivität des Kations **36a** könnte eine vollständige Umsetzung zum Monoinsertionsprodukt **39** erreicht werden. Wie oben beschrieben, wird in Anwesenheit von Diethylether ein Ethermolekül koordiniert, so dass sich das Komplekkation **36b** bildet. Dieses sollte weniger reaktiv sein, was sich bei der Durchführung des Versuches auch zeigt. Allerdings ist das Kation **36b** gegenüber Ethen inert und reagiert nicht. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt ausschließlich Edukt-Signalen. Offenbar verhindert die Bindung des Diethylether-Moleküls eine Koordination eines Ethens und somit die Insertion in die Titan-Aryl-Bindung. Dies bestätigt die Vermutung, dass das Ether-haltige Kation **36b** weniger reaktiv ist als das etherfreie **36a**.

Gielens et al.^[39] berichten, dass im Falle des mbmp-Komplex-Kations bei Raumtemperatur eine Umlagerung erfolgt (s. Schema 2.1.3).



Schema 2.1.3

Der erste Schritt ist vermutlich eine β -Wasserstoffeliminierung. Anschließend reagiert das entstandene Styrolderivat unter 2,1-Insertion weiter. Diese Umlagerung kann beim analogen tbmp-Komplex nicht beobachtet werden. Auch nach längerem Stehen bei Raumtemperatur zeigt das 1H -NMR-Spektrum keine neuen Resonanzen. Allerdings verringert sich die Intensität der vorhandenen Signale, wie der Vergleich mit den Lösungsmittelresonanzen zeigt. Außerdem fällt ein Feststoff aus. Hier findet also eine Zersetzung des Komplekkations statt. Somit führt der formale Ersatz des mbmp- durch den tbmp-Liganden wie beim Methylkomplex **30** zu einer geringeren Stabilität.

Nachdem Ethen mit dem Kation **36a** unter Insertion in die Titan-Kohlenstoff-Bindung reagiert, wird das Verhalten weiterer 1-Olefine untersucht. Die entsprechenden Experimente werden als NMR-Versuche durchgeführt. Die Kation-Lösung wird durch Vermischen zweier

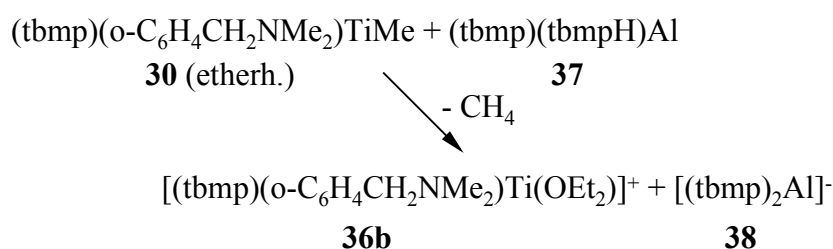
Lösungen von $(\text{tbmp})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ti}(\text{CH}_3)$ (**30**) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ hergestellt und anschließend mit einem Äquivalent des jeweiligen Olefins versetzt.

Im Falle des 1-Butens zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale des Komplexkations **36a**, des Borat-Anions sowie des 1-Butens. Auch bei längerem Stehen bei Raumtemperatur erfolgt keine Insertion, sondern eine Zersetzung des Kations.

Auch 1-Penten und *p-tert*-Butylstyrol reagieren nicht mit dem Kation **36a**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt in beiden Fällen die Signale des unveränderten Ionenpaares und des Olefins.

2.1.4 Umsetzung des Methylkomplexes **30** mit $(\text{tbmp})(\text{tbmpH})\text{Al}$ (**37**)

Aus dem Methylkomplex **30** kann das entsprechende Komplexkation auch durch Umsetzung mit $(\text{tbmp})(\text{tbmpH})\text{Al}$ (**37**)^[63] generiert werden (vgl. Gleichung 2.1.5).



Gleichung 2.1.5

In einem NMR-Versuch mit deuteriertem Brombenzol als Lösungsmittel wird der etherhaltige Methylkomplex **30** mit dem Aluminiumkomplex **37** vermischt und mit dem Solvens versetzt. Die rote Lösung zeigt im NMR-Spektrum die Signale des Kations **36b** und die Resonanzen des C_2 -symmetrischen Komplexanions $[(\text{tbmp})_2\text{Al}]^-$ (**38**). Die Bildung von Methan entsprechend der Gleichung 2.1.5 wird neben der beobachteten Gasentwicklung durch das Singulett bei $\delta = 0.16$ ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt.

Die Struktur des Anions sollte angesichts des ähnlichen Ionenradius ($\text{Al}(+3) : 0.54 \text{ \AA}$, $\text{Ti}(+4) : 0.61 \text{ \AA}$, $\text{V}(+4) : 0.58 \text{ \AA}$, jeweils für $\text{Kz} = 6$)^[64] und der beobachteten Symmetrie den beiden strukturell charakterisierten analogen Komplexen $(\text{tbmp})_2\text{Ti}$ (**43**)^[24] und $(\text{tbmp})_2\text{V}$ (**27**, s. Kapitel 2.2.1) entsprechen. In beiden Fällen handelt es sich um oktaedrische Komplexe mit *cis*-ständigen Schwefelatomen. Da in den NMR-Spektren die Signale des Komplexkations **36b** unabhängig vom Gegenion sind, kann man von einem vollständig Solvens-getrennten

Ionenpaar ausgehen, sowohl bei der Umsetzung mit $B(C_6F_5)_3$ als auch bei der Reaktion mit $(tbmp)(tbmpH)Al$ (**37**).

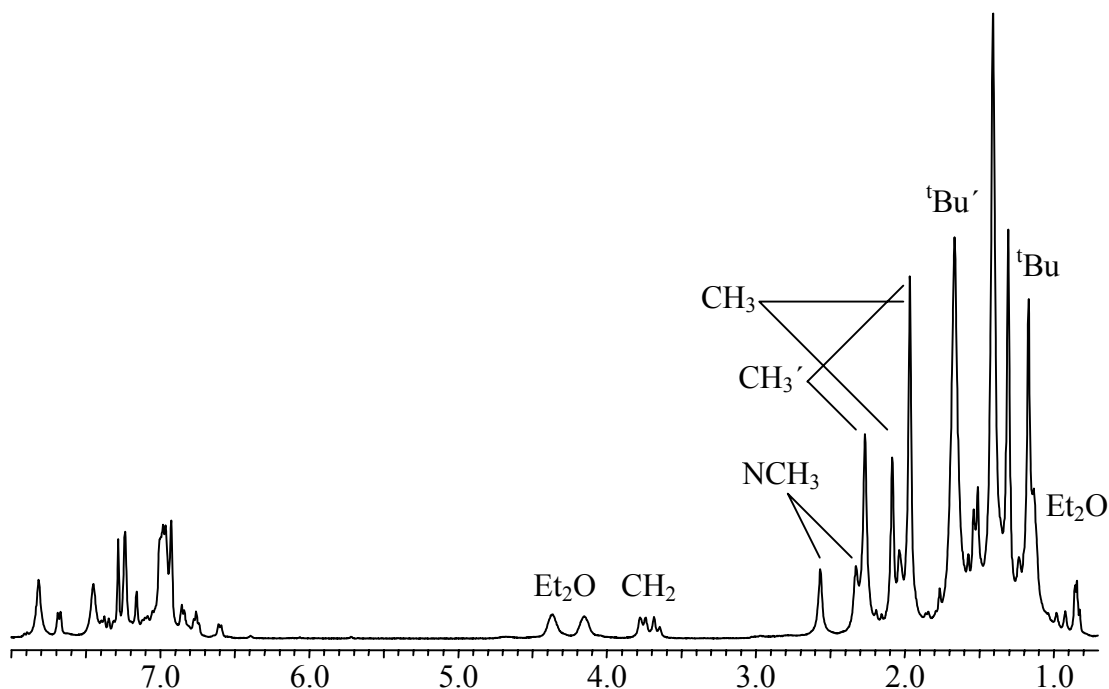


Abbildung 2.1.3: 1H -NMR-Spektrum des Ionenpaares **36b** / **38** in C_6D_5Br (δ in ppm)

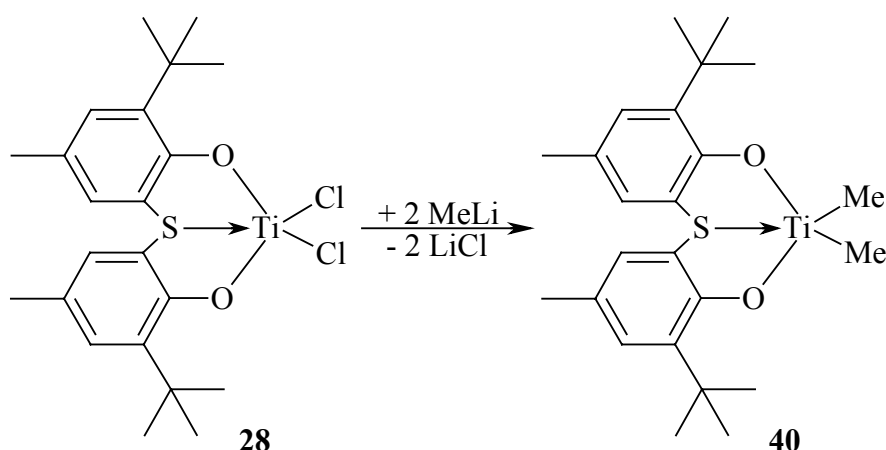
Ein anderes Bild ergibt sich bei der Gegenüberstellung der Reaktionen des Ether-freien Methylkomplexes **30** mit $B(C_6F_5)_3$ bzw. $(tbmp)(tbmpH)Al$ (**37**). Während im ersten Fall die Signale des Kations **36a** gut aufgelöst sind, erhält man im zweiten Fall sehr breite Resonanzen. Dies trifft insbesondere auf die Resonanzen der Methylen- sowie der Aminomethylgruppen zu. Die starke Verbreiterung der Signale lässt darauf schließen, dass die Koordination im Komplexkation **36a** sehr labil ist. Damit ergibt sich die Frage, warum dies nur mit dem Komplexanion **38** und nicht mit dem Borat $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ als Gegenion der Fall ist.

Eine mögliche Erklärung ist eine Koordinierung des Anions an das Metallzentrum des Kations. Da die Verschiebungen der Resonanzen für das Komplexanion **38** kaum beeinflusst werden und nur gut aufgelöste Singulett vorhanden sind, kann hier eine Koordinierung ausgeschlossen werden. Hinzu kommt, dass die Sauerstoff- und Schwefelatome des Anions von aussen schwer zugänglich sind und somit eine Koordination unwahrscheinlich erscheint. Außerdem kann man im Falle eines Kontaktionenpaares eine rigidere Struktur und damit deutlichere Signale im NMR-Spektrum erwarten.

Auch mit $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ als Gegenion kann keine Koordinierung aus den NMR-Daten abgeleitet werden. Die chemischen Verschiebungen der Methylgruppe und der Fluoratome des Borat-Anions sind in beiden Versuchen nahezu gleich. Eine Koordinierung würde zu einem unsymmetrischen Komplex und somit zu einer Aufspaltung der Signale führen. Auch die Differenz der Verschiebungen der Signale der para- und meta-ständigen Fluoratome spricht gegen ein Kontaktionenpaar (s. o.).

2.1.5 Dialkyl-Titan-Komplexe

Die Umsetzung von $(\text{tbmp})\text{TiCl}_2$ (**28**) mit Methylolithium in Pentan ergibt den Dimethylkomplex $(\text{tbmp})\text{TiMe}_2$ (**40**) in moderater Ausbeute (vgl. Gleichung 2.1.6).



Gleichung 2.1.6

Entscheidend für eine erfolgreiche Synthese ist die zügige Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Filtration und Extraktion des Rückstandes mit Hexan. Die erhaltenen Filtrate werden eingedunstet und das Produkt bei -30 °C auskristallisiert. Nach Filtration, Waschen mit Hexan und Umkristallisieren aus Pentan erhält man den reinen Dimethylkomplex **40** als gelbes Kristallpulver, das im Gegensatz zum Rohprodukt auch in Lösung bei Raumtemperatur über Tage stabil ist. Das Rohprodukt zersetzt sich innerhalb weniger Stunden zu einem paramagnetischen schwarzen Pulver.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes **40** zeigt wie bei dem entsprechenden mbmp-Komplex zwei Singulets für die Methylgruppen. Im Komplex **40** sind diese von 1.36 bzw. 1.38 ppm im $(\text{mbmp})\text{TiMe}_2$ ^[17] nach 1.59 bzw. 1.73 ppm tieffeldverschoben. Erklärt wird dies mit einer höheren Lewis-Acidität des Metallzentrums durch eine Koordination des Schwefels. Die Molekülstruktur im Feststoff bestätigt diese Koordination (vgl. Abbildung 2.1.4).

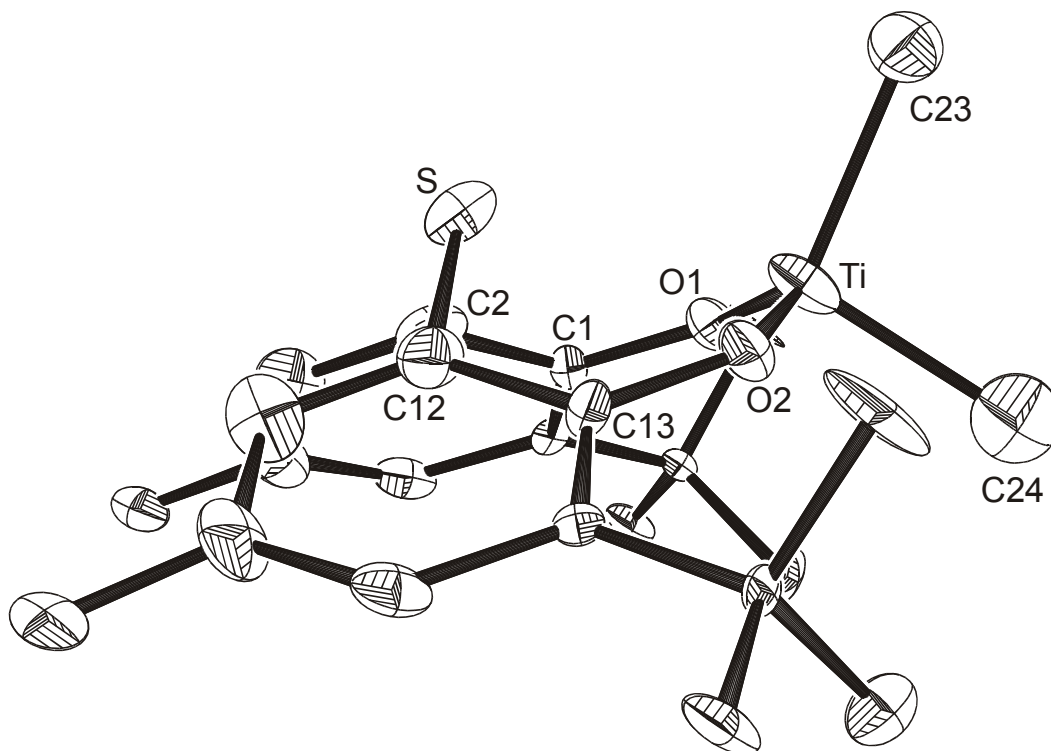


Abbildung 2.1.4: Molekülstruktur von (tbmp)TiMe₂ (40) im Kristall

Der Titan-Schwefel-Abstand ist mit 2.876 Å zwar relativ lang, im Vergleich mit der Struktur des (mbmp)TiMe₂ (s. Abbildung 2.1.5) zeigt sich, dass die Koordinationsgeometrie am Titanatom nicht mehr als tetraedrisch (Koordinationszahl vier), sondern als trigonalbipyramidal (Koordinationszahl fünf) zu beschreiben ist.

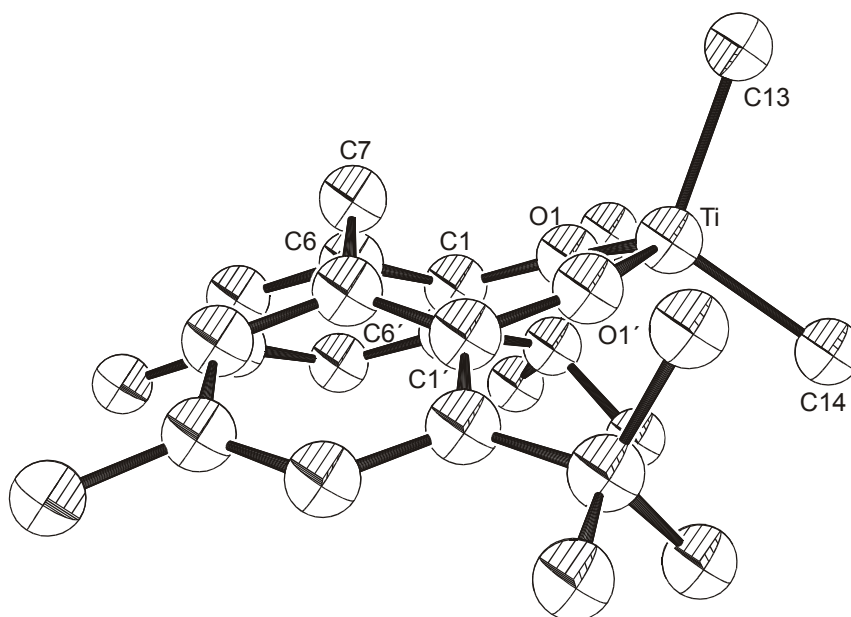


Abbildung 2.1.5: Struktur von (mbmp)TiMe₂^[17]

Tabelle 2.1.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von (tbmp)TiMe₂ (**40**) und (mbmp)TiMe₂^[17]

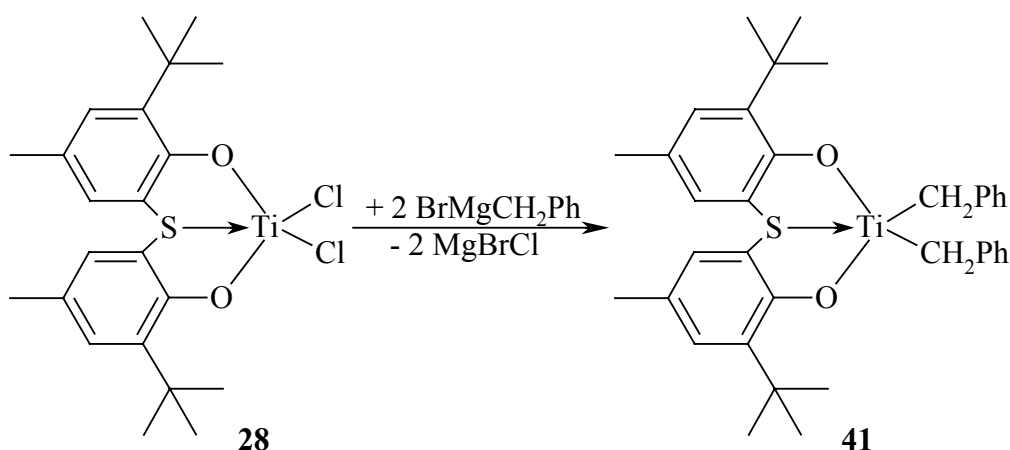
	(tbmp)TiMe ₂ (40)	(mbmp)TiMe ₂
Ti – C23	2.07(2)	2.090
Ti – C24	2.04(2)	2.030
Ti – O1	1.837(9)	1.799
Ti – O2	1.835(9)	1.799
Ti – S	2.843(5)	3.275 ¹⁾
C23 – Ti – C24	99.5(7)	105.8
O1 – Ti – O2	131.7(4)	112.7
O1 – Ti – C23	109.6(5)	110.0
O1 – Ti – C24	101.3(6)	109.0
O2 – Ti – C23	110.9(5)	110.0
O2 – Ti – C24	98.0(6)	109.0
Ti – O1 – C1	131.9(8)	145.7
Ti – O2 – C13	132.7(9)	145.7
O1 – C1 – C2	121(1)	117.3
O2 – C13 – C12	121(1)	117.3
C2 – S – C12	105.5(6)	116.3 ¹⁾
S – Ti – C23	101.3(5)	101.7 ¹⁾
S – Ti – C24	159.2(6)	152.5 ¹⁾
S – Ti – O1	73.5(3)	86.4 ¹⁾
S – Ti – O2	73.7(3)	86.4 ¹⁾

¹⁾ entspr. Wert für Methylenkohlenstoff an Stelle des Schwefels

Während im (mbmp)TiMe₂ die Bindungswinkel nur geringfügig vom Tetraederwinkel (109°) abweichen, finden sich im Komplex **40** deutliche Abweichungen. Aufgrund des achtgliedrigen Metallacyclus und der damit verbundenen Starrheit des Systems ist eine ideale trigonale Bipyramide nicht möglich. Die Abbildung 2.1.4 zeigt, dass die beiden Sauerstoff- sowie das C23-Kohlenstoffatom die trigonale Ebene bilden, während Schwefel und Kohlenstoff C24 die axialen Positionen besetzen. Das Titanatom liegt nicht in der trigonalen Ebene, sondern ist in Richtung C24 verschoben. Daher betragen die entsprechenden Bindungswinkel nicht 90° sondern ca. 100°. Desweiteren zeigt der Bindungswinkel S – Ti – C24 mit ca. 160°, dass das Schwefelatom nicht genau die zweite axiale Position besetzt,

sondern in Richtung der Sauerstoffatome verschoben ist. Dies wird durch die Bindungswinkel S – Ti – O von ca. 73° und den entsprechend größeren Winkel S – Ti – C23 von 100.9° bestätigt. Der Winkel O1 – Ti – O2 ist größer als im (mbmp)TiMe₂, während die Bindungswinkel an den Sauerstoffatomen deutlich kleiner sind. Dies ist durch die Koordination des Schwefels ans Metallzentrum erklärbar, die eine Stauchung des Metallacyclus bedingt. Damit ist (tbmp)TiMe₂ (**40**) das erste strukturell charakterisierte Beispiel für einen Dialkylkomplex mit der bei Titan(IV)-Komplexen ungewöhnlichen Koordinationszahl fünf.

Van der Linden et al. berichten von der erfolgreichen Synthese des (tbmp)Ti(CH₂Ph)₂ (**41**) durch Umsetzung von Ti(CH₂Ph)₄ mit (tbmp)H₂.^[21] Die Darstellung des Komplexes **41** gelingt auch aus dem Dichlorokomplex **28** und Benzylmagnesiumbromid (vgl. Gleichung 2.1.7).



Gleichung 2.1.7

Im ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **41** findet sich neben den Signalen der tbmp- und Benzylliganden auch ein Singulett für Dioxan, welches zur besseren Abtrennung des Magnesiumsalzes zugesetzt wurde. Die Integration zeigt, dass der Komplex **41** in zweifacher Konzentration wie Dioxan vorliegt. Das Dioxan ist in Lösung nicht koordiniert, wie die chemische Verschiebung $\delta = 3.66$ ppm zeigt (vgl. Abbildung 2.1.8). Im Festkörper hingegen verbrückt ein Dioxan-Molekül zwei Titanzentren, so dass ein dimerer Komplex vorliegt (s. Abbildung 2.1.6). Dadurch ergibt sich für die beiden Titanzentren der Verbindung [(tbmp)Ti(CH₂Ph)₂]₂(μ -C₄H₈O₂) (**41a**) eine Koordinationszahl von sechs. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 2.1.7 eine asymmetrische Einheit wiedergegeben, in Tabelle 2.1.3 finden sich einige ausgewählte Bindungslängen und –winkel.

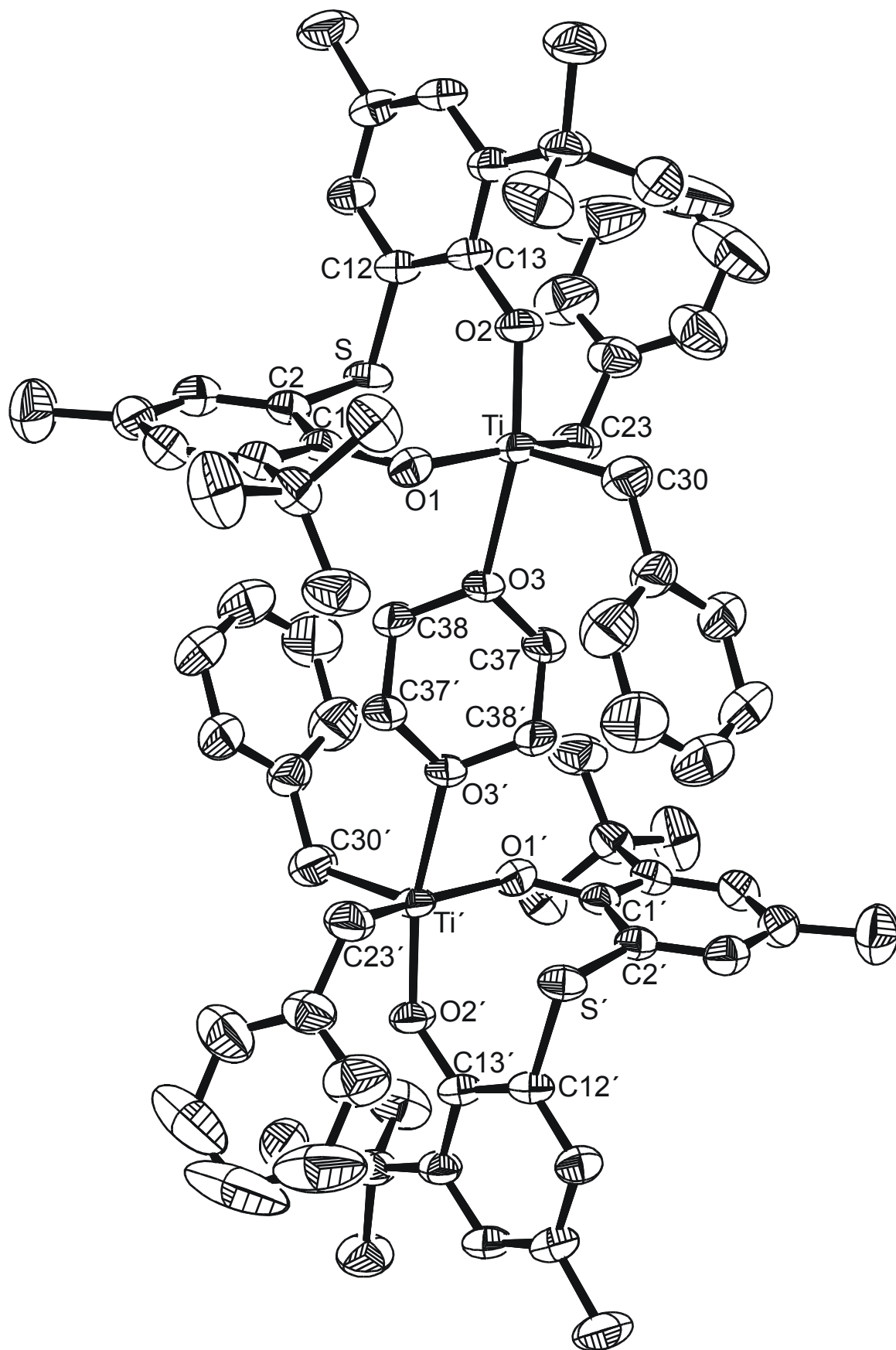


Abbildung 2.1.6: Molekülstruktur von $[(\text{tbmp})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (41a) im Kristall

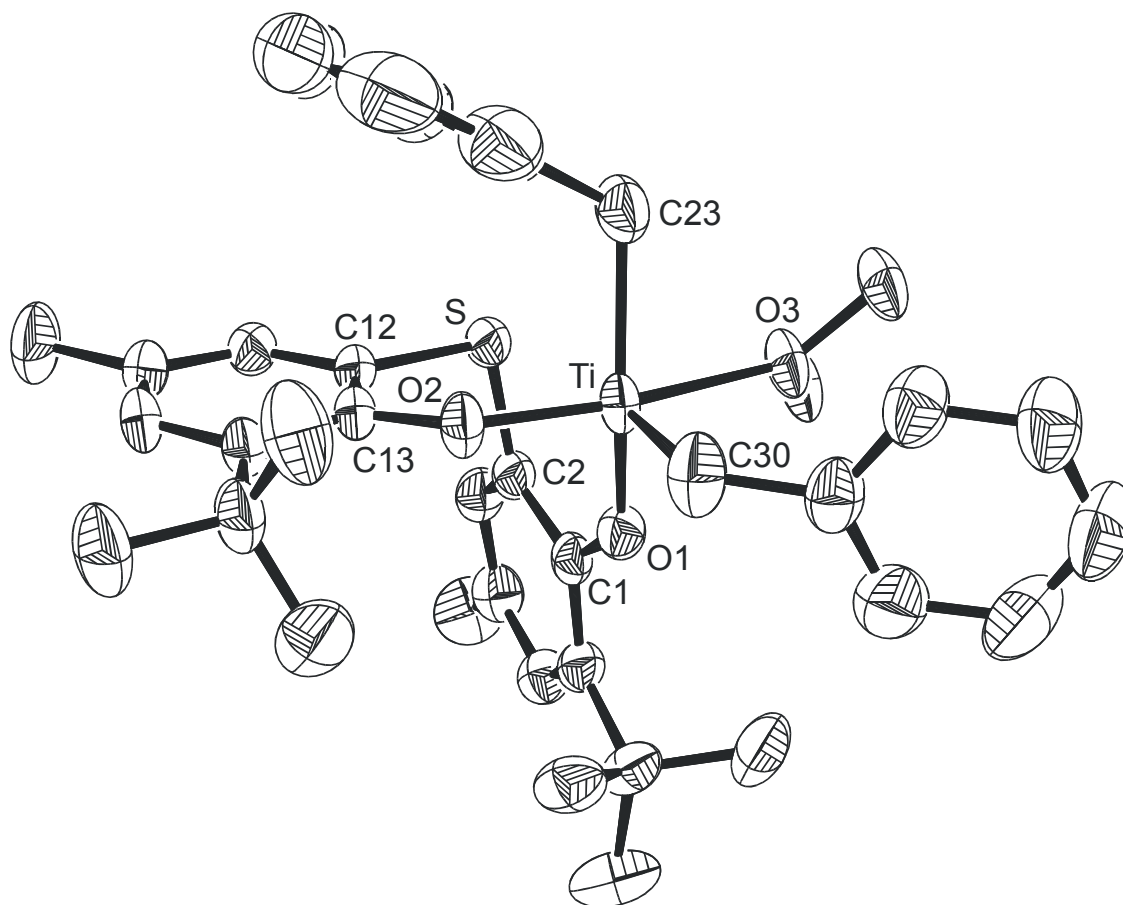


Abbildung 2.1.7: Asymmetrische Einheit des C_1 -symmetrischen Dimers **41a**

Tabelle 2.1.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von $[(\text{tbmp})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**41a**)

Ti - O2	1.822(1)	O2 - Ti - C23	95.68(7)
Ti - O1	1.893(1)	O2 - Ti - C30	95.22(8)
Ti - C30	2.115(2)	O2 - Ti - S	74.66(4)
Ti - C23	2.170(3)	O3 - Ti - C23	81.69(7)
Ti - O3	2.233(1)	O3 - Ti - C30	98.91(8)
Ti - S	2.8699(6)	O3 - Ti - S	91.21(4)
O1 - Ti - O2	94.47(6)	C23 - Ti - S	82.48(8)
O1 - Ti - O3	81.41(5)	C30 - Ti - S	168.90(8)
O1 - Ti - C23	149.17(9)	C23 - Ti - C30	103.4(1)
O1 - Ti - C30	104.6(1)	C24 - C23 - Ti	116.1(2)
O1 - Ti - S	72.30(4)	C31 - C30 - Ti	121.8(2)
O2 - Ti - O3	165.86(6)		

Die Verbindung zeigt kristallographische C_1 -Symmetrie. Die Koordinationsgeometrie am Titanzentrum ist verzerrt oktaedrisch. Dabei bilden die drei Sauerstoff- sowie ein Kohlenstoffatom (C23) die quadratische Grundfläche, während ein weiteres Kohlenstoff- (C30) und das Schwefelatom die axialen Positionen besetzen. Das Metallzentrum befindet sich nicht in der Mitte des Oktaeders, sondern ist in Richtung des Kohlenstoffatoms C30 aus der Grundfläche verschoben. Desweiteren zeichnen die unterschiedlichen Bindungslängen zwischen Titan- und Kohlenstoff-, Schwefel- bzw. Sauerstoffatomen für die Verzerrung verantwortlich. Der Titan-Schwefel-Abstand beträgt $2.8699(6)$ Å und ist damit etwas kürzer als im Dimethylkomplex **40**. Die Frage nach einer Wechselwirkung zwischen Titanatom und den Phenylringen der Benzylgruppen lässt sich mit Hilfe der Winkel an den Methylenkohlenstoffen beantworten. Diese betragen $116.1(2)$ und $121.8(2)$ Å, sind also größer als für sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome zu erwartende Tetraederwinkel. Zusammen mit der Beobachtung, dass die aromatischen Ringe nur geringfügige Differenzen in ihren Bindungslängen und -winkeln aufweisen (die durch Packungskräfte erklärbar sind), spricht dies gegen eine Wechselwirkung.

Das ^1H -NMR-Spektrum des in Lösung monomeren Komplexes **41** ist in Abbildung 2.1.8 wiedergegeben.

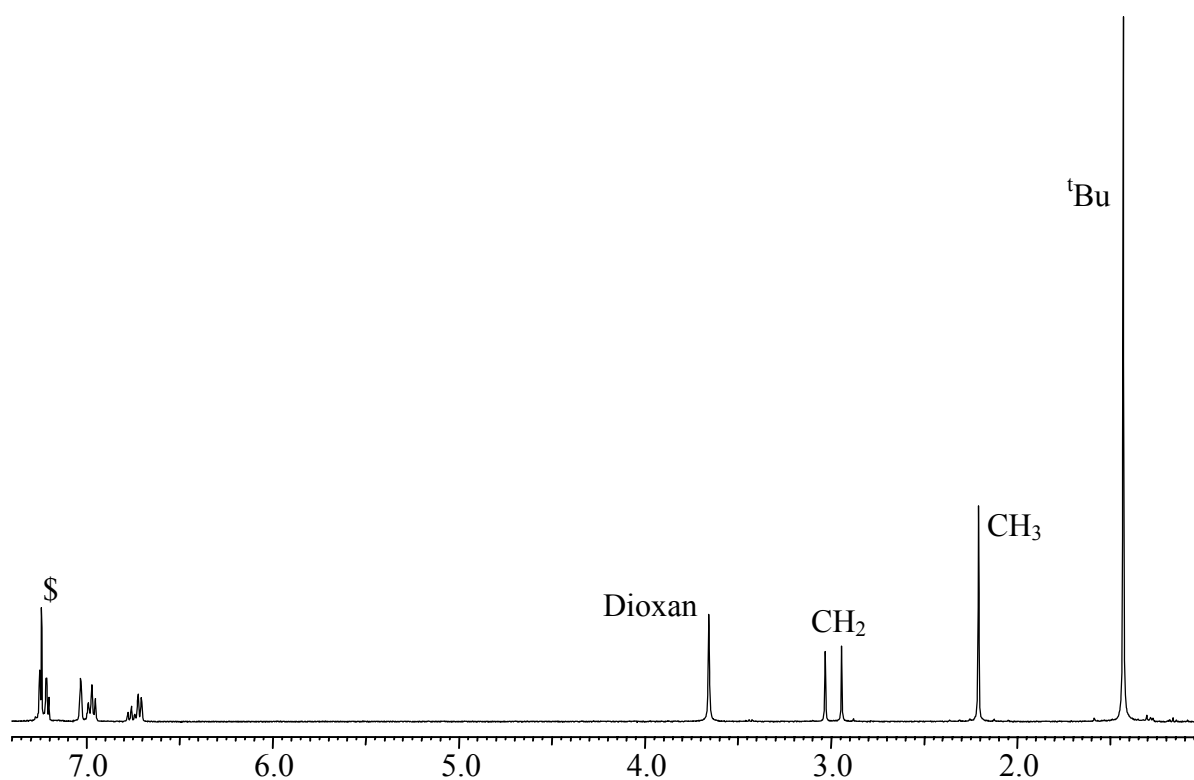
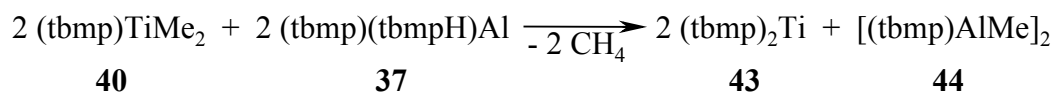


Abbildung 2.1.8: ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{tbmp})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (**41**) in CDCl_3 (δ in ppm)

Versuche einer Synthese von (tbmp)Ti(CH₂SiMe₃)₂ (**42**) ergeben ein Produktgemisch, das zum großen Teil aus (tbmp)₂Ti (**43**) besteht. Daneben zeigen die ¹H-NMR-Spektren mehrere Signale für Trimethylsilylgruppen, die jedoch keinem Produkt zugeordnet werden konnten.

Wie bei dem Methylkomplex **30** soll auch aus dem Dimethylkomplex **40** das entsprechende Kation durch Abstrahieren einer Methylgruppe erzeugt werden. Sowohl bei der Umsetzung mit B(C₆F₅)₃ als auch mit dem Tritylborat [CPh₃][B(C₆F₅)₄] erhält man eine dunkelrote Lösung, die allerdings selbst bei –20 °C innerhalb weniger Sekunden braun wird. Selbst bei –80 °C war es nicht möglich, die breiten Signale im ¹H-NMR-Spektrum zuzuordnen.

Ein anderes Bild ergibt sich bei der Umsetzung des (tbmp)TiMe₂ (**40**) mit (tbmp)(tbmpH)Al (**37**). Die Lösung färbt sich nicht dunkelrot sondern orange. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt einerseits die Signale des Di(bisphenolato)-Komplexes (tbmp)₂Ti (**43**), andererseits die des dimeren Aluminiumkomplexes [(tbmp)AlMe]₂ (**44**). Aufgrund der großen Stabilität des (tbmp)₂Ti (**43**) erfolgt hier ein Ligandenaustausch zwischen Aluminium und Titan, wie in Gleichung 2.1.8 beschrieben.



Gleichung 2.1.8

Der Mechanismus dieser Reaktion ist unklar. Eine zwischenzeitliche Bildung des [(tbmp)TiMe]⁺-Kations ist aus zwei Gründen unwahrscheinlich: Erstens ist das Kation extrem instabil (s. o.), so dass sich zumindest ein Teil vor einem Ligandenaustausch zersetzen sollte. Dies wird jedoch nicht beobachtet, die Umsetzung verläuft selbst bei Raumtemperatur wie beschrieben. Zweitens verfärbt sich die Lösung orange, ohne dass die typische dunkelrote Farbe des Kations zu irgendeinem Zeitpunkt erkennbar wäre.

2.1.6 Polymerisationsversuche

2.1.6.1 (tbmp)(*o*-C₆H₄CH₂NMe₂)Ti(Me) (30)

Obwohl die Reaktion des Kations **36a** mit Ethen bei Durchführung des Versuches in äquimolaren Mengen zur Bildung einer geringen Menge an farblosem Feststoff führt und keine vollständige Umsetzung zum Monoinsertionsprodukt erfolgt, ist das System aus Methylkomplex **30** und B(C₆F₅)₃ kein Katalysator für die Polymerisation von Ethen. Dabei ist es unerheblich, ob das Boran als Cokatalysator mit vorgelegt oder zusammen mit dem Titankomplex **30** zugegeben wird. Auch eine Änderung der Temperatur führt nicht zu einer Polymerisation.

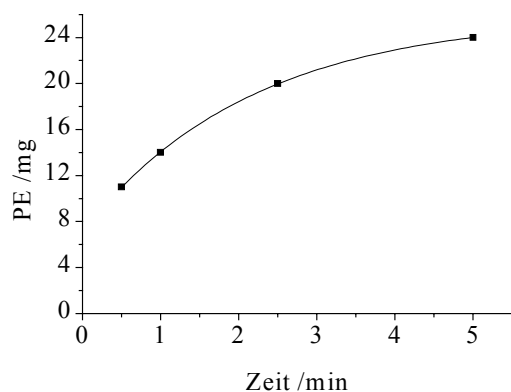
Verunreinigungen des Ethens, die den Katalysator zerstören könnten, sollten durch eine Vorreinigung (s. Kapitel 3.1) und durch den Überschuss an B(C₆F₅)₃ abgefangen werden. Da kein Polyethen entsteht, wird als Alternative Diethylaluminiumchlorid als Cokatalysator getestet. Dieser wird in deutlichem Überschuss mit vorgelegt, um eventuelle Verunreinigungen abzufangen. Allerdings kann auch hier nach Zugabe der Katalysatorvorläufer-Lösung keine Polymerisation beobachtet werden. Damit steht fest, dass dieses System nicht für die Katalyse einer Polymerisation von Ethen geeignet ist.

Bei dem entsprechenden mbmp-Komplekkation erfolgt die Insertion eines Ethen-Moleküls, gefolgt von einer Umlagerung zu einem stabilen Komplekkation, das gegenüber Ethen inert ist. Im Falle des tbmp-Komplekkations **36a** wird lediglich eine Insertion, aber keine Umlagerung beobachtet, wobei sich das Insertionsprodukt mit der Zeit und bei Temperaturen oberhalb von 0 °C zersetzt. Erklärbar wäre das Ausbleiben einer Polymerisation bei höheren Temperaturen durch die schnelle Zersetzung des Komplexes. Auch der Versuch, analog zum NMR-Experiment eine Katalysatorlösung einzufrieren und unter Ethen wieder aufzutauen, führt nicht zur Bildung von PE. Hier liegt das Komplekkation **36a** deutlich verdünnter vor. Möglicherweise wird nur ein geringer Anteil der Titanspezies zur Polymerisation aktiviert, so dass im Falle der höher konzentrierten Lösung im NMR-Röhrchen eine geringe Menge PE gebildet wird. Im Falle des Polymerisationsversuches ist die Konzentration an katalytisch aktiven Zentren zu niedrig, um Polyethen in messbaren Ausbeuten zu erzeugen.

2.1.6.2 (tbmp)TiMe₂ (40)

Angesichts der hohen katalytischen Aktivität des Dichlorokomplexes (tbmp)TiCl₂ (**28**) mit MAO als Cokatalysator (vgl. Kapitel 1.4.1) ist die Frage nach einer entsprechenden Reaktivität des Dimethylkomplexes **40** von Interesse. Um dieser nachzugehen, wird eine Versuchsreihe zur Polymerisation von Ethen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.1.9 wiedergegeben.

Die Kurve verläuft nach einem steilen Anstieg sehr flach, d. h. nach einer hohen Anfangsaktivität erfolgt die weitere Polymerisation mit deutlich geringerer Aktivität. Bei der Polymerisation beobachtet man, wie die Farbe der Lösung innerhalb weniger Sekunden von rot nach braun umschlägt. Zusammen mit den Polymerisationsergebnissen lässt sich daraus schließen, dass zunächst ein sehr aktiver Katalysator gebildet wird, dieser jedoch sehr instabil ist und sich schnell zersetzt. Diese Empfindlichkeit stimmt mit der Beobachtung überein, dass aus dem Komplex **40** selbst bei –80 °C kein stabiles Kation generiert werden kann (s. Kapitel 2.1.5).



Nr.	<i>t</i> (min)	Ausbeute (mg)
1	0,5	11
2	1	14
3	2,5	20
4	5	24

Abbildung 2.1.9: Zeitabhängigkeit der Polymerisation von Ethen mit **40** / B(C₆F₅)₃

In einigen Versuchen wird auch versucht, mit dem Katalysatorsystem aus (tbmp)TiMe₂ (**40**) und B(C₆F₅)₃ Styrol oder 1-Hexen zu polymerisieren. Im Falle des 1-Hexens kann kein Polymer erhalten werden, während bei den Styrolpolymerisationen geringe Ausbeuten an PS erzielt werden. Das ¹³C-NMR-Spektrums zeigt ein Multiplett bei δ = 146 ppm, somit handelt es sich um ataktisches PS (s. Kapitel 2.2.4.1). Da das Tris(pentafluorphenyl)boran allein Styrol polymerisiert, ist angesichts der geringen Ausbeuten nicht auszuschließen, dass in den durchgeführten Experimenten lediglich ein geringer B(C₆F₅)₃-Überschuss für das PS verantwortlich ist.

2.1.6.3 $\text{Ti}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NR})(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (R = Bz, Me, ^tBu)

Drei verbrückte Amido-Cyclopentadienyl-Titan-Komplexe werden für die Experimente verwendet: die Verbindungen mit Benzylamido- (**45**), mit Methylamido- (**46**) und mit *tert*-Butylamido-substituiertem Liganden (**47**).

Wie bei dem Vanadiumkomplex **15** wird der Aktivitätsverlauf bei der Homo-Polymerisation von Ethen ermittelt. Die Versuche mit Komplex **45** werden analog durchgeführt, allerdings wird die doppelte Substanzmenge des Katalysatorvorläufers eingesetzt, da dieses System weniger aktiv ist. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist in Abbildung 2.1.10 wiedergegeben.

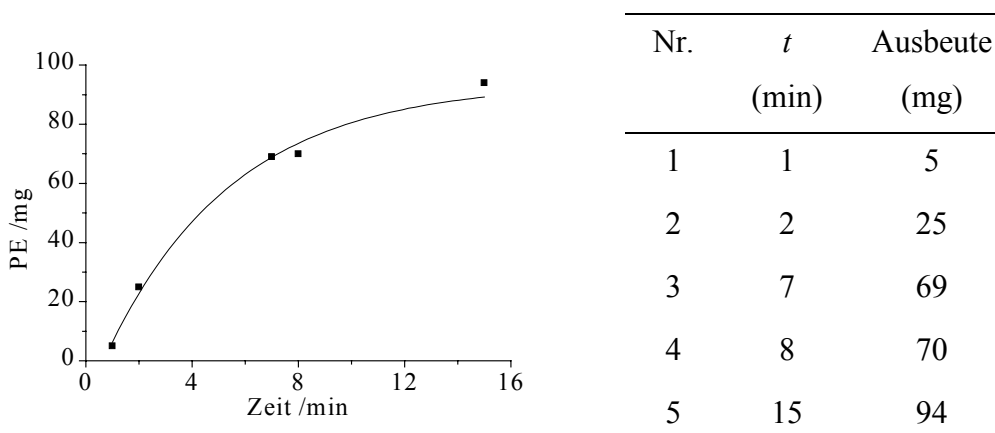


Abbildung 2.1.10: Zeitabhängigkeit der Polymerisation von Ethen mit **45** / $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Der Kurvenverlauf ist hier deutlich flacher als bei dem Katalysatorsystem aus $(\text{mbmp})\text{VCl}(\text{THF})_2$ (**15**) und Diethylaluminiumchlorid und man beobachtet bei diesen Versuchen, wie die Polymerisationslösung zunächst trüb wird und erst nach ungefähr einer Minute das gebildete PE langsam ausfällt. Wie der Vergleich zeigt, ist die Aktivität im Falle des Methylamido-substituierten Titan-Komplexes **46** doppelt so groß. So erhält man bei der Polymerisation mit Komplex **46** bereits nach 2,5 min 106 mg PE, mehr als bei Verwendung von Komplex **45** nach 15 min. Somit scheint Letzterer dank der langsamer verlaufenden Polymerisation und offensichtlich langen Lebensdauer (wie die geringe Krümmung der Kurve in Abbildung 2.1.10 zeigt) der geeignetere von beiden für die Copolymerisation zu sein. Daher werden mehrere Experimente mit diesem System durchgeführt, deren Ergebnisse in der Tabelle 2.1.4 zusammengefasst sind.

Tabelle 2.1.4: Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit **45** / B(C₆F₅)₃

Nr.	Acrylat (ml)	[Me]:[E]:[^t BuA]	<i>t</i> (min)	Ausbeute (mg)	T _m (°C)
1	-	-	15	94	139.1
2 ^{a)}	-	-	60	2	140.9
3	0.3	1:16:105	1 / 30	7	131.0
4	0.3	1:16:105	1.5 / 18	15	134.6
5	0.3	1:16:105	1.25 / 19	33	135.8

^{a)} Reaktion bei -78 °C.

Die Schmelztemperaturen sind zwar etwas geringer als im Falle der Polymere, die mit den Vanadium-Komplexen **15** und **16** erzeugt wurden. Sie liegen jedoch immer noch oberhalb von 130 °C und belegen damit, dass auch dieses System lineares Polyethen erzeugt. Eine niedrigere Temperatur bei der Polymerisation bewirkt offensichtlich nur einen langsameren Kettenaufbau, wie der Vergleich der Einträge Nr. 1 und 2 zeigt. Diese unterscheiden sich bei der erzielten Ausbeute, nicht jedoch in Bezug auf die Schmelztemperatur des PEs.

Auffällig sind die niedrigeren Schmelztemperaturen im Falle der Copolymerisationen. Dies lässt sich mit der kürzeren Polymerisationsdauer und daher kürzeren Polymerketten erklären. Ein Einfluss eventueller Acrylat-Einheiten kann ausgeschlossen werden, da das ¹H-NMR-Spektrum wie im Falle der versuchten Copolymerisationen mit den Vanadiumkomplexen **15** und **16** bei 100 °C keine Resonanzen aufweist, die auf einen Einbau des Comonomers hindeuten würden.

Das IR-Spektrum belegt durch die schwach ausgeprägte Bande bei $\tilde{\nu} = 1731 \text{ cm}^{-1}$ das Vorhandensein weniger Carbonylgruppen und damit wie im Abschnitt 2.2.4.3 erläutert die Präsenz einiger Acrylat-Einheiten. Wie bei den Vanadium(III)-Komplex-katalysierten Polymerisationen kann der Acrylat-Anteil durch Extraktion mit THF verringert werden. Es muss davon ausgegangen werden, dass kein Acrylat-Einbau erfolgt.

Zum Abschluss der Versuchsreihe mit den verbrückten Amido-Cyclopentadienylkomplexen werden einige Polymerisationen mit Ti(η^5 : η^1 -C₅Me₄SiMe₂N^tBu)(CH₂Ph)₂ (**47**) durchgeführt. Im Gegensatz zu den vorangehenden Polymerisationen werden diese jedoch in größerem Maßstab durchgeführt, um durch Zugabe des Comonomers nach wenigen Sekunden der Homopolymerisation ein Copolymer in ausreichender Menge für eine Endgruppen-Analyse zu produzieren.

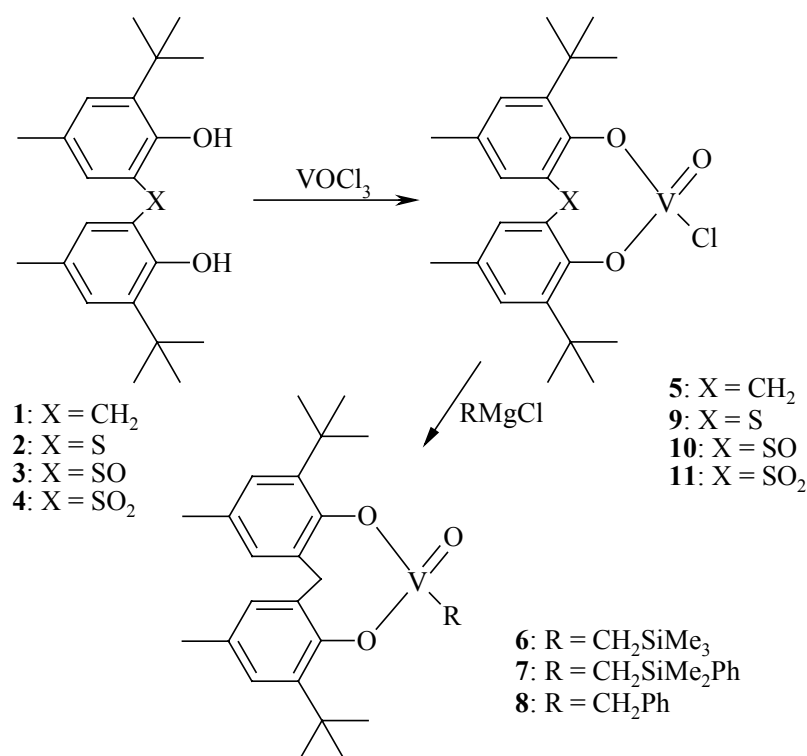
Zunächst werden Homopolymerisationen von Ethen durchgeführt. Der 50%ige Überschuss an Boran dient zum Abfangen eventueller Verunreinigungen des Ethens. Bei der Durchführung der Versuche zeigt sich, dass die Aktivität des Katalysators im Bereich von 2-4 mmol/l unabhängig von seiner Konzentration ca. 20 kg PE/mol Kat·h beträgt. Auch hier wird lineares Polyethen gebildet, wie die Schmelztemperaturen von über 130 °C zeigen.

Die Copolymerisationen werden analog durchgeführt, wobei nach 5-20 s das *tert*-Butylacrylat zugegeben wird. Die Polymerisation bricht mit Zugabe des Comonomers ab. Die Analyse der nach der beschriebenen Aufarbeitung erhaltenen Polymere ergibt analoge Resultate zu den bereits oben angeführten Versuchen zur Copolymerisation. Die Schmelztemperaturen im Bereich von 130 °C und die NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegen die Bildung von linearem PE. In den NMR-Spektren finden sich neben der dominierenden PE-Resonanz keine Signale für die Endgruppen, allerdings zeigt das IR-Spektrum auch hier wieder eine schwache Carbonyl-Bande, aus der ein geringer Acrylat-Gehalt abgeleitet werden kann. Das Acrylat kann durch Extraktion mit THF aus dem Polymer entfernt werden, so dass kein gewünschter Acrylat-Einbau erfolgt ist.

2.2 Vanadiumkomplexe

2.2.1 Synthese der Vanadium(V)-Komplexe

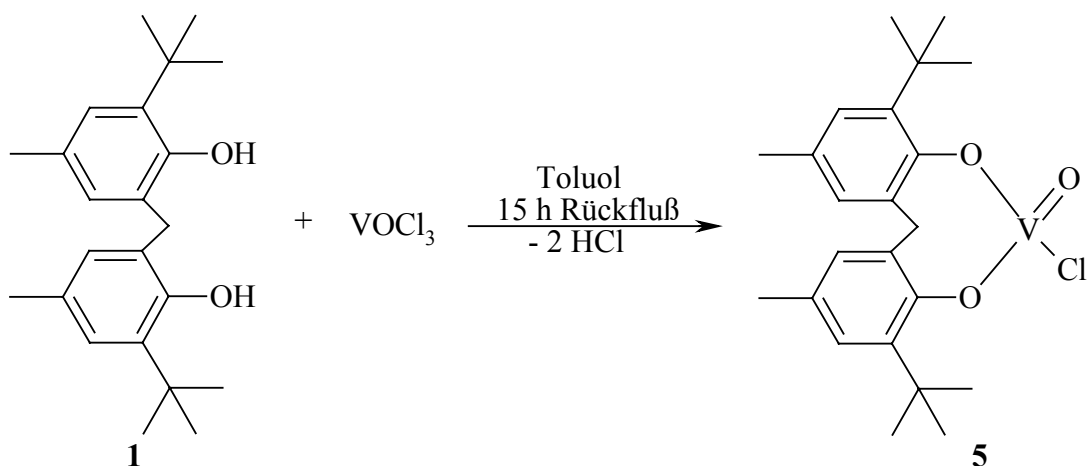
Die Vanadium(V)-Komplexe werden ausgehend von VOCl_3 synthetisiert. Im ersten Syntheseschritt erfolgt die Umsetzung zu den Bisphenolatovanadylchloriden, die mit den entsprechenden Grignard-Reagenzien zu den Alkylkomplexen umgesetzt werden. Eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen gibt Schema 2.2.1.



Schema 2.2.1

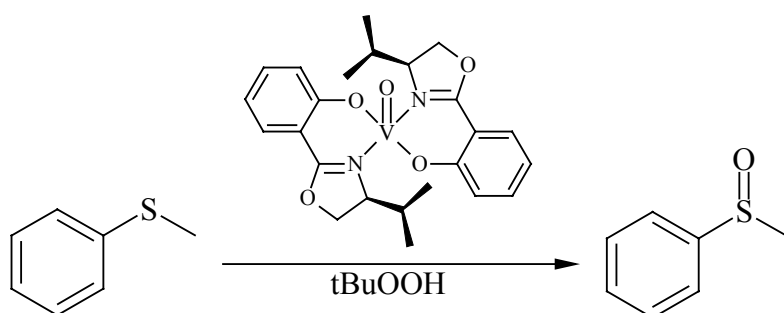
2.2.1.1 Chlorokomplexe des Vanadium(V)

Die Darstellung des violetten $(\text{mbmp})\text{V}(\text{O})\text{Cl}$ (**5**) gelingt wie von Schermerhorn et al. beschrieben durch Umsetzung des Bisphenols **1** mit VOCl_3 innerhalb von 15 h mit hoher Ausbeute (vgl. Gleichung 2.2.1).^[54,55]



Gleichung 2.2.1

Im Gegensatz dazu gestaltet sich die Synthese der analogen Komplexe **9-11** schwieriger. Die gleiche Vorgehensweise wie bei der Darstellung des Komplexes **5** erscheint als wenig sinnvoll. Vanadiumkomplexe werden in der organischen Synthese als Oxidationskatalysatoren bei Umsetzung von Sulfiden zu Sulfoxen eingesetzt. So katalysiert $\text{V}(\text{O})(\text{acac})_2$ unter Zusatz einer geeigneten chiralen Schiffsbasis die stereospezifische Oxidation verschiedener Sulfide zu den entsprechenden Sulfoxiden.^[65,66] Alternativ kann diese Schiffsbasis in einer Komplexierungsreaktion als Ligandvorläufer verwendet und der erhaltene Vanadium(IV)-Komplex dann als Katalysator eingesetzt werden (vgl. Gleichung 2.2.2). Einen Überblick über die Reaktionen in der organischen Synthese, bei denen Vanadium als Katalysator eingesetzt wird, gibt ein Übersichtsartikel von Hirao.^[67]



Gleichung 2.2.2

Somit ist auch bei der Reaktion des sulfidverbrückten $(\text{tbmp})\text{H}_2$ (**2**) mit VOCl_3 eine Oxidation zu erwarten, insbesondere bei den Reaktionsbedingungen der obigen Synthese von Komplex

5. Diese Oxidation bedingt allerdings die Reduktion des Vanadiums und somit die Bildung einer paramagnetischen Verbindung. Dies führt einerseits nicht zu dem Komplex **9**, andererseits erschwert es die Analyse des Produktgemisches, da keine NMR-spektroskopische Untersuchung möglich ist.

Daher wird die Reaktion in einem ersten Versuch bei Raumtemperatur durchgeführt. Allerdings erhält man bereits unter diesen relativ milden Bedingungen einen schwarzen, paramagnetischen Feststoff. In einem zweiten Versuch wird die Umsetzung des Bisphenols **2** mit VOCl_3 daher bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Um den entstehenden Chlorwasserstoff zu binden, wird Triethylamin zugesetzt. Auch hier verbleibt nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ein schwarzer, paramagnetischer Feststoff.

Chlorwasserstoff lässt sich auch mit einem Inertgas aus dem Reaktionsgemisch entfernen. Um diese Variante zu testen, werden die Reaktanden unter Kühlung in Toluol gelöst und ein leichter Argonstrom durch die Lösung geleitet. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergibt einen violetten Feststoff. Allerdings zeigen die NMR-Spektren nicht nur Signale des Komplexes **9**, sondern auch die des freien Liganden. Auch nach mehrmaligem Umkristallisieren lässt sich das $(\text{tbmp})\text{V}(\text{O})\text{Cl}$ (**9**) nicht als Reinsubstanz gewinnen, es verbleibt immer ein großer Anteil an nicht umgesetztem Bisphenol.

Die Bildung des $(\text{tbmp})\text{V}(\text{O})\text{Cl}$ (**9**) wird sowohl durch das Massenspektrum als auch durch das ^{51}V -NMR-Spektrum bestätigt. Ersteres zeigt einen sehr intensiven Peak bei $m/z = 457$, welcher dem deprotonierten $[(\text{tbmp})\text{V}(\text{O})\text{Cl}]^+$ -Kation zuzuordnen ist. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergibt eine chemische Verschiebung des Vanadiumkerns von $\delta = -329.4$ ppm. Der Vergleich mit dem Wert für $(\text{mbmp})\text{V}(\text{O})\text{Cl}$ (**5**) von $\delta = -246.7$ ppm zeigt, dass die Koordination des tbmp-Liganden eine stärkere Hochfeldverschiebung bewirkt. Dies spricht für eine zusätzliche Koordination des Liganden über das Schwefelatom, wodurch eine höhere Elektronendichte am Vanadium und damit eine stärkere Abschirmung des Atomkerns gegen das äußere Magnetfeld resultiert.

Eine zusätzliche Koordination des Liganden durch das Schwefelatom erhöht die Koordinationszahl auf fünf und bedingt daher eine andere Struktur. So darf man annehmen, dass im nunmehr trigonal-bipyramidalen Komplex Schwefel- und das doppelt gebundene Sauerstoffatom *trans*-ständig sind, was eine Schwächung der Vanadium-Sauerstoff-Doppelbindung zur Folge hat. Dies lässt sich mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachweisen. Die $\text{V}=\text{O}$ -Streckschwingung führt im Falle des $(\text{mbmp})\text{V}(\text{O})\text{Cl}$ (**5**) zu einer Absorption bei $\tilde{\nu} = 1003\text{ cm}^{-1}$, die entsprechende Bande für $(\text{tbmp})\text{V}(\text{O})\text{Cl}$ (**9**) liegt bei $\tilde{\nu} = 985\text{ cm}^{-1}$. Zur Anregung der Schwingung ist also weniger Energie nötig, d. h. die Bindung ist wie erwartet

schwächer. Im Vergleich mit bekannten Kristallstrukturen (s. u.) ist die *trans*-Ständigkeit von Schwefel- und Sauerstoffatom plausibel.

Der Komplex lässt sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Hexan (worin der freie Ligand leicht löslich ist) nicht rein gewinnen. Da die Signale des Komplexes **9** und des Ligandvorläufers **2** im ^{13}C -NMR-Spektrum ähnliche chemische Verschiebungen haben, können sie nicht eindeutig zugeordnet werden. Eine Elementaranalyse ist ebenfalls nicht möglich.

Die Ligandenvorläufer (sibmp) H_2 (**3**) und (sobmp) H_2 (**4**) sollten gegenüber einer Oxidation unempfindlicher sein als (tbmp) H_2 (**2**). Daher wird in beiden Fällen das jeweilige Bisphenol mit VOCl_3 unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von (mbmp) $\text{V}(\text{O})\text{Cl}$ (**5**) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung erhält man im ersten Fall einen schwarzen, paramagnetischen Feststoff. Dies lässt sich bei dem sulfinylverbrückten Bisphenol **3** mit einer Oxidation der Brücke bei gleichzeitiger Reduktion des Vanadiums erklären.

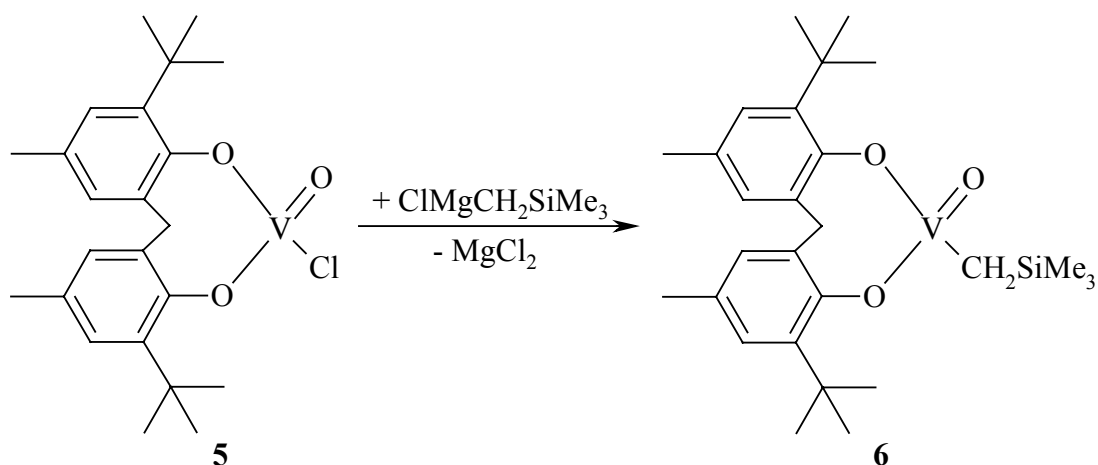
Bei der Umsetzung des sulfoxylverbrückten Bisphenols **4** erhält man bei der Aufarbeitung eine geringe Menge an schwarzem Kristallpulver. Dieses zeigt im ^1H -NMR-Spektrum die vier erwarteten Resonanzen, allerdings ist das Signal der *tert*-Butylprotonen relativ breit. Zusätzlich kann man im aliphatischen Bereich zwei sehr breite, intensitätsschwache Signale erkennen. Im Massenspektrum der isolierten Substanz findet sich neben einem Peak für das [(sobmp) VO] $^+$ -Kation und entsprechenden Bruchstücken ein weiterer für das [(sobmp) $_2\text{V}$] $^+$ -Kation. Damit können einerseits die beiden breiten Signale im NMR-Spektrum gedeutet werden, andererseits findet sich hier die Erklärung für die Abweichung der Werte bei der Elementaranalyse. Eine weitere Reinigung der Substanz wurde aufgrund der geringen Ausbeute nicht durchgeführt.

Da die Darstellung von (mbmp) $\text{V}(\text{O})\text{Cl}$ (**5**) erfolgreich war und der Komplex in guter Ausbeute isoliert werden konnte, wird dieser in den folgenden Alkylierungsreaktionen eingesetzt.

2.2.1.2 Alkylkomplexe des Vanadium(V)

Bei der Darstellung der Alkylkomplexe durch Umsetzung des (mbmp) $\text{V}(\text{O})\text{Cl}$ (**5**) mit Alkyl-Grignardreagenzien ist die Wahl geeigneter Alkylgruppen entscheidend. Hier zeigt sich, dass Trialkylsilylmethyl-Gruppen aufgrund des Siliciums die einzigen Alkylsubstituenten sind, die zu den gewünschten Komplexen führen. So ergibt die Reaktion des Chlorokomplexes **5** mit

einem Äquivalent Trimethylsilylmethyl-Grignard die kastanienbraune Verbindung (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₃) (**6**)^[54,55] in hoher Ausbeute (vgl. Gleichung 2.2.1).



Gleichung 2.2.3

Bei den NMR-Spektren ist die deutliche Tieffeldverschiebung des Vanadiumsignals um mehr als 240 ppm auf einen Wert von $\delta = -4.4$ ppm hervorzuheben. Der Alkylrest hat im Gegensatz zum Chloroliganden keine freien Elektronenpaare, die dem Metallzentrum durch eine π -Bindung zusätzliche Elektronendichte geben. Durch die geringe Elektronendichte wird die Abschirmung kleiner und somit die Resonanz zu tieferem Feld verschoben.

Auffällig ist die starke Verbreiterung der Signale der Vanadium-gebundenen Methylengruppe sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum. Der ⁵¹V-Kern hat einen Kernspin von 7/2. Somit würde eine Aufspaltung der ¹H- und ¹³C-Signale durch H-V- bzw. C-V-Kopplung jeweils zu einem Oktett erfolgen. Allerdings hat der ⁵¹V-Kern wie alle Kerne mit einem Kernspin größer 1/2 ein elektrisches Quadrupolmoment. Die Wechselwirkung mit diesem bewirkt eine Verbreiterung der Signale, so dass die Multipllett-Struktur nicht erkennbar und außerdem im ¹³C-NMR-Spektrum das entsprechende Signal nur schwer zu beobachten ist.

Die Bande der V=O-Streckschwingung im IR-Spektrum verschiebt sich von $\tilde{\nu} = 1003$ cm⁻¹ um vier Einheiten nach $\tilde{\nu} = 999$ cm⁻¹. Der Austausch des Chloroliganden gegen einen Alkylrest wirkt sich also deutlich geringer auf die V-O-Doppelbindung aus als der Ersatz der Methylene- gegen eine Sulfidbrücke im Bisphenolatoliganden. Erklären lässt sich dies durch einen Vergleich mit den Molekülstrukturen von (mbmp)V(O)Cl (**5**) und (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₂Ph) (**7**).^[55] In beiden Fällen ist das Vanadiumatom verzerrt tetraedrisch koordiniert, durch die Wannen-Konformation des Chelatringes befindet sich die

Methylenbrücke *trans* zum Sauerstoffatom. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 2.2.1 die Molekülstruktur des Chlorokomplexes wiedergegeben.

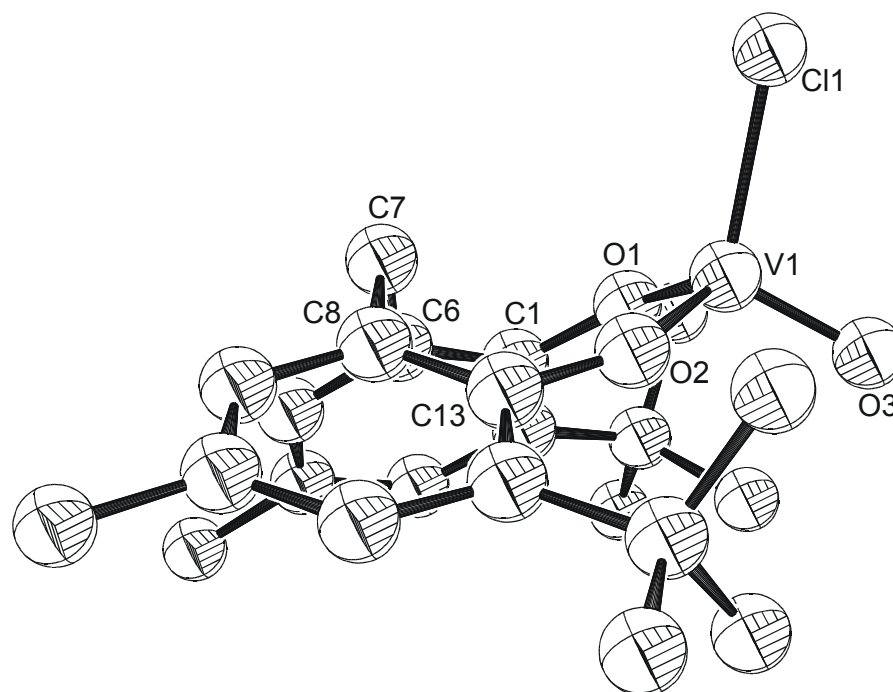
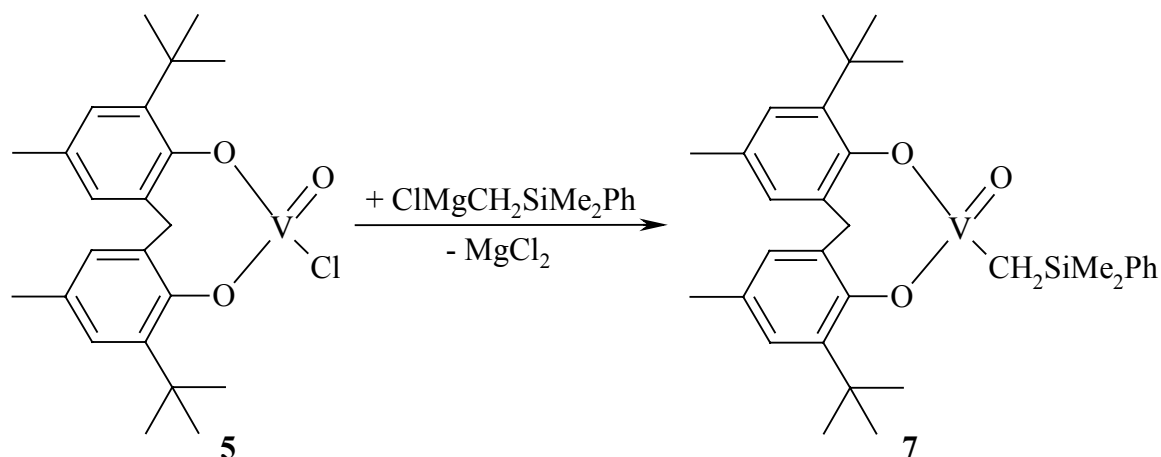


Abbildung 2.2.1: Molekülstruktur von (mbmp)V(O)Cl (**5**) im Kristall^[55]

Wenn man annimmt, dass eine ähnliche Konformation auch im tbmp-Komplex vorliegt, folgt aus einer zusätzlichen Koordination durch das Schwefelatom eine annähernd trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie, in der Sauerstoff und Schwefel *trans*-ständig sind. In einem Komplex beeinflusst ein Ligand die Bindung des zu ihm *trans*-ständigen, während er mit den Liganden in den anderen Positionen nur eine geringe elektronische Wechselwirkung hat. Im Zusammenhang mit Substitutionsreaktionen ist dies als *trans*-Effekt bekannt.

Die Umsetzung von (mbmp)V(O)Cl (**5**) mit einem Äquivalent Dimethylphenylsilylmethylmagnesiumchlorid ergibt kastanienbraunes (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₂Ph) (**7**)^[55] in guter Ausbeute (vgl. Gleichung 2.2.4). Auch hier erfolgt eine starke Tieffeldverschiebung des Vanadiumsignals, welches im ⁵¹V-NMR-Spektrum bei $\delta = -17.9$ ppm erscheint. Die Signale der metallgebundenen Methylengruppe sind wiederum stark verbreitert. Im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung wird das entsprechende Signal aufgrund seiner starken Verbreiterung nicht beobachtet. Das IR-Spektrum zeigt die V=O-Bande bei (gegenüber dem Chlorokomplex **5**) leicht veringertener Wellenzahl $\tilde{\nu} = 996$ cm⁻¹.



Gleichung 2.2.4

Der Versuch einer Alkylierung mit Benzylgrignardreagenz führt zu einer Reduktion des Vanadiumzentrums und so zu einem schwer analysierbaren Gemisch niedervalenter Reaktionsprodukte. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt sehr stark verbreiterte Linien, die keinem Komplex zugeordnet werden können. Allerdings lässt sich ein Signal bei $\delta = 2.73$ ppm den Methylengruppen im Diphenylethan zuweisen, welches als Produkt bei der Reduktion des Vanadiums anfallen sollte. Offenbar ist der Phenylring nicht in der Lage, wie die Silylgruppe den Vanadium(V)-Komplex zu stabilisieren. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt des Siliciums besteht in der Reduzierung der Basizität des Alkylrestes, so dass die Elektronendichte am koordinierenden Kohlenstoffatom für eine Elektronenübertragung und somit Reduktion nicht ausreicht.

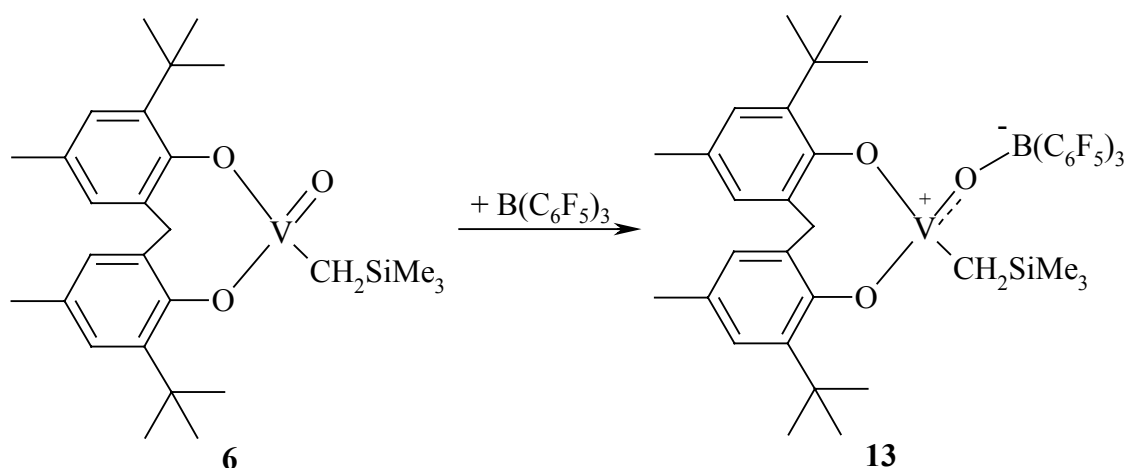
Da das Vanadium durch andere Alkylierungsreagenzien wahrscheinlich reduziert wird, werden keine Versuche unternommen, weitere Alkylreste einzuführen. Eine alternative Darstellungsmethode wäre die Umsetzung von Oxotrisalkylkomplexen mit den Bisphenolen. Allerdings ist nur ein solcher Komplex in der Literatur beschrieben, $\text{V(O)(CH}_2\text{SiMe}_3)_3$.^[68-70] Dass keine weiteren Komplexe zu finden sind, liegt an der Reaktion des fünfwertigen Vanadiums mit Alkylierungsreagenzien aufgrund ihrer reduzierenden Eigenschaften zu niedervalenten Spezies. So erfolgt auch die Darstellung des Oxotris(trimethylsilylmethyl)vanadiums über die Oxidation des Tetrakis(trimethylsilylmethyl)vanadiums (**24**), welches zuvor aus VOCl_3 oder VCl_4 durch Reaktion mit dem entsprechenden Grignard-Reagenz hergestellt wird.

Da die dargestellten Alkylkomplexe des fünfwertigen Vanadiums nicht die gewünschten Eigenschaften als Katalysatorvorläufer aufweisen (s. u.), werden keine weiteren Versuche unternommen, Schwefel-verbrückte Komplexe zu synthetisieren.

2.2.1.3 Reaktion der Alkylkomplexe mit Tris(pentafluorphenyl)boran

Wie in der Einleitung beschrieben, können homogene Polymerisationskatalysatoren aus den entsprechenden Vorläuferkomplexen durch Umsetzung mit Tris(pentafluorphenyl)boran dargestellt werden. Dabei bildet sich ein Alkyltris(pentafluorphenyl)borat-Anion und der entsprechende kationische Katalysatorkomplex. Analog werden auch die erfolgreich dargestellten Alkylkomplexe des Vanadium(V) mit einem Äquivalent des Borans umgesetzt und auf ihre katalytische Aktivität in der Polymerisation von Ethen, 1-Hexen und Styrol untersucht. Dabei kann keine bzw. nur eine geringe Aktivität festgestellt werden (vgl. Abschnitt 2.4 Polymerisationsversuche).

Auffällig ist die Farbänderung der Lösung bei Zugabe des Borans von kastanienbraun zu violett. Die eingehende Untersuchung der Reaktion zeigt, dass in diesem Falle keineswegs die Alkylgruppe abgespalten wird, sondern es findet statt dessen eine Koordination des Borans an das Sauerstoffatom statt, wie in Gleichung 2.2.5 beschrieben.



Gleichung 2.2.5

Analoge Lewis-Säure-Base-Reaktionen des Tris(pentafluorphenyl)borans mit Oxokomplexen von Übergangsmetallen wurden z. B. von Green et al. auch bei Molybdän-, Wolfram- und Rheniumkomplexen^[71-74] (vgl. Abb. 2.2.2) beobachtet. In allen Fällen bilden sich Komplexe, in denen das Boran über ein Sauerstoffatom koordiniert wird.

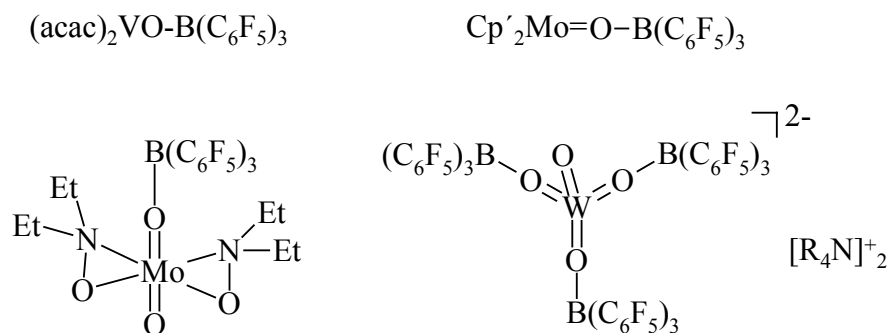


Abbildung 2.2.2: Boran-Addukte von Oxokomplexen

Bei dem Vanadiumkomplex **13** führt diese Koordination in den NMR-Spektren zu einer Tieffeldverschiebung der Signale der metallgebundenen Methylengruppe um 0.64 ppm bzw. 31.5 ppm, sowie des Signals des Vanadiumatoms um 222.9 ppm. Die Tabelle 2.2.1 enthält eine Gegenüberstellung der entsprechenden Daten für die Verbindungen **6** und **13** sowie die Werte für die Komplexe **7** und **14**, in *Abbildung 2.2.1* sind die ^1H -NMR-Spektren des Alkylkomplexes **6** und des Boranadduktes **13** wiedergegeben.

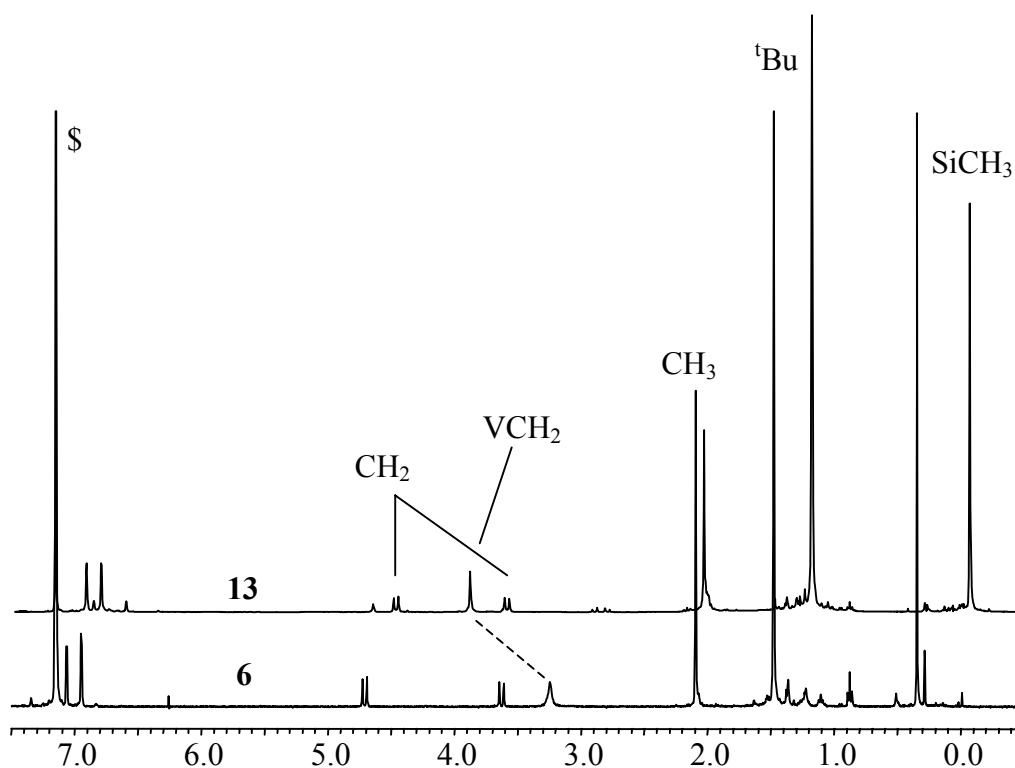


Abbildung 2.2.3: ^1H -NMR-Spektren von **6** und **13** in C_6D_6 (δ in ppm)

Tabelle 2.2.1: Ausgewählte chemische Verschiebungen (δ in ppm)

	6	7	13	14
¹ H-NMR:	3.24	3.31	3.88	3.94
¹³ C-NMR:	88.0	-	109.5	-
⁵¹ V-NMR:	-4.4	-17.9	218.5	204.3

Auffällig ist die Hochfeldverschiebung der anderen Signale im ¹H-NMR-Spektrum, insbesondere die der Trimethylsilylprotonen von $\delta = 0.34$ ppm um 0.41 ppm auf einen Wert von -0.07 ppm. Deutlich ist auch die Hochfeldverschiebung der Resonanz im ¹¹B-NMR-Spektrum. Für das freie B(C₆F₅)₃ beträgt die chemische Verschiebung $\delta = 37.6$ ppm, die zusätzlichen Elektronen aus der Bindung zum Sauerstoff ergeben eine bessere Abschirmung des Metallkerns und somit eine chemische Verschiebung von $\delta = 6.2$ ppm. Dieser Wert entspricht den bekannten Daten für die obigen Beispiele mit Resonanzen im Bereich zwischen 0.4 und 2.4 ppm.

Die Koordination des Borans bewirkt eine Schwächung der Vanadium-Sauerstoff-Bindung. Dies zeigt sich im IR-Spektrum an einer Verschiebung der Absorptionsbande von $\tilde{\nu} = 999$ cm⁻¹ zu 985 cm⁻¹. Allerdings fragmentiert der Komplex beim Aufnehmen eines Massenspektrums in seine beiden Edukte, die Sauerstoff-Bor-Bindung ist also die schwächste im Molekül. Das Spektrum besteht daher aus den beiden Massenpeaks der Edukte sowie den Signalen ihrer Bruchstücke.

Den Beleg für die Adduktbildung bildet die Kristallstruktur (s. u.). Durch langsames Eindampfen einer Lösung des Alkylkomplexes und des Tris(pentafluorphenyl)borans im äquimolaren Verhältnis in Benzol erhält man für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle. Die Umsetzung verläuft quantitativ, und das auskristallisierte Produkt ist analysenrein.

In der Abbildung 2.2.1 ist die Molekülstruktur des Komplexes **13** im Kristall wiedergegeben, zur besseren Übersicht sind die Fluoratome nicht mit abgebildet. Tabelle 2.2.2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel, zusätzlich sind zum Vergleich die entsprechenden Werte für (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₂Ph) (**7**) angegeben. Letztere sind der Arbeit von Schermerhorn entnommen.^[55] Bisher ist es nicht gelungen, für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle der beiden Verbindungen **6** und **14** zu erhalten, so dass ein Vergleich nicht möglich ist. Allerdings kann man davon ausgehen, dass die Phenylgruppe kaum einen Einfluss auf die Sterik am Komplexzentrum hat, da sie von diesem weggerichtet ist. Somit ist

der Schluss zulässig, dass auch $(mbmp)V(O)(CH_2SiMe_3)$ (**6**) eine annähernd C_s -symmetrische Molekülstruktur im Festkörper aufweisen wird, zumal in Lösung die C_s -Symmetrie NMR-spektroskopisch nachgewiesen ist. Die Alkylgruppen und die Ringprotonen des mbmp-Liganden sind jeweils äquivalent.

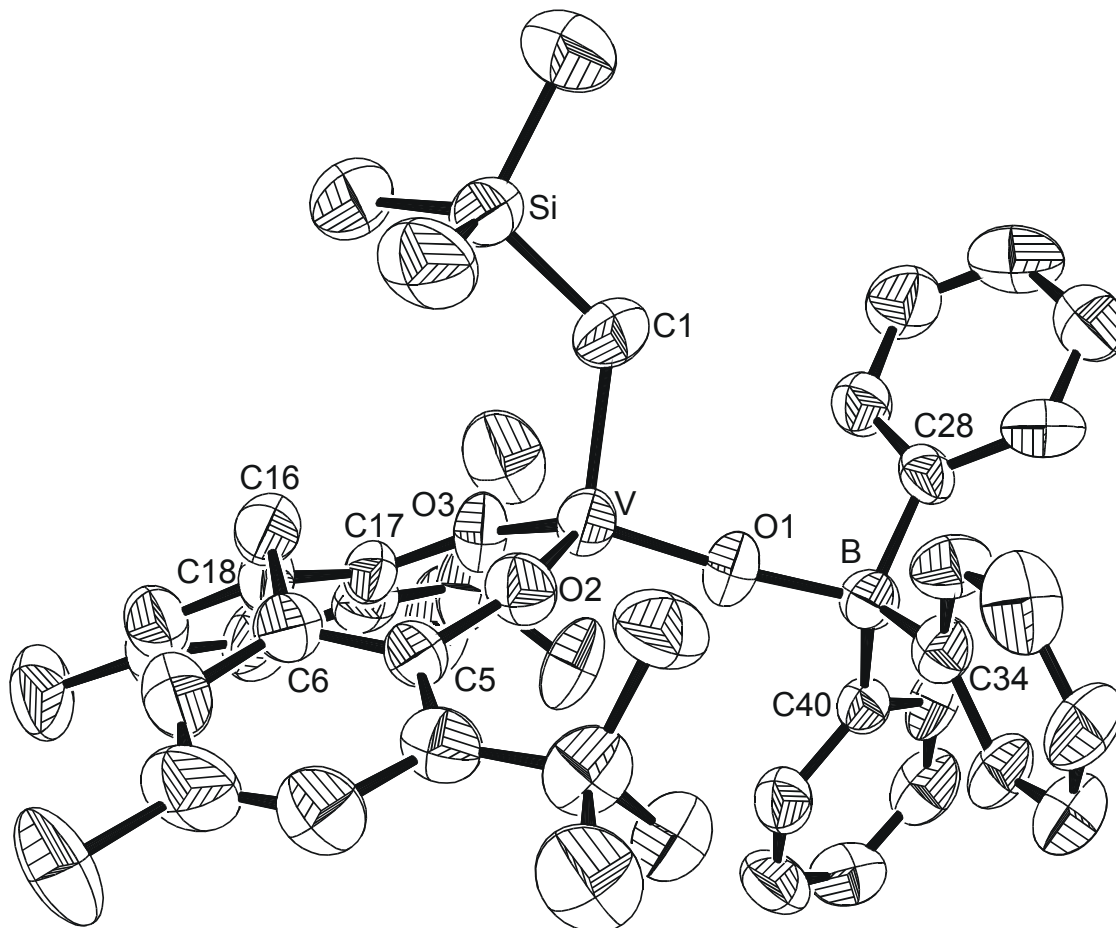


Abbildung 2.2.4: Molekülstruktur von $(mbmp)V(O)(CH_2SiMe_3) \cdot B(C_6F_5)_3$ (**13**) im Kristall

Tabelle 2.2.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von $(mbmp)V(O)(CH_2SiMe_2Ph)$ (**7**) und $(mbmp)V(O)(CH_2SiMe_3) \cdot B(C_6F_5)_3$ (**13**)

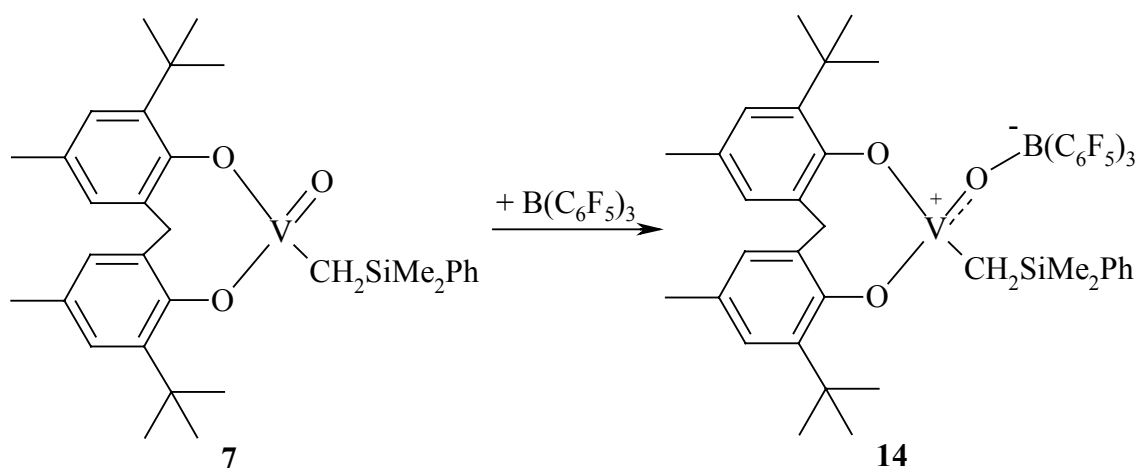
	13	7		13	7
V – O1	1.659(4)	1.577(7)	V – O1 – B	175.6(4)	-
V – O2	1.728(4)	1.752(5)	C1 – V – O1	102.5(2)	105.1(4)
V – O3	1.730(4)	1.752(5)	C1 – V – O2	106.3(2)	108.1(2)
V – C1	2.002(6)	2.03(1)	C1 – V – O3	105.8(2)	108.1(2)
O1 – B	1.542(7)	-	O2 – V – O3	110.2(2)	112.9(3)
V – O2 – C5	150.3(4)	145.2(5)	O1 – V – O2	114.7(2)	111.1(2)
V – O3 – C17	149.4(4)	145.2(5)	O1 – V – O3	116.2(2)	111.1(2)

Diese Symmetrie wird durch die Koordination des Borans nicht gebrochen. In Lösung bleibt die Äquivalenz der jeweiligen Protonen erhalten und im Kristall liegt ein praktisch symmetrischer Komplex vor. Da die Konformation am Bor im Kristall eingefroren ist, sind die drei Pentafluorphenylringe nicht äquivalent. Auch durch eine Drehung um die Bor-Sauerstoff-Achse wären sie nicht in einander überführbar, da sie nicht nur unterschiedliche Positionen belegen, sondern auch unterschiedliche Winkel zwischen der Ringebene und der durch Sauerstoff-, Bor- und ipso-Kohlenstoffatom aufgespannten Ebene aufweisen. In Lösung wird diese Asymmetrie aufgehoben, und das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt lediglich drei Signale, jeweils eins für ortho-, meta- und para-Substituent.

Deutlichster Unterschied im Vergleich zur Struktur des Alkylkomplexes **7** ist die Konformation am C1-Atom. Während die Silylgruppe im Alkylkomplex von der Methylenbrücke des mbmp-Liganden weggerichtet ist, bedingt die Koordination des Borans eine Drehung um die V-C1-Bindung, so dass die Silylgruppe im Komplex **13** in Richtung der Methylenbrücke weist. Die nahezu perfekt tetraedrische Koordination am Silicium bleibt dabei erhalten.

Ebenso bleibt auch die Wannenkongformation des Chelatringes unverändert. Die Koordination des Borans führt zu einer deutlichen Verlängerung der Vanadium-Sauerstoff-Doppelbindung, im Einklang mit der bereits diskutierten Schwächung dieser Bindung. Damit geht gleichzeitig eine leichte Verkürzung der drei anderen Bindungen am Vanadium einher. Da das Molekül auch dem sterischen Anspruch des Borans genügen muss, verändern sich auch die Winkel. Die verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie am Vanadium bleibt erhalten, die Verzerrung wird allerdings verstärkt. So vergrößern sich die Winkel zwischen den Bisphenolato-Vanadium- und der Vanadium-Sauerstoffbindung (O1 - V - O2 bzw. O1 - V - O3), während die vier übrigen Bindungswinkel am Metallzentrum etwas kleiner werden.

Die Darstellung der Verbindung **14** erfolgt analog der Synthese des Komplexes **13** durch Lösen von $(\text{mbmp})\text{V}(\text{O})(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})$ (**7**) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ im Verhältnis 1:1 in Benzol- d_6 (vgl. Gleichung 2.2.6). Auch hier erfolgt sofort der Farbumschlag von kastanienbraun nach violett.



Gleichung 2.2.6

Die Durchführung der Synthese in präparativem Maßstab ergibt ein violettes Kristallpulver. Dieses ist analysenrein und zeigt im Massenspektrum wie erwartet die Massenpeaks der Edukte sowie die Signale ihrer Bruchstücke. Die Bestätigung der Adduktbildung liefert die NMR-Spektroskopie. Wie schon bei Verbindung **13** sind auch hier die Signale der Vanadiumgebundenen Methylengruppe tieffeldverschoben. Deutlicher fällt die Tieffeldverschiebung für das Vanadium selbst aus, auch hier beträgt sie ca. 220 ppm. Bei beiden Alkylkomplexen werden die erwähnten Signale durch die Reaktion mit dem Boran um die gleichen Beträge tieffeldverschoben.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist auch hier drei Signale auf, die drei Pentafluorphenylgruppen sind auch hier in Lösung chemisch äquivalent. Sie liegen im gleichen Bereich wie die Resonanzen für das Ether-koodinierte $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, allerdings sind sie breiter als im Boranaddukt **13**. Der Silylrest ist bei der Verbindung **14** aufgrund der Phenylgruppe sterisch anspruchsvoller als die Trimethylsilylgruppe im Komplex **13**. Dies könnte die Rotation um die Bor-Sauerstoff-Achse, durch welche die drei Pentafluorphenylgruppen äquivalent werden, einschränken.

Für eine gegenseitige Beeinflussung spricht auch die Verschiebung der Signale der Methylsilylprotonen der Komplexe **13** und **14**. In beiden Fällen erfolgt durch die Koordination eine deutliche Hochfeldverschiebung (0.41 ppm bei **13** und 0.46 bzw 0.47 ppm bei **14**). Desweiteren zeigen beide Methylgruppen am Silicium im Boranaddukt **14** zwei Signale, ein weiterer Hinweis auf eine eingeschränkte Rotation. Bei freier Beweglichkeit sollte der Komplex im ^1H -NMR-Spektrum C_s -symmetrisch erscheinen und die beiden Methylgruppen enantiotop sein, d. h. nur ein Singulett ergeben.

Eine etwas geringere Hochfeldverschiebung erfahren auch die *tert*-Butylgruppen des mbmp-Liganden. Als Erklärung hierfür kann die Anisotropie der Vanadium-Sauerstoff-Doppelbindung herangezogen werden. Im freien Alkylkomplex **7** verursacht diese eine Abschirmung der Methylenprotonen und eine Entschirmung der *tert*-Butylprotonen. Durch die Koordination des Borans wird die Doppelbindung geschwächt und die geringere Elektronendichte bedingt eine Verringerung dieses Nachbargruppeneffekts. Aus der geringeren Entschirmung resultiert eine Hochfeldverschiebung für das Signal der *tert*-Butylgruppen, während die Resonanz der Vanadium-gebundenen Methylengruppe durch die schwächere Abschirmung tieffeldverschoben wird.

Die Umsetzung von $(mbmp)V(O)(CH_2SiMe_3)$ (**6**) bzw. $(mbmp)V(O)(CH_2SiMe_2Ph)$ (**7**) mit einem Äquivalent $B(C_6F_5)_3$ führt nicht zu einer Abstrahierung der Alkylgruppe, sondern zu einem Addukt. Die beiden Komplexe **13** und **14** sind die ersten Beispiele für Boranaddukte von Oxokomplexen des fünfwertigen Vanadiums. Bekannt war bisher nur eine Verbindung des vierwertigen Vanadiums, $(acac)_2V(O) \cdot B(C_6F_5)_3$ (s. Abbildung 2.2.2).^[71] Versetzt man den Komplex **6** mit zwei Äquivalenten des Borans, zeigt das 1H -NMR-Spektrum die gleichen Signale wie nach der Umsetzung mit lediglich einem Äquivalent. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist neben den Resonanzen der Produkte die Signale des freien Borans auf. Auch mit einem Überschuss an $B(C_6F_5)_3$ erfolgt keine Abstrahierung des Alkylrestes. Offenbar ist hier die Vanadium-Kohlenstoff-Bindung sehr stabil. Dies zeigt sich in dem vergleichsweise geringen V-C-Abstand, der 2.002(6) Å beträgt. In Tabelle 2.2.1 sind zum Vergleich die Vanadium-Kohlenstoff-Bindungslängen einiger bekannter Komplexe wiedergegeben.

Wie die Zusammenstellung zeigt, beeinflusst insbesondere die Oxidationsstufe des Metalls die Bindungslänge. Beim Vergleich der Daten für die Vanadium(V)-Komplexe erhält man einen mittleren Abstand von 2.06 Å (2.026-2.103 Å). Damit liegt die Länge der Bindung von Vanadium- und Kohlenstoffatom im Alkylkomplex **7** (2.03(1) Å) im Bereich der angegebenen Bindungslängen, während sie im Falle des Boranaddukts **13** kürzer ist. Eine kürzere Bindungslänge bedeutet eine festere Bindung und eine geringere Tendenz zur Spaltung derselben im Falle einer Reaktion mit $B(C_6F_5)_3$. Da bei der Umsetzung mit einem Äquivalent Boran die Alkylgruppe nicht abgespalten wird, kann man dies bei Zugabe eines Überschusses an Boran aufgrund der festeren Bindung im Addukt nicht erwarten, wie es das Experiment bestätigt.

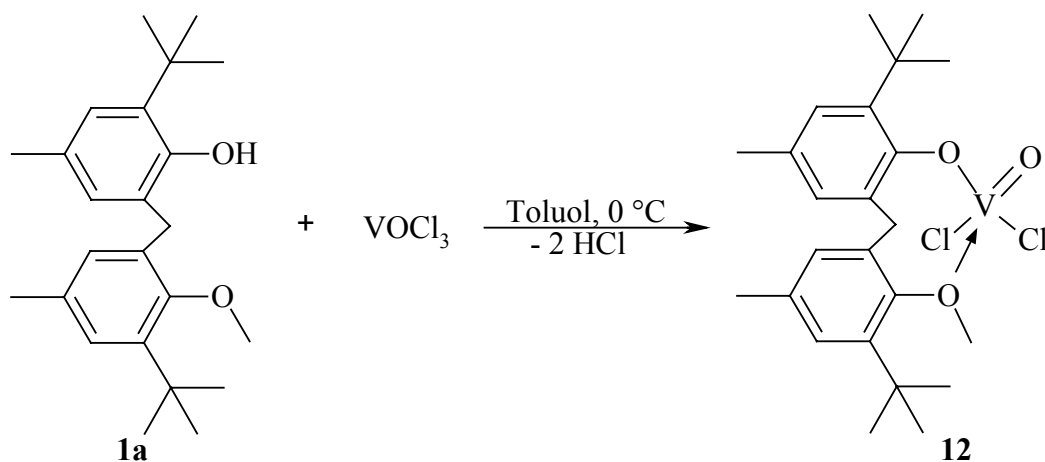
Tabelle 2.2.3: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) einiger Vanadium-Alkyl-Komplexe

Vanadiumkomplex	Ox.-Stufe V	V - C	Lit.
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NV}(\mu\text{-CH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{N}(\text{SiMe}_3))_2]$	+III	2.199(7), 2.221(7), 2.179(7), 2.216(7)	[75]
$[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_3\text{V}]_2(\mu\text{-N}_2)$	+V	2.026(2)	[76]
$\text{V}(\text{NAr})(\text{CH}_2\text{Ph})_3^{\text{a}}$	+V	2.061(7), 2.079(7), 2.086(8)	[77]
$\text{V}(\text{NAr})(\text{OAr})(\text{CH}_2\text{Ph})_2^{\text{a}}$	+V	2.048(7), 2.084(6)	[77]
$\text{V}(\text{NAr})(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)(\text{CH}_2\text{Ph})_2^{\text{a}}$	+V	2.026(7), 2.032(7)	[77]
$\text{V}(\text{NAr})(\text{NPhMe})(\text{CH}_2\text{Ph})_2^{\text{a}}$	+V	2.075(9), 2.103(8)	[77]
$\text{Li}[\text{tBu}_3\text{SiN}]_2\text{VMe}_2]$	+V	2.057(8), 2.043(5)	[78]
$[\text{Lig}]\text{V}(\text{CH}_3)(\mu\text{-CH}_3)\text{Li}(\text{OEt}_2)_3^{\text{b}}$	+I	2.118(7), 2.093(9)	[53]

^a Ar = 2,6-Diisopropylphenyl. ^b Lig = 2,6-Bis[1-(2,6-diisopropylphenylimino)ethyl]pyridin.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse werfen die Frage auf, ob bei Anwesenheit von mehr als nur einer Alkylgruppe eine Abstrahierung möglich ist. Ein von (mbmp) H_2 (**1**) abgeleiteter Ligandvorläufer ist der Monomethylether (mbmpMe) H (**1a**). Bei erfolgreicher Reaktion mit VOCl_3 sollte ein Dichlorokomplex (s. Gleichung 2.2.7) entstehen, aus dem ein entsprechender Dialkylkomplex zu synthetisieren wäre.

Die Darstellung von (2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)monomethylether)-vanadyldichlorid (**12**) wird analog zur Synthese des (mbmp) $\text{V}(\text{O})\text{Cl}$ (**5**) versucht.

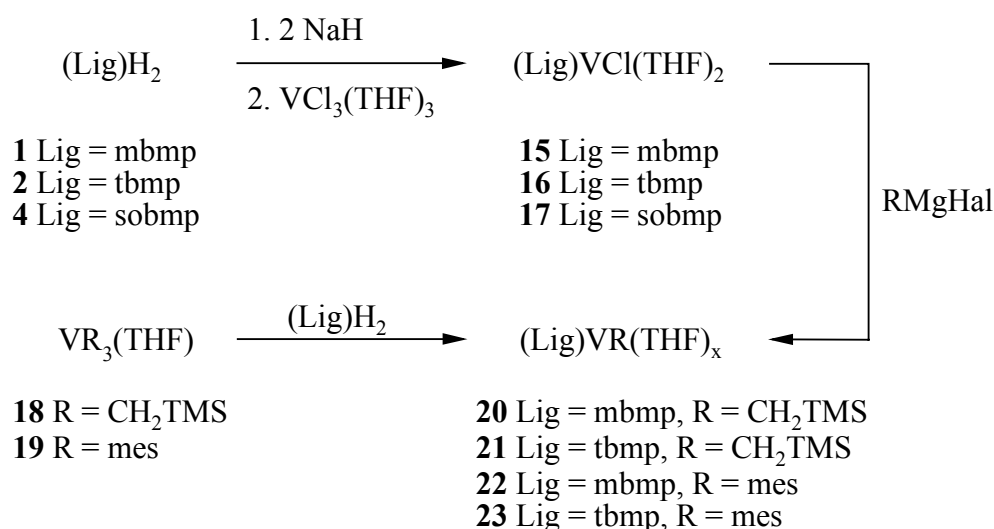
**Gleichung 2.2.7**

Der Ligandvorläufer (mbmpMe)H (**1a**) ist durch Umsetzung von (mbmp)H₂ (**1**) mit einem Äquivalent Natriumhydrid und anschließender Reaktion mit Iodmethan darstellbar.^[79] Die Umsetzung mit VOCl₃ ergibt einen schwarz-violetten Feststoff, dessen Analyse allerdings einen hohen Anteil an nicht umgesetztem Ligandvorläufer aufzeigt. So enthält das Massenspektrum ausschließlich Peaks, die vom (mbmpMe)H und seinen Bruchstücken stammen. Das NMR-Spektrum lässt keine Rückschlüsse auf die Bildung des gesuchten Produktes zu, da neben den Resonanzen des (mbmpMe)H (**1a**) zwar intensitätsschwache weitere Signale vorhanden sind, diese jedoch nicht einer Verbindung zuzuordnen sind. Zudem besteht hier neben der in Gleichung 2.2.7 angedeuteten Koordination der Methoxygruppe an das Vanadiumzentrum auch die Möglichkeit, dass das Sauerstoffatom an ein anderes Vanadiumatom koordiniert und di- oder polynukleare Komplexe entstehen. Letztere könnten sich aufgrund einer schlechten Löslichkeit dem NMR-spektroskopischen Nachweis entziehen und würden das Fehlen eines Peaks für den mononuklearen Komplex im Massenspektrum erklären.

2.2.2 Synthese der Vanadium(III)- Komplexe

Die fünfwertigen Komplexe bilden mit $B(C_6F_5)_3$ oder Triisobutylaluminium keine bzw. wenig aktive Katalysatorsysteme für die Polymerisation von α -Olefinen (s. Abschnitt 2.2.4.1). Daher werden einige Komplexe des dreiwertigen Vanadiums synthetisiert und auf ihre Eignung als Katalysatorvorläufer in der Polymerisation von Ethen überprüft.

Die Synthese der Bisphenolatochlorovanadium(III)-Komplexe erfolgt über die Umsetzung von $VCl_3(THF)_3$ mit dem entsprechenden Dinatriumsalz. Für die Darstellung der Alkylkomplexe werden zwei Ansätze verfolgt. Einerseits die Alkylierung der Chlorokomplexe, andererseits die Umsetzung der Trialkylkomplexe mit den entsprechenden Bisphenolen. Eine Übersicht gibt Schema 2.2.2



Schema 2.2.2

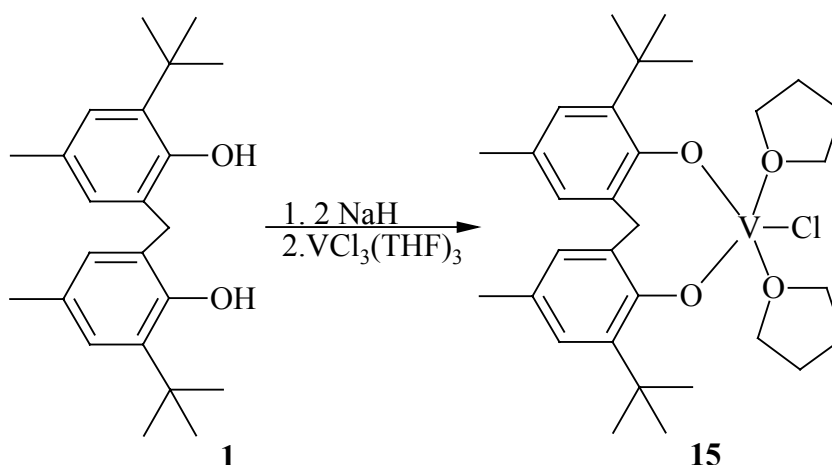
Eine Schwierigkeit liegt hier bei der Analyse der Produkte. Da Vanadium(III) mit seiner d^2 -Konfiguration paramagnetisch ist, können Verbindungen des Metalls in dieser Oxidationsstufe i. d. R. mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nicht charakterisiert werden (s. u.). Somit bleiben die Massenspektrometrie, Elementar- und eventuell Kristallstrukturanalyse als Untersuchungsmethoden übrig.

Bei den Massenspektren zeigt sich dabei eine Gemeinsamkeit aller untersuchten Bisphenolato-Vanadium(III)-Verbindungen. Sowohl die Chloro- als auch die Alkylkomplexe sind unter den Bedingungen im Spektrometer nicht stabil. Neben den Signalen des Bisphenols und seiner Bruchstücke findet sich als einzige identifizierbare Vanadiumspezies der jeweilige Di(bisphenolato)vanadium-komplex. Dass nicht die Synthese zu dem entsprechenden

Komplex geführt hat, sondern dass es sich wirklich um eine Reaktion im Massenspektrometer handelt, belegen die Ergebnisse der Elementaranalyse.

2.2.2.1 Synthese der Chlorokomplexe des Vanadium(III)

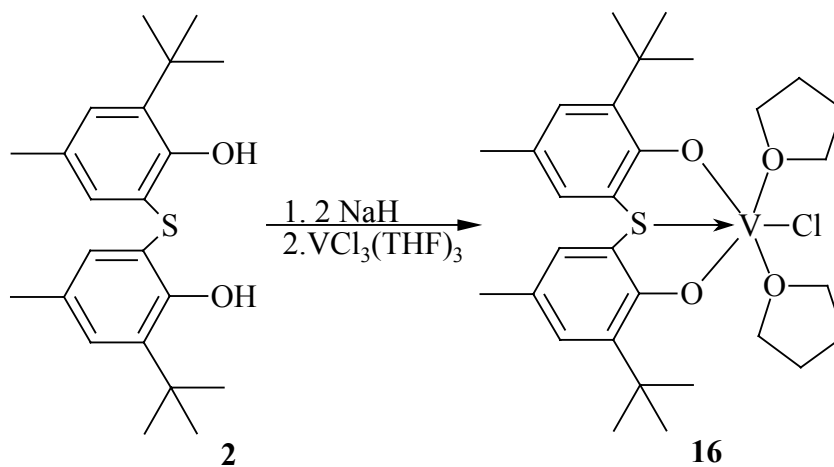
Die Synthese von 2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)vanadium(III)chlorid (**15**) erfolgt nach der von Mazzanti et al.^[60] veröffentlichten Methode (vgl. Gleichung 2.2.8).



Gleichung 2.2.8

Zunächst wird das Dinatriumsalz des Liganden dargestellt, indem das Bisphenol mit zwei Äquivalenten Natriumhydrid umgesetzt wird. Die so erhaltene Verbindung wird mit $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ in situ zu dem gewünschten violetten Komplex umgesetzt. Die Aufarbeitung ergibt das analysenreine Produkt mit moderater Ausbeute. Das Massenspektrum zeigt als Hauptpeak den des Di(bisphenolato)vanadium-Kations, $[(\text{mbmp})_2\text{V}]^+$. Wie bereits ausgeführt, bildet sich dieses unter den extremen Bedingungen im Spektrometer (Hochvakuum, Elektronenbeschuss, Temperaturerhöhung). Daneben lassen sich Peaks von Komplexbruchstücken identifizieren. Hervorzuheben ist hier das nach Abspaltung von einem THF-Molekül erhaltene Kation $[(\text{mbmp})\text{VCl}(\text{THF})]^+$. Dieses belegt die Bildung des gewünschten Komplexes **15** und bestätigt auch das Ergebnis der Elementaranalyse.

Analog zur Synthese des (mbmp)VCl(THF)₂ (**15**) erfolgt die Darstellung des tbmp-Komplexes **16** (vgl. Gleichung 2.2.9).



Gleichung 2.2.9

Die Umsetzung ergibt den Komplex **16** in geringer Ausbeute. Eine mögliche Erklärung findet sich in der geringen Löslichkeit des Komplexes in Hexan, wodurch bei der Extraktion ein Teil des Produktes im Rückstand verbleibt. Auch eine geringere Reaktivität des (tbmp)-Salzes gegenüber dem VCl₃(THF)₃ könnte die Ursache sein. Eine weitere Erklärung sind mögliche Nebenreaktionen, insbesondere Disproportionierungen (s.u.).

Das isolierte Produkt ist analysenrein und zeigt im EI-Massenspektrum neben dem Signal des Di(bisphenolato)komplex-Kations [(tbmp)₂V]⁺ auch einen Peak für das um zwei Protonenmassen verringerte Kation des Komplexes **16**. Dies belegt die feste Koordination der THF-Moleküle an das Vanadium. Der Austausch der Methylenbrücke im Liganden gegen ein Schwefelatom, das als zusätzlicher Donor fungieren kann, bewirkt eine Stabilisierung des Komplexes. Im Falle einer Koordination des Vanadiums durch das Schwefelatom würde für das Zentralatom eine verzerrte oktaedrische Koordinationssphäre resultieren, während bei dem (mbmp)-Komplex eine verzerrte trigonal-bipyramidale Geometrie vorliegt.^[60] Die trigonale Ebene wird dabei von den Sauerstoffatomen des mbmp-Liganden sowie dem Chloratom gebildet, während die THF-Moleküle die axialen Positionen einnehmen.

Das Vanadiumatom liegt nicht genau in der trigonalen Ebene, sondern ist um 0.097(1) Å verschoben. Dadurch differieren die Abstände zu den THF-Sauerstoffatomen, die 2.102(5) bzw. 2.165(5) Å betragen. Das eine Molekül ist also schwächer gebunden und wird leichter abgespalten, womit sich das Verhalten im Massenspektrometer (s. o.) erklärt.

Wenn man annimmt, dass bei dem Vanadiumkomplex **16** durch die Sulfidbrücke eine zusätzliche Koordination und somit eine oktaedrische Struktur vorliegt, findet sich eine

Erklärung für das unterschiedliche Verhalten beider Komplexe, da das Metallzentrum die oktaedrische der trigonal bipyramidalen Koordination vorzieht. Allerdings lässt sich hier nicht so einfach wie im Falle der Vanadium(V)-Komplexe (s. o.) die Struktur des tbmp-Komplexes **16** aus der des mbmp-Komplexes **15** ableiten. Diese ist in Abbildung 2.2.4 wiedergegeben, die Alkylgruppen des mbmp-Liganden sind der Übersichtlichkeit halber nicht mit abgebildet.

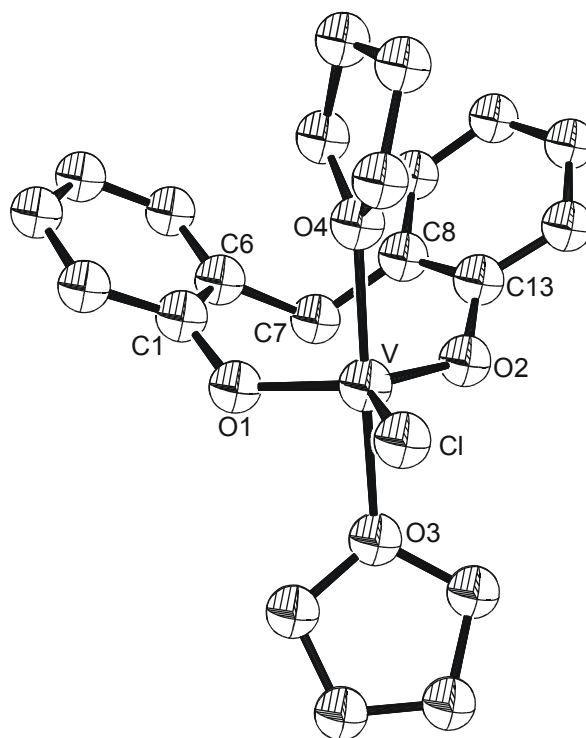
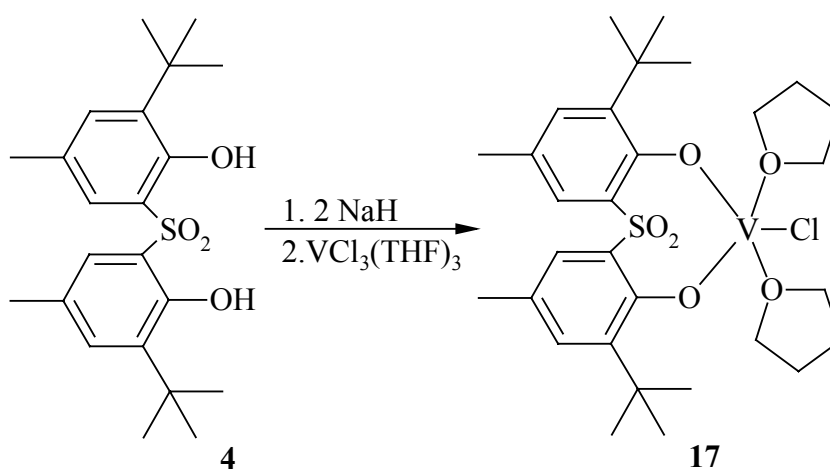


Abbildung 2.2.5: Molekülstruktur von (mbmp)VCl(THF)₂ (**15**) im Kristall^[60]

Unter Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel werden mehrere Versuche zur Gewinnung geeigneter Einkristalle unternommen. Wie sich herausstellt, gelingt dies lediglich mit Toluol. Die Untersuchung der so erhaltenen schwarzen Kristalle ergibt ein unerwartetes Ergebnis. Die kristallisierte Verbindung erweist sich als (tbmp)₂V (**27**). Somit disproportioniert das (tbmp)VCl(THF) (**16**) in Toluol zu dem Di(bisphenolato)-Komplex **27** und nicht identifizierten Vanadium(II)-Spezies. Letztere fallen bei der Kristallisation als graues Pulver an. (Die Besprechung der Molekülstruktur des (tbmp)₂V (**27**) befindet sich in Abschnitt 2.2.1 bei der gezielten Synthese des Komplexes.)

Die Darstellung des (sobmp)VCl(THF)₂ (**17**) erfolgt entsprechend den oben beschriebenen Synthesen (vgl. Gleichung 2.2.11).



Gleichung 2.2.10

Das Produkt ist nicht in Hexan löslich. Hierin könnte auch ein Grund für die geringen Ausbeuten bei den vorhergehenden Synthesen der Komplexe **15** und **16** liegen, auch wenn diese besser hexanlöslich sind als die Verbindung **17**.

Durch Extraktion mit Toluol und Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man den Vanadiumkomplex **17** als schwarzes Kristallpulver in einer Ausbeute von 10 %. Nur ein kleiner Teil des Feststoffes geht bei der Extraktion in Lösung. Neben einem geringen Umsatz zum gewünschten Produkt kann eine geringe Löslichkeit der Substanz die mäßige Ausbeute erklären.

Das Massenspektrum zeigt den Peak für das Di(bisphenolato)komplex-Kation $[(\text{sobmp})_2\text{V}]^+$. Wie beim (tbmp)-Komplex **16** (s.o.) findet sich ein Peak für das um zwei Protonenmassen verringerte Kation des Komplexes **17**. Zusätzlich zeigt das Spektrum auch ein Signal, das sich dem $[(\text{sobmp})\text{VO}]^+$ -Kation zuordnen lässt. Dieses könnte durch Übertragung eines Sauerstoffatoms aus der Sulfoxylbrücke eines Liganden auf das Vanadiumatom aus dem Di(bisphenolato)komplex $(\text{sobmp})_2\text{V}$ (**28**) entstehen. Das NMR-Spektrum des Komplexes zeigt nicht die erwarteten breiten Signale einer paramagnetischen Verbindung, sondern die Resonanzen sind Singulets wie bei einer diamagnetischen Verbindung. Desweiteren ergibt die Integration, dass nur ein Äquivalent THF vorhanden ist. Dies könnte bedeuten, dass ein dimerer Komplex vorliegt, der aufgrund einer Spinpaarung diamagnetisch ist. Für das zweiwertige Vanadium berichten Seidel et al., dass Bis(2,6-dimethoxyphenyl)vanadium(II) dimer vorliegt und diamagnetisch ist.^[80]

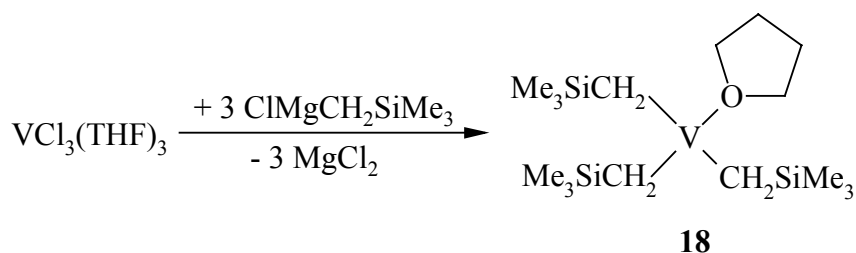
2.2.2.2 Versuche zur Darstellung von Alkylkomplexen des Vanadium(III)

Aus den beschriebenen Chlorokomplexen **15** und **16** sollen die entsprechenden Alkylkomplexe dargestellt werden. Dabei können nach der Umsetzung sowohl des (tbmp)- als auch des (mbmp)-Komplexes mit Mesitylmagnesiumchlorid aus dem Reaktionsgemisch keine Produkte isoliert werden. Bei den Reaktionen entsteht möglicherweise ein Gemisch aus verschiedenen Vanadiumkomplexen. Durch Reduktions- und Disproportionierungsreaktionen sind dabei alle Oxidationsstufen von +II bis +IV denkbar.

Eine genauere Analyse war aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nicht möglich. Die Untersuchung mittels Massenspektrometrie zeigt, dass im Falle des (tbmp)-Komplexes hauptsächlich das Edukt wieder isoliert wurde, da das Spektrum dem der Verbindung (tbmp)VCl(THF)₂ (**16**) entspricht. Das Massenspektrum des Rückstandes aus der Reaktion des (mbmp)VCl(THF)₂ (**15**) mit dem Mesitylmagnesiumchlorid zeigt neben dem erwarteten [(mbmp)₂V]⁺-Peak einige Signale mit geringerem Masse-Ladungs-Verhältnis. Diese waren keinen bestimmten Kationen zuzuordnen.

Da auf diesem Wege keine Alkylkomplexe des dreiwertigen Vanadiums erhalten wurden, wird eine andere Synthesemöglichkeit untersucht. Hierzu werden zunächst die Trisalkylkomplexe dargestellt, die anschließend mit den Ligandenvorläufern unter Alkaneleminierung zu den gewünschten Bisphenolato-Alkyl-Komplexen umgesetzt werden sollen (vgl. Schema 2.2.2).

Zunächst wird Tris(trimethylsilylmethyl)vanadium(III) (**18**) nach der von Razuvaev et al.^[81] beschriebenen Methode dargestellt (vgl. Gleichung 2.2.11). Von entscheidender Bedeutung ist die Geschwindigkeit der Erwärmung der Lösung von -78 °C auf 0 °C. In mehreren Versuchen wurde bei langsamer Erwärmung der gewünschte Komplex nicht bzw. kaum gebildet und konnte - wenn überhaupt - nur mit schlechter Ausbeute isoliert werden.

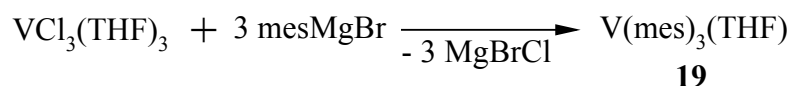


Gleichung 2.2.11

Bei schneller Temperaturerhöhung erfolgt innerhalb weniger Minuten ein Farbübergang nach schwarz-blau und die Aufarbeitung ergibt nach Kristallisation bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ schwarze Kristalle von Tris(trimethylsilylmethyl)vanadium (**18**) in einer moderaten Ausbeute. Die Synthese bei Raumtemperatur gelingt nicht. Offensichtlich ist es entscheidend, dass beide Reaktionspartner in stöchiometrischem Verhältnis unter Bedingungen vermischt werden, bei denen noch keine Reaktion einsetzt. Nur so kann die gewünschte Umsetzung stattfinden, ohne dass Nebenreaktionen (wie z. B. eine Reduktion des Vanadiums) zu Produktgemischen führen, die eine Isolierung des gesuchten Komplexes **18** erschweren oder verhindern.

Das koordinierte THF ist nur schwach gebunden. Dies lässt sich im Massenspektrum daran erkennen, dass kein Massenpeak für das vollständige Molekülkation vorhanden ist, sondern als Fragment mit der größten Masse das THF-freie Kation $[\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^+$ auftritt. Da das Massenspektrum für das Vorliegen des gesuchten Komplexes spricht, lässt sich die starke Abweichung im Ergebnis der Elementaranalyse damit erklären, dass das Produkt noch MgCl_2 als Verunreinigung enthält.

Entsprechend der Vorgehensweise von Seidel und Kreisel^[82] wird der Tris(mesityl)vanadium-Komplex **19** synthetisiert (vgl. Gleichung 2.2.13).



Gleichung 2.2.12

Die Umsetzung des $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ mit Mesitylmagnesiumchlorid ergibt den gewünschten dunkelblauen Komplex mit guter Ausbeute. Im Gegensatz zum Tris(trimethylsilylmethyl)komplex **18** konnte die Struktur dieser Verbindung von Gambarotta et al. aufgeklärt werden.^[83] Das Vanadium ist verzerrt tetraedrisch von den drei Mesityl-Liganden und einem THF-Molekül umgeben.

Auch bei dieser Verbindung zeigt das Massenspektrum keinen Peak für das vollständige Komplexkation, sondern das Fragment mit der größten Masse ist das THF-freie Kation $[(\text{mes})_3\text{V}]^+$. Des weitern ergeben Mesitylen- und Dimesitylenbruchstücke Peaks mit relativ großen Intensitäten.

Die Verbindung ist wie der Trimethylsilylmethylkomplex **18** sehr luftempfindlich und zersetzt sich sofort bei geringstem Luftkontakt. Unter einer Schutzgasatmosphäre ist er bei

Raumtemperatur stabil. Das Ergebnis der Elementaranalyse weicht auch in diesem Fall deutlich von den berechneten Werten ab. Als Erklärung lässt sich eine Verunreinigung mit Magnesiumsalzen anführen.

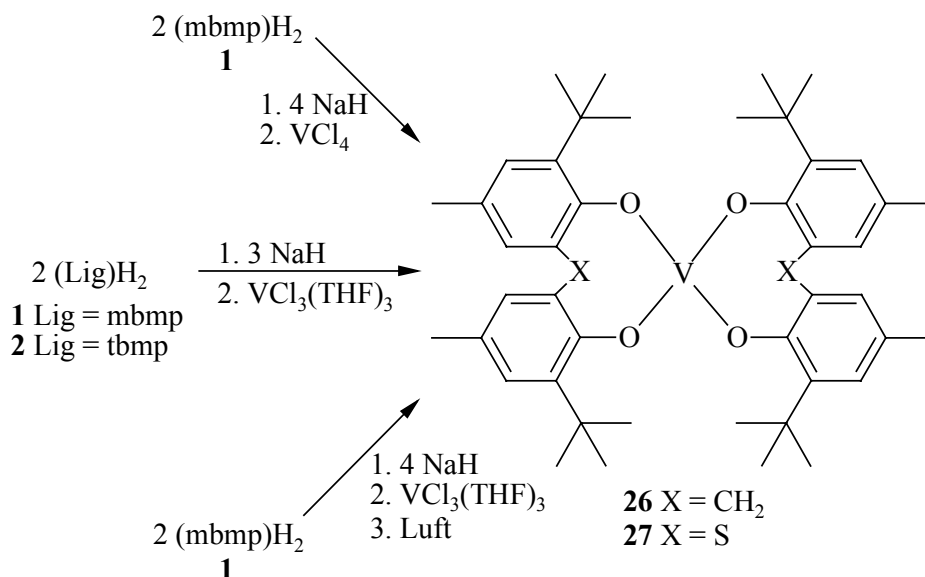
Nach der Darstellung der Trisalkylkomplexe **18** und **19** werden diese mit den verschiedenen Bisphenolen zur Reaktion gebracht, um die als Katalysatorvorläufer gewünschten Bisphenolato-Alkyl-Komplexe des dreiwertigen Vanadiums zu erhalten.

Mehrere Versuche zeigten, dass eine Synthese auf diesem Wege nicht möglich ist. Sowohl bei den Reaktionen mit (mbmp) H_2 (**1**) als auch bei den Umsetzungen mit (tbmp) H_2 (**2**) lassen sich aus den Reaktionsgemischen keine Produkte isolieren. Da die anfallenden Produktgemische aufgrund ihrer paramagnetischen Eigenschaften keine brauchbaren NMR-Spektren ergeben, bleibt als Analysemethode nur die Aufnahme von Massenspektren. Neben den zu erwartenden Peaks der Di(bisphenolato)komplex-Kationen konnten keine weiteren Komponenten identifiziert werden.

2.2.3 Synthese der Vanadium(IV)-Komplexe

Neben der d^0 - und der d^2 - ist die d^1 -Konfiguration bei Vanadium die Stabilste in der Komplexchemie dieses Übergangsmetalls. Diese ist insbesondere bei den Forschungen über biologische Systeme und ihnen entsprechende Modellverbindungen verbreitet, wobei im wässrigen Medium vor allem die einfach erhältlichen Chemikalien $V(O)(acac)_2$ und $V(O)SO_4$ als Ausgangssubstanzen verwendet werden. Auch Verbindungen wie das Cp_2VCl_2 und einige Alkyl- und Aryl-Komplexe des vierwertigen Vanadiums sind bekannt.^[84,85]

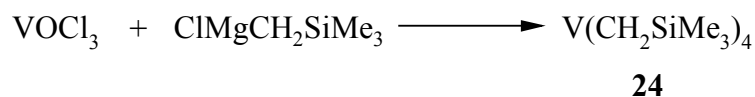
Daher werden die Darstellungen einiger Vanadium(IV)-Komplexe untersucht. Syntheseeziele sind neben einer Tetraalkylspezies als Ausgangssubstanz die beiden Di(bisphenolato)komplexe mit (tbmp) $^{2-}$ bzw. (mbmp) $^{2-}$. Eine Übersicht über die Versuche zur Darstellung der Letztgenannten gibt Schema 2.2.3.



Schema 2.2.3

Da Metalle mit d^1 -Konfiguration paramagnetisch sind, entfällt die Möglichkeit einer NMR-spektroskopischen Untersuchung der Produkte. Die Bisphenolato-Komplexe können massenspektrometrisch untersucht werden. Der Alkylkomplex kann durch Luftzutritt zu einer entsprechenden Vanadium(V)-Verbindung oxidiert werden, welche ihrerseits NMR-spektroskopisch charakterisierbar ist.

Die Synthese des Tetrakis(trimethylsilylmethyl)vanadium(IV) (**24**) erfolgt nach der von Wilkinson et al. beschriebenen Methode durch Umsetzung von Vanadyltrichlorid mit Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid (vgl. Schema 2.2.4).^[68] Letzteres wird als Alkylierungsreagenz und Reduktionsmittel eingesetzt.

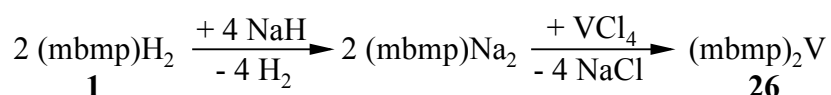


Schema 2.2.4

Eine Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid-Lösung wird im Überschuss vorgelegt und VOCl_3 zugegeben. Mit dieser modifizierten Methode erhält man die Verbindung **24** in Form grüner Kristalle in geringer Ausbeute. Im Vergleich zur Literatur ist die unterschiedliche Ansatzgröße zu berücksichtigen, welche die Abweichung bei der Ausbeute zufriedenstellend erklärt.

Zur Analyse des Produktes wird eine grüne Lösung des Komplexes **24** in CDCl_3 kurz mit Luft in Kontakt gebracht, wobei sich diese sofort aufgrund der Oxidation zum $\text{V(O)(CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ (**25**) gelb verfärbt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Lösung zeigt wie erwartet zwei Singulets: Das der Methylgruppen bei $\delta = 0.06$ und ein Breites bei $\delta = 1.96$ ppm für die Methylengruppen. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum geben die Methylgruppen eine Resonanz bei $\delta = 1.0$ ppm. Das Signal der Methylengruppen ist aufgrund der Wechselwirkung mit dem Vanadium stark verbreitert und wurde nicht detektiert (vgl. Kapitel 2.2.1.2). Die chemischen Verschiebungen entsprechen den von Feher und Blanski^[69] angegebenen Werten.

Da die erzielte Ausbeute für weitere Umsetzungen zu niedrig ist, werden drei alternative Methoden angewandt, um Bis{2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}-vanadium(IV) (**26**) darzustellen. Als erstes erfolgt die Umsetzung des Vanadiumtetrachlorides mit zwei Äquivalenten vom Dinatriumsalz des Liganden.

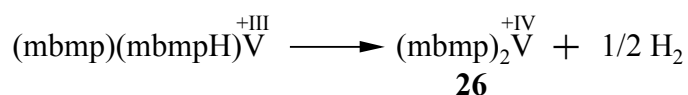


Gleichung 2.2.13

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches liefert kein Produkt. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der extremen Reaktivität des Vanadiumtetrachlorids, das zudem auch noch sehr flüchtig ist. Zum einen könnte daher die Stöchiometrie bei der Umsetzung von der Gleichung 2.2.13 abweichen, zum anderen könnten Nebenreaktionen zu Produktgemischen führen. Auch aufgrund der schlechten Handhabbarkeit des Vanadiumtetrachlorids wird dieser Weg daher nicht weiter verfolgt.

Andere Reaktionswege gehen vom $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ aus und beinhalten daher eine Oxidation des Vanadiums von +III nach +IV. Hier liegt die Annahme zugrunde, dass zunächst das gewünschte $(\text{mbmp})_2\text{V}$ entsteht und dieses gegenüber einer weiteren Oxidation hinreichend stabil ist.

Zunächst wird aus dem Ligandenvorläufer durch Umsetzung mit Natriumhydrid im Verhältnis von zwei zu drei eine $(\text{mbmp})^2/(\text{mbmpH})^-$ -Lösung hergestellt und diese mit dem Vanadiumtrichlorid umgesetzt. Die noch vorhandenen Protonen sollten dabei entsprechend Gleichung 2.2.14 das Vanadium(III) zum Vanadium(IV) oxidieren.



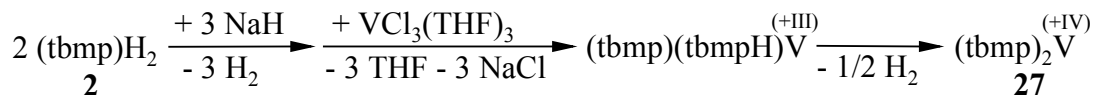
Gleichung 2.2.14

Die Umsetzung erfolgt in stöchiometrischem Verhältnis und das Produkt sollte stabil sein, entsprechend den Di(bisphenolato)-Komplexen des Titans.^[24] Dieser Syntheseweg erweist sich als erfolgreich. So zeigt die Elementaranalyse eine leichte Abweichung von den berechneten Werten, die Erklärung hierfür findet sich mit Hilfe der Massenspektrometrie. Diese zeigt zwei Fraktionen, wovon die Erste ein Spektrum aufweist, das mit dem des freien Ligandvorläufers übereinstimmt. Die Zweite ist der gesuchte Komplex. Neben dem Peak für das Komplekkation finden sich nur wenige andere Signale im Spektrum. Bei dem isolierten Kristallpulver handelt es sich um ein Gemisch aus Ligandvorläufer und gesuchtem $(\text{mbmp})_2\text{V}$ (**26**).

Durch Umkristallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Hexan) konnten keine Kristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet wären. Die Molekülstruktur ist somit nicht bekannt und es bleibt offen, ob die tetraedrische Koordination von vier Phenolato-Einheiten ausreicht, um das Vanadium elektronisch abzusättigen, oder ob eine zusätzliche Koordination durch Lösungsmittelmoleküle (THF) oder Sauerstoffatome anderer mbmp-Moleküle erfolgt.

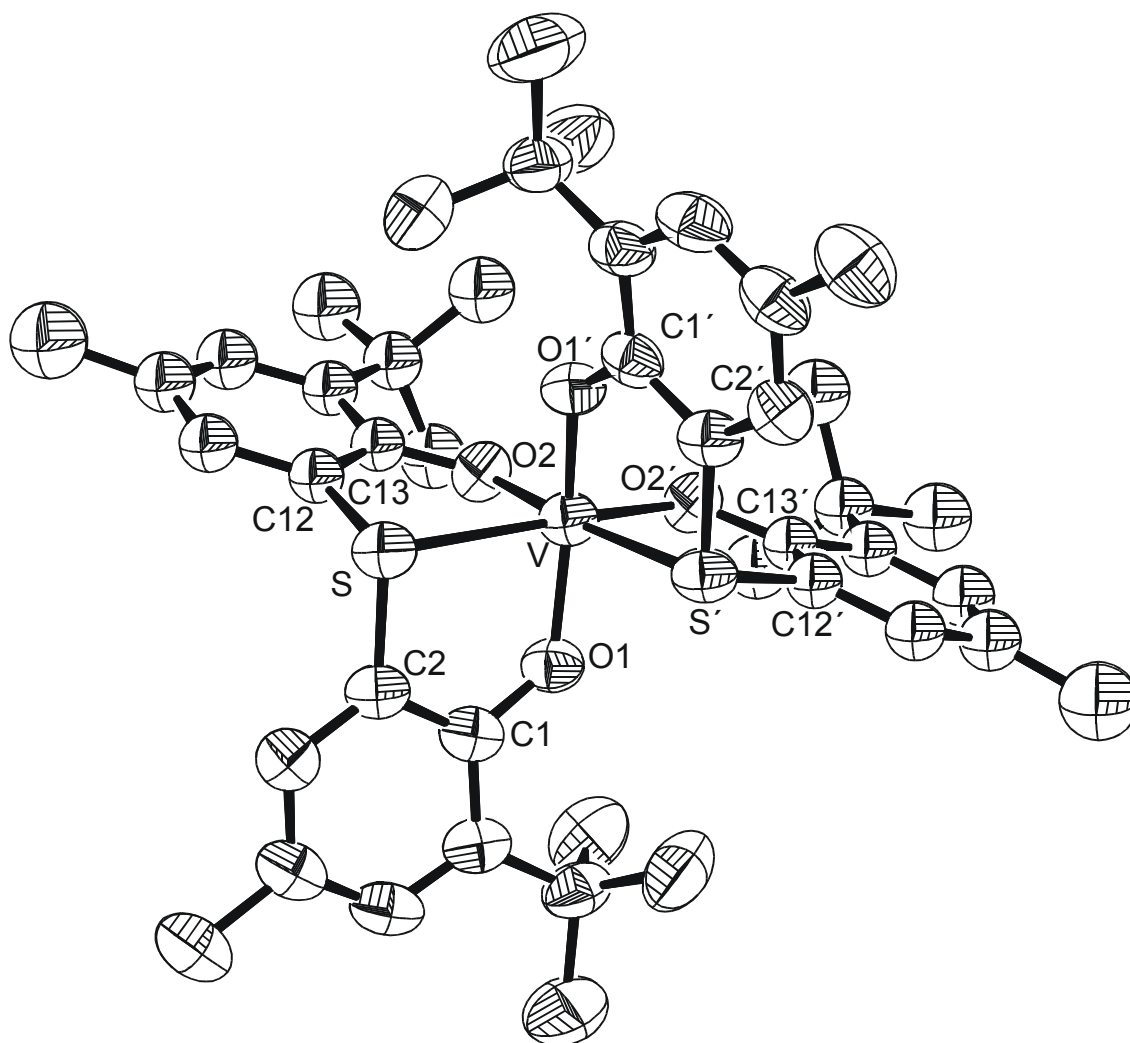
In einem weiteren Versuch wird Luftsauerstoff als Oxidationsmittel eingesetzt. Nach Umsetzung des Dinatriumsalzes des Liganden mit Vanadiumtrichlorid wird die resultierende Reaktionslösung unter Luftzutritt gerührt. Die Aufarbeitung der schwarzen Lösung ergibt ein schwarzes Pulver, dessen Analyse kaum Rückschlüsse auf seine Zusammensetzung ermöglicht. Das Massenspektrum zeigt einen kleinen Peak für die Molekülmasse des gewünschten Produktes. Die weiteren Signale können Ligand-Bruchstücken zugeordnet werden.

Die Synthese von Di{2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}vanadium(IV) (**27**) wird analog der zweiten Darstellungsmethode von $(\text{mbmp})_2\text{V}$ (**26**) durchgeführt (vgl. Gleichung 2.2.15).



Gleichung 2.2.15

Nachdem das Bisphenol mit Natriumhydrid zum Gemisch aus $(\text{tbmp})^{2-}$ und $(\text{tbmp})\text{H}^-$ umgesetzt wurde, wird Vanadiumtrichlorid in situ zugesetzt und die Reaktionslösung nach einigen Stunden aufgearbeitet. Auf diese Weise erhält man den gesuchten Komplex **27** in moderater Ausbeute. Die Elementaranalyse bestätigt die erfolgreiche Synthese, und auch das Massenspektrum zeigt neben dem Hauptpeak für das Komplexkation nur Signale für Bruchstücke mit deutlich geringerer Intensität. Dies stimmt mit der Erwartung überein, dass $(\text{tbmp})_2\text{V}$ (**27**) mit oktaedrischer Koordination eine recht stabile Verbindung sein sollte. Die Struktur des Komplexes **27** ist in Abbildung 2.2.4 wiedergegeben.

Abbildung 2.2.6: Molekülstruktur von $(\text{tbmp})_2\text{V}$ (**27**) im Kristall

Erkennbar ist die verzerrt-oktaedrische Koordination des Vanadiumatoms durch die vier Sauerstoff- und zwei Schwefelatome der Bisphenolatoliganden. Der Komplex weist eine *cis*-Konformation bezüglich der Schwefelatome auf und ist C_2 -symmetrisch. Mit dem tbmp-Liganden ist ein analoger Komplex des Titans bekannt,^[21,24] welcher im Festkörper leicht von der C_2 -Symmetrie abweicht. Die Tabelle 2.2.4 enthält eine Gegenüberstellung einiger ausgewählter Bindungslängen und –winkel der beiden Verbindungen.

Tabelle 2.2.4: Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von (tbmp)₂V (**27**) und (tbmp)₂Ti (**43**)

(tbmp) ₂ V (27)		(tbmp) ₂ Ti (43)	
V – O1	1.839(2)	Ti – O2	1.861(2)
		Ti – O3	1.867(2)
V – O2	1.845(2)	Ti – O1	1.833(2)
		Ti – O4	1.830(2)
V – S	2.534(1)	Ti – S1	2.779(1)
		Ti – S2	2.751(1)
S – V – S'	100.29(5)	S1 – Ti – S2	110.62(2)
O1 – V – O1'	156.6(2)	O2 – Ti – O3	140.02(8)
O1 – V – O2	97.2(1)	O1 – Ti – O2	104.67(7)
O1 – V – O2'	98.6(1)	O2 – Ti – O4	101.47(7)
O2 – V – O2'	94.7(2)	O1 – Ti – O4	99.00(7)
S – V – O1	79.99(8)	S1 – Ti – O2	73.67(5)
S – V – O1'	85.04(8)	S1 – Ti – O3	83.98(5)
S – V – O2	82.59(8)	S1 – Ti – O1	75.16(5)
S – V – O2'	175.72(8)	S1 – Ti – O4	170.80(5)

Wie der Vergleich beider Strukturen zeigt, ändern sich die Metall-Sauerstoff-Abstände beim Übergang von Titan zu Vanadium nur geringfügig, während der kürzere Metall-Schwefelabstand auffällt. Damit verbunden ist die Änderung der Winkel zwischen den Metall-Schwefel-Bindungen sowie zwischen den Bindungen der *trans*-ständigen Sauerstoffatome zum Metallzentrum. Weniger deutlich sind die Unterschiede bei den übrigen

Winkeln am Zentralatom. Diese weichen von 90° bzw. 180° (bei einem idealen Oktaeder) im Vanadiumkomplex **27** weniger ab als im Titankomplex. Insgesamt ist die oktaedrische Koordination weniger verzerrt.

Angesichts der kurz erscheinenden Vanadium-Schwefel-Abstände stellt sich die Frage nach vergleichbaren Thioetherkomplexen des Vanadiums. In der Literatur finden sich wenige Beispiele für Vanadium-koordinierte Thioether, darunter zwei mit dem *tbmp*-Liganden.^[59] Bei den Vanadium(V)-Komplexen handelt es sich um $[(\text{tbmp})\text{V}(\text{O})(\mu\text{-OEt})_2]$ und $[(\text{tbmp})\text{V}(\text{O})(\mu\text{-OH})_2]$, dinukleare Komplexe mit Vanadium-Schwefel-Abständen von 2.797(2) bzw. 2.7953(7) Å. Diese sind deutlich länger und aufgrund der höheren Oxidationsstufe und dimerem Komplexaufbau nur bedingt vergleichbar.

Ein weiterer Komplex wurde von Rehder et al. beschrieben.^[86] Der Vanadium(II)-Komplex $[\text{VCl}_2(\text{NSSN})]$ (*NSSN* = 1,6-Bis(o-pyridyl)-2,4-dithiahexan) ist ebenfalls oktaedrisch und der Vanadium-Schwefel-Abstand von 2.5057(8) Å ist etwas kleiner als im Falle des $(\text{tbmp})_2\text{V}$ (**27**). Dies lässt sich mit den geringeren sterischen Ansprüchen der Chloro- und des *NSSN*- im Vergleich zum *tbmp*-Liganden erklären.

Weitere Komplexe des Vanadiums sind mit Thiolato-^[87-90] und Thiophenolato-Liganden^[91,92] beschrieben worden. Der mittlere Vanadium-Schwefel-Abstand bei diesen Komplexen beträgt ca. 2.1 Å. Die Verringerung des Abstandes entspricht der Änderung der Vanadium-Sauerstoff-Bindung beim Übergang von etherverbrückten Liganden (2.1 Å)^[60,88,89,93] zu Alkoholato- bzw. Phenolato-Komplexen (1.9 Å).^[60,92,94-96]

Grundprobleme bei der Synthese der Bisphenolato- wie auch bei den vorhergehenden Komplexen von Vanadium in niedrigeren Oxidationsstufen sind deren Empfindlichkeiten gegen Oxidation bzw. Reduktion, so dass in der Reaktionsmischung nicht unbedingt nur die gewünschten Spezies vorhanden sind. Daraus dürften die zum Teil recht geringen Ausbeuten resultieren, besonders, wenn die gewünschte Reaktion einen Oxidations- oder Reduktionsschritt enthält. Neben den Redoxreaktionen mit Liganden oder -vorläufern gehören hierzu auch Disproportionierungen, so dass letztlich alle Oxidationsstufen von +II bis +V für das Vanadiums in den einzelnen Synthesen denkbar sind.

Ein Beleg für diese Annahmen bildet die Tatsache, dass der *tbmp*-Komplex des dreiwertigen Vanadiums, $(\text{tbmp})\text{VCl}(\text{THF})_2$ (**16**), in Toluol disproportioniert und langsam $(\text{tbmp})_2\text{V}$ (**27**) auskristallisiert. Einerseits werden dadurch gut ausgebildete Kristalle von Komplex **27** für die Kristallstrukturanalyse gewonnen. Andererseits zeigt sich die Schwierigkeit, Vanadium in der gewünschten Oxidationsstufe zu halten.

2.2.4 Polymerisationsversuche

2.2.4.1 (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₃) (6) und (mbmp)V(O)Cl (5)

Wie in Abschnitt 2.2.1.3 beschrieben, reagiert der Vanadiumkomplex **6** mit einem Äquivalent B(C₆F₅)₃ zu einem Addukt. Es stellt sich die Frage, ob dadurch eine Aktivierung gegenüber 1-Olefinen erfolgt. Um sie zu beantworten, wird die Eignung dieses Systems für die Polymerisationskatalyse von Ethen, Styrol, 1-Hexen und Methylacrylat in mehreren Versuchen getestet.

Während auf dem Gebiet der Ethen-Polymerisation mit Vanadium-Katalysatoren relativ intensiv geforscht wird, findet sich in der Literatur nur sehr wenig zu der Polymerisation von anderen Monomeren. Galvin und Heffner berichten über die Polymerisation von Butadien in Gegenwart von Polystyrol mit Tris(acetylacetonato)vanadium(III) als Katalysatorvorläufer zur Erzeugung eines Polymer-Blends.^[97] Die Polymerisation von Styrol mit Vanadium-Katalysatoren beschreiben Ishihara et al., welche V(acac)₃ mit Methylaluminoxan als Cokatalysator einsetzen und ataktisches PS erhalten.^[98] Aliwi und Abdullah verwenden Oxotris(*N,N*-dimethyldithiocarbamato)vanadium(V) unter Photoinitiiierung,^[99] während Ribeiro et al. ein {VCl₃, AlCl₃}-System verwenden, um isotaktisches PS und Ethen-Styrol-Copolymere herzustellen.^[100,101]

Die Polymerisationsversuche mit (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₃) (**6**) werden bei Raumtemperatur in Lösung durchgeführt. Als Cokatalysator wird ein Äquivalent B(C₆F₅)₃ zugegeben, während die zugesetzte Styrolmenge variiert wird. In allen Versuchen kann das Polymer nach Abbruch der Polymerisation mit methanolischer HCl durch Ausfällen mit Methanol oder auch durch Einengen der Lösung zur Trockene gewonnen werden. Dabei zeigt das Katalysatorsystem Aktivitäten von 1.4-5.6 kg/mol Kat·h. Allerdings ergibt die NMR-spektroskopische Untersuchung, dass nur ataktisches PS gebildet wird, erkennbar an den breiten Signalen im ¹H-NMR-Spektrum. Das ¹³C-NMR-Spektrum weist ein passendes Multiplett bei 145.7 ppm auf, während isotaktisches oder syndiotaktisches PS nur einen Peak zeigen.^[102] Um den Einbau der Trimethylsilylmethylgruppe nachzuweisen, wird der Komplex **13** in einem NMR-Versuch mit drei Äquivalenten Styrol umgesetzt. Hierbei zeigt das NMR-Spektrum nur die Signale des freien Komplexes **13** sowie die des Styrols. Um den Widerspruch zwischen den Polymerisationsexperimenten einerseits und dem NMR-Versuch andererseits aufzuklären, wird ein Blindversuch analog den erfolgreich verlaufenen Polymerisationen durchgeführt. Hierbei zeigt sich, dass in Gegenwart des Borans allein ataktisches Polystyrol gebildet wird,

und zwar in vergleichbarer Substanzmenge wie bei den vorherigen Experimenten. Zusammen mit dem Ergebnis des NMR-Experiments lässt dies den Schluss zu, dass das Boranaddukt **13** nicht als Katalystor für die Polymerisation von Styrol aktiv ist.

Entsprechend dem NMR-Versuch mit Styrol wird das Boranaddukt **13** mit 1-Hexen versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Wie beim Experiment mit Styrol zeigt das NMR-Spektrum nur die Signale des unveränderten Komplexes **13** sowie die des Olefins. Auch hier findet keine Polymerisation statt. Das gleiche Ergebnis erhält man bei dem Versuch, Methylacrylat mit dem Boranaddukt **13** zu polymerisieren. Während 1-Hexen zumindest in der Copolymerisation mit Ethen von Ribeiro et al. verwendet wurde,^[101] finden sich keine Beispiele in der Literatur für die erfolgreiche Katalyse der Polymerisation von Acrylaten. Dass eine Katalyse möglich ist, zeigen die Ergebnisse mit $V(CH_2SiMe_3)_4$ (**24**, s. u.).

Nach den fehlgeschlagenen Versuchen einer Polymerisation von 1-Olefinen mit $(mbmp)V(O)(CH_2SiMe_3)$ (**6**) als Katalysatorvorläufer und Tris(pentafluorphenyl)boran als Cokatalysator wird das Verhalten dieses Systems gegenüber Ethen untersucht. Die Polymerisationsversuche mit Ethen werden mit einer Lösung des Komplexes **13** in Toluol bei einem Ethendruck von 1 bar und bei Raumtemperatur durchgeführt. Auch bei diesen Versuchen findet keine Polymerisation statt. Damit ist $B(C_6F_5)_3$ in diesem Fall kein geeigneter Cokatalysator.

Bei der Polymerisationskatalyse mit Vanadiumkomplexen finden häufig Aluminiumverbindungen als Aktivatoren Verwendung, so z. B. Et_xAlCl_{3-x} ($x = 1-3$) bei der Herstellung von Terpolymeren (EPDM)^[103,104] und Trialkylaluminium-Verbindungen bei der Aktivierung von Vanadium-haltigen Silsesquioxanen^[105] und $(Ph_3SiO)_xV(O)(CH_2SiMe_3)_{3-x}$ ($x = 1-3$).^[69] Daher wird in weiteren Experimenten die Polymerisation von Ethen mit Triisobutylaluminium als Cokatalysator untersucht. Dabei werden zwei Varianten getestet. Einmal wird die Aluminiumverbindung mit dem Toluol vorgelegt und nach Sättigung mit Ethen eine Vanadium-Komplex-Lösung zugegeben. Zum Anderen wird Ethen-gesättigtes Toluol mit einer Katalysatorlösung aus Komplex **6** und Triisobutylaluminium versetzt. In beiden Fällen wird eine Polymerisation von Ethen beobachtet. In Tabelle 2.2.5 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 2.2.5: Ergebnisse der Polymerisationen von Ethen mit Komplex **6**

Nr.	Äquiv. Al ⁱ Bu ₃	Ausbeute PE (g)	Aktivität (kg/mol Kat.·h)
1	4 ^{a)}	1.7	10
2	4 ^{b)}	0.17	2.6
3	2 ^{b)}	0.01	0.1

^{a)} AlⁱBu₃ mit Toluol vorgelegt. ^{b)} AlⁱBu₃ mit Komplex **6** zugegeben.

Diese zeigen eine Abhängigkeit von der Konzentration des Cokatalysators und es erscheint günstiger, diesen mit vorzulegen. AlⁱBu₃ alleine polymerisiert kein Ethen, wie eine Blindprobe bestätigt. Im Gegensatz zu den Experimenten mit Tris(pentafluorphenyl)boran zeigt das System aus Alkylkomplex **6** und Triisobutylaluminium moderate Aktivitäten in der Katalyse der Polymerisation von Ethen, die vergleichbar den von Feher und Blanski untersuchten Systemen sind.^[69] Damit stellt sich die Frage, welche Spezies hier katalytisch aktiv ist. Die Aluminiumverbindung ist wie das Boran eine Lewis-Säure und kann über das Sauerstoffatom des Vanadium(V)-Komplexes **6** koordinieren. Im Gegensatz zum Boran sind Trialkylaluminium-Verbindungen auch Reduktionsmittel. Daher könnte die Aktivierung durch eine Reduktion des Vanadiums erfolgen. Eine weitere Möglichkeit wäre der Austausch der Alkylgruppen, so dass ein Isobutyl-Vanadium-Komplex vorliegen würde, der gegenüber Ethen reaktiver sein könnte. Letztlich ist die aktive Spezies nicht bekannt.

Da (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₃) (**6**) mit Triisobutylaluminium für die Polymerisation von Ethen aktiviert werden kann, ergibt sich die Frage nach einer Polymerisation von Methylacrylat. Bei der Polymerisation von Ethen wird beim Vorlegen des Cokatalysators eine höhere Aktivität beobachtet. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass eventuell vorhandene Verunreinigungen im Ethen vom Trialkylaluminium abgefangen werden und somit den gebildeten Katalysator nicht zerstören können. Die Versuche zur Polymerisation von Methylacrylat werden daher entsprechend durchgeführt, d. h. es wird eine Lösung von Komplex **6** zu einer Lösung von Cokatalysator und Methylacrylat in Toluol gegeben. Eine Polymerisation kann nicht beobachtet werden.

Abgesehen von wenigen Beispielen, wie bei Feher und Blanski^[70], werden in der Polymerisationskatalyse Chlorokomplexe des Vanadiums eingesetzt, deren Aktivierung mit Alkyl-Aluminium-Verbindungen erfolgt. Die Reaktivität des Chlorokomplexes **5** nach Aktivierung mit Triisobutyl- und Trimethylaluminium gegenüber verschiedenen 1-Olefinen

wird in mehreren Versuchen untersucht. Der Versuch der Polymerisation von Methylacrylat mit (mbmp)V(O)Cl (**5**) und AlⁱBu₃ schlug fehl. Die mbmp-Komplexe des Vanadiums in seiner höchsten Oxidationsstufe sind nicht als Katalysatorvorläufer für die Polymerisation von Methylacrylat geeignet.

Im Falle des Ethens als Monomer erweist sich der Chlorokomplex **5** als aktivierbar. Die Zugabe einer Lösung von dem Komplex **5** und AlⁱBu₃ zu Ethen-gesättigtem Toluol bei Raumtemperatur ergibt Polyethen, wobei in etwa die gleiche Aktivität wie bei dem Alkylkomplex **6** zu beobachten ist.

Als letztes Monomer wird Styrol eingesetzt. Nachdem durch eine Blindprobe sichergestellt ist, dass Trimethylaluminium allein kein Styrol polymerisiert, wird eine Lösung von Komplex **5** und Styrol in Dichlormethan mit der Aluminiumverbindung versetzt. Nach Abbruch der Polymerisation mit methanolischer HCl kann das gebildete Polystyrol in Methanol ausgefällt werden. Das Polymer ist ataktisch, wie die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt. Die Aktivität des System ist gering und beträgt 1.15 kg/mol Kat·h.

2.2.4.2 V(CH₂SiMe₃)₄ (**24**)

Nach den geringen Aktivitäten der Vanadium(V)-Komplexe werden einige Experimente mit Tetrakis(trimethylsilylmethyl)vanadium(IV) (**24**) durchgeführt. Vanadium(IV)-Verbindungen finden häufig Verwendung als Katalysatorvorläufer in der Polymerisation von Ethen. Carrick et al. verwenden VCl₄, welches mit Tetraphenylzinn^[106] oder Diphenylquecksilber^[107] aktiviert wird, während Cp₂VCl₂ mit MeAlCl₂ aktivierbar ist.^[108] Das Vanadocendichlorid wird auch von de Liefde Meijer und van der Kerk verwendet, welche Ethylaluminiumchloride der allgemeinen Formel Et_{3-x}AlCl_x (x = 0-2) als Cokatalysatoren einsetzen.^[109] Über die Verwendung der beiden Amido-Komplexe (R₂N)VCl₂ (R = Cy, ⁱPr) in der Polymerisation von Ethen mit Ethylaluminiumchloriden als Cokatalysatoren wird von Desmangles et al. berichtet.^[110]

Da eine Alkylierung des Ausgangskomplexes nicht nötig ist, wird keine Aluminiumverbindung als Cokatalysator verwendet. Zur Aktivierung wird Tris(pentafluorphenyl)boran eingesetzt, um durch Abstrahieren eines Alkylrestes eine kationische Spezies zu erzeugen, welche dann katalytisch aktiv sein sollte. Die Durchführung dieses Experimentes ergibt kein PE. Die Polymerisation des Ethens gelingt, wenn nur der Tetraalkylkomplex **24** ohne Zusatz von Boran eingesetzt wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.2.6 zusammengefasst.

Tabelle 2.2.6: Ergebnisse der Ethen-Polymerisationsexperimente mit $V(CH_2SiMe_3)_4$ (**24**)

Nr.	n(Kat.) (mmol)	n(Boran) (mmol)	<i>t</i> (h)	<i>p</i> (Ethen) (bar)	Ausbeute PE (g)
1	0.05	0.05	2	4	-
2	0.05	-	2	2	0.11
3	0.05	-	2	4	0.14
4	0.04	-	0.8	3	0.08

Der Vergleich der Polymerisationen zeigt, dass nur eine geringe Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer sowie vom Ethendruck besteht. Ersteres ist ein klarer Hinweis, dass die Polymerisation früh zum Erliegen kommt (der Katalysator wird inaktiviert). Die geringe Abhängigkeit vom Druck und somit von der Konzentration des Ethens in der Lösung spricht für eine langsam verlaufende Polymerisation, so dass auch bei niedrigem Druck genug Ethen vorhanden ist, um den Fortlauf der Reaktion zu gewährleisten. Der Schmelzpunkt von 138 °C (Eintrag Nr. 2) zeigt, dass das so produzierte PE hoch linear ist. Nach Aggarwal hat hochlineares Polyethen mit hohem Molekulargewicht einen Schmelzpunkt von 138.5 °C, während der aus n-Paraffinen extrapolierte Wert bei 141 ± 2 °C liegt.^[111]

Da der Komplex **24** für die Polymerisation von Ethen verwendbar ist, wird seine Eignung auch als Katalysator für die Polymerisation von 1-Hexen untersucht. Dazu wird eine Katalysatorlösung mit 1-Hexen versetzt und nach 2 h bei Raumtemperatur aufgearbeitet. Hierbei zeigt sich, dass sowohl mit als auch ohne $B(C_6F_5)_3$ als Cokatalysator keine Polymerisation stattfindet.

Wie die Vanadium(V)-Komplexe wird das Tetrakis(trimethylsilylmethyl)-vanadium(IV) (**24**) auf seine Eignung als Katalysatorvorläufer für die Polymerisation von Acrylaten überprüft. Dazu wird analog den Versuchen mit 1-Hexen eine Katalysatorlösung vorgelegt und nach Zugabe des Monomers bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abbruch mit methanolischer HCl wird das PA in Wasser ausgefällt. Erfolgreich verliefen nur Versuche ohne Boran-Zusatz und bei einer bestimmten Konzentration des *tert*-Butylacrylats. Das *tert*-Butylacrylat wird erst bei einem Verhältnis von Katalysator zu Monomer von 1 zu 270 polymerisiert. Bei niedrigerer Konzentration des Acrylats konnte kein PA gewonnen werden. Die Aktivität beträgt bei den erfolgreichen Polymerisationen 1-2 kg PA / mol Kat.·h. Einen Überblick gibt Tabelle 2.2.7.

Tabelle 2.2.7: Ergebnisse der Acrylat-Polymerisationsexperimente mit $V(CH_2SiMe_3)_4$ (**24**)

Nr.	VR ₄ (mmol)	Boran (mmol)	Acrylat (Äquiv.)	<i>t</i> (h)	Ausbeute (mg)
1	0.03	0.03	270	1.6	-
2	0.03	-	270	1.6	90
3	0.03	-	270	2.0	56
4	0.02	0.01	230	1.5	-
5	0.02	-	150	1.5	-

Nachdem feststeht, dass der Tetraalkylkomplex **24** die Homopolymerisation sowohl von Ethen als auch von *tert*-Butylacrylat katalysiert, werden Versuche zur Copolymerisation unter den Bedingungen der erfolgreich verlaufenen Polymerisationen von Ethen durchgeführt. Eine Lösung des Tetrakis(trimethylsilylmethyl)vanadium(IV) (**24**) in Toluol wird mit dem Acrylat versetzt und unter einem Ethendruck von 2 bar bei Raumtemperatur gerührt. Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung erhält man nur 2 mg Polymer, das sich aufgrund der geringen Menge einer näheren Analyse entzieht. Gibt man zusätzlich zu der Lösung ein Äquivalent $B(C_6F_5)_3$, findet keine Polymerisation statt. Auch wenn beide Monomere jeweils durch den Katalysatorkomplex zum entsprechenden Homopolymer umgesetzt werden, ist keine Copolymerisation möglich.

2.2.4.3 (mbmp)VCl(THF)₂ (**15**) und (tbmp)VCl(THF)₂ (**16**)

Nachdem einige der untersuchten Komplexe des fünf- bzw. vierwertigen Vanadiums für die Homopolymerisationen einiger Monomere, jedoch nicht für die Copolymerisationen geeignet sind, werden die in Abschnitt 2.2.2.1 beschriebenen Bisphenolatokomplexe des dreiwertigen Vanadiums als Katalysatorvorläufer untersucht. Die Verwendung einiger Vanadium(III)-Verbindungen in der Polymerisationskatalyse ist beschrieben worden. Brandsma et al. berichten über die Polymerisation von Ethen mit $[Me_3SiNC(Ph)NCH_2CH_2NMe_2]VCl_2(THF)$ und Diethylaluminiumchlorid (DEAC) als Cokatalysator.^[112] Kim et al. verwenden $(Ph)_2nacnacVCl_2(THF)_2$ ($(Ph)_2nacnac = N,N'$ -Diphenyl-2,4-pentandiimin-Anion), welches sie mit MAO aktivieren.^[50] Reardon et al. setzen PMAO als Cokatalysator ein, um mit $\{2,6-Bis(2,6-^iPr_2C_6H_3N=CMe)_2(C_5H_3N)\}VCl_3$ Polyethen zu produzieren.^[53] Als abschließendes Beispiel sei der von Henderson et al.^[93] verwendete Vanadium(III)-Komplex $(2,6-^iPr_2C_6H_3O)_2VCl(THF)_2$ genannt, der mit DEAC oder MAO für die Polymerisation von

Ethen aktiviert werden kann. Letzterer hat eine ähnliche Komplexstruktur wie der mbmp-Komplexen **15**. In Abbildung 2.2.7 sind diese zum Vergleich wiedergegeben. (Der mbmp-Ligand ist zur besseren Übersicht ohne Alkylgruppen dargestellt.)

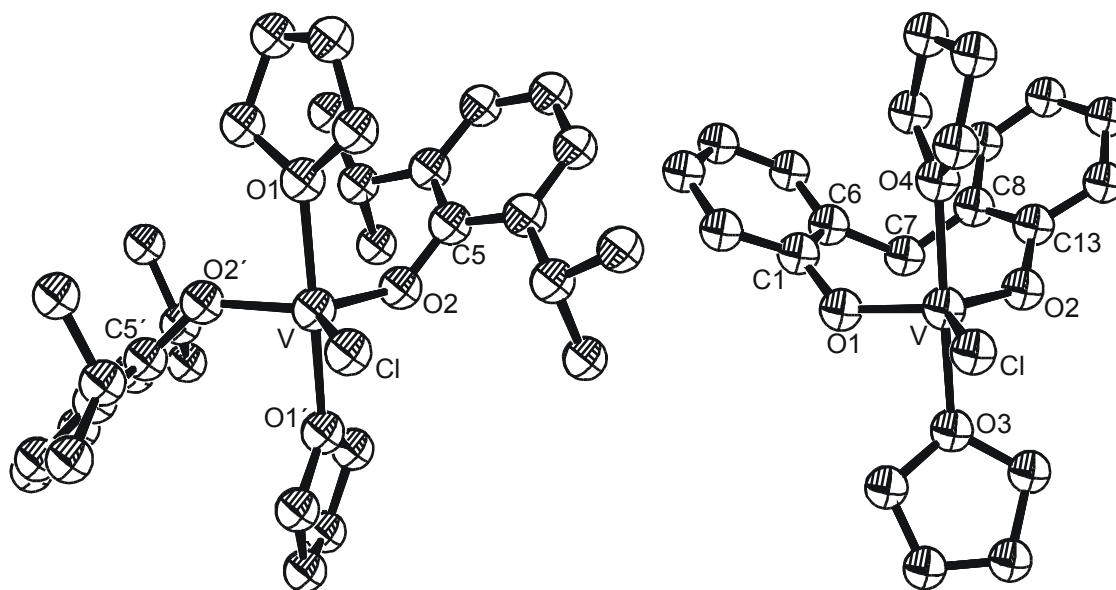


Abbildung 2.2.7: Molekülstrukturen von $(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2\text{VCl}(\text{THF})_2$ und $(\text{mbmp})\text{VCl}(\text{THF})_2$ (**15**)^[60,93]

Die beiden Verbindungen haben nahezu identische Bindungslängen und -winkel am Vanadium, obwohl nur beim mbmp-Komplex **15** die beiden Bisphenolato-Einheiten über eine Methylenbrücke verknüpft sind. Beide unterscheiden sich in der sonstigen räumlichen Anordnung der Liganden.

Bei den Polymerisationen mit beiden Bisphenolato-Komplexen **15** und **16** wird Diethylaluminiumchlorid als Cokatalysator verwendet. Einerseits wird eine Alkylaluminiumverbindung benötigt, um die Chlorokomplexe zu aktivieren, andererseits hat sich DEAC bereits in verschiedenen Systemen bewährt (s. o.). Die Polymerisationsversuche werden im Schlenkrohr durchgeführt, wobei der jeweilige Vanadiumkomplex in Toluol unter Ethen vorgelegt und die Polymerisation durch Zugabe einer Lösung des Aluminium-Komplexes in Hexan gestartet wird. Eine erste Versuchsreihe dient der Bestimmung einer geeigneten Menge an Cokatalysator. Mit einem Äquivalent DEAC wird keine Polymerisation initiiert, während zwei bis drei Äquivalente Systeme mit guten Aktivitäten (ca. 80 kg/mol Kat.·h) ergeben.

Eine Erhöhung des Aluminium-Vanadium-Verhältnisses führt zu einer Steigerung der Aktivität. Da das Hauptinteresse bei einer Copolymerisation mit Acrylat liegt und das System

eine hohe Anfangsaktivität aufweist (vgl. Abbildung 2.2.8, Versuche mit Komplex **15**), werden weitere Experimente mit drei Äquivalenten DEAC durchgeführt und das zweite Monomer innerhalb der ersten Minuten zugegeben. Ein Problem bei den Homopolymerisationen von Ethen und den Copolymerisationen mit *tert*-Butylacrylat ist das frühzeitige Ausfallen des Polymers aus der Reaktionslösung (innerhalb von 30 s).

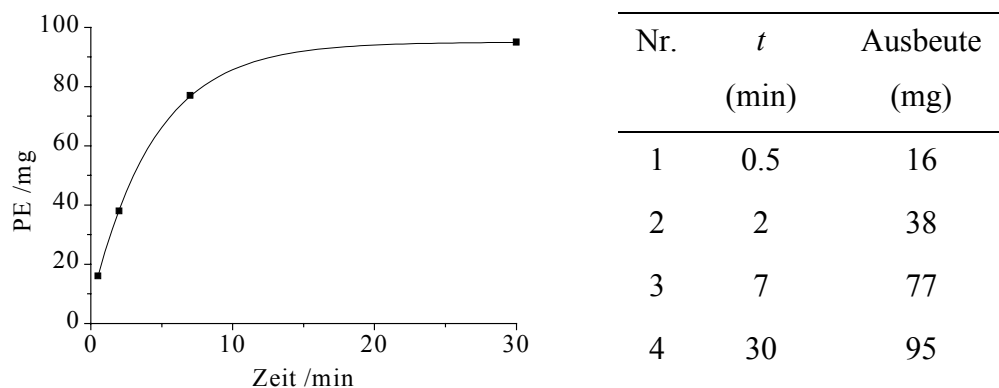


Abbildung 2.2.8: Zeitabhängigkeit der Polymerisation von Ethen mit **15** / DEAC

Legt man das Acrylat zusammen mit dem Katalysatorvorläufer vor, findet keine Polymerisation statt. Um eine Copolymerisation zu erreichen, muss das Acrylat vor Beginn des Ausfallens zugegeben werden. Die Polymerisationsversuche werden durch Zugabe von salzsaurem Methanol abgebrochen und das Polymer in Methanol ausgefällt. Das erhaltene Polymer erweist sich als schwer löslich, so dass eine NMR-spektroskopische Untersuchung und eine Molmassenbestimmung mittels GPC entfallen. Die DSC-Messungen ergeben eine Schmelztemperatur für die Polymere von ca. 140 °C. Dies deutet auf ein hohes Molekulargewicht und eine hohe Linearität hin. In Tabelle 2.2.8 sind die Ergebnisse der Polymerisationen zusammengefasst. Die untere Hälfte bezieht sich auf Versuche zur Copolymerisation von Ethen und *tert*-Butylacrylat. Wiedergegeben sind die Zeiten zwischen Polymerisationsstart (t_1) und Zugabe des Acrylats sowie die Zeiten nach Acrylatzugabe bis zum Reaktionsabbruch (t_2).

Tabelle 2.2.8: Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit (mbmp)VCl(THF)₂ (**15**) und (tbmp)VCl(THF)₂ (**16**)

Nr.	Kat.	Cokat. (Äquiv.)	Acrylat (ml)	[Me]:[E]:[^t BuA]	<i>t</i> ^b (min)	Ausbeute (mg)	T _m (°C)
1 ^a	15	3	-	-	30	190	138.7
2	15	3	-	-	7	77	139.9
3	16	3	-	-	7	35	143.1
4	16	3	-	-	10	95	140.7
5	15	3	0.3	1:33:222	1.5 / 10	29	138.4
6	15	3	0.3	1:33:222	1 / 11	21	137.8
7	16	3	0.3	1:38:250	1.5 / 21	12	140.2
8	16	3	0.3	1:38:250	2 / 35	11	139.2

^a 11 mg (mbmp)VCl(THF)₂. ^b Nr. 5-8: *t*₁ / *t*₂, s. Text.

Auffällig ist, dass die Ausbeuten an Polymer bei den Polymerisationen mit dem tbmp-Komplex **16** geringer sind. Der gebildete Katalysator weist eine niedrigere Aktivität auf. Bei den Versuchen Nr. 5-6 bricht die Polymerisation mit Zugabe des Acrylates ab, wie die geringen Ausbeuten zeigen. Diese liegen im Bereich der Werte, die nach Abbildung 2.2.6 für die Homopolymerisation von Ethen zu erwarten sind (32 bzw. 24 mg). Es findet keine Copolymerisation statt, allerdings könnten einige Acrylat-Einheiten in das Polymer eingebaut werden, bevor die Polymerisation abbricht.

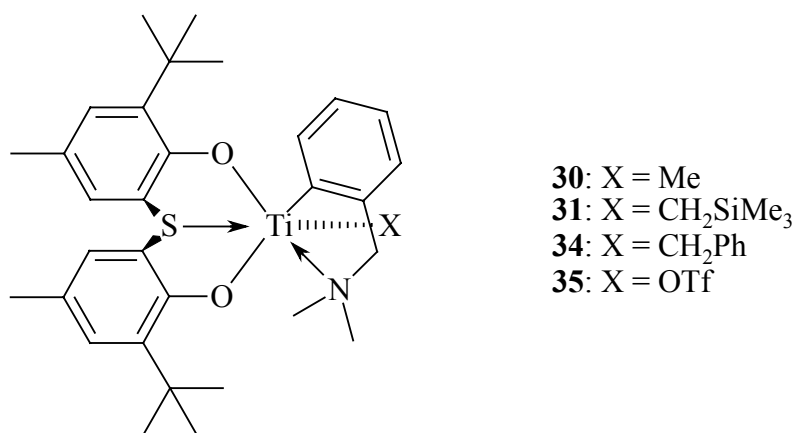
Zur Überprüfung wird eine Polymerisation unter den gleichen Bedingungen, jedoch in zehnfacher Ansatzgröße durchgeführt. Um möglichst kurze PE-Ketten zu erzeugen, wird das Acrylat nach 30 s zugegeben und nach weiteren 5 min wird die Polymerisation abgebrochen. Das nach der standardmäßigen Aufarbeitung erhaltene Polymer ist bei 100 °C in Chlorbenzol löslich und kann NMR-spektroskopisch untersucht werden. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die PE-Kette, daneben sind keine weiteren Signale zu erkennen. Betrachtet man das IR-Spektrum des Polymers, kann man eine schwache Bande bei $\tilde{\nu} = 1730 \text{ cm}^{-1}$ erkennen. Diese charakteristische Bande zeigt, dass mindestens eine Carbonylgruppe vorhanden ist. Aus dem Fehlen von Acrylat-Signalen im ¹H-NMR-Spektrum und der Schwäche der Bande folgt, dass nur wenige Acrylat-Einheiten vorhanden sind. Das Polymer hat eine Schmelztemperatur von 141.6 °C, das Polyethen ist hochlinear. Eine Überprüfung des Acrylat-Einbaus erfolgt durch Extraktion des Polymers mit THF und erneuter Untersuchung mittels IR-Spektroskopie.

Das Spektrum zeigt sich ein schwächere Carbonylbande. Das Acrylat kann extrahiert werden und ist nicht mit der PE-Kette verbunden, ein Copolymer liegt nicht vor.

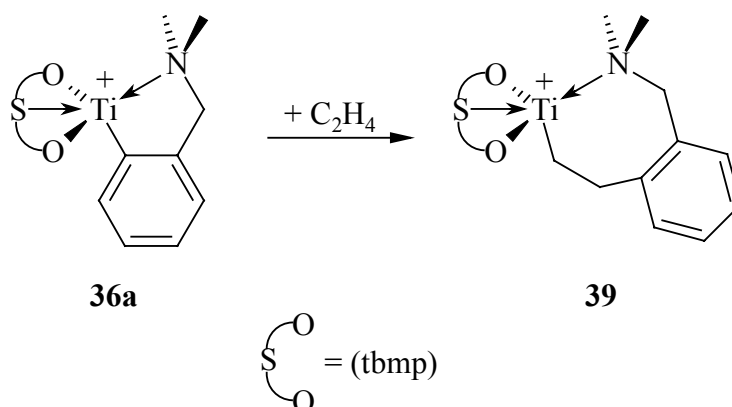
2.3 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese und Charakterisierung mehrerer Bisphenolato-Komplexe des Titans und Vanadiums beschrieben.

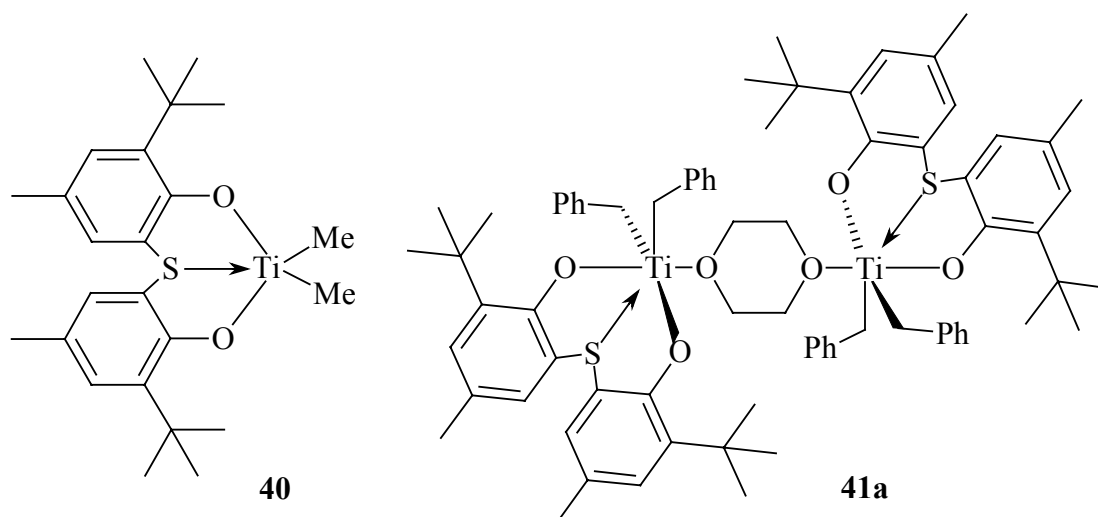
Neben dem Methylkomplex **30** wurde eine Reihe von Bisphenolato-Komplexen des Titan(IV) der Zusammensetzung $(\text{tbmp})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{TiX}$ (mit $\text{X} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$, CH_2Ph , OTf) synthetisiert. Die Koordination des Aminostickstoffatoms an das Metallzentrum kann durch Temperaturerniedrigung eingefroren werden. Mit zunehmendem sterischen Anspruch des Liganden X erhöhen sich Koaleszenztemperatur und freie Aktivierungsenergie.



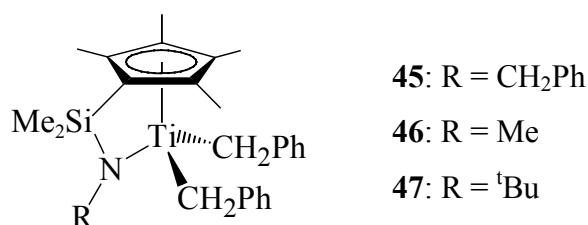
Der Methylkomplex **30** wurde mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $(\text{tbmp})(\text{tbpH})\text{Al}$ (**37**) zur Komplexbildung $[(\text{tbmp})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ti}]^+$ (**36a**) umgesetzt und dessen Reaktivität gegenüber α -Olefinen untersucht. Dabei konnte mit Ethen eine Reaktion beobachtet werden, die zum Monoinsertionsprodukt $[(\text{tbmp})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Ti}]^+$ (**39**) führt.



Ausgehend von $(\text{tbmp})\text{TiCl}_2$ (**28**) wurden der Dimethylkomplex $(\text{tbmp})\text{TiMe}_2$ (**40**) und der Dibenzylkomplex $(\text{tbmp})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (**41**) dargestellt und strukturell charakterisiert. Der Dibenzylkomplex **41** liegt im Kristall als Dimer **41a** vor, verbrückt über ein Dioxan-Molekül, während der Dimethylkomplex **40** auch im Feststoff monomer ist. Dies ist das erste Beispiel für die Koordinationszahl fünf bei Bisphenolato-Titan-Komplexen.

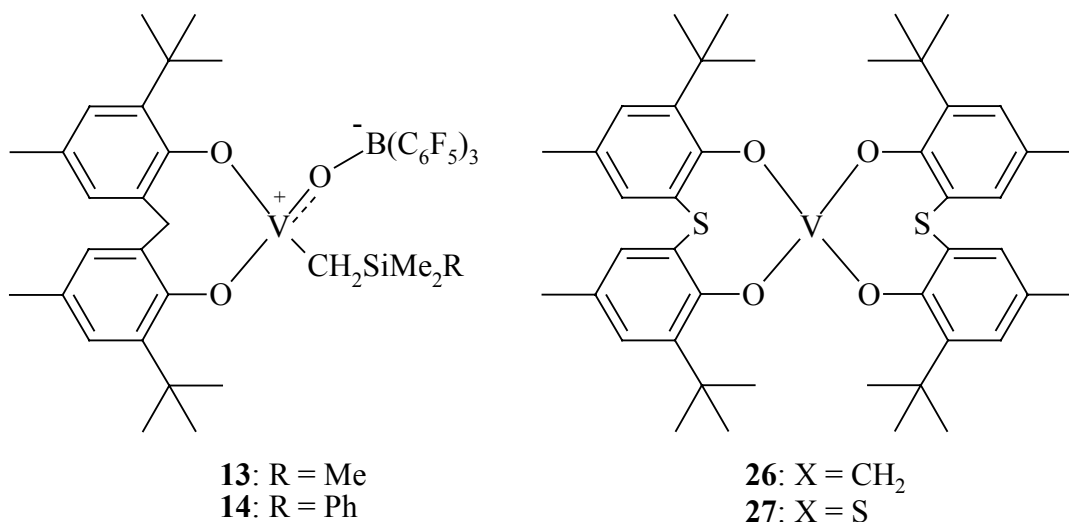


Die Komplexe wurden als Katalysatorvorläufer für die Polymerisation von Olefinen eingesetzt. Versuche mit $(\text{tbmp})\text{TiMe}_2$ (**40**) weisen auf eine hohe Reaktivität und geringe Stabilität des aktivierten Komplexes hin, die zu geringen Polymer-Ausbeuten führt. Während $(\text{tbmp})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{TiMe}$ (**30**) unter den gleichen Bedingungen nicht aktiviert werden konnte, polymerisierten die verbrückten Amido-Cyclopentadienyl-Komplexe des Titans **45**, **46** und **47** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Cokatalysator Ethen. Die höchste Aktivität wurde dabei mit dem Komplex **46** erzielt. Das produzierte Polyethen war in allen Fällen hochlinear und enthielt keine oder nur sehr wenige Seitenketten.

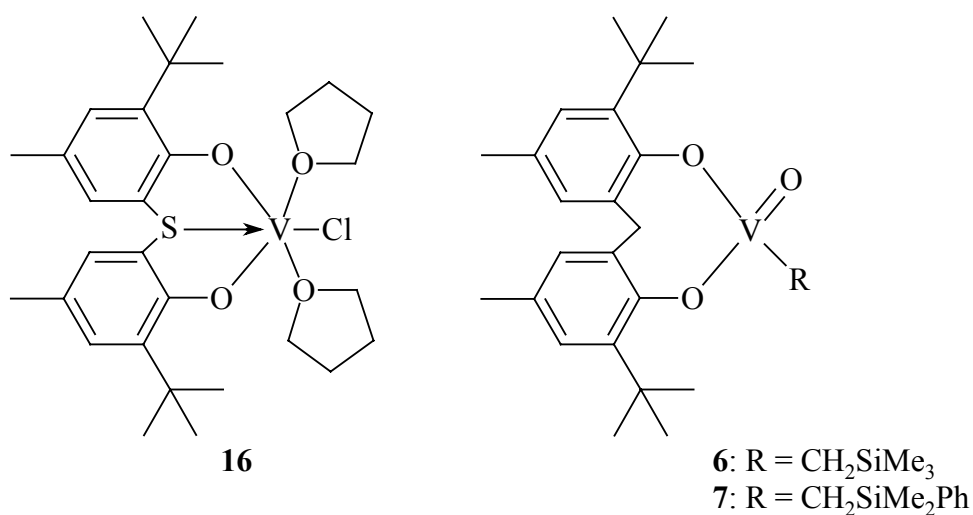


Bei den Versuchen zur Copolymerisation von Ethen und *tert*-Butylacrylat fand nach der Zugabe des polaren Monomers ein Abbruch der Polymerisation statt. Daher waren die getesteten Systeme nicht als Katalysatoren für eine Copolymerisation von Ethen mit *tert*-Butylacrylat geeignet.

Im Falle des Vanadiums konnten trotz der Schwierigkeiten aufgrund der hohen Redoxaktivität dieses Elements mehrere Komplexe dargestellt werden. Synthetisiert und strukturell charakterisiert wurden der Komplex $(mbmp)V(O)(CH_2SiMe_3) \cdot B(C_6F_5)_3$ (**13**), das erste Beispiel für ein Boranaddukt eines Oxokomplexes des fünfwertigen Vanadiums, und der erste Di(bisphenolato)-Komplex des vierwertigen Vanadiums, $(tbmp)_2V$ (**27**).



Desweiteren gelang die Darstellung von $(mbmp)V(O)(CH_2SiMe_2Ph) \cdot B(C_6F_5)_3$ (**14**), $(tbmp)VCl(THF)_2$ (**16**) und $(mbmp)_2V$ (**26**).



Die Alkylkomplexe des fünfwertigen Vanadiums (**6** und **7**) waren für die Polymerisation von Ethen mit $B(C_6F_5)_3$ nicht aktivierbar. Hingegen bildete Verbindung **16** mit DEAC ein sehr aktives System für die Polymerisation von Ethen. Eine Copolymerisation mit *tert*-Butylacrylat war nicht möglich, da bei Zugabe des Acrylats ein Abbruch der Polymerisation erfolgte. Das PE war ebenfalls hoch linear.

3. Experimenteller Teil

3.1 Allgemeines

Alle Arbeiten werden unter Benutzung der Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Als Schutzgas an der Vakkumlinie wird Argon der Reinheit 4.8 der Firma Linde verwendet (Sauerstoffgehalt ≤ 3 ppm, Wassergehalt ≤ 5 ppm). Im Falle von luftempfindlichen Substanzen werden diese in einer Glovebox der Firma M. BRAUN, Garching, gehandhabt. Auch hier dient Argon als Schutzgas.

Die verwendeten Lösungsmittel (Diethylether, n-Hexan, n-Pentan, THF, Toluol) werden über Natrium und unter Argon der Reinheit 4.8 mehrere Stunden zum Rückfluss erhitzt und nach anschließender Destillation verwendet. Die deuterierten Lösungsmittel werden über Molekularsieb 4 Å (ACROS) gerührt, mehrfach entgast und danach umkondensiert.

Der Ligandvorläufer (mbmp) H_2 wird von Merck käuflich erworben. Die Chemikalien (tbmp) H_2 ^[113] und $VCl_3(THF)_3$ ^[114] werden nach bekannten Vorschriften synthetisiert. Triethylamin und *N,N*-Dimethylbenzylamin werden vor ihren Umsetzungen durch Destillation gereinigt. Das Lithiumsalz vom *N,N*-Dimethylbenzylamin wird nach bekannter Vorschrift^[61] durch Umsetzung des Amins bei 20 °C in Diethylether mit n-Butyllithium hergestellt.

Die Darstellung des (tbmp)(tbmpH)Al (**37**) erfolgt durch Reaktion von zwei Äquivalenten (tbmp) H_2 (**2**) mit Trimethylaluminium in Pentan bei 0 °C.^[63]

Die Cyclopentadienylamido-Komplexe werden von T. Eberle (**45**, **47**) bzw. P.-J. Sinnema (**46**) synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

Die verwendeten flüssigen Olefine werden über Calciumhydrid getrocknet und direkt vor Verwendung umkondensiert. Ethen der Reinheit 2.8 wird von der BASF AG zur Verfügung gestellt, ebenso der Katalysator R3-15, der zur Reinigung des Ethens bei den Polymerisationsversuchen eingesetzt wird.

Alle weiteren Chemikalien werden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die NMR-Spektren werden mit einem Bruker DRX400 Spektrometer aufgenommen und unter Verwendung der folgenden Referenzsubstanzen kalibriert, in Klammern ist die jeweilige Messfrequenz angegeben.

^1H -NMR-Spektren (400.1 MHz): Restprotonensignal des Lösungsmittels (Benzol- d_6 : $\delta = 7.15$ ppm, CDCl_3 : $\delta = 7.24$ ppm, CD_2Cl_2 : $\delta = 5.31$ ppm, Toluol- d_8 : $\delta = 2.08$ ppm, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$: $\delta = 7.28$ ppm (weitere Signale bei $\delta = 7.01$ und 6.93 ppm)).

^{13}C -NMR-Spektren (100.6 MHz): Lösungsmittelsignal (Benzol- d_6 : $\delta = 128.02$ ppm, CDCl_3 : $\delta = 77.00$ ppm, CD_2Cl_2 : $\delta = 53.8$ ppm, Toluol- d_8 : $\delta_{\text{ipso-C}} = 137.50$ ppm, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$: $\delta_{\text{ipso-C}} = 123.23$ ppm).

^{51}V -NMR-Spektren (105.3 MHz): VOCl_3 ($\delta = 0.0$ ppm).

^{19}F -NMR-Spektren (376.4 MHz): CCl_3F ($\delta = 0.0$ ppm).

^{11}B -NMR-Spektren (128.4 MHz): $\text{BF}_3(\text{OEt}_2)$ ($\delta = 0.0$ ppm).

Die ^{13}C -NMR-Spektren werden bis auf zwei Ausnahmen (Titankomplexe **30** und **40**) mit ^1H -Breitband-Entkopplung aufgenommen. Bei der Ermittlung der Kopplungskonstanten wird jeweils nur der Betrag, nicht das Vorzeichen bestimmt.

Die Massenspektren werden mit einem Spektrometer 8230 der Firma Finnigan gemessen. Dabei wird die Elektronenstoßionisation (70 eV) als Ionisierungsverfahren verwendet. Bei luftempfindlichen Substanzen werden diese unter Argon abgefüllt und erst unmittelbar vor der Messung dem speziellen Behälter entnommen.

Die IR-Spektren werden unter Verwendung eines FT-IR Spektrometers GALAXY 2030 der Firma Mattson aufgenommen. Von den Feststoffen werden dazu KBr-Presslinge angefertigt.

Elementaranalysen werden mit einem CHN-Gerät Vario EL der Firma Heraeus von Mitarbeitern des analytischen Labors unter Leitung von Herrn W. Dindorf durchgeführt. Luftempfindliche Substanzen werden in der Glovebox in Zinn-Tiegel abgefüllt und diese danach mittels einer speziellen Zange verschlossen. Die Tiegel werden bei der Analyse mit verbrannt.

Für die DSC-Messungen wird ein Kalorimeter DSC 204 der Firma Netzsch verwendet. Unter Verwendung von Stickstoff als Spülgas wird von 20 °C auf 170 °C erwärmt, 5 min temperiert, auf 20 °C abgekühlt, wieder 5 min temperiert und abschließend ein weiteres Mal bis auf 170 °C erhitzt.

3.2 Ligandensynthesen

2,2'-Sulfinylbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol), (sibmp)H₂ (**3**)^[24]

Zu 1.0 g (2.8 mmol) (tbmp)H₂ (**2**) in 10 ml Eisessig werden 0.28 ml einer 30 %igen H₂O₂-Lösung (2.8 mmol H₂O₂) gegeben und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 5 ml H₂O wird mit 15 ml Diethylether extrahiert, im Vakuum das Lösungsmittel entfernt und aus Diethylether umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 1 g **3** (95 %, Lit.: 91 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.22 (s, 6 H, CH₃), 6.63, 7.18 (2d, ²J_{HH} = 1.6 Hz, 4 H, Ph).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.8 (CH₃), 29.4 (C(CH₃)₃), 35.1 (C(CH₃)₃), 122.0, 124.2, 128.7, 132.0, 139.9, 155.4 (aryl).

Verbesserte Synthese von 2,2'-Sulfoxylbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol), (sobmp)H₂ (**4**)

Eine Lösung von 3.2 g (9.0 mmol) (tbmp)H₂ (**2**) in 50 ml Eisessig wird mit 3.6 ml einer 30%igen H₂O₂-Lösung (36 mmol) versetzt. Nach 5 h Erhitzen auf ca. 100 °C läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen. Durch Zugabe von H₂O wird das Rohprodukt aus der Lösung ausgefällt und aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute an farblosen Kristallen von (sobmp)H₂ (**4**) beträgt 3 g (85 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.22 (s, 6 H, CH₃), 7.24 (s, 4 H, Ph), 9.49 (s, 2 H, OH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.7 (CH₃), 29.4 (C(CH₃)₃), 35.4 (C(CH₃)₃), 123.7, 125.3, 129.3, 134.7, 139.5, 152.3 (aryl).

C₂₂H₃₀O₄S (391) ber.: C 67.66 H 7.74 S 8.21
gef.: C 67.55 H 7.75 S 8.14

3.3 tbmp-Komplexe des Titans

Verbesserte Synthese von Dichloro{2,2'-thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenolato)}titan, (tbmp)TiCl₂ (**28**)^[21]

Zu einer Lösung von 10 g (28 mmol) (tbmp)H₂ (**2**) in 200 ml Diethylether werden bei -30 °C 3.1 ml (28 mmol) auf -20 °C gekühltes Titantetrachlorid zugegeben. Die rote Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 2.5 h gerührt. Die Lösung wird auf 100 ml eingeeengt und auf -40 °C gekühlt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 12.7 g (96 %, Lit.: 67 %).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.34 (s, 18 H, CCH₃), 2.29 (s, 6 H, CH₃), 7.09 (s, 2 H, CH), 7.29 (s, 2 H, CH).

(tbmp)TiCl(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (**29**)^[24]

Es werden 0.36 g (2.55 mmol) Lithiumsalz mit 1.16 g (2.44 mmol) (tbmp)TiCl₂ (**28**) vermischt und bei -78 °C mit 20 ml vorgekühltem Diethylether versetzt. Die resultierende Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Farbe von rot nach orange ändert. Die Lösung wird filtriert und der Rückstand noch mehrfach mit insgesamt 24 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden auf ca. die Hälfte eingeeengt und das Produkt **29** über Nacht bei -70 °C auskristallisiert. Das orangene Pulver wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet, die Ausbeute beträgt 0.88 g (63 %, Lit.: 82 %).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.38, 1.39 (2s, 18 H, CCH₃), 2.23 (s, 6 H, CH₃), 2.62 (br, 3 H, NCH₃), 3.02 (br, 3 H, NCH₃), 3.54 (br, 1 H, CH₂), 4.63 (br, 1 H, CH₂), 6.83 (pt, 1 H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, C_{amin}-H), 7.05 (m, 4 H, C-H und C_{amin}-H), 7.14 (s, 2 H, C-H), 7.44 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, C_{amin}-H).

(tbmp)Ti(Me)(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (**30**)

Zu einer Suspension von 0.61 g (1.06 mmol) (tbmp)TiCl(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (**29**) in 20 ml Diethylether werden bei -78 °C 0.72 ml einer 1.5-molaren Methyllithium-Lösung in Diethylether (1.08 mmol) zugetropft. Nach 2 h Rühren bei -78 °C wird das Kältebad entfernt.

Während des langsamen Erwärms färbt sich die Lösung gelborange und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Nach 1.5 h wird die Lösung filtriert und das Filtrat auf ca. 4 ml eingengt. Nach 60 h bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird das gelbe, feinkristalline Produkt **30** abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.35 g (59 %). Die Kristalle enthalten nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Äquivalent Diethylether und zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage zu einer undefinierten braunen Substanz. Durch Umkristallisieren aus Hexan erhält man quantitativ den etherfreien Methylkomplex **30**.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.06$ (t, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, CH_2CH_3), 1.59 (s, 18 H, tBu), 1.65 (s, 3 H, Ti- CH_3), 2.00 (s, 6 H, CH_3), 2.50 (s, 6 H, NCH_3), 3.25 (q, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, OCH_2), 3.61 (s, 2 H, NCH_2), 6.92 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{amin-H}}$), 7.05 (m, 3 H, $\text{C}_{\text{amin-H}}$ und C-H), 7.30 (s, 2 H, C-H), 8.04 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $\text{C}_{\text{amin-H}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.60$ (s, 18 H, tBu), 1.67 (s, 3 H, Ti- CH_3), 1.99 (s, 6 H, CH_3), 2.47 (s, 6 H, NCH_3), 3.56 (s, 2 H, NCH_2), 6.92 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{amin-H}}$), 7.05 (m, 3 H, $\text{C}_{\text{amin-H}}$ und C-H), 7.33 (s, 2 H, C-H), 8.08 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $\text{C}_{\text{amin-H}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 15.2$ (q, $^1J_{\text{CH}} = 125$ Hz, CH_2CH_3), 20.8 (q, $^1J_{\text{CH}} = 126$ Hz, CH_3), 30.0 (q, $^1J_{\text{CH}} = 126$ Hz, CCH_3), 35.4 (s, CCH_3), 48.6 (q, $^1J_{\text{CH}} = 137$ Hz, NCH_3), 64.6 (q, $^1J_{\text{CH}} = 121$ Hz, Ti- CH_3), 65.9 (t, $^1J_{\text{CH}} = 141$ Hz, OCH_2), 69.0 (t, $^1J_{\text{CH}} = 137$ Hz, NCH_2), 124.2 (d von d, $^1J_{\text{CH}} = 156$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 8.1$ Hz, $\text{C}_{\text{amin-H}}$), 125.8 (d von d, $^1J_{\text{CH}} = 159$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 6.8$ Hz, $\text{C}_{\text{amin-H}}$), 129.3 (s, aryl), 129.9 (2d von d, C-H), 133.3 (d von d, $^1J_{\text{CH}} = 159$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 7.4$ Hz, C-H), 133.4 (d von d, $^1J_{\text{CH}} = 160$, $^3J_{\text{CH}} = 7.8$ Hz, C-H), 134.6 (d von d, $^1J_{\text{CH}} = 158$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 7.1$ Hz, $\text{C}_{\text{amin-H}}$), 137.4 (2s, aryl), 143.6 (br, CCH_2), 164.9 (pt, $^3J_{\text{CH}} = 8.1$ Hz, C-O), 194.7 (s, Ti-C), (2 Signale verdeckt).

EI MS: $m/z = 538$ ($[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 46 %); 134 ($[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2^+]$, 39 %); 91 ($[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 51 %); 57 ($[\text{C}_4\text{H}_9^+]$, 100 %).

$C_{32}H_{43}NO_2STi$ (553) ber.: C 69.42 H 7.83 N 2.53 S 5.79
gef.: C 66.98 H 7.47 N 2.71 S 5.82

(tbmp)Ti(CH₂SiMe₃)(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (31)

Ein Gemisch aus 1.0 g (1.7 mmol) (tbmp)TiCl(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (**29**) und 0.18 g (1.8 mmol) LiCH₂SiMe₃ wird bei -78 °C mit 40 ml vorgekühltem Diethylether versetzt. Nach 2 h Rühren wird die Lösung innerhalb von 2 h auf -10 °C erwärmt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 30 ml Pentan extrahiert und die Lösung filtriert. Der verbleibende Feststoff wird mit weiteren 8 ml Pentan versetzt, die Lösung filtriert und die vereinigten Filtrate auf die Hälfte eingeeengt. Durch Kühlung auf -70 °C erhält man über Nacht gelbe Kristalle, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 0.84 g (79 %). Durch Umkristallisieren aus Hexan erhält man die solvensfreie Verbindung **31**. Die NMR-spektroskopische Untersuchung erfolgt bei 6 °C.

Der Versuch, das Produkt **31** über die Umsetzung mit dem entsprechenden Grignard-Reagenz zu synthetisieren, schlägt fehl. Hier lässt sich lediglich der Ausgangskomplex **29** wieder isolieren.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.13 (s, 9 H, SiCH₃), 1.41, 1.50 (2 s, 18 H, tBu), 1.96 (d, 1 H, ²J_{HH} = 12.3 Hz, TiCH₂), 2.17, 2.20 (2 s, 6 H, CH₃), 2.45 (d, 1 H, ²J_{HH} = 12.3 Hz, TiCH₂), 2.60 (s, 3 H, NCH₃), 3.08 (s, 3 H, NCH₃), 3.64 (d, 1 H, ²J_{HH} = 14.3 Hz, CH₂N), 4.58 (d, 1 H, ²J_{HH} = 14.3 Hz, CH₂N), 6.87 (pt, 1 H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, C_{amin}-H), 7.04 (m, 4 H, C_{amin}-H und C-H), 7.11 (s, 2 H, C-H), 7.57 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, C_{amin}-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 2.59 (SiCH₃), 20.8 (br, CH₃), 30.0 (br, CCH₃), 35.3 (br, CCH₃), 50.2 (br, NCH₃), 69.9 (CH₂), 88.7 (Ti-CH₂), 123.7 (C_{amin}-H), 125.4 (C_{amin}-H), 127.6 (C_{amin}-H), 128.2, 129.4, 132.3, 133.3 (br, C-H und C-C), 134.8 (C_{amin}-H), 137.2 (br, C-S), 143.0 (CCH₂), 164.0, 165.5 (br, C-O), 195.0 (Ti-C).

EI MS: m/z = 567 ([M⁺ - C₃H₈N], 26 %); 134 ([C₆H₄CH₂NMe₂⁺], 100 %); 92 ([C₇H₈⁺], 90 %); 58 ([C₃H₈N⁺], 17 %).

$C_{35}H_{51}NO_2SSiTi$ (625) ber.: C 67.17 H 8.21 N 2.24 S 5.12
 gef.: C 65.58 H 7.31 N 2.68 S 5.07

(tbmp)Ti(CH₂Ph)(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (34)

Bei -3 °C werden 1.9 ml einer 1.44-molaren Benzylmagnesiumbromid-Lösung (2.7 mmol) zu einer Suspension von 1.1 g (1.8 mmol) (tbmp)TiCl(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (**29**) in 40 ml Diethylether gegeben. Nach 2 h Rühren werden 2.0 ml (23 mmol) Dioxan zugesetzt und eine weitere Stunde bei 0 °C gerührt. Die dunkelrote Lösung wird filtriert und das Filtrat zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit 35 ml Pentan extrahiert und das Filtrat auf ca. 3 ml konzentriert. Die Kristallisation bei -30 °C ergibt dunkelrote Kristalle, die abfiltriert und mit 1 ml Pentan gewaschen werden. Die Ausbeute beträgt 0.63 g (55 %).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.56 (s, 18 H, tBu), 1.98 (s, 6 H, CH₃), 2.33 (br, 6 H, NCH₃), 6.85-7.12 (m, 11 H, C_{amin}-H, C_{phenyl} und C-H), 7.24 (s, 2 H, C-H), 8.18 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, C_{amin}-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 20.7 (CH₃), 30.0 (CCH₃), 35.4 (CCH₃), 49.5 (br, NCH₃), 68.8 (CH₂), 90.7 (Ti-CH₂), 122.8, 124.2, 125.8, 126.9, 128.6, 130.0, 133.2 (aryl), 134.9 (C_{amin}-H), 137.6 (br, C-S), 143.8 (CCH₂), 148.7 (C_{aryl}), 164.8 (br, C-O), 197.0 (Ti-C).

¹H-NMR (C₇D₈): δ = 1.57, 1.60 (2s, 18 H, tBu), 1.98 (s, 6 H, CH₃), 2.19 (s, 3 H, NCH₃), 2.38 (s, 3 H, NCH₃), 2.69, 2.77 (2s, 2 H, TiCH₂), 2.84 (d, 1 H, ²J_{HH} = 14.2 Hz, CH₂N), 4.04 (d, 1 H, ²J_{HH} = 14.2 Hz, CH₂N), 6.83-7.16 (m, 11 H, C_{amin}-H, C_{phenyl} und C-H), 7.22 (s, 2 H, C-H), 8.15 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, C_{amin}-H).

¹³C-NMR (C₇D₈): δ = 20.7 (CH₃), 30.1 (CCH₃), 35.4 (CCH₃), 49.5 (br, NCH₃), 68.9 (CH₂), 90.7 (Ti-CH₂), 122.8, 124.1, 125.8, 127.0, 130.0, 133.2 (aryl), 135.0 (C_{amin}-H), 143.7 (CCH₂), 148.7 (C_{aryl}), 164.9 (br, C-O), 197.1 (Ti-C).

EI MS: m/z = 760 ([(tbmp)₂Ti⁺], 21 %); 567 ([M⁺ - C₅H₂], 18 %); 551 ([M⁺ -

C_6H_6], 12 %); 134 ($[C_6H_4CH_2NMe_2^+]$, 24 %); 91 ($[C_7H_7^+]$, 100 %); 57 ($[C_4H_9^+]$, 85 %).

$C_{38}H_{47}NO_2STi$ (629) ber.: C 72.48 H 7.52 N 2.22 S 5.09
gef.: C 68.61 H 7.59 N 2.43 S 5.33

(tbmp)Ti(CMe₂Ph)(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (33)

Ein Gemisch aus 0.30 g (0.52 mmol) (tbmp)TiCl(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (**29**) und 0.08 g (0.54 mmol) LiCMe₂Ph wird bei –78 °C mit 50 ml vorgekühltem Diethylether versetzt. Die Suspension wird unter Rühren innerhalb von 2.5 h auf –10 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Pentan extrahiert. Aus der so erhaltenen Lösung kann kein Produkt isoliert werden.

(tbmp)Ti(n-Bu)(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (32)

Eine Lösung von 0.4 g (0.7 mmol) (tbmp)TiCl(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (**29**) in 25 ml Diethylether wird bei –32 °C mit 0.33 ml einer 2.4-molaren n-Butyllithium-Lösung (0.8 mmol) in Hexan versetzt. Die Lösung wird 1 h bei –30 °C gerührt und filtriert. Nach Entfernung der Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt durch Kühlen auf –70 °C über Nacht auskristallisiert. Die schwarzgelbe Substanz wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt viele Signale, aus denen keine Rückschlüsse auf ein Produkt möglich sind, lediglich die Bildung von 1-Buten lässt sich belegen.

(tbmp)Ti(OTf)(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (35)

Bei Raumtemperatur werden 1.0 g (1.8 mmol) (tbmp)TiCl(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (**29**) mit 0.45 g (1.8 mmol) Silbertriflat vermischt und mit 17 ml THF versetzt. Die dunkelrote Lösung wird 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand mit 10 ml Diethylether versetzt. Durch Kühlung auf –70 °C erhält man das Produkt **35** in Form roter Kristalle, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 0.59 g (49 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (s, 18 H, tBu), 2.25 (s, 6 H, CH₃), 2.77 (br, 6 H, NCH₃),

4.05 (br, 2 H, CH₂), 6.88 (pt, 1 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, C_{amin}-H), 7.02 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, C_{amin}-H), 7.09 (m, 3 H, C_{amin}-H und C-H), 7.14 (s, 2 H, C-H), 7.54 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, C_{amin}-H).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27 (br, 9 H, CCH₃), 1.35 (br, 9 H, CCH₃), 2.23 (s, 6 H, CH₃), 2.63 (br, 3 H, NCH₃), 2.85 (br, 3 H, NCH₃), 3.80 (d, 1 H, ²J_{HH} = 13.3 Hz, CH₂N), 4.29 (d, 1 H, ²J_{HH} = 13.3 Hz, CH₂N), 6.88 (pt, 1 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, C_{amin}-H), 7.07 (m, 6 H, C_{amin}-H und C-H), 7.51 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, C_{amin}-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.9 (CH₃), 29.5 (CCH₃), 35.2 (CCH₃), 49.7 (NCH₃), 68.7 (CH₂), 119.2 (q, ¹J_{CF} = 318 Hz, CF₃), 124.2 (C_{amin}-H), 125.8 (C_{amin}-H), 129.4, 130.5 (aryl), 131.6 (br, C-H), 133.2 (C_{amin}-H), 138.1 (br, C-S), 141.9 (CCH₂), 163.3 (br, C-O), 197.8 (Ti-C).

¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -74.3.

EI MS: m/z = 687 ([M⁺], 26 %); 134 ([C₆H₄CH₂NMe₂⁺], 92 %); 91 ([C₇H₇⁺], 89 %); 58 ([C₃H₈N], 100 %).

C₃₂H₄₀F₃NO₅S₂Ti (687) ber.: C 55.89 H 5.86 N 2.04 S 9.33
gef.: C 52.74 H 5.99 N 2.00 S 9.38

Reaktion von (tbmp)Ti(Me)(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (30) mit B(C₆F₅)₃

Die Lösung von 27 mg (49 μmol) (tbmp)Ti(Me)(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (30) in 0.3 ml C₆D₅Br wird bei -30 °C mit einer Lösung von 25 mg (49 μmol) B(C₆F₅)₃ in 0.4 ml C₆D₅Br vereinigt. Die so erhaltene dunkelrote Lösung wird bei -30 °C NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (C₆D₅Br): δ = 1.06 (br, 6 H, CH₂CH₃), 1.18 (s, 9 H, tBu), 1.23 (br, 3 H, BCH₃), 1.33 (s, 9 H, tBu), 1.97 (s, 3 H, CH₃), 2.09 (s, 3 H, CH₃), 2.29 (s, 3 H, NCH₃), 2.35 (s, 3 H, NCH₃), 3.56 (d, 1 H, ²J_{HH} = 15.4 Hz, CH₂N), 3.74 (d, 1 H, ²J_{HH} = 15.4 Hz, CH₂N), 4.13 (br, 2 H, OCH₂), 4.40 (br, 2 H, OCH₂), 6.84 (pt, 1 H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, C_{amin}-H), 6.91 (m, 2 H, C_{amin}-H und C-H), 6.97 (s, 1 H, C-H), 7.04 (m, 2 H,

C_{amin}-H und C-H), 7.18 (s, 1 H, C-H), 7.75 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, C_{amin}-H).

¹³C-NMR (C₆D₅Br): $\delta = 12.0$ (br, BCH₃), 13.9 (CH₂CH₃), 21.7, 21.9 (CH₃), 30.3, 30.4 (CCH₃), 35.5, 36.0 (CCH₃), 48.8, 51.2 (NCH₃), 69.4, 71.8 (CH₂CH₃, CH₂N), 125.5, 125.8, 133.1, 133.5, 134.4, 134.7, 137.1 (aryl), 137.5, 138.3 (br d, $^1J_{\text{CF}} = 238$ Hz), 138.5 (br d, $^1J_{\text{CF}} = 239$ Hz), 142.5 (CCH₂), 149.6 (d, $^1J_{\text{CF}} = 236$ Hz, *o*-C-F), 162.3, 162.8 (br, C-O), 204.2 (Ti-C).

¹¹B-NMR (C₆D₅Br): $\delta = -13.8$.

¹⁹F-NMR (C₆D₅Br): $\delta = -131.6$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 22.1$ Hz, *o*-F), -162.8 (pt, $^3J_{\text{FF}} = 21.5$ Hz, *p*-F), -165.4 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20.7$ Hz, *m*-F).

Analog zur vorgehenden Versuchsbeschreibung wird die Umsetzung mit dem etherfreien Komplex **30** durchgeführt. Die rote Lösung wird bei 0 °C NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (C₆D₅Br): $\delta = 1.13$ (br, 3 H, BCH₃), 1.20 (s, 18 H, tBu), 2.11 (s, 6 H, CH₃), 2.73 (s, 6 H, NCH₃), 4.09 (s, 2 H, CH₂N), 6.77 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, C_{amin}-H), 6.90 (pt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, C_{amin}-H), 7.02 (m, 3 H, C_{amin}-H und C-H), 7.16 (s, 2 H, C-H), 7.19 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, C_{amin}-H).

¹³C-NMR (C₆D₅Br): $\delta = 11.7$ (br, BCH₃), 21.9 (CH₃), 30.0 (CCH₃), 35.7 (CCH₃), 47.7 (NCH₃), 64.7 (CH₂N), 122.9, 123.5, 128.1, 128.9, 132.2, 132.7, 133.0, 137.3 (br), 137.5, 137.6 (br d, $^1J_{\text{CF}} = 245$ Hz), 139.7 (br) (aryl), 143.4 (CCH₂), 149.5 (br d, $^1J_{\text{CF}} = 224$ Hz, *o*-C-F), 164.6 (C-O), 206.2 (Ti-C).

¹¹B-NMR (C₆D₅Br): $\delta = -13.8$.

¹⁹F-NMR (C₆D₅Br): $\delta = -132.0$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 20.5$ Hz, *o*-F), -162.5 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20.5$ Hz, *p*-F), -165.2 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20.5$ Hz, *m*-F).

NMR-Versuche zur Verdrängung des koordinierten Ethers

Die Durchführung entspricht der oben beschriebenen, allerdings wird jeweils ein Äquivalent *tert*-Butylisocyanid, THF oder Pyridin zu der dunkelroten Lösung gegeben. Die Farbe ändert sich dabei nicht.

I. Eine Lösung von 27 mg (49 μmol) (tbmp)Ti(Me)(*o*-C₆H₄CH₂NMe₂) (**30**) in 0.3 ml C₆D₅Br wird mit einer Lösung von 25 mg (49 μmol) B(C₆F₅)₃ in 0.4 ml C₆D₅Br bei –30 °C vereinigt und 5.5 μl (49 μmol) ¹BuNC zugegeben. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt bei –20 °C die Signale des Ether-koordinierten Kations **36b** und zusätzlich ein Singulett bei $\delta = 1.69$ ppm für das *tert*-Butylisocyanid.

II. Eine Lösung von 29 mg (52 μmol) (tbmp)Ti(Me)(*o*-C₆H₄CH₂NMe₂) (**30**) in 0.3 ml C₆D₅Br wird mit einer Lösung von 27 mg (52 μmol) B(C₆F₅)₃ in 0.4 ml C₆D₅Br bei –30 °C vereinigt und 4.2 μl (52 μmol) THF zugegeben. Die NMR-spektroskopische Untersuchung erfolgt bei 0 °C.

¹H-NMR (C₆D₅Br): $\delta = 1.09$ (t, 6 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH₂CH₃), 1.24 (s, 18 H, CCH₃), 1.52 (m, 3 H, BCH₃), 1.83 (br, 4 H, THF), 2.04 (s, 6 H, CH₃), 2.34 (s, 6 H, NCH₃), 3.28 (q, 4 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, OCH₂), 3.67 (s, 2 H, NCH₂), 4.26 (br, 4 H, THF), 6.85 (pt, 1 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, C_{amin}-H), 6.93 (m, 1 H, C_{amin}-H), 6.97 (s, 2 H, C-H), 7.07 (m, 3 H, C_{amin}-H und C-H), 7.71 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, C_{amin}-H).

¹³C-NMR (C₆D₅Br): $\delta = 16.4$ (CH₂CH₃), 21.8 (CH₃), 26.5 (THF), 30.4 (CCH₃), 35.9 (CCH₃), 66.7, 69.1, 78.4 (CH₂CH₃, CH₂N, THF, NCH₃), 122.9, 123.5, 125.9, 132.6, 133.0, 134.3, 134.5 (aryl), 137.5 (d, ¹J_{CF} = 237 Hz, C-F), 137.8 (aryl), 138.5 (d, ¹J_{CF} = 236 Hz, C-F), 142.4 (CCH₂), 149.5 (d, ¹J_{CF} = 238 Hz, *o*-C-F), 162.7 (C-O), 204.4 (Ti-C).

III. Eine Lösung von 27 mg (49 μmol) (tbmp)Ti(Me)(*o*-C₆H₄CH₂NMe₂) (**30**) in 0.3 ml C₆D₅Br wird mit einer Lösung von 25 mg (49 μmol) B(C₆F₅)₃ in 0.4 ml C₆D₅Br bei –30 °C vereinigt und 4.0 μl (49 μmol) Pyridin zugegeben. Die Lösung wird bei –25 °C NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): $\delta = 1.06$ (t, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH_2CH_3), 1.15 (s, 18 H, CCH_3), 1.20 (s, 3 H, BCH_3), 2.08 (s, 6 H, CH_3), 2.30 (s, 6 H, NCH_3), 3.26 (q, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, OCH_2), 3.63 (br, 2 H, CH_2), 6.98 (m, 6 H, py, *tbmp*, aryl), 7.13 (pt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, aryl), 7.26 (s, 2 H, *tbmp*), 7.44 (br, 1 H, py), 7.85 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, aryl), 8.35 (br, 2 H, py).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): $\delta = 12.0$ (br, BCH_3), 16.4 (CH_2CH_3), 21.8 (CH_3), 30.2 (CCH_3), 35.7 (CCH_3), 49.3 (NCH_3), 66.7 (CH_2CH_3 , CH_2N), 122.9, 123.5, 125.3, 126.1, 126.3, 129.3, 132.8, 133.3, 133.8, 134.6 (aryl), 137.4 (br d, $^1J_{\text{CF}} = 244$ Hz, C-F), 137.8 (aryl), 138.5 (br d, $^1J_{\text{CF}} = 244$ Hz), 142.4 (CCH_2), 144.2, 144.6 (aryl), 147.1 (py), 149.5 (d, $^1J_{\text{CF}} = 245$ Hz, *o*-C-F), 163.4 (C-O), 194.9 (py), 206.0 (Ti- C_{ipso}).

$^{11}\text{B-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): $\delta = -14.2$.

$^{19}\text{F-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): $\delta = -131.8$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 24.1$ Hz, *o*-F), -163.1 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.6$ Hz, *p*-F), -165.7 (pt, $^3J_{\text{FF}} = 20.3$ Hz, *m*-F).

Reaktion von **(*tbmp*)Ti(Me)(*o*-C₆H₄CH₂NMe₂) (30)** mit **(*tbmp*)(*tbmpH*)Al (37)**

In einem NMR-Rohr wird eine Suspension von 27 mg (36 μmol) (*tbmp*)(*tbmpH*)Al (**37**) in 1 ml $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ mit einer Lösung von 20 mg (36 μmol) (*tbmp*)Ti(Me)(*o*-C₆H₄CH₂NMe₂) (**30**) in 3 ml $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ bei -20 °C versetzt. Dabei ist eine Gasentwicklung zu beobachten, während sich die Lösung dunkelrot färbt. Die nun klare Lösung wird bei -25 °C NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): $\delta = 0.16$ (s, CH_4), 1.13 (br, 6 H, CH_2CH_3), 2.33 (s, 3 H, NCH_3), 2.57 (s, 3 H, NCH_3), 3.66 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, CH_2N), 3.76 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, CH_2N), 4.15 (br, 2 H, OCH_2), 4.36 (br, 2 H, OCH_2), 6.76 (pt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{C}_{\text{amin-H}}$), 6.85 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{C}_{\text{amin-H}}$), 6.96 (br, 7 H, aryl), 7.68 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $\text{C}_{\text{amin-H}}$); *tbmp*-Signale des Anions **38**: 1.41 (s, 18 H, CCH_3), 1.67 (s, 18 H, CCH_3), 1.96 (s, 6 H, CH_3), 2.27 (s, 6 H, CH_3), 7.24 (br, 2 H, C-H), 7.45 (br, 2 H, C-H), 7.81 (br, 2 H, C-H);

tbmp-Signale des Kations **36b**: 1.17 (s, 9 H, CCH₃), 1.30 (s, 9 H, CCH₃), 1.96 (s, 3 H, CH₃), 2.08 (s, 3 H, CH₃), 7.16 (s, 1 H, C-H).

¹³C-NMR (C₆D₅Br): δ = 14.7 (CH₂CH₃), 21.7, 21.9, 22.0 (CH₃), 30.5, 30.6, 30.9, 31.4 (CCH₃), 35.6, 35.9, 36.8 (CCH₃), 49.5, 51.4 (NCH₃), 69.4, 73.1 (CH₂CH₃, CH₂N), 124.8, 125.0, 125.3, 125.6, (mehrere Signale verdeckt) 132.2, 133.1, 134.0, 134.3, 134.9, 137.2, 138.3, 139.5, 139.8, 143.2 (CCH₂), 160.5, 160.9, 162.5, 163.0 (C-O), 204.5 (Ti-C).

Bei Verwendung des etherfreien Komplex **30** zeigt die entstehende dunkelrote Lösung die folgenden Verschiebungen:

¹H-NMR (C₆D₅Br): δ = 0.14 (s, CH₄), 2.78 (br, 6 H, NCH₃), 4.19 (br, 2 H, CH₂N), 6.82 (br, 2 H, C_{amin}-H), 6.93 (s, 2 H, C-H), 6.96 (s, 2 H, C-H), 7.01 (s, 2 H, C-H), 7.11 (br, 2 H, C_{amin}-H), 7.18 (s, 2 H, C-H);
tbmp-Signale des Anions **38**: 1.38 (s, 18 H, CCH₃), 1.61 (s, 18 H, CCH₃), 2.04 (s, 6 H, CH₃), 2.19 (s, 6 H, CH₃), 7.49 (s, 2 H, C-H), 7.68 (s, 2 H, C-H);
tbmp-Signale des Kations **36a**: 1.21 (br, 18 H, CCH₃), 2.08 (s, 6 H, CH₃).

Umsetzung von (tbmp)Ti(CH₂SiMe₃)(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (**31**) mit B(C₆F₅)₃

Zu einer Lösung von 31 mg (50 μ mol) (tbmp)Ti(CH₂SiMe₃)(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (**31**) in 3 ml C₆D₅Br wird bei -30 °C eine Lösung von 26 mg (50 μ mol) B(C₆F₅)₃ in 4 ml C₆D₅Br gegeben. Die Lösung wird im Temperaturbereich von -30 bis 60 °C NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren zeigen nur Signale des Alkylkomplexes, auch bei 60 °C ist keine Kationbildung zu beobachten.

Umsetzungen des Kations **36a** mit α -Olefinen

I. Ethen

Eine Lösung von 10 mg (18 μ mol) (tbmp)Ti(Me)(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (**30**) in 0.3 ml C₆D₅Br wird zu einer Suspension von 10 mg (18 μ mol) B(C₆F₅)₃ in 0.1 ml C₆D₅Br gegeben. Die so erhaltene rote Lösung wird in einem NMR-Rohr mit Teflonventil eingefroren und bei -196 °C 0.5 ml (20 μ mol) Ethen aufkondensiert. Die Temperatur wird erhöht, bis die Lösung wieder flüssig ist, und NMR-spektroskopisch untersucht. Bei -25 °C zeigt das ¹H-NMR-Spektrum die Signale des Kations **36a** und zusätzlich die Resonanz der Ethen-Protonen bei $\delta = 5.29$ ppm. Bei 0 °C erfolgt eine Reaktion und das nach 10 min aufgenommene Spektrum enthält neben den Edukt-Signalen auch die des Insertionsproduktes **39**.

¹H-NMR (C₆D₅Br): $\delta = 1.16$ (s, 3 H, BCH₃), 5.28 (s, 1 H, Ethen), 6.77 (d, 2 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 7.02 (m, 6H), 7.20 (m, 10H);
Signale von **36a**: 1.19 (s, 18 H, CCH₃), 2.11 (s, 6 H, CH₃), 2.73 (s, 6 H, NCH₃), 4.09 (br, 2 H, CH₂);
Signale von **39**: 1.32 (s, 18 H, CCH₃), 2.14 (s, 6 H, CH₃), 2.30 (s, 6 H, NCH₃), 2.56 (br, 2 H, CH₂), 3.84 (br, 2 H, TiCH₂), 4.25 (br, 2 H, CH₂).

Bei Verwendung des Ether-haltigen Komplexes **30** erhält man das oben beschriebene Spektrum für das Kation **36b**, das zusätzlich ein Singulett bei $\delta = 5.29$ ppm für das gelöste Ethen aufweist.

II. 1-Penten

Eine Lösung von 40 mg (72 μ mol) (tbmp)Ti(Me)(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (**30**) in 0.4 ml C₆D₅Br wird zu einer Suspension von 37 mg (72 μ mol) B(C₆F₅)₃ in 0.1 ml C₆D₅Br gegeben. Die rote Lösung wird mit 7.9 μ l (72 μ mol) 1-Penten versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl von Signalen. Identifizierbar sind die Resonanzen des 1-Pentens und die des Kations **36a**, aus den übrigen kann nicht auf ein Produkt geschlossen werden.

III. 1-Buten

Zu einer Suspension von 19 mg (37 μ mol) B(C₆F₅)₃ in 0.1 ml C₆D₅Br wird eine Lösung von 20 mg (36 μ mol) Komplex **30** in 0.4 ml C₆D₅Br gegeben und die resultierende rote Lösung

mit 1 ml (40 μmol) 1-Buten versetzt. Die so erhaltene Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigt sich, dass neben den Signalen des Kations **36a** zusätzlich die Resonanzen für das 1-Buten erkennbar sind. Reaktionsprodukte sind nicht erkennbar.

IV. *p*-*tert*-Butylstyrol

Eine Lösung von 40 mg (72 μmol) (tbmp)Ti(Me)(*o*-C₆H₄CH₂NMe₂) (**30**) in 0.4 ml C₆D₅Br wird zu einer Suspension von 37 mg (72 μmol) B(C₆F₅)₃ in 0.1 ml C₆D₅Br gegeben. Zu der roten Lösung werden 13 μl (72 μmol) *p*-*tert*-Butylstyrol gegeben und die so erhaltene Lösung bei -20 °C NMR-spektroskopisch untersucht. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nur die Signale des Kations **36a** sowie die des *p*-*tert*-Butylstyrols. Auch nach 4 d bei Raumtemperatur kann kein Reaktionsprodukt detektiert werden.

Dimethyl{2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}titan, (tbmp)TiMe₂ (**40**)

Zu einer Suspension von 2.0 g (4.2 mmol) (tbmp)TiCl₂ (**28**) in 50 ml Pentan werden bei -44 °C 5.3 ml (8.4 mmol) einer 1.6-molaren Lösung von Methyllithium in Diethylether zugesetzt. Das Kältebad wird entfernt und die Reaktionsmischung 1 h gerührt. Dabei verfärben sich die Lösung und die feste Substanz gelb. Die Lösung wird abfiltriert und der Rückstand zweimal mit insgesamt 20 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden auf ca. 15 ml eingeeengt und das Produkt bei -30 °C auskristallisiert. Nach Filtration und Trocknen im Vakuum erhält man den Komplex **40** als feinkristallines gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 0.5 g (29 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.22 (s, 3 H, Ti-CH₃), 1.51 (s, 3 H, Ti-CH₃), 1.52 (s, 18 H, tBu), 2.26 (s, 6 H, CH₃), 7.11 (s, 2 H, aryl), 7.35 (s, 2 H, aryl).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.56 (s, 18 H, tBu), 1.59 (s, 3 H, Ti-CH₃), 1.73 (s, 3 H, Ti-CH₃), 1.97 (s, 6 H, CH₃), 7.04 (d, 2 H, ⁴J_{HH} = 0.5 Hz), 7.32 (d, 2 H, ⁴J_{HH} = 0.5 Hz, aryl).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.8 (pt von q, ¹J_{CH} = 126.5 Hz, ³J_{CH} = 4.4 Hz, CH₃), 29.6 (m von q, ¹J_{CH} = 126.0 Hz, ³J_{CH} = 4.7 Hz, CCH₃), 35.3 (m, ²J_{CH} = 3.7 Hz, CCH₃), 64.1 (q, ¹J_{CH} = 122.4 Hz, Ti-CH₃), 66.4 (q, ¹J_{CH} = 123.6 Hz, Ti-CH₃), 125.8 (s, aryl), 129.9 (m von d, ¹J_{CH} = 154.3 Hz, ³J_{CH} =

4.5 Hz, C-H), 131.2 (q, $^2J_{\text{CH}} = 6.1$ Hz, C-CH₃), 132.7 (m von d, $^1J_{\text{CH}} = 160.7$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 4.4$ Hz, C-H), 136.8 (s, aryl), 164.0 (pt, $^3J_{\text{CH}} = 4.4$ Hz, C-O).

EI MS: m/z = 419 ([M⁺ - Me], 100 %); 404 ([M⁺ - 2Me], 89 %); 358 ([(tbmp)H₂⁺], 54 %); 149 ([^tBuC₆H₄O⁺], 45 %); 57 ([C₄H₈⁺], 91 %).

C₂₄H₃₄O₂STi (434) ber.: C 66.35 H 7.89 S 7.38
gef.: C 65.33 H 7.80 S 7.72

Dibenzyl{2,2'-thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenolato)}titan, (tbmp)Ti(CH₂Ph)₂ (**41**)

Zu einer Lösung von 2.0 g (4.2 mmol) (tbmp)TiCl₂ (**28**) in 50 ml Pentan werden bei -34 °C 5.8 ml (8.4 mmol) einer 1.44-molaren Benzylmagnesiumbromid-Lösung zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach 40 min Rühren werden 0.9 ml (84 mmol) Dioxan zugesetzt und weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelrote Lösung wird filtriert und das Filtrat auf ca. 4 ml eingengt. Bei -30 °C erhält man das Produkt **41** als dunkelrote Kristalle, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 1.25 g (51 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (s, 18 H, tBu), 2.21 (s, 6 H, CH₃), 2.94 (s, 2 H, CH₂), 3.03 (s, 2 H, CH₂), 3.66 (s, 4 H, Dioxan) 6.71 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, Ph), 6.76 (t, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, Ph), 6.97 (pt, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, Ph), 7.03 (d, 2 H, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, C-H), 7.21 (d, 2 H, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, C-H), 7.25 (m, 4 H, Ph).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.8 (CH₃), 29.8 (CCH₃), 35.2 (CCH₃), 67.0 (Dioxan), 90.0 (CH₂), 97.4 (CH₂), 123.0 (Ph), 123.5 (Ph), 126.2 (aryl), 127.1 (Ph), 127.7 (Ph), 128.5 (Ph), 128.6 (Ph) 129.8 (aryl), 131.3 (aryl), 132.5 (aryl), 136.8 (aryl), 143.4 (Ph), 146.7 (Ph), 164.6 (C-O).

EI MS: m/z = 495 ([M⁺ - C₇H₇], 13 %); 91 ([C₇H₇⁺], 100 %).

C₇₆H₉₂O₆S₂Ti₂ (1261) ber.: C 72.36 H 7.35 S 5.08
gef.: C 72.92 H 7.05 S 5.22

Versuche zur Darstellung von Di(trimethylsilylmethyl){2,2'-thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenolato)}titan, (tbmp)Ti(CH₂SiMe₃)₂ (42)

Methode 1: Eine Suspension von 2.0 g (4.2 mmol) (tbmp)TiCl₂ (**28**) in 50 ml Pentan wird bei -42 °C mit 4.4 ml (8.4 mmol) einer 1.9-molaren Lösung von Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid versetzt. Das Kältebad wird entfernt und nach 1 h Rühren die Reaktionsmischung mit 0.9 ml (84 mmol) Dioxan versetzt. Nach weiteren 40 min Rühren bei Raumtemperatur wird die gelbe Lösung filtriert, der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert und die vereinigten Filtrate auf ca. 5 ml eingengt. Da sich auch bei -30 °C kein Feststoff aus der Lösung abscheidet, wird das restliche Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum weist keine Signale für Trimethylsilylgruppen auf.

Methode 2: 1.6 g (3.3 mmol) (tbmp)TiCl₂ (**28**) werden mit 0.6 g (6.7 mmol) Trimethylsilylmethylithium vermischt und bei -78 °C in 40 ml Diethylether gelöst. Nach 30 min Rühren wird das Kältebad entfernt und weitere 3 h gerührt. Die rot-orange Lösung wird filtriert, der Rückstand mit 15 ml Pentan extrahiert und die vereinigten Filtrate auf ca. 5 ml eingengt. Bei -30 °C erhält man ein rotes Pulver, welches abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Nach der NMR-spektroskopischen Untersuchung werden 30 ml Pentan zugegeben und filtriert. Das Filtrat wird um ca. 50 % eingengt und bei -30 °C erhält man 0.26 g dunkelrote Kristalle von (tbmp)₂Ti. (**43**) Das Filtrat wird zur Trockene eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei kann kein Produkt identifiziert werden.

Umsetzung des (tbmp)TiMe₂ (40) mit B(C₆F₅)₃

Dieses Experiment wird als NMR-Versuch durchgeführt. Dazu wird eine Lösung von 20 mg (46 mmol) (tbmp)TiMe₂ (**40**) in 3 ml CD₂Cl₂ bei -20 °C mit einer Lösung von 24 mg (46 mmol) B(C₆F₅)₃ in 1 ml CD₂Cl₂ versetzt. Die dunkelrote Lösung wird bei -80 °C NMR-spektroskopisch untersucht. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt breite Signale, die keinem Produkt zugeordnet werden können. Auch das ¹⁹F-NMR-Spektrum weist eine Vielzahl an Signalen auf.

Umsetzung von (tbmp)TiMe₂ (40) mit [CPh₃][B(C₆F₅)₄]

Eine Lösung von 20 mg (46 mmol) (tbmp)TiMe₂ (**40**) in 3 ml CD₂Cl₂ wird bei –20 °C mit einer Lösung von 42 mg (46 mmol) [CPh₃][B(C₆F₅)₄] in 1 ml CD₂Cl₂ versetzt und die resultierende dunkelrote Lösung bei –80 °C NMR-spektroskopisch untersucht. Wie im vorhergehenden Versuch finden sich im ¹H-NMR-Spektrum mehrere breite Signale, die keinem Produkt zugeordnet werden können.

Reaktion von (tbmp)TiMe₂ (40) mit (tbmp)(tbmpH)Al (37)

Zu einer Lösung von 20 mg (46 mmol) (tbmp)TiMe₂ (**40**) in 3 ml CDCl₃ wird bei –20 °C eine Lösung von 34 mg (46 mmol) (tbmp)(tbmpH)Al (**37**) in 1 ml CDCl₃ zugegeben, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Die resultierende orange Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht. Das ¹H-NMR-Spektrum weist sowohl Signale für (tbmp)₂Ti (**43**)^[24] als auch für [(tbmp)AlMe]₂ (**44**)^[63] auf

3.3.1 Polymerisationsversuche

Polymerisationsversuche mit (tbmp)Ti(Me)(o-C₆H₄CH₂NMe₂) (**30**)/B(C₆F₅)₃

Variante a):

Zu 20 ml Toluol unter 1 bar Ethen wird eine Lösung von 10 mg Komplex **30** und 20 mg Boran in 0.5 ml Toluol gegeben und 10 min gerührt.

Variante b):

In 20 ml Toluol werden bei -30 °C 25 mg Boran unter 1 bar Ethen vorgelegt und eine Lösung von 10 mg Komplex **30** in 1 ml Toluol zugegeben und 25 min gerührt.

Variante c):

In 19 ml Brombenzol werden 30 mg Boran vorgelegt und bei Raumtemperatur und 1 bar Ethen eine Lösung von 10 mg Komplex **30** in 1 ml Brombenzol zugesetzt und 20 min gerührt.

Variante d):

Bei -10 °C werden 25 mg Boran in 20 ml Toluol unter 1 bar Ethen vorgelegt und eine Lösung von 10 mg Komplex **30** in 1 ml Toluol zugegeben und 20 min gerührt.

Variante e):

In 10 ml Toluol werden 30 mg Boran und 10 mg Komplex **30** gelöst und die rote Lösung eingefroren. Das Schlenkrohr wird evakuiert. Nach Belüften mit Ethen wird die Lösung aufgetaut und 0.5 h unter 1 bar Ethen gerührt, wobei sie langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird.

Polymerisation mit Diethylaluminiumchlorid als Cokatalysator:

Zu 40 ml Toluol werden 0.23 ml (0.23 mmol) einer einmolaren DEAC-Lösung in Hexan gegeben und die Mischung bei 1 bar mit Ethen gesättigt. Nun werden 13 mg (23 µmol) des Komplexes **30** in 2 ml Toluol gelöst zugegeben und 20 min bei Raumtemperatur unter 1 bar Ethen gerührt.

Der Abbruch erfolgt jeweils durch Zugabe von 1-2 ml methanolischer HCl. Anschließend wird die Reaktionslösung in 100 ml Methanol gegeben.

In allen Versuchen färbt sich die Reaktionslösung rot, nach beschriebener Aufarbeitung kann kein Polymer isoliert werden.

Polymerisationsversuche mit (tbmp)TiMe₂ (40)

Ethen:

Ein Schlenkrohr (50 ml) mit 20 mg (39 µmol) B(C₆F₅)₃ wird evakuiert und mit Ethen gefüllt. Nach Zugabe von 9 ml Toluol wird 5 min gerührt und anschließend eine Lösung von 10 mg (23 µmol) **40** in 1,5 ml Toluol zugesetzt, wobei sich die Reaktionslösung sofort dunkelrot färbt. Die Polymerisation wird mit 1 ml methanolischer HCl abgebrochen und das Polymer in Methanol ausgefällt. Das PE wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und über Nacht an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

Styrol: Ein Gemisch aus 0.96 g (9.2 mmol) Styrol und 1.5 ml Toluol wird mit 4.7 mg (9.2 µmol) B(C₆F₅)₃ und einer Lösung von 4 mg (9 µmol) **40** in 0.5 ml Toluol versetzt. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot und wird innerhalb weniger Sekunden braun-rot. Abgebrochen wird die Polymerisation mit methanolischer HCl und das Polystyrol aus HCl-saurem Methanol ausgefällt. Das PS wird abfiltriert und über Nacht bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

1-Hexen: Zu 1.46 g (17.3 mmol) 1-Hexen werden 12 mg (23 µmol) B(C₆F₅)₃ und 10 mg (23 µmol) **40** gegeben, wobei sich die Lösung sofort dunkelrot färbt. Die Polymerisation wird mit methanolischer HCl abgebrochen. Bei diesem Versuch kann kein Polymer isoliert werden.

Polymerisationen mit Ti(η⁵:η¹-C₅Me₄SiMe₂NR)(CH₂Ph)₂

(**45**: R = CH₂Ph, **46**: R = CH₃, **47**: R = ^tBu)

Ethen:

Ein Schlenkrohr (50 ml) mit 15 mg (29 µmol) B(C₆F₅)₃ wird evakuiert und mit Ethen gefüllt. Nun werden 9 ml Toluol und anschließend eine Lösung von 10 mg (19 bzw. 23 µmol) Komplex **45** bzw. **46** in 1 ml Toluol. Abgebrochen wird die Polymerisation durch Zugabe von 1 ml methanolischer HCl. Die Polymerisationslösung wird in 60 ml Methanol gegeben und das Schlenkrohr noch mit insgesamt 20 ml Methanol gespült. Nach Filtration wird das

Polymer über Nacht an der Luft bei Raumtemperatur und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet.

Copolymerisation von Ethen mit tert-Butylacrylat:

Der Versuch wird analog zur Ethen-Homopolymerisation durchgeführt. Nach Zugabe der Komplexlösung werden nach 0.5-2 min 0.3 ml (2.0 mmol) Acrylat zugesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt entsprechend.

Ethenpolymerisation im größeren Maßstab:

Ein 250-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer wird im Vakuum ausgeheizt und mit Ethen gefüllt. Anschließend werden 100 ml Toluol zugegeben und 15 min unter Ethen gerührt. Nun werden zuerst eine Lösung von 0.2/0.3 g (0.4/0.6 mmol) Boran in 4 ml Toluol und als zweites eine Lösung von 0.13/0.2 g (0.27/0.4 mmol) $\text{Ti}(\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (**47**) in 4 ml Toluol, zugesetzt. Der Abbruch erfolgt auch hier mit methanolischer HCl, die Aufarbeitung wie beschrieben.

Copolymerisation von Ethen mit tert-Butylacrylat in größerem Maßstab:

Die Copolymerisationen erfolgen analog der Homopolymerisation von Ethen. 5-20 s nach Zugabe der Titankomplex-Lösung werden als drittes 3-4 ml *tert*-Butylacrylat zugesetzt. Der Abbruch und die Aufarbeitung erfolgen wie oben beschrieben.

3.4 Synthese der Vanadiumkomplexe

3.4.1 Vanadium(V)-Komplexe

2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)vanadylchlorid, (mbmp)V(O)Cl (**5**)^[55]

In 300 ml Toluol werden 10.0 g (29.4 mmol) 2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) ((mbmp)₂, **1**) gelöst und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 5.05 g (29.4 mmol) Vanadyltrichlorid, wobei die Lösung eine schwarz-violette Farbe annimmt, wird 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Auf diese Weise wird das Produkt **5** als mikrokristalliner, schwarz-violetter Feststoff in einer Ausbeute von 12.5 g (97 %, Lit.: 91 %) gewonnen.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.40 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.01 (s, 6 H, CH₃), 3.22 (d, ²J_{HH} = 14.4 Hz, 1 H, CH₂), 4.77 (d, ²J_{HH} = 14.4 Hz, 1 H, CH₂), 6.80, 6.83 (2s, 4 H, Ph).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 21.2 (CH₃), 30.4 (C(CH₃)₃), 34.5 (C(CH₃)₃), 35.4 (CH₂), 126.1, 128.9, 136.6, 138.2, 140.5, 171.5 (aryl).

⁵¹V-NMR (C₆D₆): δ = -246.7.

EI MS: m/z = 441 ([M⁺], 100 %); 426 ([M⁺ - CH₃], 39 %); 389 ([M⁺ - CH₃ - C₄H₉], 45 %); 177 ([^tBuC₆H₂(CH₃)(CH₂)OH⁺], 16 %); 161 ([^tBuC₆H(CH₃)O⁺], 23 %); 57 ([C₄H₉⁺], 7 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1003 cm⁻¹ (V=O – Streckschwingung)

C₂₃H₃₀ClO₃V (441) ber.: C 62.66 H 6.86
gef.: C 62.73 H 6.89

(2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato))(oxo)(trimethylsilylmethyl)-vanadium(V), (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₃) (6)^[54,55]

Eine Lösung von 1.0 g (2.3 mmol) (mbmp)V(O)Cl (**5**) in 20 ml Diethylether wird auf –78 °C gekühlt und mit 2 ml einer 1.15-molaren Lösung von MgCH₂SiMe₃Cl in Diethylether (2.3 mmol) versetzt. Dabei verfärbt sich die Lösung schwarz-orange. Nach 15 min Rühren bei –78 °C wird das Kältebad entfernt und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Die Ausbeute beträgt 0.84 g (75 %, Lit.: 73 %) (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₃) (**6**).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.34 (s, 9 H, SiMe₃), 1.47 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.10 (s, 6 H, CH₃), 3.24 (br, 2 H, VCH₂), 3.63 (d, ²J_{HH} = 14.0 Hz, 1 H, CH₂), 4.70 (d, ²J_{HH} = 14.0 Hz, 1 H, CH₂), 6.94, 7.07 (2s, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 4 H, Ph).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 1.0 (SiMe₃), 21.2 (CH₃), 30.4 (C(CH₃)₃), 34.3 (C(CH₃)₃), 35.4 (CH₂), ca. 88.0 (sehr br, VCH₂), 126.3, 128.9, 133.8, 134.1, 138.2, 164.5 (aryl).

⁵¹V-NMR (C₆D₆): δ = - 4.4.

EI MS: m/z = 493 ([M⁺], 21 %); 477 ([M⁺ - CH₄], 12 %); 389 ([M⁺ - CH₄ - SiMe₄], 6 %); 73 ([SiMe₃⁺], 100 %), 57 ([C₄H₉⁺], 14 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 999 cm⁻¹ (V=O-Streckschwingung)

C₂₇H₄₁O₃SiV (493) ber.: C 65.83 H 8.39
gef.: C 63.96 H 10.04

(2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato))(oxo)(phenyldimethylsilylmethyl)-vanadium(V), (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₂Ph) (7)^[55]

In 40 ml Diethylether werden 0.6 g (1.4 mmol) (mbmp)V(O)Cl (**5**) gelöst und auf –78 °C gekühlt. Nach Zugabe von 4.4 ml einer 0.31-molaren MgCH₂SiMe₂PhCl-Lösung in Diethylether (1.4 mmol) wird unter Rühren innerhalb von 2.5 h auf –20 °C erwärmt. Die

kastanienbraune Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Auf diese Weise erhält man 0.36 g (46 %, Lit.: 81 %) kastanienbraunes Kristallpulver.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.66$ (s, 6 H, SiCH_3), 1.45 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.09 (s, 6 H, CH_3), 3.31 (br, 2 H, VCH_2), 3.55 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, 1 H, CH_2), 4.59 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, 1 H, CH_2), 6.94, 7.05 (2s, 4 H, C-H), 7.20, 7.45, 7.53 (3m, 5 H, SiPh).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.4$ (SiCH_3), 21.2 (CH_3), 30.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.3 (CH_2), 35.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 126.3, 128.8, 129.2, 134.0, 134.3, 138.2, 140.4 (aryl, SiPh), 164.8 (C-O), VCH_2 nicht beobachtet.

$^{51}\text{V-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -17.9$.

EI MS: $m/z = 553$ ($[\text{M}^+ - \text{H}]$, 20 %); 538 ($[\text{M}^+ - \text{H} - \text{CH}_3]$, 6 %); 419 ($[\text{M}^+ - \text{SiMe}_2\text{Ph}]$, 5 %); 150 ($[\text{tBuC}_6\text{H}_4\text{OH}^+]$, 31 %); 135 ($[\text{SiMe}_2\text{Ph}^+]$, 100 %); 105 ($[\text{SiPh}^+]$, 12 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 996 \text{ cm}^{-1}$ (V=O-Streckschwingung)

$\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{O}_3\text{SiV}$ (554) ber.: C 69.29 H 7.81
gef.: C 66.27 H 9.42

Versuch zur Darstellung von (2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)(benzyl)-(oxo)vanadium(V), (mbmp)V(O)(CH_2Ph) (8)

Eine Lösung von 1.4 g (3.2 mmol) (mbmp)V(O)Cl (**5**) in 30 ml Diethylether werden auf -78°C gekühlt und mit 2.4 ml einer 1.33-molaren Lösung von Benzylmagnesiumchlorid in Diethylether (3.2 mmol) versetzt. Dabei verfärbt sich die Lösung schwarz-orange. Nach 30 min Rühren bei -78°C wird das Kältebad entfernt und weitere 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 ml Pentan versetzt, filtriert und wieder das Pentan im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird noch zweimal in jeweils 15 ml Pentan aufgenommen und erneut im Vakuum getrocknet. Aus dem so erhaltenen Feststoff kann kein Produkt isoliert werden.

Versuche zur Synthese von 2,2'-Thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenolato)vanadyl-chlorid, (tbmp)V(O)Cl (9)

Methode 1: In 30 ml Toluol werden 1.0 g (2.8 mmol) 2,2'-Thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenol) ((tbmp)₂, **2**) gelöst und die Lösung auf -10 °C abgekühlt. Bei Zugabe von 0.48 g (2.8 mmol) Vanadyltrichlorid färbt sich die Lösung schwarz-violett. Nach 60 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert und das Lösungsmittel vom Filtrat im Vakuum entfernt. Der verbleibende schwarz-violette Feststoff ist zumindest zum Teil paramagnetisch, wie die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt.

Methode 2: Eine Lösung von 1 g (2.8 mmol) (tbmp)₂ (**2**) in 40 ml Toluol wird mit 0.78 ml (5.6 mmol) Triethylamin versetzt und auf -30 °C abgekühlt. Nun werden 0.26 ml (2.8 mmol) VOCl₃ zugetropft und anschließend das Kältebad entfernt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Toluol im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 ml Diethylether aufgenommen. Nach Filtration und Einengen zur Trockene erhält man einen paramagnetischen Feststoff.

Methode 3: Zu einer Lösung von 0.5 g (1.4 mmol) (tbmp)₂ (**2**) in 40 ml Toluol werden bei -78 °C 0.13 ml (1.4 mmol) VOCl₃ langsam zugegeben. Anschließend wird die Lösung weiter gerührt und bis auf -30 °C erwärmt. Dabei wird regelmäßig das entstehende HCl durch einen leichten Argonstrom entfernt. Nach 10 h wird die Lösung filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Komplex **9** wird auf diese Weise als Gemisch mit freiem Ligandvorläufer (Verhältnis 2:1) als violettes Pulver isoliert.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.36 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.88 (s, 6 H, CH₃), 6.72, 6.95 (2s, 4 H, Ph).

⁵¹V-NMR (C₆D₆): δ = -329.0.

EI MS: m/z = 459 ([M⁺], 30 %); 458 ([M⁺ - H], 19 %); 457 ([M⁺ - 2H], 72 %); 406 ([M⁺ - 3H - CH₃ - Cl], 100 %); 457 ([M⁺ - 3H - 2CH₃ - Cl], 10 %); 161 ([^tBuC₆H₃(CH₃)O⁺ - 2H], 10 %); 91 ([C₆H₃O⁺], 17 %); 77 ([C₆H₄⁺], 10 %); 57 ([C₄H₉⁺], 8 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 985 cm⁻¹ (V=O – Streckschwingung)

Versuch zur Darstellung von 2,2'-Sulfinylbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)vanadylchlorid, (sibmp)V(O)Cl (10)

Eine Lösung von 0.73 g (1.9 mmol) (sibmp)₂ (**3**) in 30 ml Toluol werden auf 0 °C gekühlt und mit 0.18 ml (1.9 mmol) VOCl₃ versetzt. Dabei verfärbt sich die Lösung schwarz-violett. Anschließend wird 12 h zum Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen des Reaktionsgemisches filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Auch hier zeigt die NMR-spektroskopische Untersuchung, daß das Vanadium zumindest zum Teil reduziert wurde.

Versuche zur Synthese von 2,2'-Sulfoxylbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)vanadylchlorid, (sobmp)V(O)Cl (11)

Zu einer Lösung von 0.47 g (1.20 mmol) (sobmp)₂ (**4**) in 40 ml Toluol werden bei 0 °C 0.11 ml (1.20 mmol) VOCl₃ langsam zugegeben. Die braune Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung der Lösung wird diese filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Feststoff zeigt im NMR-Spektrum lediglich die Signale von nicht umgesetztem Liganden, der Komplex **11** ist nicht nachweisbar.

In einem zweiten Versuch werden 0.7 g (1.8 mmol) (sobmp)₂ (**4**) in 30 ml Toluol bei -50 °C vorgelegt. Nach Zugabe von 0.17 ml (1.8 mmol) VOCl₃ wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat zur Trockene eingeeengt. Der zurückbleibende Feststoff erweist sich als paramagnetisch, erkennbar an den stark verbreiterten Signalen im NMR-Spektrum.

Bei dem dritten Versuch wird eine Lösung von 1.02 g (2.61 mmol) (sobmp)₂ (**4**) und 0.25 ml (2.61 mmol) VOCl₃ in 40 ml Toluol 2 h zum Rückfluss erhitzt. Dabei ist der Rücklauf zunächst braun. Am Ende der Umsetzung ist dieser dann farblos. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird diese filtriert, das Filtrat um 30 % eingeeengt und das Produkt bei -30 °C auskristallisiert. Die Ausbeute an schwarz-violetterm Kristallpulver beträgt 0.13 g (10 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (br, 18 H, CCH₃), 2.34 (br, 6 H, CH₃), 7.24 (br, 4 H, Ph).

EI MS: $m/z = 827$ ($[(\text{sobmp})_2\text{V}^+]$, 50 %); 455 ($[\text{M}^+ - \text{Cl}]$, 27 %); 91 ($[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, 100 %); 57 ($[\text{C}_4\text{H}_9^+]$, 46 %).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{ClO}_5\text{SV}$ (490) ber.: C 53.83 H 5.75 S 6.53
gef.: C 57.74 H 6.37 S 6.97

(2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)monomethylether)vanadyldichlorid, (mbmpMe)V(O)Cl₂ (12)

Zu einer Lösung von 1.0 g (2.8 mmol) (mbmpMe)H (**1a**) in 30 ml Toluol werden bei 0 °C 0.26 ml (2.8 mmol) VOCl₃ zugegeben. Dabei verfärbt sich die Lösung schwarz-blau. Nach 1 d Rühren bei Raumtemperatur und gelegentlichem Entfernen des entstehenden Chlorwasserstoffs mit einem leichten Argonstrom wird die Lösung eingeeengt und bei -30 °C gelagert. Das ausgefallene schwarze Kristallpulver wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Dieses erweist sich hauptsächlich als (mbmpMe)H (**1a**), nur im ⁵¹V-NMR-Spektrum findet sich ein Signal, das dem Komplex **12** zugeordnet werden kann.

⁵¹V-NMR (C₆D₆): $\delta = -91.3$.

Umsetzung von (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₃) (6**) mit B(C₆F₅)₃**

NMR-Versuch: In einem NMR-Röhrchen werden 33 mg (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₃) (**6**) mit einem Äquivalent B(C₆F₅)₃ (38 mg) in Benzol-d₆ gelöst und die Probe NMR-spektroskopisch untersucht.

Synthese: In 1 ml Benzol werden 0.1 g (0.2 mmol) (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₃) (**6**) und 0.1 g (0.2 mmol) B(C₆F₅)₃ gelöst. Anschließend lässt man das Lösungsmittel innerhalb von 2 d abdampfen. Das Produkt **13** wird so als violetter Kristallpulver in quantitativer Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = -0.07$ (s, 9 H, SiMe₃), 1.18 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.03 (s, 6 H, CH₃), 3.59 (d, ²J_{HH} = 14.3 Hz, 1 H, CH₂), 3.88 (br, 2 H, VCH₂), 4.46 (d, ²J_{HH} = 14.3 Hz, 1 H, CH₂), 6.79, 6.90 (2s, 4 H, C-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.7$ (SiMe₃), 21.2 (CH₃), 30.1 (C(CH₃)₃), 35.4, 35.9 (CH₂, C(CH₃)₃),

ca. 109.0 (sehr br, VCH₂), 120.6 (br, B-C), 126.4, 126.8, 129.5 (aryl), 139.2 (m, aryl, *m*-C-F, *p*-C-F), 148.6 (d, ¹J_{CF} = 242 Hz, *o*-C-F), 171.2 (C-O).

⁵¹V-NMR (C₆D₆): δ = 218.5.

¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 6.2.

¹⁹F-NMR (C₆D₆): δ = -132.3 (*o*-F), -157.4 (*p*-F), -163.3 (*m*-F).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 979 \text{ cm}^{-1}$ (V=O-Streckschwingung)

EI MS: m/z = 512 ([B(C₆F₅)₃]⁺, 30 %); 491 ([M⁺ - B(C₆F₅)₃ - H], 40 %); 476 ([M⁺ - B(C₆F₅)₃ - H - CH₃], 100 %); 405 ([M⁺ - B(C₆F₅)₃ - CH₃ - SiMe₃], 25 %); 340 ([mbmpH⁺], 20 %); 161 ([^tBuC₆H₃(CH₃)O⁺ - 2H], 17 %); 73 ([SiMe₃]⁺, 52 %); 57 ([C₄H₉]⁺, 21 %).

C₄₅H₄₁BF₁₅O₃SiV (1004) ber.: C 53.80 H 4.11

gef.: C 53.85 H 4.01

Umsetzung von (mbmp)V(O)CH₂SiMe₂Ph (7) mit B(C₆F₅)₃

NMR-Versuch: In einem NMR-Röhrchen werden 21 mg (mbmp)V(O)CH₂SiMe₂Ph (7) und ein Äquivalent B(C₆F₅)₃ (21 mg) in Benzol-d₆ gelöst und die Probe NMR-spektroskopisch untersucht.

Synthese: In 1.5 ml Toluol werden 0.11 g (0.20 mmol) (mbmp)V(O)CH₂SiMe₂Ph (7) und 0.15 g (0.29 mmol) B(C₆F₅)₃ gelöst. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein schwarzes Pulver. Dieses wird in Benzol aufgenommen und die violette Lösung über drei Tage zur Trockene eingengt. Dabei kristallisiert das Produkt **14** quantitativ in Form schwarzvioletter Nadeln.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.19, 0.20, (2s, 6 H, SiMe₂), 1.17 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.96 (s, 6 H, CH₃), 3.19 (d, ²J_{HH} = 14.4 Hz, 1 H, CH₂), 3.94 (br, 2 H, VCH₂) 4.09 (d,

$^2J_{\text{HH}} = 14.4 \text{ Hz}$, 1 H, CH₂), 6.74, 6.76 (2s, 4 H, C-H), 6.99, 7.22, 7.44 (3m, 5 H, SiPh).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C₆D₆): $\delta = -0.8$, -1.2 , (SiMe₂), 21.2 (CH₃), 30.1, 30.2 (C(CH₃)₃), 35.4, 35.9 (CH₂, C(CH₃)₃), 119.9 (br, B-C), 126.3, 126.6, 129.1, 129.3, 129.8, 133.5, 133.6 (aryl), 136.5 (m, C-F), 138.3 (aryl), 139.1 (m, aryl, C-F), 141.8 (m, C-F), 148.6 (d, $^1J_{\text{CF}} = 242 \text{ Hz}$, *o*-C-F), 171.5 (C-O).

$^{51}\text{V-NMR}$ (C₆D₆): $\delta = 204.3$.

$^{19}\text{F-NMR}$ (C₆D₆): $\delta = -132.2$ (*o*-F), -157.6 (*p*-F), -163.6 (*m*-F).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = \text{cm}^{-1}$ (V=O-Streckschwingung)

EI MS: $m/z = 554$ ([M⁺ - B(C₆F₅)₃], 51 %); 539 ([M⁺ - B(C₆F₅)₃ - CH₃], 18 %); 512 ([B(C₆F₅)₃]⁺, 100 %); 277 ([M²⁺ - B(C₆F₅)₃], 98 %); 148 ([^tBuC₆H₃O⁺], 95 %); 135 ([SiMe₂Ph⁺], 42 %); 57 ([C₄H₉⁺], 12 %).

C₅₀H₄₃BF₁₅O₃SiV (1066) ber.: C 56.30 H 4.06

gef.: C 55.00 H 4.18

3.4.2 Vanadium(III)-Komplexe

2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)chlorovanadium(III), (mbmp)VCl(THF)₂ (15)^[60]

Zu einer Lösung von 4.26 g (12.5 mmol) (mbmp)₂ (**1**) in 80 ml THF werden in kleinen Portionen unter Rühren 0.6 g (25 mmol) NaH gegeben. Nach Rühren über Nacht wird filtriert und die Lösung mit 4.67 g (12.5 mmol) VCl₃(THF)₃ versetzt. Die violette Lösung wird 10 min gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 80 ml Hexan extrahiert und die Lösung nach Filtration auf das halbe Volumen eingengt. Durch Kristallisation bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ erhält man 1.5 g (21 %, Lit.: 45 %) schwarz-violetter Kristalle.

EI MS: $m/z = 728$ ($[(\text{mbmp})_2\text{V}^+]$, 100 %); 672 ($[(\text{mbmp})_2\text{V}^+ - \text{C}_4\text{H}_9]$, 11 %); 57 ($[\text{C}_4\text{H}_9^+]$, 18 %).

$\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{ClO}_4\text{V}$ (569) ber.: C 65.43 H 8.15
gef.: C 65.10 H 8.38

**2,2'-Thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)chlorovanadium(III),
(tbmp)VCl(THF)₂ (16)**

Zu einer Lösung von 1.0 g (2.8 mmol) (tbmp)₂H₂ (**2**) in 40 ml THF werden in kleinen Portionen 0.16 g (5.6 mmol) NaH gegeben. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung filtriert, leicht eingengt und zu einer Suspension von 1.0 g (2.8 mmol) VCl₃(THF)₃ in 15 ml THF gegeben. Anschließend wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 5 ml Hexan versetzt und erneut getrocknet. Nach Extraktion mit 35 ml Hexan und Filtration wird die so erhaltene violette Lösung um ca. ein Drittel eingengt. Durch Kristallisation bei -30 °C erhält man 0.18 g (11 %) des Produktes in Form schwarz-violetter Kristalle.

EI MS: $m/z = 764$ ($[(\text{tbmp})_2\text{V}^+]$, 100 %); 585 ($[\text{M}^+ - 2\text{H}]$, 17 %); 424 ($[\text{M}^+ - \text{}^t\text{BuC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{O}]$, 15 %); 147 ($[\text{}^t\text{BuC}_6\text{H}_2\text{O}^+]$, 12 %); 57 ($[\text{C}_4\text{H}_9^+]$, 19 %).

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{ClO}_4\text{SV}$ (587) ber.: C 61.37 H 7.55 S 5.46
gef.: C 61.51 H 7.47 S 5.63

**2,2'-Sulfoxylbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)chlorovanadium(III),
(sobmp)VCl(THF)₂ (17)**

Zu einer Lösung von 0.5 g (1.3 mmol) (sobmp)₂H₂ (**4**) in 20 ml THF werden in kleinen Portionen unter Rühren 62 mg (2.6 mmol) NaH zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Suspension noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Diese gibt man anschließend zu einer Suspension von 0.5 g (1.3 mmol) VCl₃(THF)₃ in 10 ml THF. Die dabei gebildete braune Lösung wird im Vakuum zur Trockene eingengt und der Rückstand mit 15 ml Hexan versetzt. Das Lösungsmittel wird erneut im Vakuum entfernt und 10 ml Toluol zugegeben.

Nach Rühren über Nacht wird die nun violette Lösung filtriert, eingengt und das Produkt bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Die Ausbeute an schwarzen Kristallen beträgt 80 mg (10 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.42$ (s, 18 H, CCH_3), 2.03 (br, 4 H, THF), 2.29 (s, 6H CH_3), 4.50 (br, 4 H, THF), 7.22 (s, 4 H, Ph).

EI MS: $m/z = 828$ ($[(\text{sobmp})_2\text{V}^+ - \text{H}]$, 100 %); 617 ($[\text{M}^+ - 2\text{H}]$, 9 %); 455 ($[(\text{sobmp})\text{VO}^+]$, 91 %); 439 ($[(\text{sobmp})\text{V}^+ - \text{H}]$, 14 %).

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{ClO}_6\text{SV}$ (619) ber.: C 58.20 H 7.16 S 5.18

gef.: C 56.81 H 6.36 S 7.04

Tris(trimethylsilylmethyl)vanadium(III), $\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})$ (18)¹⁸¹

Zu einer Suspension von 5.49 g (14.7 mmol) $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ in 80 ml THF werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren 32.5 ml einer 1.36-molaren Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid-Lösung in Diethylether (44.1 mmol) über 20 min zugetropft. Die Suspension wird dabei rot-violett. Nach Beendigung der Zugabe wird noch weitere 80 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 15 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nun werden 8.5 ml Dioxan zugegeben und weitere 15 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wird unter fortgesetzter Kühlung das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Gemisch aus 35 ml Hexan und 66 ml Diethylether extrahiert. Nach Filtration erhält man eine blaue, klare Lösung, die unter Kühlung eingengt und das Produkt bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gebracht wird (3 d). Die so erhaltenen schwarzen Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute beträgt 1.29 g (23 %, Lit.: 60 %).

EI MS: $m/z = 313$ ($[\text{M}^+ - \text{THF}]$, 78 %); 225 ($[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{SiMe}_4]$, 48 %); 73 ($[\text{SiMe}_3]$, 100 %); 72 ($[\text{THF}^+]$, 38 %); 71 ($[\text{THF}^+ - \text{H}]$, 44 %).

$\text{C}_{16}\text{H}_{41}\text{OSi}_3\text{V}$ (385) ber.: C 49.95 H 10.47

gef.: C 24.93 H 5.46

Tris(mesityl)vanadium(III), (mes)₃V(THF) (19)^[82]

Zu 16.8 g (45.0 mmol) VCl₃(THF)₃ werden bei -78 °C 100 ml einer 1.35-molaren Mesitylmagnesiumbromid-Lösung in THF (135 mmol) zugegeben. Die Lösung wird zügig unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Farbe von rot-violett über grün nach blau wechselt. Nach Zugabe von 16 ml (188 mmol) Dioxan lässt man den sehr feinen Niederschlag über Nacht absetzen. Die dunkelblaue Lösung wird filtriert und um ein Drittel eingengt. Durch Kristallisation bei -30 °C über 3 d erhält man schwarz-blaue Kristalle, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 14.1 g (65 %, Lit.: 45 %).

EI MS: m/z = 480 ([M⁺], 3 %); 289 ([M⁺ - THF - mes], 5 %); 238 ([mes₂⁺], 53 %); 223 ([mes₂⁺ - CH₃], 67 %); 208 ([mes₂⁺ - 2CH₃], 17 %); 193 ([mes₂⁺ - 3CH₃], 15 %); 120 ([mes⁺ + H], 60 %); 119 ([mes⁺], 30 %); 105 ([mes⁺ + H - CH₃], 100 %).

C₃₁H₄₁OV (480) ber.: C 77.47 H 8.60
gef.: C 62.50 H 8.02

Versuche zur Darstellung von {2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenolato)}-(trimethylsilylmethyl)vanadium(III), (mbmp)V(CH₂SiMe₃)(THF)_x (20)

Versuch 1: In 20 ml THF werden bei -40 °C 0.25 g (0.73 mmol) (mbmp)H₂ (**1**) und 0.28 g (0.73 mmol) V(CH₂SiMe₃)₃(THF) (**18**) gelöst und unter Rühren langsam auf 10 °C erwärmt. Dabei verfärbt sich die Lösung von violett nach braun. Nach weiteren 6 h Rühren und Einengen der Lösung lässt sich kein Produkt isolieren.

Versuch 2: Bei -20 °C werden 280 mg (0.73 mmol) V(CH₂SiMe₃)₃(THF) (**18**) und 164 mg (0.48 mmol) (mbmp)H₂ (**1**) in 5 ml Hexan gelöst. Anschließend wird die Lösung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Aus der braunen Lösung lässt sich kein Produkt isolieren.

Versuch 3: Eine Lösung von 0.11 g (0.15 mmol) V(CH₂SiMe₃)₃(THF) (**18**) in 1.3 ml THF wird bei -20 °C mit 0.05 g (0.15 mmol) (mbmp)H₂ (**1**) in 1.2 ml THF versetzt. Die kastanienbraune Lösung wird zur Trockene eingengt und zum Rückstand 0.7 ml Hexan

zugegeben. Nach Filtration wird erneut zur Trockene eingengt. Hier kann ebenfalls kein Produkt identifiziert werden.

Versuch zur Synthese von {2,2'-Thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenolato)}-(trimethylsilylmethyl)vanadium(III), (tbmp)V(CH₂SiMe₃)(THF)_x (21)

Bei -78 °C werden 0.25 g (0.70 mmol) (tbmp)H₂ (2) und 0.27 g (0.70 mmol) V(CH₂SiMe₃)₃(THF) (18) in 20 ml THF gelöst. Nachdem die Lösung unter Rühren auf -30 °C erwärmt wurde, wobei sich die Farbe von violett nach braun änderte, wird auf die Hälfte eingengt. Aus der so erhaltenen Lösung kann kein Produkt isoliert werden.

Versuche zur Darstellung von {2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenolato)}-(mesityl)vanadium(III), (mbmp)(mes)V(THF)_x (22)

Methode 1: Umsetzung des Alkylkomplexes mit (mbmp)H₂ (1)

Versuch 1: Auf 1.0 g (2.9 mmol) (mbmp)H₂ (1) und 1.4 g (2.9 mmol) (mes)₃V(THF) (19) werden 35 ml Hexan bei -196 °C aufkondensiert und das Gemisch unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Rühren über Nacht wird die braune Lösung filtriert, eingengt und bei -30 °C gelagert. Nach Filtration kann im Rückstand kein Produkt identifiziert werden.

Versuch 2: Zu einer Lösung von 0.17 g (0.29 mmol) (mes)₃V(THF) (19) in 1.9 ml THF werden bei -30 °C 0.10 g (0.29 mmol) (mbmp)H₂ (1) in 2.0 ml THF gegeben. Die kastanienbraune Lösung wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit 1.1 ml Hexan versetzt. Die daraus resultierende Lösung ist blaugrün über einem hellblauen Rückstand. Weder aus der Lösung noch aus dem Rückstand ist ein Produkt isolierbar.

Versuch 3: Eine farblose Lösung von 1.98 g (5.81 mmol) (mbmp)H₂ (1) in 20 ml THF wird bei -78 °C mit einer blauen Lösung von 3.50 g (5.83 mmol) (mes)₃V(THF) (19) in 40 ml THF versetzt. Die Lösung wird zügig auf Raumtemperatur erwärmt und mit 5 ml Dioxan versetzt. Anschließend wird die nun braune Lösung zur Trockene eingengt und der Rückstand mit 40 ml Pentan extrahiert. Nach Filtration und Einengen der Lösung kann aus dieser kein Produkt isoliert werden.

Methode 2: Umsetzung von (mbmp)VCl(THF)₂ (15) mit Mg(mes)Br

Zu einer Lösung von 260 mg (0.46 mmol) (mbmp)VCl(THF)₂ (15) in 20 ml THF werden bei -78 °C 0.34 ml einer 1.35-molaren Mesitylmagnesiumbromid-Lösung (0.46 mmol) gegeben. Die braune Lösung wird mit 0.5 ml Dioxan versetzt und langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 15 ml Pentan extrahiert und nach Filtration das Filtrat eingeeengt. Durch Kristallisation bei -30 °C erhält man 4 mg schwarzer Kristalle. Diese erweisen sich jedoch als Edukt.

Versuche zur Synthese von {2,2'-Thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenolato)}(mesityl)-vanadium(III), (tbmp)(mes)V(THF)_x (23)

Methode 1: Zu 0.24 g (0.50 mmol) (mes)₃V(THF) (19) wird bei -78 °C eine Lösung von 0.18 g (0.50 mmol) (tbmp)H₂ (2) in 20 ml Pentan gegeben. Das resultierende blaue Reaktionsgemisch wird unter Rühren langsam auf -10 °C erwärmt. Dabei schlägt die Farbe nach braun um. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2 ml Hexan aufgenommen. Aus dieser braunen Lösung kann kein Produkt isoliert werden.

Methode 2: Zu 220 mg (0.37 mmol) (tbmp)VCl(THF)₂ (2) in 20 ml THF werden bei -78 °C 0.28 ml einer 1.35-molaren Mesitylmagnesiumbromid-Lösung (0.37 mmol) gegeben. Die so erhaltene violette Lösung wird mit 0.5 ml Dioxan versetzt und langsam auf -10 °C erwärmt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wird der Rückstand mit 15 ml Pentan extrahiert und die Lösung eingeeengt. Bei -30 °C fällt ein schwarz-violettes Kristallpulver aus. Das Gemisch besteht aus mehreren nicht identifizierten Komponenten.

3.4.3 Vanadium(IV)-Komplexe

Tetrakis(trimethylsilylmethyl)vanadium(IV), V(CH₂SiMe₃)₄ (24)^[68]

Eine Lösung von 0.37 ml (4 mmol) VOCl₃ in 20 ml Diethylether wird zu 21.7 ml einer Lösung von Mg{CH₂SiMe₃}Cl in Diethylether (23.4 mmol) sehr langsam zugetropft. Die Lösung wird filtriert und zur Trockene im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird mit 40 ml Hexan extrahiert und die grüne Lösung im Vakuum eingeeengt. Nach Kühlung über Nacht auf -70 °C erhält man 80 mg (5 %, Lit.: 20 %) grüne Kristalle.

Eine Lösung der Verbindung **24** in CDCl_3 wird kurz mit Luft in Kontakt gebracht und die resultierende gelbe Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.^[69]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.06$ (s, 27 H, CH_3), 1.96 (sehr br, 8 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.0$ (CH_3).

Di{2,2'-methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenolato)}vanadium(IV), (mbmp)₂V (26**)**

Methode 1: Eine Lösung von 3.4 mg (10 mmol) (mbmp)H₂ (**1**) in 40 ml THF wird mit 0.36 g (15 mmol) NaH in kleinen Portionen versetzt. Nach 60 h Rühren bei Raumtemperatur wird die grüne Lösung zu einer Suspension von 1.9 g (5.0 mmol) $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ in 40 ml THF gegeben. Die resultierende braune Lösung wird 2 h auf 70 °C erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Zugabe von 5 ml Hexan wird erneut zur Trockene eingengt und der Rückstand mit 40 ml Hexan extrahiert. Die schwarze Lösung wird filtriert und nach Einengen das Produkt **26** bei -30 °C zur Kristallisation gebracht. Die Ausbeute beträgt 0.5 g (14 %) in Form eines grünen Kristallpulvers.

Methode 2: Zu einer Lösung von 4.91 g (14.4 mmol) (mbmp)H₂ (**1**) in 60 ml THF werden in kleinen Portionen unter Rühren 0.69 g (28.8 mmol) NaH zugegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird diese Lösung zu einer Suspension von 2.69 g (7.2 mmol) $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ in 20 ml THF gegeben. Die resultierende Lösung ist schwarz-violett und wird 30 min bei Raumtemperatur unter Luftzutritt gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, zur Trockene eingengt und der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert. Nach Filtration wird das Produkt **25** aus der schwarzen Lösung bei -30 °C zur Kristallisation gebracht. So werden 2.69 g einer schwarzen Substanz gewonnen, deren Analyse keine Rückschlüsse auf die Produktzusammensetzung erlaubt.

Methode 3: Eine Lösung von 5.39 g (15.8 mmol) (mbmp)H₂ (**1**) in 60 ml THF wird unter Rühren in kleinen Portionen mit 0.76 g (31.7 mmol) NaH versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur werden 2 ml (7.92 mmol) VCl_4 in 2 ml Hexan zugegeben. Aus dem resultierenden schwarzen Reaktionsgemisch kann kein Produkt isoliert werden.

EI MS: $m/z = 727$ ($[M^+]$, 100 %); 321 ($[(mbmp)^+ - O - H]$, 48 %); 177 ($[^tBuC_6H_2(CH_3)(CH_2)OH^+]$, 17 %); 161 ($[^tBuC_6H_3(CH_3)(CH_2)^+]$, 14 %); 57 ($[C_4H_9^+]$, 19 %).

$C_{46}H_{60}O_4V$ (727) ber.: C 75.90 H 8.31
gef.: C 71.96 H 8.98

Di{2,2'-thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenolato)}vanadium(IV), (tbmp)₂V (27)

0.37 g (15.4 mmol) NaH werden in kleinen Portionen unter Rühren zu einer Lösung von 3.69 g (10.3 mmol) (tbmp)₂ (**2**) in 50 ml THF gegeben. Nach Stehen über Nacht wird die resultierende gelbe Lösung bei -50 °C mit 1.92 g (5.15 mmol) $VCl_3(THF)_3$ vermischt und das Gemisch unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 3 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 40 ml Hexan extrahiert. Die so erhaltene Lösung wird nach Filtration eingeeengt und bei -30 °C erhält man ein schwarzes Kristallpulver, das abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 0.24 g (6 %).

EI MS: $m/z = 763$ ($[M^+]$, 100 %); 601 ($[M^+ - ^tBuC_6H_2(CH_3)O]$, 24 %); 585 ($[M^+ - ^tBuC_6H_3(CH_3)O - CH_3]$, 18 %); 423 ($[(tbmp)VO^+]$, 18 %); 149 ($[^tBuC_6H_4O^+]$, 11 %); 147 ($[^tBuC_7H_6^+]$, 13 %); 57 ($[C_4H_9^+]$, 12 %).

$C_{44}H_{56}O_4S_2V$ (763) ber.: C 69.17 H 7.39 S 8.39
gef.: C 68.15 H 7.09 S 8.77

3.4.4 Durchführung der Polymerisationsexperimente

Polymerisationsversuche mit (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₃) (**6**)

Styrol:

1. Eine Lösung von 54 mg (0.11 mmol) (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₃) (**6**) und 62 mg (0.11 mmol) B(C₆F₅)₃ in 80 ml Toluol wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nun werden 9 ml (78 mmol, 714 Äquiv.) Styrol zugegeben, wobei keine Farbänderung eintritt, und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird durch Zusatz von 5 ml methanolischer HCl-Lösung die Polymerisation abgebrochen. Die farblose wäßrige Phase wird abgetrennt und die ebenfalls farblose Toluolphase im Vakuum zur Trockene eingengt. Dabei verbleiben 0.3 g PS (2.7 g/mmol Kat.·h).
2. NMR-Versuch: In C₆D₆ werden 13 mg (0.03 mmol) Komplex **6** und 15 mg (0.03 mmol) Boran im Verhältnis 1:1 gelöst und mit 3 µl (0.09 mmol, 3 Äquiv.) Styrol versetzt. Es tritt keine Farbänderung auf und das ¹H-NMR-Spektrum zeigt lediglich die Signale des freien Komplexes **13** und von Styrol.
3. Bei Raumtemperatur werden 49 mg (0.1 mmol) des Komplexes **6** und 51 mg (0.1 mmol) des Borans in 30 ml Dichlormethan vorgelegt und 1.2 ml Styrol (100 Äquivalenten) anschließend zugegeben. Der Abbruch der Reaktion erfolgt mittels methanolischer HCl nach 1 h Reaktionsdauer. Das Polymer wird durch Zugabe von Methanol gefällt, abfiltriert und bei Raumtemperatur getrocknet. Das farblose Produkt ist gut löslich in Aceton und Chloroform. Die Ausbeute beträgt 0.14 g (1.4 kg/mol Kat.·h).
4. Wie unter 3. beschrieben wird die Polymerisation mit 3.6 ml Styrol (300 Äquivalenten) durchgeführt. Das gebildete Polymer ist ebenfalls farblos und gut löslich in Aceton und Chloroform. Die Ausbeute beträgt 0.5 g (5.6 kg/mol Kat.·h).
5. Blindprobe: Eine Lösung von 51 mg (0.1 mmol) B(C₆F₅)₃ in 30 ml Dichlormethan wird mit 1.2 ml (entspr. 100 Äquivalenten) Styrol versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach beschriebener Aufarbeitung erhält man 0.54 g PS (5.4 kg /mol Kat.·h).

1-Hexen:

In einem NMR-Röhrchen werden 33 mg (50 µmol) (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₃) (**6**) und 38 mg (50 µmol) B(C₆F₅)₃ in Benzol-d₆ gelöst. Anschließend werden 0.5 ml 1-Hexen (60 Äquiv.)

zugegeben und nach 1 h ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Dies zeigt lediglich unveränderte Komplexsignale und die Resonanzen von 1-Hexen.

Methylacrylat:

1. Eine Lösung von 49 mg (0.1 mmol) **6** und 51 mg (0.1 mmol) Boran in 30 ml Dichlormethan wird mit 0.9 ml (10 mmol, 100 Äquiv.) Methylacrylat versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Abbruch erfolgt durch Zugabe von 2 ml methanolischer HCl. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml THF aufgenommen und in 200 ml H_2O gegeben. Dabei kann kein PA gewonnen werden.
2. Eine Lösung von 49 mg (0.1 mmol) **6** in 3 ml Toluol wird zu einer Lösung von 0.9 ml (10 mmol, 100 Äquiv.) Methylacrylat und 47 bzw. 94 μl (2 bzw. 4 Äquiv.) Al^iBu_3 in 120 ml Toluol gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Abbruch und die Aufarbeitung erfolgen wie oben. Auch hier wird kein PA gewonnen.

Ethen:

1. Eine Lösung von 88 mg (0.2 mmol) Komplex **6** und 88 mg (0.2 mmol) Boran in 150 ml Toluol wird 2 h bei Raumtemperatur und 1 bar Ethen gerührt. Nach Zugabe von 2 ml methanolischer HCl kann durch Fällen in 300 ml Methanol kein PE gewonnen werden.
2. Zu einer Ethen-gesättigten Lösung von 0.1 ml (0.4 mmol, 4 Äquiv.) Al^iBu_3 in 150 ml Toluol wird eine Lösung von 42 mg (0.1 mmol) **6** gegeben und 2 h bei Raumtemperatur und 1 bar Ethen gerührt. Der Abbruch und die Aufarbeitung erfolgen wie oben angegeben. Die Ausbeute beträgt 1.7 g (10 kg /mol Kat. \cdot h).
3. Bei Raumtemperatur werden 120 ml Toluol bei 1 bar mit Ethen gesättigt. Anschließend wird eine Lösung aus 49 mg (0.01 mmol) **6** und 2-4 Äquivalenten Al^iBu_3 in 3 ml Toluol zugegeben. Der Abbruch und die Aufarbeitung des Polymers werden wie oben beschrieben durchgeführt.

Blindprobe: Eine Lösung von 0.2 ml (0.8 mmol) Al^iBu_3 in 120 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter 1 bar Ethen gerührt. Nach 2 h Stunden ist kein PE entstanden.

Polymerisationsversuche mit (mbmp)V(O)Cl (5**)**

Styrol:

Eine Lösung von 88 mg (0.2 mmol) **5** in 30 ml Dichlormethan wird mit 4.8 ml (40 mmol, 200 Äquiv.) Styrol versetzt und nach Zugabe von 57 μl (0.6 mmol, 3 Äquiv.) AlMe_3 1 h bei

Raumtemperatur gerührt. Nach Abbruch mit 2 ml methanolischer HCl wird das Polymer in 150 ml Methanol ausgefällt. Die Ausbeute beträgt 0.23 g (1.15 kg/mol Kat.·h).

Blindprobe: Eine Lösung von 1.2 ml (10 mmol) Styrol und 19 µl (0.2 mmol) AlMe₃ in 30 ml Dichlormethan wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Abbruch und die Aufarbeitung erfolgen wie oben, es kann jedoch kein PS gewonnen werden.

Methylacrylat:

Zu einer Lösung von 5.0 ml (56 mmol, 560 Äquiv.) Methylacrylat in 100 ml Toluol wird eine Lösung von 50 mg (0.1 mmol) **5** und 94 µl (0.4 mmol, 4 Äquiv.) AlⁱBu₃ in 5 ml Toluol gegeben und 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Abbruch und die Aufarbeitung erfolgen wie in Abschnitt 3.4.4.1 beschrieben. Hier kann ebenfalls kein PA isoliert werden.

Ethen:

Bei Raumtemperatur werden 120 ml Toluol bei 1 bar mit Ethen gesättigt und eine Lösung von 44 mg (0.1 mmol) (mbmp)V(O)Cl (**5**) und 0.1 ml (0.4 mmol, 4 Äquiv.) AlⁱBu₃ in 5 ml Toluol zugesetzt. Nach 1 h wird mit methanolischer HCl abgebrochen und das PE in Methanol ausgefällt. Die Ausbeute beträgt 0.53 g PE (5.3 kg/mol Kat.·h).

Polymerisationsversuche mit V(CH₂SiMe₃)₄ (24**)**

Ethen:

Die Polymerisationsversuche werden in einem 200 ml Reaktor der Firma Büchi durchgeführt. Dieser wird vor dem Versuch im Vakuum ausgeheizt und anschließend in der Glovebox 20 mg (0.05 mmol) von Komplex **24** eingewogen (bei den Versuchen mit Cokatalysator auch 26 mg (0.05 mmol) B(C₆F₅)₃). Nach Zugabe von 50 ml Toluol wird der Reaktor ausgeschleust und unter 2-4 bar Ethen gesetzt. Nach zwei Stunden wird die Polymerisation abgebrochen, indem die Reaktionslösung in 200 ml HCl-saures Methanol gegeben wird. Das ausgefallene Polymer wird mehrere Stunden an der Luft und anschließend im Vakuum getrocknet.

Die Versuche mit Tris(pentafluorphenyl)boran als Cokatalysator ergeben kein PE, nur die Polymerisationen, in denen ausschließlich der Alkylkomplex **24** eingesetzt wird, verlaufen erfolgreich.

tert-Butylacrylat:

Die Polymerisationsversuche mit *tert*-Butylacrylat werden in einem 25 ml Schlenkkolben durchgeführt. In 5 ml Toluol werden 10 mg (0.03 mmol) Komplex **24** (und 13 mg (0.03 mmol) $B(C_6F_5)_3$) gelöst und 0.5-1 ml Acrylat zugegeben. Nach 1.5 bis 2 Stunden wird durch Zugabe von 2 ml methanolischer HCl die Polymerisation abgebrochen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml THF aufgenommen und das Polymer in 200-300 ml H_2O ausgefällt. Das so erhaltene Poly(*tert*-butylacrylat) wird mehrere Stunden an Luft und anschließend im Vakuum getrocknet.

Lediglich im Falle der Versuche mit 1 ml Acrylat und ohne Cokatalysator kann PA isoliert werden.

Copolymerisation von Ethen und tert-Butylacrylat

Die Versuche werden analog der Ethen-Homopolymerisation durchgeführt. Das Acrylat wird bereits in der Glovebox zugegeben und anschließend der Reaktor unter 2 bar Ethen gesetzt. Dabei wird keine Polymerisation beobachtet, weder bei Verwendung des Tetraalkylkomplexes **24** allein (19 mg (0.05 mmol), 0.5 ml Acrylat) noch bei Zusatz von einem Äquivalent Boran (21 mg (0.05 mmol) $V(CH_2SiMe_3)_4$ (**24**), 22 mg (0.04 mmol) $B(C_6F_5)_3$, 1 ml Acrylat).

1-Hexen:

Zu einer Lösung von 10 mg (25 μ mol) Komplex **24** (und 13 mg (25 μ mol) Boran) in 5 ml Toluol werden 1-3 ml 1-Hexen gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der Lösung kann kein Poly(1-hexen) gewonnen werden.

Polymerisationen mit (mbmp)VCl(THF)₂ (15) und (tbmp)VCl(THF)₂ (16)*Ethen:*

Ein Schlenkrohr (50 ml) mit 5 mg (9 bzw. 8 μ mol) des Vanadiumkomplexes **15** bzw. **16** wird evakuiert und mit Ethen gefüllt. Nach Zusatz von 10 ml Toluol werden 10-40 μ l Diethylaluminiumchlorid-Lösung in Hexan (10-40 μ mol Et_2AlCl) zugegeben. Der Abbruch der Polymerisation erfolgt mit 1 ml methanolischer HCl, die Aufarbeitung wie oben beschrieben.

Copolymerisation von Ethen mit tert-Butylacrylat:

Die Copolymerisation wird analog zur Homopolymerisation des Ethens durchgeführt. Nach Zugabe von 30 μl (30 μmol) Et_2AlCl -Lösung werden nach 0.5-2 min 0.3 ml (2.0 mmol) Acrylat zugesetzt. Der Abbruch und die Aufarbeitung erfolgen entsprechend.

4. Literaturverzeichnis

- 1) Britovsek, G. J. P.;Gibson, V. C.;Wass, D. F. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448.
- 2) Sinn, H. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27.
- 3) Chen, E. Y. X.;Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- 4) Scollard, J. D.;McConville, D. H.;Vittal, J. J. *Organometallics* **1995**, *14*, 5478.
- 5) Scollard, J. D.;McConville, D. H.;Payne, N. C.;Vittal, J. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5241.
- 6) Scollard, J. D.;McConville, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10008.
- 7) Scollard, J. D.;McConville, D. H.;Rettig, S. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 1810.
- 8) Baumann, R.;Davis, W. M.;Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3830.
- 9) Baumann, R.;Schrock, R. R. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 69.
- 10) Nomura, K.;Naga, N.;Miki, M.;Yanagi, K.;Imai, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 2152.
- 11) Nomura, K.;Naga, N.;Miki, M.;Yanagi, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7588.
- 12) Nomura, K.;Komatsu, T.;Imanshi, Y. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8122.
- 13) Nomura, K.;Komatsu, T.;Imanshi, Y. *J. Mol. Catal. A* **2000**, *152*, 249.
- 14) Nomura, K.;Oya, K.;Komatsu, T.;Imanishi, Y. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3187.
- 15) Nomura, K.;Komatsu, T.;Nakamura, M.;Imanshi, Y. *J. Mol. Catal. A* **2000**, *164*, 131.
- 16) Corazza, F.;Floriani, C.;Chiesi-Villa, A.;Guastini, C. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 145.
- 17) Floriani, C.;Corazza, F.;Lesueur, W.;Chiesi-Villa, A.;Guastini, C. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 93.
- 18) Miyatake, T.;Mizunuma, K.;Seki, Y.;Kakugo, M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1989**, *10*, 349.
- 19) Okuda, J.;Masoud, E. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 543.
- 20) Miyatake, T.;Mizunuma, K.;Kakugo, M. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 203.
- 21) Linden, A. v. d.;Schaverien, C. J.;Meijboom, N.;Ganter, C.;Orpen, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3008.
- 22) Schaverien, C. J.;van der Linden, A. J.;Orpen, A. G. *Polymer Preprints* **1994**, *35*, 672.
- 23) Sernetz, F. G.;Mülhaupt, R.;Fokken, S.;Okuda, J. *Organometallics* **1997**, *30*, 1562.
- 24) Fokken, S. *Strukturell charakterisierte Bisphenolato-Komplexe des Titans und des Zirconiums als neue Katalysatoren zur Olefinpolymerisation*, Verlag Görlich & Weiershäuser GmbH: Marburg/Lahn, **1997**, Vol. 194.
- 25) Takaoki, K.;Miyatake, T. *Macromol. Symp.* **2000**, *157*, 251.
- 26) Fokken, S.;Spaniol, T. P.;Okuda, J.;Sernetz, F. G.;Mülhaupt, R. *Organometallics* **1997**,

- 16, 4240.
- 27) Okuda, J.;Fokken, S.;Kang, H.-C.;Massa, W. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 221.
- 28) Porri, L.;Ripa, A.;Colombo, P.;Miano, E.;Capelli, S.;Meille, S. V. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 213.
- 29) Okuda, J.;Fokken, S.;Kang, H.-C.;Massa, W. *Polyhedron* **1998**, *17*, 943.
- 30) Okuda, J.;Fokken, S.;Kleinhenn, T.;Spaniol, T. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1321.
- 31) Froese, R. D. J.;Musaev, D. G.;Matsubara, T.;Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7190.
- 32) Froese, R. D. J.;Musaev, D. G.;Morokuma, K. *Organometallics* **1999**, *18*, 373.
- 33) Nakayama, Y.;Watanabe, K.;Ueyama, N.;Nakamura, A.;Harada, A.;Okuda, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 2498.
- 34) Tshuva, E. Y.;Versano, M.;Goldberg, I.;Kol, M.;Weitman, H.;Goldschmidt, Z. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 371.
- 35) Tshuva, E. Y.;Goldberg, I.;Kol, M.;Weitman, H.;Goldschmidt, Z. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 379.
- 36) Kayal, A.;Ducruet, A. F.;Lee, S. C. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3696.
- 37) Hagenau, U.;Heck, J.;Kaminsky, W.;Schauwienold, A.-M. *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, *626*, 1814.
- 38) Rothwell, I. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1331.
- 39) Giелens, E. E. C. G.;Dijkstra, T. W.;Berno, P.;Meetsma, A.;Hessen, B.;Teuben, J. H. J. *Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 88.
- 40) Fokken, S.;Spaniol, T. P.;Kang, H.-C.;Massa, W.;Okuda, J. *Organometallics* **1996**, *15*, 5069.
- 41) Takeuchi, D.;Aida, T.;Endo, T. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 182.
- 42) Takeuchi, D.;Nakamura, T.;Aida, T. *Macromolecules* **2000**, *33*, 725.
- 43) Takeuchi, D.;Aida, T.;Endo, T. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 646.
- 44) Takeuchi, D.;Aida, T. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4607.
- 45) Coles, M. P.;Gibson, V. C. *Polym. Bull.* **1994**, *33*, 529.
- 46) Scheuer, S.;Fischer, J.;Kress, J. *Organometallics* **1995**, *14*, 2627.
- 47) Witte, P. T.;Meetsma, A.;Hessen, B. *Organometallics* **1999**, *18*, 2944.
- 48) Ma, Y. L.;Reardon, D.;Gambarotta, S.;Yap, G.;Zahalka, H.;Lemay, C. *Organometallics* **1999**, *18*, 2773.
- 49) Ma, Y. L.;Reardon, D.;Gambarotta, S.;Yap, G.;Zahalka, H.;Lemay, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 718.

- 50) Kim, W. K.;Fevola, M. J.;Liable-Sands, L. M.;Rheingold, A. L.;Theopold, K. H. *Organometallics* **1998**, *17*, 4541.
- 51) Britovsek, G. J. P.;Gibson, V. C.;Kimberley, B. S.;Maddox, P. J.;McTavish, S. J.;Solan, G. A.;White, A. J. P.;Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 849.
- 52) Britovsek, G. J. P.;Mastroianni, S.;Solan, G. A.;Baugh, S. P. D.;Redshaw, C.;Gibson, V. C.;White, A. J. P.;Williams, D. J.;Elsegood, M. R. *J. Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2221.
- 53) Reardon, D.;Conan, F.;Gambarotta, S.;Yap, G.;Wang, Q. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9318.
- 54) Toscano, P. J.;Schermerhorn, E. J.;Dettelbacher, C.;Macherone, D.;Zubieta, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 933.
- 55) Schermerhorn, E. J. *Studies on Vanadium(V) and Titanium(IV) Chelating Phenoxide Complexes*, State University of New York: Albany, **1993**.
- 56) ten Brink, H. B.;Dekker, H. L.;Shoemaker, H. E.;Wever, R. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 91.
- 57) ten Brink, H. B.;Holland, H. L.;Schoemaker, H. E.;van Lingen, H.;Wever, R. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4563.
- 58) Bolm, C.;Luong, T. K. K.;Harms, K. *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 887.
- 59) Cornman, C. R.;Geiser-Bush, K. M.;Kampf, J. W. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4303.
- 60) Mazzanti, M.;Floriani, C.;Chiesi-Villa, A.;Guastini, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1793.
- 61) Jastrzebski, J. T. B. H.;Koten, G. v.;Lappert, M. F.;Blake, P. C.;Hankey, D. R. *Inorg. Synth.* **1998**, *26*, 152.
- 62) Horton, A. D.;With, J. d.;Linden, A. J. v. d.;deWeg, H. v. *Organometallics* **1996**, *15*, 2672.
- 63) Braune, W. *persönliche Mitteilung* .
- 64) Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 74 ed., CRC: Boca Raton Ann Arbor London Tokio, **1993**.
- 65) Bolm, C.;Bienewald, F. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2883.
- 66) Skarzewski, J.;Ostrycharz, E.;Siedlecka, R. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 3457.
- 67) Hirao, T. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2707.
- 68) Mowat, W.;Shortland, A.;Yagupsky, G.;Hill, N. J.;Yagupsky, M.;Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 533.
- 69) Feher, F. J.;Blanski, R. L. *Organometallics* **1993**, *12*, 958.
- 70) Feher, F. J.;Blanski, R. L. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 95.

- 71) Galsworthy, J. R.; Green, M. L. H.; Müller, M.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1309.
- 72) Galsworthy, J. R.; Green, J. C.; Green, M. L. H.; Müller, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 15.
- 73) Doerrer, L. H.; Galsworthy, J. R.; Green, M. L. H.; Leech, M. A.; Müller, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3191.
- 74) Barrado, G.; Doerrer, L.; Green, M. L. H.; Leech, M. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1061.
- 75) Berno, P.; Minhas, R.; Hao, S.; Gambarotta, S. *Organometallics* **1994**, *13*, 1052.
- 76) Buijink, J.-K. F.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 2004.
- 77) Murphy, V. J.; Turner, H. *Organometallics* **1997**, *16*, 2495.
- 78) With, J. d.; Horton, A. D.; Orpen, A. G. *Organometallics* **1990**, *9*, 2207.
- 79) Kleinhenn, T. *persönliche Mitteilung*.
- 80) Seidel, W.; Kreisel, G.; Mennenga, H. *Z. Chem.* **1976**, *16*, 492.
- 81) Razuvaev, G. A.; Latyaeva, V. N.; Vyshinskaya, L. I.; Drobotenko, V. V. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 169.
- 82) Seidel, W.; Kreisel, G. *Z. Chem.* **1974**, *14*, 25.
- 83) Gambarotta, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 886.
- 84) Connelly, N. G. *Vanadium*, Wilkinson, S. G., Stone, F. G. A. and Abel, E. W., Ed., Pergamon Press Ltd.: Oxford, **1982**, Vol. 3, pp 647.
- 85) Berno, P.; Gambarotta, S.; Richeson, D. *Vanadium*, Wilkinson, S. G., Stone, F. G. A. and Abel, E. W., Ed., Elsevier Science Ltd.: Oxford, **1995**, Vol. 5, pp 1.
- 86) Farahbakhsh, M.; Nekola, H.; Schmidt, H.; Rehder, D. *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1129.
- 87) Davies, S. C.; Hughes, D. L.; Janas, Z.; Jerzykiewicz, L. B.; Richards, R. L.; Sanders, J. R.; Silverston, J. E.; Sobota, P. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3485.
- 88) Janas, Z.; Jerzykiewicz, L. B.; Richards, R. L.; Sobota, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1015.
- 89) Janas, Z.; Jerzykiewicz, L. B.; Przybylak, S.; Richards, R. L.; Sobota, P. *Organometallics* **2000**, *19*, 4252.
- 90) Preuss, F.; Wieland, T.; Günther, B. *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, *609*, 45.
- 91) Challen, P. R.; McConville, D. B.; Youngs, W. J. *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, 310.
- 92) Herrmann, W. A.; Herdtweck, E.; Weichselbaumer, G. *J. organomet. Chem.* **1989**, *362*, 321.

- 93) Henderson, R. A.;Hughes, D. L.;Janas, Z.;Richards, R. L.;Sobota, P.;Szafert, S. J. *Organomet. Chem.* **1998**, 554, 195.
- 94) Liu, S. X.;Gao, S. *Polyhedron* **1998**, 17, 81.
- 95) Hagen, H.;Barbon, A.;van Faassen, E. E.;Lutz, B. T. G.;Boersma, J.;Spek, A. L.;van Koten, G. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4079.
- 96) Henderson, R. A.;Janas, Z.;Jerzykiewicz, L. B.;Richards, R. L.;Sobota, P. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 285, 178.
- 97) Galvin, M. E.;Heffner, S. A. *Macromolecules* **1986**, 19, 2461.
- 98) Ishihara, N.;Kuramoto, M.;Uoi, M. *Macromolecules* **1988**, 12, 3356.
- 99) Aliwi, S. M.;Abdullah, S. M. *Polymer International* **1994**, 35, 309.
- 100) Ribeiro, M. R.;Portela, M. F.;Deffieux, A.;Cramail, H.;Rocha, M. F. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 461.
- 101) Ribeiro, M. R.;Deffieux, A.;Fontanille, M.;Portela, M. F. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 3833.
- 102) Ishihara, N.;Seimiya, T.;Kuramoto, M.;Uoi, M. *Macromolecules* **1986**, 19, 2464.
- 103) Gumboldt, A.;Helberg, J.;Schleitzer, G. *Makromol. Chem.* **1967**, 101, 229.
- 104) Haag, M. C.;Santos, J. H. Z. d.;Dupont, J.;Secchi, A. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 70, 1173.
- 105) Feher, F. J.;Blanski, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5886.
- 106) Carrick, W. L.;Kluiber, R. W.;Bonner, E. F.;Wartman, L. H.;Rugg, F. M.;Smith, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3883.
- 107) Carrick, W. L.;Reichle, W. T.;Pennella, F.;Smith, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3887.
- 108) Karapinka, G. L.;Carrick, W. L. *J. Polym. Sci.* **1961**, 55, 145.
- 109) de Liefde Meijer, H. J.;van der Kerk, G. J. M. *Rec. Trav. Chim.* **1966**, 85, 1007.
- 110) Desmangles, N.;Gambarotta, S.;Bensimon, C.;Davis, S.;Zahalka, H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 53.
- 111) Aggarwal, S. L. *Physical Constants of some Important Polymers*, Brandrup, J., Immergut, E. H. and Elias, H.-G., Ed., Interscience Publishers a division of John Wiley & Sons: New York . London . Sydney, **1966**, pp VI-41.
- 112) Brandsma, M. J. R.;Brussee, E. A. C.;Meetsma, A.;Hessen, B.;Teuben, J. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1867.
- 113) Prakasha, T. K.;Day, R. O.;Holmes, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2690.
- 114) Manzer, L. E. *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 135.

5. Anhang

5.1 Kristallographische Daten von (tbmp)TiMe₂ (40)

Summenformel:	C ₂₄ H ₃₄ O ₂ STi	
Formelmasse:	434.48	
Raumgruppe:	P2 ₁ /a	
Kristallsystem:	monoklin	
Zellkonstanten:	a = 24.701(4) Å	α = 90.00 °
	b = 8.154(3) Å	β = 104.112(6) °
	c = 11.903(8) Å	γ = 90.00 °
Zellvolumen:	2325(2) Å ³	
Moleküle pro Zelle:	4	
Messtemperatur:	293(2) K	
ρ _{calc.} :	1.173 Mg/m ³	
Wellenlänge:	0.71070 (Mo K _α)	
Monochromator:	Graphit	
linearer Absorptionskoeffizient:	0.470 mm ⁻¹	
Kristallgröße:	0.1 × 0.1 × 0.1 mm	
Farbe:	farblos	
Scantyp:	ω-Scans	
Scanbereich:	2.55 ≤ θ ≤ 28.31	
Indicesbereich:	-32 ≤ h ≤ 32, -10 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 15	
Anzahl gemessener Reflexe:	19332	
unabhängige Reflexe:	5696	
unabhängige Reflexe in der Verfeinerung [I ≥ 3σ(I)]:	2849	
Anzahl verfeinerter Parameter:	377	
R = F _o - F _c / F _o =	0.2340	
R _w = √(w(F _o - F _c) / wF _o) =	0.5304	
Goodness of Fit:	1.822	
Max. Restelektronendichte:	10.364 und -1.452 eÅ ⁻³	

Tabelle 5.1.1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für (tbmp)TiMe₂ (**40**). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-

Atom	Tensors			U(eq)
	x	y	z	
Ti	0.24957(10)	0.6996(4)	0.0443(2)	0.0272(8)
S	0.24913(15)	0.3734(4)	-0.0402(3)	0.0313(9)
O1	0.1796(4)	0.6639(11)	-0.0491(7)	0.026(2)
O2	0.3194(4)	0.6635(11)	0.0214(8)	0.025(2)
C1	0.1610(5)	0.5640(15)	-0.1414(10)	0.017(3)
C2	0.1899(5)	0.4171(18)	-0.1553(12)	0.028(3)
C3	0.1752(6)	0.319(2)	-0.2486(13)	0.032(3)
C4	0.1258(6)	0.353(2)	-0.3370(13)	0.033(3)
C5	0.0944(5)	0.4883(18)	-0.3212(11)	0.024(3)
C6	0.1096(4)	0.5991(15)	-0.2242(10)	0.013(2)
C7	0.1062(11)	0.255(4)	-0.441(2)	0.031(5)
C8	0.0751(5)	0.7502(15)	-0.2109(10)	0.012(2)
C9	0.1107(6)	0.9089(18)	-0.2180(12)	0.023(3)
C10	0.0207(6)	0.756(2)	-0.3052(12)	0.020(3)
C11	0.0586(6)	0.743(2)	-0.0946(11)	0.024(3)
C12	0.3088(5)	0.4182(17)	-0.0965(11)	0.026(3)
C13	0.3386(6)	0.5629(16)	-0.0521(11)	0.023(3)
C14	0.3900(4)	0.5971(15)	-0.0831(10)	0.011(2)
C15	0.4045(5)	0.4867(18)	-0.1648(11)	0.024(3)
C16	0.3737(6)	0.3500(19)	-0.2133(12)	0.033(3)
C17	0.3242(5)	0.317(2)	-0.1755(13)	0.034(4)
C18	0.3921(10)	0.251(2)	-0.2983(17)	0.031(4)
C19	0.4247(5)	0.7487(14)	-0.0362(10)	0.012(2)
C20	0.4798(6)	0.754(2)	-0.0745(14)	0.023(3)
C21	0.3913(6)	0.9105(18)	-0.0800(13)	0.025(3)
C22	0.4445(12)	0.741(4)	0.097(2)	0.044(8)
C23	0.2487(6)	0.658(2)	0.2155(13)	0.038(4)
C24	0.2515(8)	0.950(3)	0.0451(18)	0.056(4)

5.2 Kristallographische Daten von [(tbmp)Ti(CH₂Ph)₂]₂(μ-C₄H₈O₂) (41a)

Summenformel:	C ₇₆ H ₉₂ O ₆ S ₂ Ti ₂
Formelmass:	1261.44
Raumgruppe:	$P\bar{1}$
Kristallsystem:	triklin
Zellkonstanten:	a = 9.5250(10) Å α = 101.124(2) ° b = 11.8580(10) Å β = 100.815(2) ° c = 17.800(2) Å γ = 112.274 °
Zellvolumen:	1748.6(3) Å ³
Moleküle pro Zelle:	2/2
Messtemperatur:	293(2) K
ρ _{calc.} :	1.198 Mg/m ³
Wellenlänge:	0.71073 Å (Mo K _α)
Monochromator:	Graphit
linearer Absorptionskoeffizient:	0.338 mm ⁻¹
Farbe:	rot
Scantyp:	ω-Scans
Scanbereich:	2.59 ° ≤ θ ≤ 28.29 °
Indicesbereich:	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl gemessener Reflexe:	15690
unabhängige Reflexe:	8327
unabhängige Reflexe in der	
Verfeinerung [I ≥ 2σ(I)]:	5292
Anzahl verfeinerter Parameter:	572
R = F _o - F _c / F _o =	0.0426
R _w = √(w(F _o - F _c) / wF _o) =	0.0990
Goodness of Fit:	0.933
Max. Restelektronendichte:	0.356 und -0.367 eÅ ⁻³

Tabelle 5.2.1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für $[(\text{tbmp})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (**41a**). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ti	0.04951(4)	0.66510(3)	0.346986(19)	0.03745(11)
S	0.13167(6)	0.48890(5)	0.25148(3)	0.03938(13)
O1	-0.13950(15)	0.51636(12)	0.29132(7)	0.0397(3)
O2	0.07195(16)	0.71804(13)	0.25861(7)	0.0426(3)
O3	0.03949(17)	0.56424(12)	0.44099(7)	0.0449(3)
C1	-0.1850(2)	0.40606(17)	0.23474(10)	0.0346(4)
C2	-0.0687(2)	0.37234(18)	0.21284(11)	0.0349(4)
C3	-0.1098(3)	0.2516(2)	0.16314(12)	0.0435(5)
C4	-0.2663(3)	0.1643(2)	0.13259(12)	0.0464(5)
C5	-0.3810(3)	0.2039(2)	0.14903(13)	0.0449(5)
C6	-0.3462(2)	0.32328(18)	0.19817(11)	0.0381(4)
C7	-0.3145(5)	0.0303(3)	0.0821(2)	0.0726(8)
C8	-0.4761(2)	0.3652(2)	0.21236(13)	0.0470(5)
C9	-0.4426(3)	0.4934(3)	0.1954(2)	0.0565(6)
C10	-0.4806(4)	0.3773(4)	0.2991(2)	0.0699(8)
C11	-0.6394(3)	0.2702(3)	0.1566(3)	0.0777(9)
C12	0.1449(2)	0.57655(19)	0.17941(10)	0.0363(4)
C13	0.1063(2)	0.67994(18)	0.19051(10)	0.0368(4)
C14	0.1030(2)	0.74388(19)	0.13118(11)	0.0401(5)
C15	0.1556(3)	0.7063(2)	0.06691(12)	0.0462(5)
C16	0.2038(2)	0.6090(2)	0.05729(11)	0.0463(5)
C17	0.1931(2)	0.5411(2)	0.11284(12)	0.0417(5)
C18	0.2630(5)	0.5760(4)	-0.01319(18)	0.0691(8)
C19	0.0411(3)	0.8469(2)	0.13734(12)	0.0503(5)
C20	0.0437(5)	0.8991(3)	0.06522(18)	0.0716(8)
C21	0.1438(5)	0.9589(3)	0.21213(18)	0.0779(9)
C22	-0.1305(4)	0.7890(4)	0.1407(3)	0.0769(9)
C23	0.3008(3)	0.7521(3)	0.40906(14)	0.0544(6)
C24	0.4065(3)	0.8410(2)	0.37350(13)	0.0557(6)

Fortsetzung Tabelle 5.2.1

Atom	x	y	z	U(eq)
C25	0.4317(4)	0.9668(3)	0.3894(2)	0.0788(9)
C26	0.5240(5)	1.0475(4)	0.3532(3)	0.1183(16)
C27	0.5921(5)	1.0044(8)	0.3006(4)	0.153(3)
C28	0.5728(4)	0.8809(7)	0.2856(2)	0.1238(18)
C29	0.4809(3)	0.7988(4)	0.32154(18)	0.0805(9)
C30	-0.0276(4)	0.8004(3)	0.39610(17)	0.0603(7)
C31	-0.0838(3)	0.7975(2)	0.46793(13)	0.0518(6)
C32	0.0146(4)	0.8734(2)	0.54346(15)	0.0621(7)
C33	-0.0371(4)	0.8685(3)	0.61100(17)	0.0766(8)
C34	-0.1875(4)	0.7888(3)	0.6052(2)	0.0869(10)
C35	-0.2882(4)	0.7133(4)	0.5326(2)	0.0893(10)
C36	-0.2390(4)	0.7162(3)	0.46311(19)	0.0717(7)
C37	0.1241(3)	0.6221(2)	0.52576(12)	0.0517(6)
C38	-0.0156(3)	0.4271(2)	0.42532(13)	0.0505(6)

5.3 Kristallographische Daten von (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₃)₃·B(C₆F₅)₃·(C₆H₆)_{1.5} (13)

Summenformel:	C ₅₄ H ₅₀ BF ₁₅ O ₃ SiV	
Formelmass:	1121.78	
Raumgruppe:	P2 ₁ /n	
Kristallsystem:	monoklin	
Zellkonstanten:	a = 13.989(1) Å	α = 90.00 °
	b = 21.057(2) Å	β = 90.860(9) °
	c = 18.195(2) Å	γ = 90.00 °
Zellvolumen:	5359.0(9)	
Zellbestimmung:	25 Reflexe 10.3 ≤ θ ≤ 12.1	
Moleküle pro Zelle:	4	
Messtemperatur:	296(2) K	
ρ _{calc.} :	1.390 Mg/m ³	
Wellenlänge:	0.71070 (Mo K _α)	
Monochromator:	Graphit	
linearer Absorptionskoeffizient:	0.301 mm ⁻¹	
Kristallgröße:	0.33 × 0.23 × 0.20 mm	
Farbe:	schwarz	
Scantyp:	ω-Scans	
Scanbereich:	3.07 ° ≤ θ ≤ 23.96 °	
Indicesbereich:	-14 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 24, -20 ≤ l ≤ 20	
Anzahl gemessener Reflexe:	17855	
unabhängige Reflexe:	8340	
unabhängige Reflexe in der Verfeinerung [I ≥ 3σ(I)]:	2989	
Anzahl verfeinerter Parameter:	668	
R = F _o - F _c / F _o =	0.0648	
R _w = √(w(F _o - F _c) / wF _o) =	0.0983	
Goodness of Fit:	0.934	
Max. Restelektronendichte:	0.286 und -0.282 eÅ ⁻³	

Tabelle 5.3.1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für (mbmp)V(O)(CH₂SiMe₃)·B(C₆F₅)₃ (**13**). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

Atom	x	y	z	U(eq)
V	0.13243(7)	0.21835(5)	0.36833(6)	0.0440(3)
Si	0.05013(13)	0.10448(9)	0.24542(11)	0.0584(6)
O1	0.1948(2)	0.20645(19)	0.4454(2)	0.0474(11)
O2	0.1961(2)	0.25326(19)	0.2983(2)	0.0475(11)
O3	0.0231(3)	0.25548(19)	0.3775(2)	0.0513(12)
F1	0.0539(2)	0.15207(18)	0.5244(2)	0.0697(12)
F2	-0.0154(3)	0.0410(2)	0.5645(2)	0.0914(14)
F3	0.1052(3)	-0.0547(2)	0.6056(3)	0.1046(16)
F4	0.2954(3)	-0.03361(19)	0.6108(2)	0.0936(14)
F5	0.3670(2)	0.07682(17)	0.5713(2)	0.0707(12)
F6	0.4235(2)	0.26933(18)	0.5699(2)	0.0655(11)
F7	0.5993(2)	0.2581(2)	0.5240(2)	0.0916(15)
F8	0.6455(3)	0.1712(2)	0.4193(2)	0.0947(15)
F9	0.5063(3)	0.0971(2)	0.3608(2)	0.0908(14)
F10	0.3279(2)	0.10753(18)	0.4040(2)	0.0690(12)
F11	0.2207(3)	0.1722(2)	0.6773(2)	0.0754(12)
F12	0.1850(3)	0.2622(2)	0.7725(2)	0.0931(14)
F13	0.1729(3)	0.3852(2)	0.7301(2)	0.0931(14)
F14	0.2005(3)	0.4158(2)	0.5874(3)	0.0946(15)
F15	0.2408(3)	0.32665(17)	0.4901(2)	0.0730(12)
B	0.2522(4)	0.1898(3)	0.5157(4)	0.0380(19)
C1	0.1029(4)	0.1297(3)	0.3353(3)	0.0560(19)
C2	-0.0751(4)	0.1331(4)	0.2339(4)	0.092(3)
C3	0.0482(5)	0.0166(3)	0.2452(4)	0.092(3)
C4	0.1278(5)	0.1340(3)	0.1707(4)	0.086(2)
C5	0.2042(5)	0.2990(3)	0.2444(3)	0.0496(17)
C6	0.1199(5)	0.3206(3)	0.2107(4)	0.0517(18)
C7	0.1268(5)	0.3661(3)	0.1566(4)	0.068(2)
C8	0.2143(6)	0.3899(4)	0.1356(4)	0.074(2)

Fortsetzung Tabelle 5.3.1 (1)

Atom	x	y	z	U(eq)
C9	0.2949(5)	0.3673(3)	0.1704(4)	0.065(2)
C10	0.2958(4)	0.3210(3)	0.2247(4)	0.0496(18)
C11	0.2199(6)	0.4400(4)	0.0765(4)	0.115(3)
C12	0.3872(4)	0.2964(3)	0.2613(4)	0.059(2)
C13	0.3892(4)	0.3140(3)	0.3419(4)	0.065(2)
C14	0.3968(5)	0.2246(3)	0.2509(4)	0.075(2)
C15	0.4758(4)	0.3268(3)	0.2262(4)	0.086(3)
C16	0.0236(4)	0.2914(3)	0.2274(4)	0.0556(19)
C17	-0.0388(4)	0.3029(3)	0.3570(4)	0.0472(18)
C18	-0.0364(4)	0.3244(3)	0.2852(4)	0.0478(18)
C19	-0.0964(5)	0.3729(3)	0.2648(4)	0.063(2)
C20	-0.1603(5)	0.3998(3)	0.3138(5)	0.067(2)
C21	-0.1605(5)	0.3764(4)	0.3845(4)	0.070(2)
C22	-0.1030(4)	0.3282(3)	0.4098(4)	0.0523(18)
C23	-0.2272(6)	0.4521(4)	0.2905(4)	0.111(3)
C24	-0.1088(4)	0.3008(4)	0.4864(4)	0.072(2)
C25	-0.1857(5)	0.3372(4)	0.5327(4)	0.101(3)
C26	-0.1385(5)	0.2309(4)	0.4840(5)	0.105(3)
C27	-0.0129(4)	0.3091(4)	0.5285(3)	0.077(2)
C28	0.2146(4)	0.1201(3)	0.5414(3)	0.0409(16)
C29	0.1181(5)	0.1062(3)	0.5426(3)	0.0502(18)
C30	0.0799(5)	0.0495(4)	0.5646(4)	0.067(2)
C31	0.1402(6)	0.0020(4)	0.5855(4)	0.064(2)
C32	0.2364(6)	0.0131(3)	0.5879(4)	0.059(2)
C33	0.2700(4)	0.0703(3)	0.5646(4)	0.0481(18)
C34	0.3646(4)	0.1883(3)	0.4904(3)	0.0361(15)
C35	0.4388(4)	0.2249(3)	0.5179(3)	0.0480(18)
C36	0.5334(4)	0.2202(4)	0.4952(4)	0.0575(19)
C37	0.5552(5)	0.1777(4)	0.4430(4)	0.060(2)
C38	0.4864(5)	0.1415(4)	0.4118(4)	0.062(2)
C39	0.3936(5)	0.1465(3)	0.4368(3)	0.0486(18)

Fortsetzung Tabelle 5.3.1 (2)

Atom	x	y	z	U(eq)
C40	0.2297(4)	0.2441(3)	0.5785(4)	0.0347(15)
C41	0.2153(4)	0.2318(3)	0.6510(4)	0.0463(17)
C42	0.1968(4)	0.2790(4)	0.7017(4)	0.0578(19)
C43	0.1897(4)	0.3402(4)	0.6802(5)	0.059(2)
C44	0.2056(4)	0.3548(4)	0.6089(5)	0.057(2)
C45	0.2238(4)	0.3073(4)	0.5594(4)	0.0474(18)
C46A	0.6068(16)	-0.0162(10)	0.7769(11)	0.088(7)
C47A	0.5338(15)	-0.0233(10)	0.8157(13)	0.091(7)
C48A	0.5282(18)	0.0083(13)	0.8845(13)	0.108(8)
C49A	0.5824(16)	0.0421(10)	0.9045(13)	0.094(7)
C50A	0.6633(14)	0.0554(9)	0.8669(13)	0.087(7)
C51A	0.6741(14)	0.0289(10)	0.8026(11)	0.083(6)
C46B	0.6555(15)	-0.0182(11)	0.7874(13)	0.104(8)
C47B	0.5660(16)	-0.0467(11)	0.8113(13)	0.104(8)
C48B	0.5232(15)	-0.0232(10)	0.8700(14)	0.088(7)
C49B	0.582(2)	0.0110(15)	0.9228(17)	0.175(14)
C50B	0.6622(17)	0.0396(12)	0.9031(13)	0.116(9)
C51B	0.7031(16)	0.0214(12)	0.8358(14)	0.123(9)
C52A	0.9158(18)	0.0104(13)	1.0265(14)	0.111(8)
C53A	0.963(2)	0.0618(12)	1.0007(13)	0.113(9)
C54A	1.034(3)	0.0605(18)	0.986(2)	0.124(14)
C52B	1.1007(18)	0.0187(13)	0.9928(13)	0.124(9)
C53B	1.042(3)	0.049(3)	0.967(2)	0.18(3)
C54B	0.9291(17)	0.0410(16)	0.9893(13)	0.106(9)

5.4 Kristallographische Daten von (tbmp)₂V (27)

Summenformel:	C ₄₄ H ₅₆ O ₄ S ₂ V	
Formelmass:	764.00	
Raumgruppe:	<i>Fddd</i>	
Kristallsystem:	orthorhombisch	
Zellkonstanten:	a = 19.175(3) Å	α = 90.00 °
	b = 27.714(4) Å	β = 90.00 °
	c = 32.165(5) Å	γ = 90.00 °
Zellvolumen:	17093(5) Å ³	
Zellbestimmung:	25 Reflexe 19 ≤ θ ≤ 20.7	
Moleküle pro Zelle:	32/2	
Messtemperatur:	296(2) K	
ρ _{calc.} :	1.188 Mg/m ³	
Wellenlänge:	0.71073 (Mo K _α)	
Monochromator:	Graphit	
linearer Absorptionskoeffizient:	0.368 mm ⁻¹	
Kristallgröße:	0.50 × 0.50 × 0.45 mm	
Farbe:	schwarz	
Scantyp:	ω-Scans	
Scanbereich:	3.10 ° ≤ θ ≤ 27.96 °	
Indicesbereich:	-25 ≤ h ≤ 22, -36 ≤ k ≤ 32, -42 ≤ l ≤ 38	
Anzahl gemessener Reflexe:	9796	
unabhängige Reflexe:	5141	
unabhängige Reflexe in der Verfeinerung [I ≥ 3σ(I)]:	2384	
Anzahl verfeinerter Parameter:	343	
R = F _o - F _c / F _o =	0.0516	
R _w = √(w(F _o - F _c) / wF _o) =	0.1005	
Goodness of Fit:	0.966	
Max. Restelektronendichte:	0.218 und -0.273 eÅ ⁻³	

Tabelle 5.4.1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für $(\text{tbmp})_2\text{V}$ (27). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
V	0.18734(3)	0.0000	0.0000	0.0472(2)
S	0.10267(4)	-0.00597(3)	0.06025(3)	0.0495(2)
O1	0.16789(10)	0.06440(7)	0.00796(6)	0.0518(5)
O2	0.25253(9)	-0.00792(7)	0.04170(7)	0.0534(5)
C1	0.12585(14)	0.08589(11)	0.03601(10)	0.0483(8)
C2	0.09381(14)	0.05735(10)	0.06633(10)	0.0487(7)
C3	0.05182(15)	0.07772(12)	0.09656(11)	0.0532(8)
C4	0.04186(15)	0.12687(12)	0.09772(11)	0.0585(9)
C5	0.07425(17)	0.15473(13)	0.06736(13)	0.0615(9)
C6	0.11619(15)	0.13639(11)	0.03593(11)	0.0542(8)
C7	-0.0040(3)	0.14970(19)	0.13010(16)	0.0764(12)
C8	0.15060(18)	0.16803(11)	0.00278(13)	0.0657(9)
C9	0.1287(4)	0.1515(2)	-0.04050(17)	0.0961(15)
C10	0.2300(2)	0.1650(2)	0.0067(2)	0.0951(16)
C11	0.1295(4)	0.22124(18)	0.0083(2)	0.111(2)
C12	0.17028(14)	-0.02494(10)	0.09492(10)	0.0473(7)
C13	0.23889(14)	-0.02435(10)	0.08030(10)	0.0480(7)
C14	0.29337(15)	-0.04007(10)	0.10621(11)	0.0511(8)
C15	0.27439(18)	-0.05844(13)	0.14433(12)	0.0623(9)
C16	0.20573(17)	-0.06228(12)	0.15827(11)	0.0613(9)
C17	0.15435(17)	-0.04438(11)	0.13313(11)	0.0559(9)
C18	0.1883(3)	-0.0860(3)	0.19951(18)	0.0948(17)
C19	0.36949(15)	-0.03740(12)	0.09140(11)	0.0608(9)
C20	0.3793(2)	-0.06973(17)	0.05335(15)	0.0752(12)
C21	0.3891(2)	0.01465(16)	0.08072(18)	0.0763(12)
C22	0.4200(2)	-0.0549(2)	0.12536(17)	0.0830(13)