

**Entwicklung von neuen
Olefin-Polymerisationskatalysatoren
für die automatisierte Evaluierung**

Dissertation zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

vorgelegt von

Klaus Möller

geboren in Münster-Hiltrup

Mainz 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1999 bis Februar 2004 in der Arbeitsgruppe von Prof. [REDACTED] am Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Jahr der mündlichen Prüfung: 2004

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Cyclopentadienylliganden als Bestandteil aktiver Katalysatorsysteme.....	1
1.1.1	Metallocene der Gruppe 4.....	2
1.1.2	Gruppe 4-Metall-Mono(cyclopentadienyl)- Halbsandwichkatalysatoren.....	3
1.1.3	Gruppe 4-Metall-Cp-Amidokatalysatoren.....	5
1.2	Suche nach Postmetallocen-Leitstrukturen.....	7
1.3	High Throughput Screening.....	13
1.4	Problemstellung.....	16
1.5	Literaturverzeichnis.....	17
2	Pyrrolderivate als Liganden für Polymerisationskatalysatoren.....	20
2.1	Einleitung.....	20
2.2	Synthese neuer Pyrrolliganden.....	21
2.2.1	Synthese von neuen Pyrrolen.....	21
2.2.2	Syntheseversuche neuer Pyrrolkomplexe.....	22
2.2.3	Darstellung von 2,2',5,5'-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,1'-diazafferrocen.....	23
2.2.4	Darstellung von [η^5 -2,5-Bis(trimethylsilyl)-1-azacyclopentadienyl]- titantrichlorid.....	25
2.3	Zusammenfassung.....	26
2.4	Experimenteller Teil.....	27
2.4.1	Laboraausstattung und Analysemethoden.....	27
2.4.2	Synthese von 2,5-Bis(trimethylsilyl)pyrrol (10).....	31
2.4.3	Darstellung von Ti- und Fe-Komplexen.....	32
2.4.4	Synthese und Komplexbildungsversuche weiterer Pyrrolliganden.....	30
2.5	Literaturverzeichnis.....	33
3	2-(Aminomethyl)-thiophen-Liganden für Polymerisationskatalysatoren.....	35
3.1	Einleitung.....	35
3.2	Ligandsynthese.....	36
3.3	Komplexsynthese.....	38
3.4	Polymerisationsergebnisse.....	46
3.5	Zusammenfassung.....	48

3.6	Experimenteller Teil	49
3.6.1	Darstellung neuer 2-(Aminomethyl)thiophen-Derivate	49
3.6.2	Komplexsynthese	52
3.6.3	Polymerisationsergebnisse.....	55
3.7	Literaturverzeichnis	55
4	Seitenketten- und rückgrat-funktionalisierte Amidinatoliganden für Polymerisationskatalysatoren.....	57
4.1	Einleitung.....	57
4.2	Synthese neuer Amidinatoliganden.....	61
4.2.1	Rückgrat-funktionalisierte Amidinate und deren Lithiumsalze	61
4.2.2	Seitenketten-funktionalisierte Amidinate.....	64
4.3	Synthese neuer Amidinatokomplexe	65
4.3.1	Darstellung neuer, rückgrat-funktionalisierter Amidinatokomplexe	65
4.3.2	Polymerisationsexperimente	70
4.3.3	High Throughput Screening von Amidinatokomplexen.....	71
4.3.4	Neue Bis(amidinato)bis(amido)komplexe	74
4.3.5	Synthese seitenketten-funktionalisierter Amidinatokomplexe.....	78
4.3.6	Polymerisationstest der seitenketten-funktionalisierten Amidinatokomplexe gegenüber Ethylen	83
4.4	Zusammenfassung.....	84
4.5	Experimenteller Teil	86
4.5.1	Synthese verschiedener Amidinate.....	86
4.5.2	Darstellung der Li-Amidinate.....	89
4.5.3	Synthesevorschriften neuer Amidinatokomplexe.....	91
4.5.4	Polymerisationsexperimente mit rückgrat-funktionalisierter Amidinatokomplexen.....	96
4.5.5	Polymerisationsexperimente mit den seitenketten-funktionalisierten Amidinatokomplexen.....	97
4.5.6	High Throughput Screening der Amidinatokomplexe.....	97
4.6	Literaturverzeichnis	99

5	1,4-Dithiabutan-verbrückte Bis(phenolato)komplexe als Single-Site-Katalysatoren für die isotaktische Polymerisation von Styrol	101
5.1	Einleitung.....	101
5.2	Synthese und spektroskopische Eigenschaften der 1,4-Dithiabutan-verbrückten Bis(phenole).....	104
5.3	Synthese von [OSSO]-Komplexen der Gruppe 4-Metalle.....	107
5.3.1	Reaktionen der [OSSO]-Liganden mit $Ti(OC_3H_7)_4$	110
5.3.2	Reaktion der [OSSO]-Liganden mit Tetrachloriden der Gruppe 4-Metalle	108
5.3.3	Die Kristallstrukturen der [OSSO]-Komplexe.....	111
5.3.4	Vergleich der [OSSO]-Kristallstrukturen.....	116
5.3.5	[OSSO]-Dibenzylkomplexe der Gruppe 4-Metalle.....	119
5.4	Polymerisationsergebnisse der [OSSO]-Komplexe.....	122
5.4.1	Katalytische Polymerisation von Ethylen.....	122
5.4.2	Isotaktische Polymerisation von Styrol.....	123
5.4.3	Ethen-Styrol-Copolymerisation.....	126
5.4.4	Ethen-Styrol-Octen-Terpolymere.....	127
5.5	Zusammenfassung.....	129
5.6	Experimenteller Teil	130
5.6.1	[OSSO]-Ligandsynthese.....	130
5.6.2	[OSSO]-Komplexsynthese.....	132
5.6.3	[OSSO]-Dibenzylkomplexe	137
5.7	Literaturverzeichnis	140
6	Zusammenfassung.....	143
7	Ausblick.....	148
8	Anhang.....	149

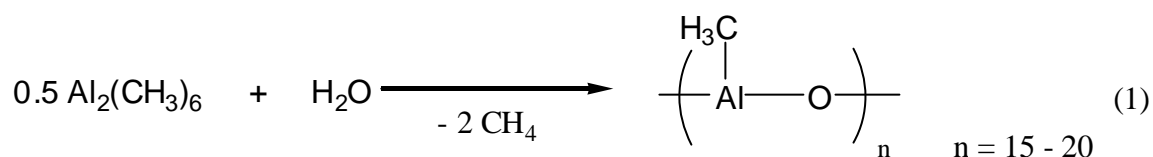
Liste der verwendeten Abkürzungen

br	Breit
BuLi	Buthyllithium
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl
Cp*	η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl
d	chemische Verschiebung (in ppm)
d	Dublett
DMPM	(Diphenylmethyl)pyrrolid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Et	Ethyl
GPC	Gelpermeatationschromatografie
ΔH_m	Schmelzwärme
iPr	Isopropyl
iPS	Isotaktische Polystyrol
nJ	Kopplungskonstante (n = Zahl der die Kopplungen vermittelnden Bindungen)
LDA	Lithium-Diisopropylamin
m	Multiplett
M	Metall
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
ORTEP	oak ridge thermal ellipsoid programm
OSSO	Allgemein für 1,4-Dithiabutan-verbrückte Bis(phenole)
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
Pyr	Pyrrol
q	Quartett
R	Allgemein für Alkyl-Rest
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> Butyl
THF	Tetrahydrofuran
T_m	Schmelztemperatur

1 Einleitung

1.1 Cyclopentadienylliganden als Bestandteil hoch aktiver Katalysatorsysteme

Nach der Entdeckung des neuen Werkstoffs Polyethylen hoher Dichte durch Ziegler¹ wurden von akademischer und industrieller Seite hohe Anstrengungen auf den Gebieten der metallorganischen Katalyseforschung und der Polymerforschung unternommen. Die vergangenen 20 Jahre brachten große Fortschritte in Design und Anwendung metallorganischer Komplexe als Katalysatoren zur α -Olefinpolymerisation, von denen einige bereits die kommerzielle Verwertung erreicht haben. Diese Entwicklungen verdankt man dem Verständnis der Faktoren, die wichtig sind, um polymerisationsaktive Metallzentren zu stabilisieren und deren Aktivität und Selektivität zu kontrollieren. Hinzu kommt die wichtige Entdeckung des Methylaluminoxans (MAO)², das auch industriell als Cokatalysator zur Synthese hochaktiver und langlebiger Katalysatorsysteme genutzt wird. Die Struktur dieses Cokatalysators gibt jedoch bis heute Rätsel auf³.



Nach der Entdeckung des Ferrocens⁴ 1952 wurden zahlreiche Cyclopentadienylkomplexe der d- und f-Elemente sowie der Hauptgruppenelemente dargestellt⁵. Beschränkt man den Rückblick auf d^0 -Komplexe in der Polymerisationskatalyse, trifft man neben Lanthanoidkomplexen vorwiegend auf Komplexe der Gruppe 4-Metalle. Die Mehrzahl der katalytisch aktiven Cyclopentadienylkomplexe lässt sich in drei Strukturklassen einteilen: die Metallocene (I), die entsprechenden Mono(cyclopentadienyl)-Halbsandwichverbindungen

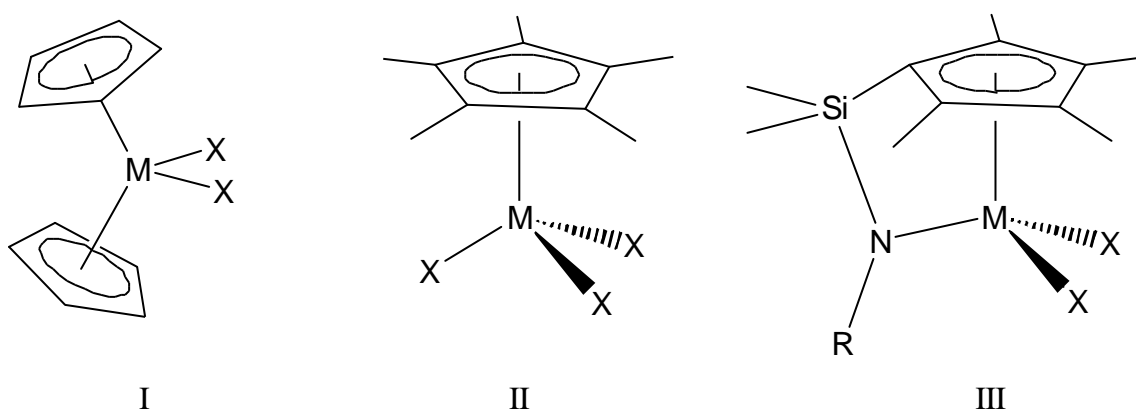


Abb. 1. Typische Cyclopentadienylkomplexe in der Polymerisationskatalyse.

(II) und die Cp-Amido-Komplexe (III) (Abb. 1). Aufgrund der meist sehr starken Cp-Metallbindung, beruhend auf einer s- und zweier p-Donor-Bindungen und der daraus resultierenden kinetischen Inertheit, werden Cp-Übergangsmetalle bei organischen Reaktionen vielfach als homogene Katalysatoren eingesetzt.

1.1.1 Metallocene der Gruppe 4

Titanocen, Zirconocen und deren Derivate werden als homogene Polymerisationskatalysatoren von 1-Olefinen verwendet⁶. Diese löslichen Katalysatoren ermöglichen aufgrund ihrer definierten Struktur Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf. Nachdem die durch Methylaluminoxan (MAO) oder andere Lewis-Säuren aktivierten, katalytisch aktiven Metallocenkationen als 14-Elektronen-Alkylkomplex identifiziert wurden⁷, interessierte man sich in den letzten Jahren für die Zusammenhänge zwischen Komplexstruktur und Stereoselektivität des Katalysators. Brintzinger et al.⁸ stellten als erste C_2 -symmetrische *ansa*-Metallocene vor. Mit diesen Katalysatoren lässt sich hoch isotaktisches Polypropylen⁹ herstellen. Die Einführung sterisch anspruchsvoller Reste am Liganden bewirkt neben einer Aktivitätssteigerung auch eine weitere Steigerung der Isotaktizität¹⁰.

C_s -symmetrische *ansa*-Metallocene katalysieren dagegen die syndiotaktische Polymerisation von Propylen¹¹ (Abbildung 2). Neben der Symmetrie des Ligandengerüsts beeinflusst auch die Brücke den Öffnungswinkel des Metallzentrums. Über Variationen dieses Winkels ist die Aktivität des Katalysators, die Taktizität oder auch das Verhalten bei Copolymerisationen beeinflussbar.

Neben der Polymerisation katalysieren Gruppe 4-Metallocene auch organische Reaktionen wie beispielsweise die Hydrierung von Olefinen^{12, 13}. Die Komplexe $Cp_2Ti(OTf)_2$ und $Cp_2Ti(OTf)_2(THF)$ werden für Diels-Alder-¹⁴ und Mukaiyama-Kreuz-Aldol-Reaktionen¹⁵ eingesetzt. Hoveyda und Xu zeigten, dass die Carbometallierung terminaler Olefine unter Verwendung von Cp_2ZrCl_2 oder Cp_2ZrBu_2 hochgradig regioselektiv verläuft. Bei der Carbometallierung von Allylalkoholen und Allylethern bewirken sie eine stereoselektive Produktbildung¹⁶.

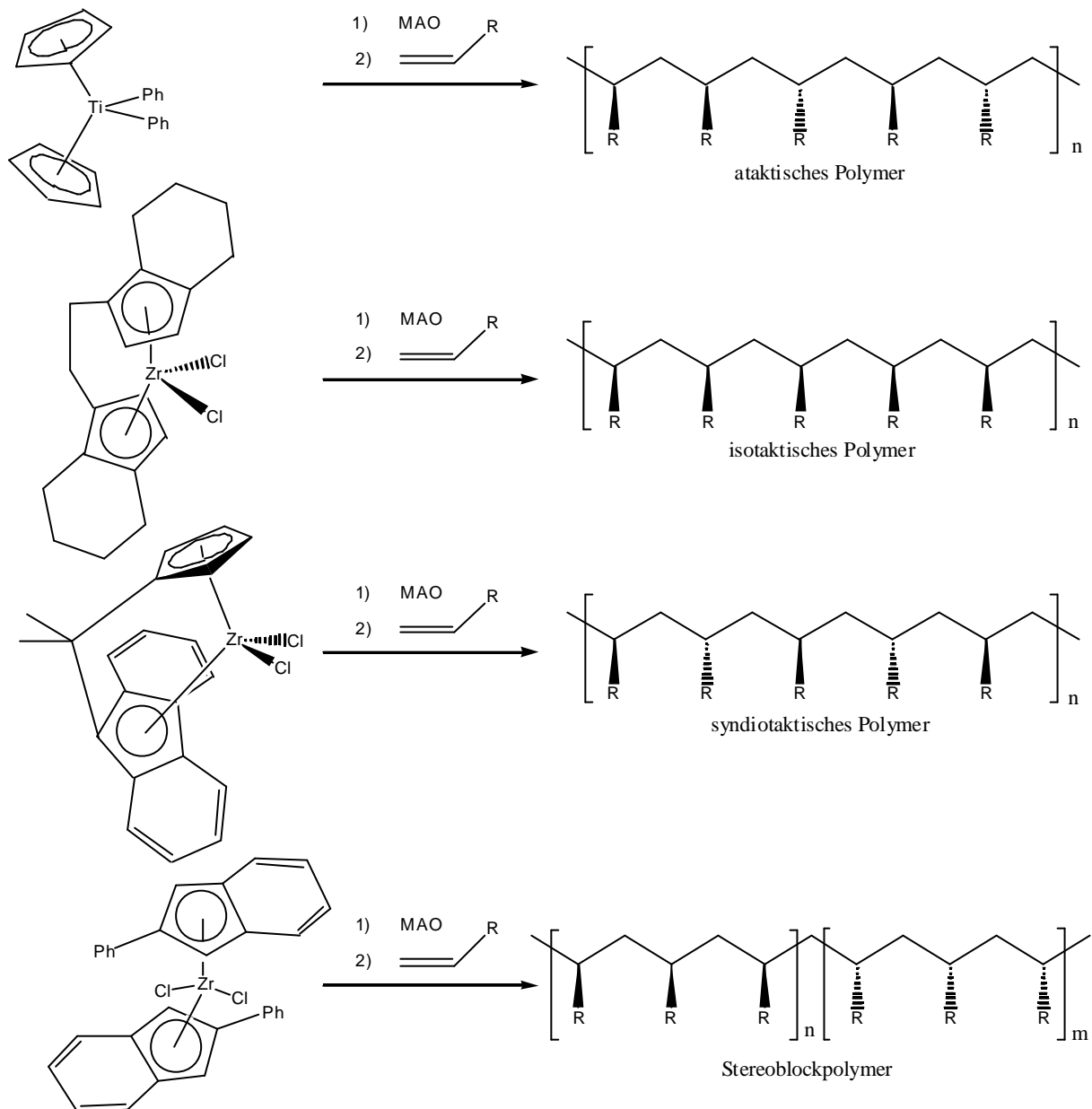


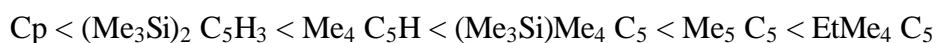
Abb. 2. Polymertaktizität in Abhängigkeit der Ligandenstruktur in Zirkonocenen.

1.1.2 Gruppe 4-Metall-Mono(cyclopentadienyl)-Halbsandwichkatalysatoren

In den letzten Jahren wurden Mono(cyclopentadienyl)katalysatoren auf ihre Polymerisationseigenschaften untersucht. Gruppe 4-Metall-Komplexe polymerisieren Styrol syndiotaktisch¹⁷. Syndiotaktisches Polystyrol (sPS) ist erst 1985 entdeckt worden¹⁸, wohingegen ataktisches und isotaktisches Polystyrol seit längerem bekannt sind^{1b, 19}. sPS zeichnet sich durch einen um 40 °C höheren Schmelzpunkt und durch deutlich höhere Kristallinität aus als iPS²⁰ oder ataktisches PS. Titan-Katalysatoren sind hier in der Regel aktiver und auch stereoselektiver als die entsprechenden Zr- oder Hf-Komplexe²¹.

Seit 1985 sind schwerpunktmäßig Mono(Cp)-Ti-Katalysatoren auf ihre Polymerisationseigenschaften untersucht worden. Neben TiBz_4 zeigen CpTiCl_3 ²² (**VIII**) und vor allem Cp^*TiCl_3 (**IX**) hohe Aktivitäten gegenüber Styrol und hohen Stereoselektivität. Cp^*ZrMe_3 polymerisiert Styrol in nur geringen Ausbeuten syndiotaktisch, und Cp^*HfMe_3 ergibt wenig, aber ausschließlich ataktisches Polystyrol. Dieser Trend wird durch die verringerte Elektrophilie innerhalb der Gruppe erklärt. Mechanistische Studien belegen, dass es sich bei der aktiven Spezies um einen Ti(III)-Komplex handelt. Ti(III)-Katalysatoren zeigen ähnliche oder bessere Polymerisationsresultate²³.

Auch strukturelle Variationen sind vorgenommen worden. Neben Substituenten am Cp-Ring wurden auch erweiterte Ringsysteme mit Cp-Fragment eingeführt. Bei der Einführung von Substituenten am Cp-Ring ergibt sich für $(\text{CpR}_x)\text{Ti}(\text{OMe})_3$ -Komplexe unter gleichen Polymerisationsbedingungen eine Aktivitätssteigerung hin zum $(\text{EtMe}_4\text{C}_5)\text{Ti}(\text{OMe})_3$ ²⁴:



Ähnliche Trends lassen sich für die Aktivitäten von $(\text{CpR}_x)\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_3$ ²⁵- und $(\text{CpR}_x)\text{TiCl}_3$ -Komplexen²⁶ herauslesen:

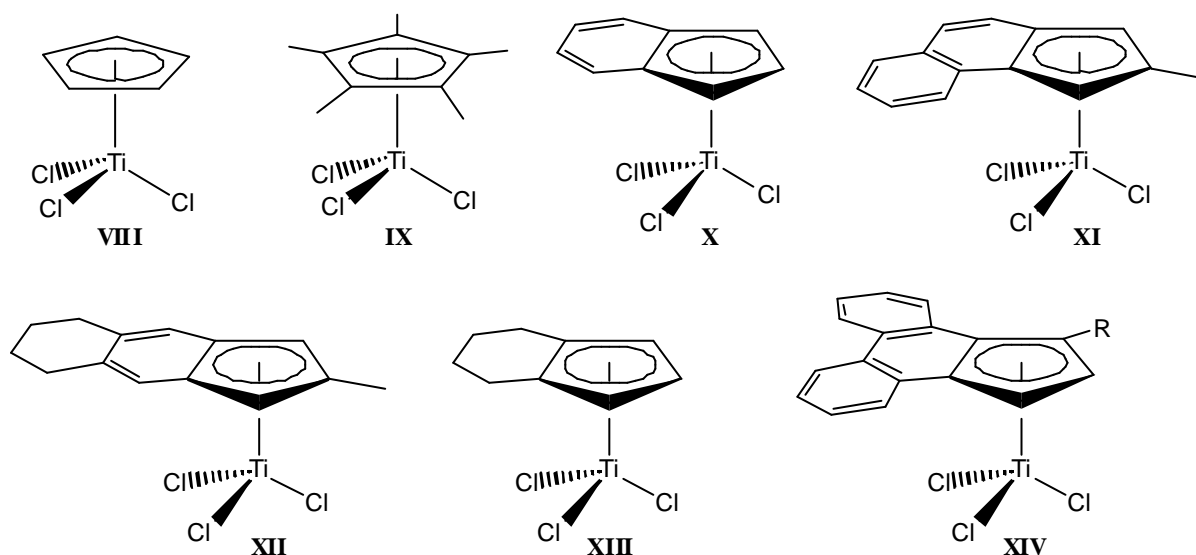
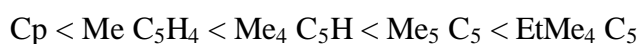


Abb. 3. Mono(cyclopentadienyl)komplexe des Titans.

Die Aktivitäten steigen proportional zur Anzahl der Methylgruppen, was mit einem Anstieg der Molmasse des PS und höheren Stereoselektivitäten einhergeht. Verantwortlich dafür werden die Donoreigenschaften der Methyl-Gruppen gemacht. Diese elektronischen Effekte lassen sich durch die Tieffeldverschiebung der entsprechenden ⁴⁹Ti-NMR-Signale

dokumentieren^{21c}. Ähnliche Trends lassen sich auch für die Kettenlänge der entsprechenden Substituenten herauslesen^{25a, 26}. Allerdings behindern Gruppen mit zu hohem sterischen Anspruch wie zum Beispiel Cyclohexylgruppen den Monomereinbau, was zu verminderten Aktivitätswerten führt.

Als Katalysatoren mit erweiterten Ringsystemen wurden Indenylkomplexe **X** und deren Derivate **XI**, **XII** und **XIII**²⁷ intensiv studiert. Alkylgruppen verbessern wegen ihres +I-Effekts auch hier die Katalysatoraktivität, sofern sie durch sterische Überfrachtung die Monomerkoordination nicht behindern²⁸. Deshalb ist (1-MeInd)TiCl₃ ein aktiverer und stereoselektiverer Katalysator als (Ind)TiCl₃ oder (1-*i*PrInd)TiCl₃. Außerdem polymerisieren die Indenylkomplexe Styrol in höheren Ausbeuten als vergleichbare (CpR)TiCl₃-Katalysatoren. Für gleiche Zwecke sind auch Cyclopenta[1]phenantrenyl-²⁹ (**XIV**) oder Fluorenylkatalysatoren³⁰ synthetisiert worden. Als besonders aktiv stellten sich die Fluorenyl-TiF₃-Komplexe heraus³¹.

1.1.3 Gruppe 4-Metall-Cp-Amidokatalysatoren

Trotz anderer Eigenschaften können auch Gruppe 4-Metall-Komplexe mit Cp-Amido-Derivaten hervorragende Polymerisationskatalysatoren sein. Die Liganden in diesen

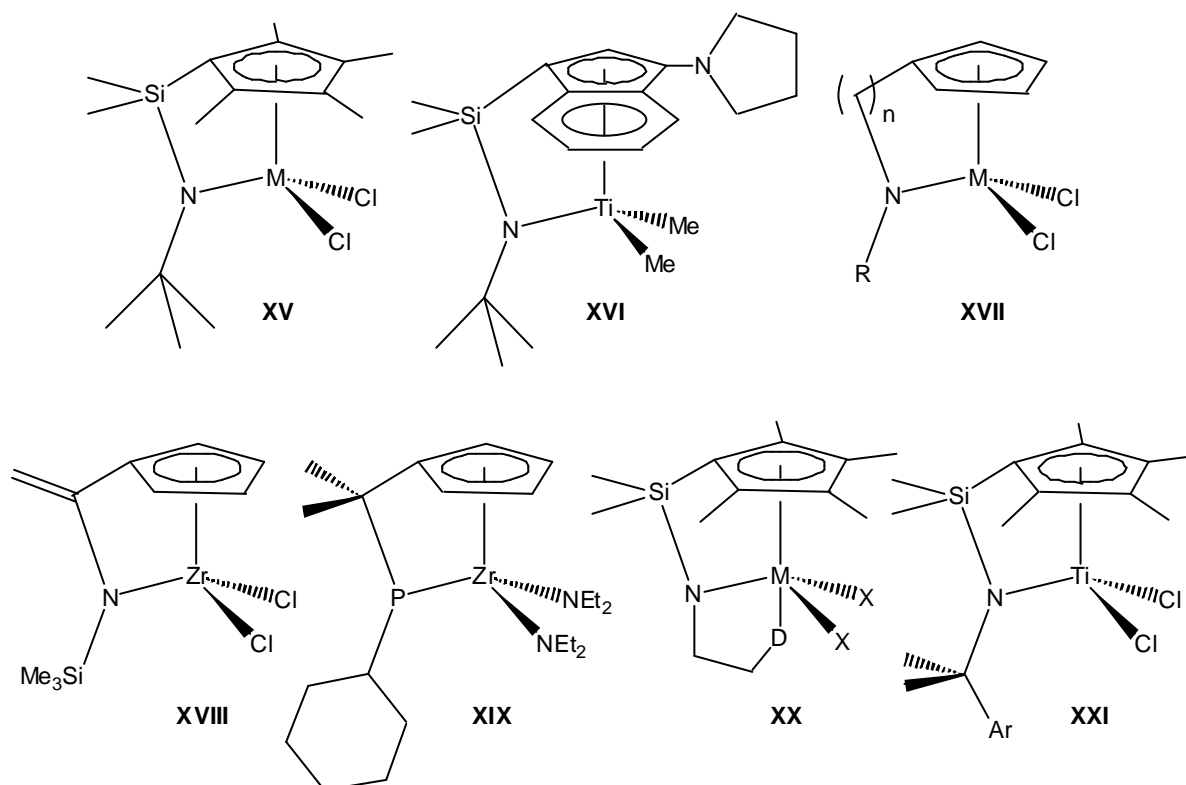


Abb. 4. Katalysatoren auf der Basis von Cp-Liganden mit zusätzlicher anionischer Donorfunktion.

Komplexen sind im allgemeinen $\eta^5:\eta^1$ -koordiniert. Einige dieser Nicht-Metallocene haben in Hinblick auf die (Co)Polymerisation von Ethylen bereits die Stufe der kommerziellen Verwertung erreicht. Viele Neuentwicklungen der sogenannten *Constrained Geometry Catalysts* sind Gegenstand zahlreicher Patente³². Beispielsweise Ikeda et al. berichteten unter Verwendung des Katalysators **XV** und unterschiedlicher Cokatalysatoren unterschiedliche Aktivitäten gegenüber Propylen. Rausch et al. gelang unter Maskierung der Hydroxygruppe mit AlMe_3 die Copolymerisation von Ethylen und α,β -funktionalisierten Olefinen wie 10-Undecen-1-ol³³. Sie erreichten bei hoher Katalysatoraktivität maximale Einbauraten von 7 mol% in die Polyethylen-Kette.

Gleichfalls wurde von Fluorenyl- und Indenyl-CGC-Katalysatoren berichtet, die sehr hohe Aktivitäten bei der Polymerisation von Ethylen³⁴ und Propylen³⁵ aufweisen. Eine deutliche Aktivitätssteigerung für die Copolymerisation von Ethylen und 1-Octen lässt sich durch den Pyrrolidin-substituierten Komplex **XVI** nach der Aktivierung durch $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ erzielen. Dabei zeigt das Copolymer eine größere molare Masse als die Copolymere des Dimethylkomplexes von **XV**. Sowohl die Molmasse des Polymers als auch die Aktivität hängen in erheblichem Maß von den Substituenten des Cp-Rings ab³⁶.

Auch die Brücke dieser Katalysatoren und die daraus resultierende sterische Fixierung des Liganden beeinflussen die Aktivität. Ein Vergleich von Komplex **XV** mit $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{NMe}_2)\text{Cl}_2$ ³⁷ oder $\text{Cp}^*\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Cl}_2$ ³⁸ zeigt, dass deren Reaktivität gegenüber Ethylen deutlich geringer ist als bei den entsprechenden verbrückten Katalysatoren. Erker et al. verweisen auf Berechnungen, die die Existenz einer Brücke als Vorbedingung für höhere Aktivitäten negieren³⁹.

Ferner wurden „Constrained Geometry“-Katalysatoren berichtet, bei denen die Dimethylsilylenbrücke durch andere Brücken ersetzt wurde. Beispielsweise produzieren phosphorverbrückte Ti-Komplexe hochmolekulares lineares Polyethylen mit Aktivitäten um $100 \text{ kg/mol}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ ⁴⁰. Die entsprechenden unverbrückten Diethylamino(^tBu-phosphanyl)-Cp-Gruppe 4-Katalysatoren zeigen jedoch nur moderate Aktivitäten⁴⁰. Andere Gruppen ersetzten die SiMe_2 -Brücke durch Kohlenstoffeinheiten. Methylenbrücken⁴¹ wurden von Erker et al. (**XVIII**) vorgestellt, Ethylen-⁴² und Propylenbrücken⁴³ (**XVII**) hingegen von Teuben et al. und Green et al. Erkers Katalysatoren zeigen vergleichbar gute (Co)Polymerisationseigenschaften gegenüber Ethylen wie der SiMe_2 -verbrückte Katalysator **XV**. Eine zehnfache Aktivitätssteigerung wird für den C_1 -verbrückten Cp-Phosphid-Komplex (**XIX**)^{41b} beobachtet. Obwohl auch Cp-Alkoxy-Komplexe vielfach Gegenstand aktueller Forschungen sind, ist vergleichsweise wenig über ihre katalytischen

Fähigkeiten bekannt. Berichtet wurde, dass diese Katalysatoren Ethylen, Propylen und Styrol polymerisieren⁴⁴.

Okuda et al. ergänzten SiMe_2 -verbrückte Liganden des Komplexes **XV** um einen weiteren σ -Donor (**XX**) wie etwa NMe_2 -, SMe - oder OMe -Gruppen. Obwohl die erhaltenen Komplexe isoelektronisch zu Zirconocen sind, beobachteten sie eine Abnahme der Reaktivität gegenüber Ethylen^{45, 46}. Noch geringere Aktivitätswerte erzielt man mit verbrückten Cp-Hydrazido-Komplexen⁴⁷, bei denen die Hydrazingruppe η^2 - und η^1 -koordiniert vorliegen kann. Andere Gruppen führten aromatische, zum Teil chirale Substituenten (**XXI**) am Stickstoff ein und erhielten auf diese Weise isotaktisch angereichertes Polypropylen⁴⁸. Dabei beruht die Anreicherung weniger auf dem eingeführten Stereozentrum als vielmehr auf einer Wechselwirkung zwischen dem Aromaten und dem aktiven Metallkation. Verbrückte Cp-2,6-Dimethylanilidokomplexe führen zu ataktischem Polypropylen⁴⁹. Gibson et al. berichten über weitere Details zu diesen Komplexen in zwei Übersichtsartikeln⁵⁰.

Nach den Metallocenen und den Mono(cyclopentadienyl)-Katalysatoren haben sich nun auch Cp-Amido-Komplexe als sehr erfolgreich bei der (Co)Polymerisation diverser Monomere erwiesen. So stellt sich die Frage, wie der Cp-Ligand zum Erfolg dieser Katalysatorsysteme beiträgt.

1.2 Suche nach Postmetallocen-Leitstrukturen

Liganden polymerisationsaktiver Komplexe spielen eine entscheidende Rolle im Polymerisationsprozess. Sie kontrollieren nicht nur die Koordinationszahl und somit die geometrische Anordnung des Liganden am Metallzentrum, sondern auch die formale Oxidationszahl des zentralen Metallatoms. Ein weiterer, bereits oben angedeuteter Faktor ist der sterische Schutz des aktiven Zentrums und der Einfluss auf die (Stereo-) Selektivität. Dem Liganden kommt also bei der Suche nach aktiven Katalysatoren eine zentrale Rolle zu.

Was macht nun die Komplexe mit Cp-Liganden zu solch aktiven Katalysatoren? Der Cp-Ligand hat jedenfalls maßgeblichen Anteil am Erfolg dieser Katalysatoren. Lassen sich diese erfolgreichen Liganden durch „Nicht-Cp-Liganden“ ersetzen, und wie müssen diese beschaffen sein, um ähnlich gute oder bessere Polymerisationsergebnisse zu liefern? Diese

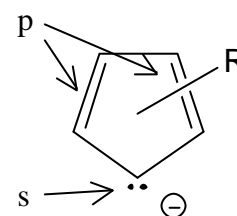


Abb. 5. Verdeutlichung der Bindungsverhältnisse zwischen Cp-Anion als L_2X -Ligand und Metallzentrum.

Fragen gehören nach wie vor zu den Herausforderungen auf dem Gebiet der Katalysatorforschung.

Reduziert man das Cp-Anion auf sein elektronisches Gerüst, wird schnell deutlich, dass für die Bindung an das Metall eine s- und zwei p-Bindungen verantwortlich sind (Abbildung 5). Es handelt sich dabei um einen sogenannten L_2X -Liganden. Um neue polymerisationsaktive Metall-Ligand-Kombinationen aufspüren zu können, nutzt man das von Green eingeführte Konzept⁵¹ zur Klassifizierung von Organometallkomplexen, mit dessen Hilfe man eine Reihe

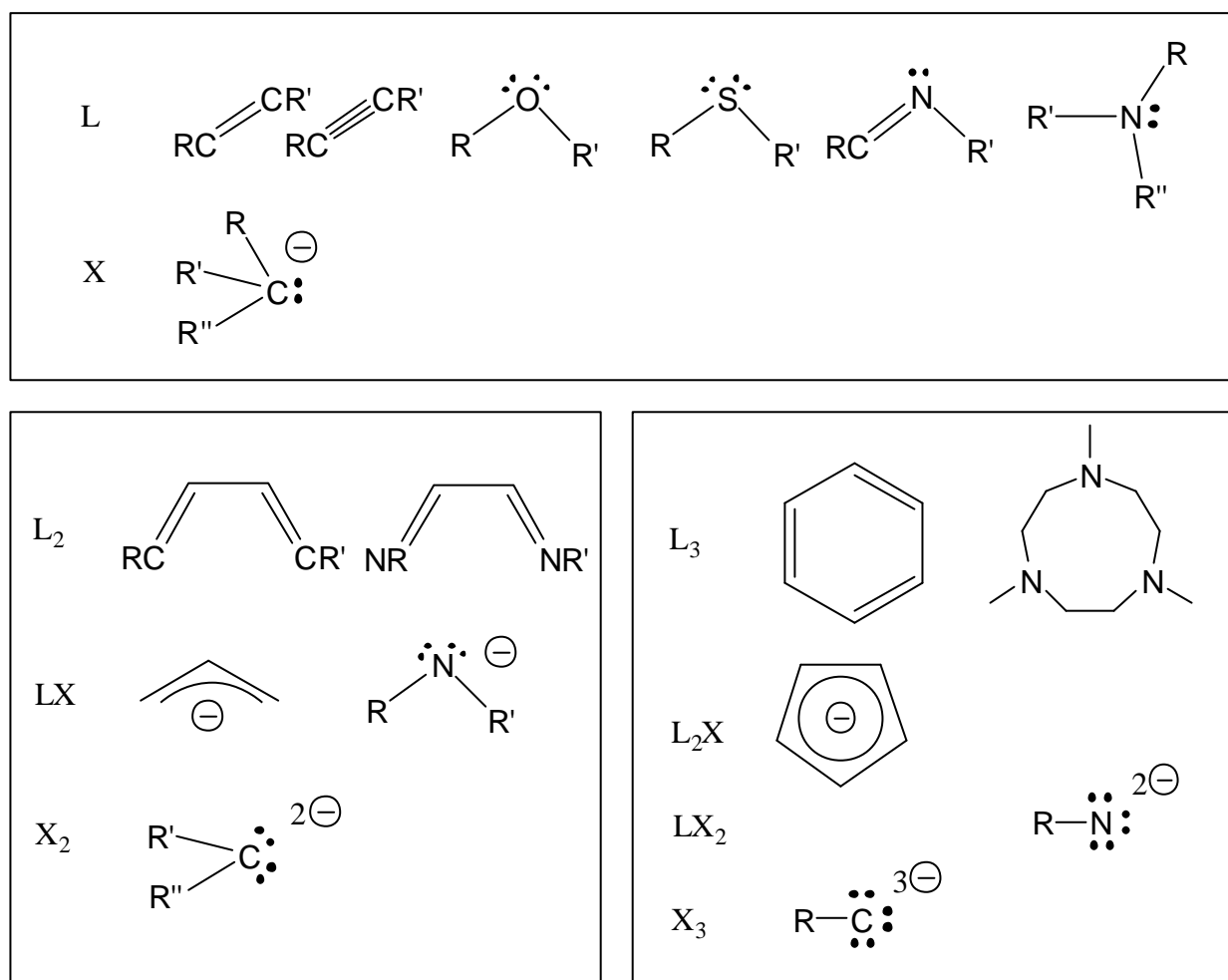


Abb. 6. Einteilung der Liganden nach X- und L-Funktion.

von bisher nicht oder kaum beachteten Metall-Ligand-Kombinationen herauslesen kann. Prinzipiell sortiert Green unter Berücksichtigung der Schlüsselfunktion einer Alkylgruppe Kombinationen von Ligandsätzen nach ihrer Ligandfunktion. Er unterscheidet Liganden mit L- bzw. X-Funktionen. L-Funktionen enthalten gewöhnlich neutrale Zweielektronenliganden (p-Donoren) und X-Funktionen monoanionische Einelektronen-Liganden (s-Donoren). Durch Kombination dieser beiden Funktionen ergeben sich Ligandbausteine, die prinzipiell

beliebig in der Koordinationssphäre eines Metallzentrums verknüpft werden können. Einen begrenzten Überblick über diese Funktionen gibt Abbildung 6.

Katalysatoren können durch die allgemeine Formel $(L_1X_x)(L'_1X'_x)RM^+$ wiedergegeben werden: L_1X_x und $L'_1X'_x$ stehen für koordinierte Liganden; R steht für einen Alkylrest. In Abbildung 7 werden exemplarisch die Kombinationsmöglichkeiten für 14 Elektronensysteme aufgezeigt. Dabei werden die unzähligen Variationsmöglichkeiten deutlich, die sich aus der Kombination von verschiedenen Liganden ergeben. Dabei ist noch außer Acht gelassen, dass L und X nur Platzhalter für eine große Zahl potentieller Liganden bzw. Ligandfragmente sind.

Kombiniert man laut Abbildung 7 einen L_3 -Liganden, der über drei p-Bindungen chelatisiert, mit einem Fe^{2+} -Zentralatom, so erhält man zum Beispiel das aktivierte Brookhart / Gibson-Fe-System (**VIII**) (Abbildung 8)⁵². Der Ligand steuert 6 Elektronen zum Komplex bei, hinzu kommen 6 Valenzelektronen des $Fe(II)$ -Kations und 2 Elektronen (Oxidationsstufen-Zählweise) für den Alkylrest. In der Summe erhält man 14 Elektronen. Auf die gleiche Weise zählt man auch für die erfolgreich eingesetzten aktivierten 1,4-Diazabutadien-Nickel-Katalysatoren (**IX**)⁵³ 14 Valenzelektronen.

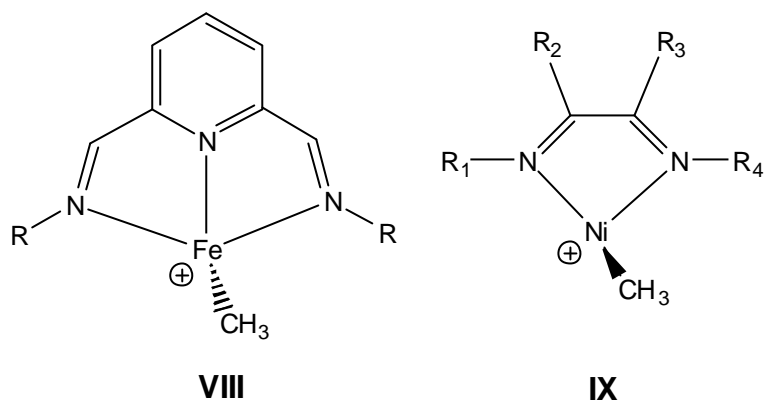


Abb. 8. Beispiele für polymerisationsaktive 14-Elektronenkomplexe.

Kombiniert man andererseits zwei L_2X -Liganden miteinander, sollten sich aktive Spezies mit d^0 -Kationen synthetisieren lassen. Das trifft unter anderem auf die erfolgreich in der Industrie eingesetzten Gruppe 4-Metallocene zu. Beide Cp-Liganden sind über zwei p-Bindungen und eine s-Bindung (L_2X) an das Zentralatom gebunden. Hinzu kommt der Alkyligand. Addiert man die beiden Elektronensextette der Cp-Liganden und die zwei des Hilfsliganden, erhält man nach der Oxidationsstufen-Zählweise in der Summe 14 Valenzelektronen.

Diese formale Betrachtung lässt sich im Hinblick auf andere katalytisch aktive Einheiten mit anderen Gesamtelektronenzahlen verallgemeinern. Als Beispiele seien hier 10 Elektronen für das Mono(cyclopentadienyl)alkyl-Titan-Kation, 12 Elektronen für verbrückte Cp-Amido-Titan-Katalysatoren, 13 Elektronen für das Mono(cyclopentadienyl)alkyl-Chrom-Kation etc. genannt. So kommen eine Vielfalt von neuen Metall-Ligand-Kombinationen zu Vorschein, deren synthetische Zugänglichkeiten eine Herausforderung bedeutet.

Angetrieben durch den Wunsch der Industrie, immer größere Kontrolle über die Eigenschaften der entstehenden Polymere zu erhalten und die Produktpalette auf neue Monomerkombinationen auszudehnen, schreitet die Suche nach immer neuen, hochaktiven, selektiven und gegenüber vielen funktionellen Gruppen bzw. Verunreinigungen toleranten Katalysatorsystemen immer schneller voran. Ausgehend von den hoch erfolgreichen Cp-Katalysatoren gehörte der Aufbau neuer Cp-isoelektronischer L_2X -Ligandsysteme mit zu den Zielen. Diese Liganden sollen dann im Verhältnis 1:1 oder 2:1 mit Metallvorläufern umgesetzt werden. Greens Konzept folgend sollen die neuen L_2X -Liganden zum einen durch Ringliedsstitution und zum anderen durch die Kombination verschiedener LX- und L-Fragmente entwickelt werden. Abbildung 9 zeigt exemplarisch Ligandfragmente und einen Teil der daraus zu entwickelnden Liganden. Diese Kombinationen wurden von uns

ausgewählt, weil die entsprechenden Komplexe nach der Aktivierung alle Voraussetzungen (elektronenarmes Metallkation, Alkyliliganden, freie Koordinationsstelle für Monomere) für eine erfolversprechende Polymerisation mitbringen.

1.3 High Throughput Screening

In der pharmazeutischen Industrie hat die kombinatorische Chemie die Entwicklung neuer Wirkstoffe entscheidend verändert und verspricht, schneller mehr neue Wirkstoffe auf den Markt zu bringen als je zuvor. Ein ähnlicher Paradigmenwechsel vollzieht sich in der gesamten chemischen Industrie; so werden zur Zeit die kombinatorische Synthese und hochentwickelte Screening-Methoden zur Entdeckung wirksamer Katalysatoren und Materialien mit dem Ziel geringer Forschungs- und Entwicklungskosten eingesetzt. Auf diese Weise wurden zum Beispiel neue Katalysatoren für die verbesserte Alkenoxydierung⁵⁴ oder für die asymmetrische Strecker-Synthese⁵⁵ vorgestellt. Andere Gruppen berichten von der automatengestützten Synthese neuer Phosphinoxazolinyliganden⁵⁶ oder von asymmetrisch katalysierenden Pd-Komplexen⁵⁷. Kombinatorische Ansätze versuchen, durch die Kombination von schneller paralleler oder kombinatorischer Synthese eine große Anzahl von Verbindungen mit nachfolgendem High Throughput Assay die zahlreichen Parameter, die die Eigenschaften eines Produktes bestimmen, auf effiziente Weise zu erforschen. In Verbindung mit der kombinatorischen Synthese führt die kombinatorische Variation der Prozess- und Reaktionsbedingungen zu einer Steigerung der Zahl der Experimente, wodurch sich die Chancen zur Identifizierung eines neuen Materials drastisch erhöhen. Seit Beginn der Anwendung dieser Methoden für die Materialforschung sind in den letzten Jahren gewaltige Fortschritte erzielt worden. Mit zu den Vorreitern auf dem Gebiet der automatisierten Synthese der homogenen Polymerisationskatalyse gehört die Fa. Symyx aus Santa Clara, USA. Vor kurzem veröffentlichten Turner et al. (Symyx) als erste ein Hochdurchsatzverfahren, mit dem sie das begrenzte Verständnis der Struktur/Wirkungs-Beziehungen mit Hilfe eines Automaten auszugleichen suchten^{58, 59}.

Noch immer scheitern Vorhersagen, welche Ligand-Metall-Kombination zu aktiven oder auch inaktiven Katalysatoren führen. Zudem bedarf es nach dem Aufspüren einer neuen aktiven Spezies einer langwierigen Optimierung des Katalysatorsystems⁵². Diese Optimierung ist deswegen so schwierig, weil über die Beziehung zwischen Komplexstruktur und Polymereigenschaften zu wenig Erkenntnisse vorliegen. Deshalb ist die Entdeckung neuer Katalysatorklassen ein teures und zeitaufwendiges Unterfangen mit ungewissem Ausgang. So gesehen verwundert es nicht, dass sich auch auf dem Gebiet der Polyolefin-Katalysatoren

Strategien zur Automatisierung der Arbeitsschritte (Ligandsynthese, Komplexsynthese und (Co)Polymerisation) durchsetzen. High-Throughput-Ansätze bieten je nach Anwendung immense Vorteile gegenüber konventionellen Methoden:

- ?? Ressourcen werden auf Grund von kleinen Ansätze eingespart.
- ?? Ein Herausfiltern von besseren Katalysatoren wird deutlich erleichtert und beschleunigt.
- ?? High Throughput Verfahren erlauben deutlich breiter gestreute Ansätze.
- ?? Katalysatorsysteme lassen sich signifikant schneller optimieren und tragen so immens zur Zeitersparnis bei.
- ?? Reaktionsbedingungen lassen sich schnell und bequem optimieren.
- ?? Man erhält zügiger Einblicke in die Struktur-Eigenschafts-Beziehung.

Parallel zu den Bemühungen der Fa. Symyx rief die BASF AG mit Hilfe des BMBFs das interdisziplinäre Projekt **„Beschleunigte, ressourcenschonende Entwicklung von Multikomponenten-Polyolefinen und neuen Katalysatorsystemen durch automatisierte Evaluierung, unterstützt durch Kombinatorik, experimentelles Design, schnelle Polymeranalytik und Datenanalyse“** ins Leben.

Ziel des interdisziplinären Forschungsverbundes von Polymerchemie (BASF AG, Kunststofflaboratorium), Organometallchemie (Universität Mainz), Polymerchemie (Freiburger Materialforschungszentrum) und statistischer Datenanalyse (Freiburger Zentrum für Datenanalyse und Modellbildung) war die beschleunigte Entwicklung von Mehrkomponenten-Polyolefinen mit neuen Eigenschaften und von neuen Katalysatorsystemen für die Olefin- und Styrolpolymerisation. Durch den Einsatz von Laborautomation, Kombinatorik, experimentellem Design, schneller Polymeranalytik, statistischer Datenanalyse, on-line-Spektroskopie und Modellierung soll die Effizienz beim Auffinden und Entwickeln neuer polymerer Materialien und Katalysatorsystemen, beim Erkennen von Struktur/Wirkungs-Beziehungen sowie beim Maßschneidern von polymeren Werkstoffen gesteigert werden. Besondere Entwicklungsziele dieser beschleunigten Verfahren sind (1) verbesserte Steuerung der Olefinhomo- und -copolymerisation durch Kartographierung von neuen „single-site“ Katalysatoren mit mono-, di-, tri- und multipodalen Ligandsystemen; (2) Herstellung von neuen Reaktorblends und Blockcopolymeren durch Design von Trägerkatalysatoren und Mikroreaktoren auf der Basis heterogener Ein- und Multizentren- (multiple „single-site“) Katalysatoren mit interaktiven Zentren, wo in Gasphase

schwer dosierbare 1-Olefine und Makromonomere in-situ erzeugt und copolymerisiert werden; (3) Ethenhomo- und -cooligomerisierung, z.B. an neuen Eisen-Katalysatoren, für die Herstellung von 1-Olefinen, Makromonomeren und Öladditiven; (4) Design von Multikomponenten-Polyolefinen, z.B. Ethen/1-Olefin-Terpolymere als Elastomere mit tiefen Glasktemperaturen für Blends, Erzeugung multimodaler Homo- und Copolymere mit verbesserter Verarbeitbarkeit sowie von steifen und flexiblen Styrol/Ethen-Copolymeren; (5) Trägerung von „single-site“ Katalysatoren und Herstellung von speziellen Trägerkatalysatoren, z.B. auf Basis von Makromolekülen mit Kern/Schale-Architekturen und von Schichtsilikatbasis für die in-situ Erzeugung von polymeren Nanocompositen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften und Sperrwirkung; (6) Entwicklung von schneller Polymeranalytik, insbesondere um zeitaufwendige Extraktionen und Lösemittlemissionen zu vermeiden; (7) Entwicklung von „Fingerprint“-Charakterisierungsmethoden auf Basis von Datenanalyse kombiniert mit Breitlinien-NMR, Reflexions-FTIR, Nah-IR, Raman und Rheologie, die für Material- und Katalysator-Schnellevaluierung sowie „on-line“ Qualitätskontrolle der neuen Produkte nützlich sind. Durch Datenanalyse („data mining“) sollen grundlegende Korrelationen zwischen komplexen spektroskopischen Daten und Material-, Verfahrens- und Katalysatoreigenschaften erkannt und für die schnelle Polymeranalytik, on-line Qualitätssicherung und Modellierung von neuen polymeren Werkstoffen und Katalysatorsystemen genutzt werden.

Für die Hochdurchsatz-Ansätze wurde in Freiburg ein auf unsere Bedürfnisse hin modifizierter Automat der Fa. *ChemSpeed* angeschafft. Im Unterschied zu den sonst üblicherweise in den *ChemSpeed*-Automaten durchgeführten Reaktionen musste eine Schutzgasatmosphäre gewährleistet sein, damit eine Zersetzung der hydro- oder oxophilen Komplexe ausgeschlossen werden konnte. Geplant waren diese High Throughput Ansätze für die Synthese von Liganden, für die Darstellung von Katalysatoren, für (Co)Polymerisationsexperimente sowie für die Variation von Reaktionsparametern wie Cokatalysatorkonzentration oder Temperatur.

1.4 Problemstellung

Anders als bei konventionellen Strategien zur Katalysatorsynthese sollten sich die einzelnen Syntheseschritte an den Möglichkeiten des von unseren Projektpartnern erworbenen *Chemspeed*-Automaten orientieren. Nach erfolgreicher Entwicklung eines katalytisch aktiven Prototyps im Labor sollte die Übertragung einer oder mehrerer aufeinander folgender Reaktionsstufen in den Automaten erfolgen, um Änderungen am Ligandgerüst, dem Metallprecursor, dem Cokatalysator, dessen Konzentration oder anderem vorzunehmen. Ferner sollte der Automat für (Co)Polymerisationsexperimente zum Einsatz kommen. Um eine Reproduktion ähnlicher Liganden oder Komplexe im Automaten zu gewährleisten, waren kurze Synthesewege (wenige Reaktionsstufen) gefragt und es war durchgehend auf gute Ausbeuten zu achten.

In Anlehnung an das von Green eingeführte Konzept zur Klassifizierung⁵¹ von Organometallkomplexen wurde nach neuen Ligandkombinationen gesucht. Prinzipiell unterscheidet er Liganden mit L- bzw. X-Funktionen. L-Funktionen enthalten gewöhnlich neutrale Zweielektronenliganden (p-Donoren) und X-Funktionen monoanionische Einelektronen-Liganden (s-Donoren). Durch Kombination dieser beiden Funktionen ergeben sich neue Ligandbausteine. Wie in den vorstehenden Kapiteln bereits erwähnt wurde, haben sich Kombination von ein oder zwei L_2X -Liganden mit d^0 -Kationen als aktive Katalysatoren herausgestellt.

In dieser Arbeit sollte das elektronische System der zum Teil verbrückten Cp-Liganden (L_2X - oder L_2X_4 -Typ) auf neue, nicht-Cp-Ligandsysteme übertragen werden. Mit Hilfe neuer isoelektronisch aufgebauten Liganden sollten aktive Polymerisationskatalysatoren erhalten werden. Gegebenenfalls sollten die neuen Katalysatoren unter Einsatz diverser 1-Olefine auf ihre (Co)Polymerisationseigenschaften hin untersucht werden.

1.5 Literaturverzeichnis

- [1] a) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541. b) Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Manzica, E.; Mazzanti, G.; Moragillo, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708.
- [2] Hydratisierte Form von Trimethylaluminium wurde entdeckt durch: a) Sinn, M.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99. b) Kaminsky, W.; Miri, M.; Sinn, M.; Woldt, R. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417.
- [3] a) Kaminsky, W. *Macromol. Chem. Psys.* **1996**, *197*, 3907. b) Barron, A. R. *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 15. c) Pasykiewicz, S. *Polyhedron* **1990**, *9*, 429. d) Pasykiewicz, S. *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 1.
- [4] a) Kealy, T. J.; Paulsom, P. L. *Nature*, **1951**, *168*, 1039. b) Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F. *Z. J. Chem. Soc.* **1952**, 632. c) Fischer, E. O.; Pfab, B. *Z. Naturforsch.* **1952**, *B7*, 377. d) Fischer, E. O.; Ruch, E. *Z. Naturforsch.* **1952**, *B7*, 676.
- [5] Jutzi, P. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217.
- [6] a) Okuda, J. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 8. b) Brintzinger, H.-H.; Fischer, D.; Mühlaupt, R.; Rieger, B.; Waymoth, R. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255. c) Herrmann, W. A.; Cornils, B. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1075.
- [7] a) Sun, Y.; Piers, W. E. *Organometallics* **1997**, *16*, 2509. b) Jordan, R. F.; Dasher, W. E.; Echols, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *109*, 1718. c) Jordan, R. F.; Bajgur, C. S.; Willet, R.; Scott, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4710. d) Jordan, R. F. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325.
- [8] Smith, A.; von Seyrel, J.; Huttner, G. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 185.
- [9] a) Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H.-H.; Wild, F. R. W. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507. b) Ewan, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355.
- [10] Coates, G. W. *J. Chem. Soc.* **2002**, 467.
- [11] Ewan, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.
- [12] a) Sloan, M. F.; Matlack, A. S.; Breslow, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 4014. b) Zhag, Y.; Liao, S.; Xu, Y. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 69.
- [13] Samuel, E. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, C65.
- [14] Hollis, T.K.; Robinson, N. P.; Bosnich, B. *Organometallics* **1992**, *11*, 2745.
- [15] Hollis, T.K.; Robinson, N. P.; Bosnich, B. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6423.
- [16] Hoveyda, A. H.; Xu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5079.
- [17] a) Ha, J.-W.; Chu, K.-J. *Materials Lett.* **1997**, *33*, 149. b) Chu, K.-J.; Ha, J.-W. *Materials Lett.* **1998**, *33*, 301.
- [18] a) Ishihara, N.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *JP 62187708* **1985**. b) Ishihara, N.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *EP 210615* **1986**.
- [19] Natta, G.; Pino, P.; Danusso, F.; Mazzanti, G.; Peraldo, M. *Chim. Ind.* **1956**, *38*, 124.
- [20] a) Ishihara, N.; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Polym. Prepr. Jpn.* **1986**, *35*, 240. b) Ishihara, N.; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2464.
- [21] a) Kaminsky, W.; Lenk, S.; Scholz, V.; Repesky, H. W.; Herzog, A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7647. b) Chen, Y.-X.; Metz, M. V.; Li, L.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287. c) Schellenberg, J.; Tomotsu, N. *Prog. Polym. Sci* **2002**, *27*, 1925. d) Hlatky, G. G. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *199*, 235.
- [22] a) Ishihara, N.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules* **1988**, *21*, 3356. b) Zambelli, A.; Oliva, L.; Pelleccina, C. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2129.
- [23] a) Newman, T. H. Malangga, M. T. *Polym. Prepr.* **1996**, *37*, 534. b) Newman, T. H. Malangga, M. T. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1997**, *A34*, 781. c) Williams, E. F.; Murray, M. C.; Baird, M. C. *Macromolecules* **2000**, *33*, 261.

- [24] Tomotsu, N.; Ishihara, N. *Catal. Surv. Jpn.* **1997**, *1*, 89.
- [25] a) Tomotsu, N.; Ishihara, N. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, *121*, 269. b) Campbell, R. E.; Newman, T. H.; Malanga, M. T. *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 151.
- [26] Yokota, K.; Inoue, T.; Naguanuma, S.; Shozaki, H.; Tomotzu, N.; Kuramoto, N. in: Kamisnky, W. *Metalorganic catalysts for synthesis and polymerization* Berlin: Springer, **1999**, 435.
- [27] Kim, Y.; Koo, B. H.; Do, Y.; *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 155.
- [28] Yan, W.; Zhou, N.; Feng, R.; He, D.; Hu, Y. *Cuihua Xuebao* **1999**, *20*, 671.
- [29] Schneider, N.; Prosenc, M. H.; Brintzinger, H.-H. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 291
- [30] a) Knjazhanski, S. Y.; Cadenas, G.; Moreno, G.; Zamora, M. *Polym. Prep.* **1999**, *40*, 831. b) Lee, D.-H.; Yoon, K.-B.; Lee, E.-H.; Noh, S.-K. *Effects of Catalyst. Pollimo* **1995**, *19*, 700.
- [31] Schellenberg, J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2428.
- [32] a) McKnight, A. L.; Maymouth, R. M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587. b) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283 und darin zitierte Literatur.
- [33] a) Marques, M. M.; Correia, S. G.; Ascenso, J. R.; Ribeiro, A. F. G.; Gomes, P. T.; Dias, A. R.; Foster, P.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2457. b) Santos, J. M.; Ribeiro, M. R.; Portela, F. M.; Cramail, H.; Deffieux, A.; Antinolo, A.; Otero, A.; Prashar, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 748.
- [34] a) Reb, A.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *174*, 35. b) Alt, H. G.; Fottinger, K.; Millius, J. W. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 21. c) Alt, H. G.; Reb, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *175*, 43. d) Alt, H. G.; Reb, A.; Milius, W.; Weis, A. J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 169. e) Alt, H. G.; Reb, A.; Kundu, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 211.
- [35] Hasan, T.; Ioku, A.; Nishii, K.; Shiono, T.; Ikeda, T. *Macromol.* **2001**, *34*, 3142.
- [36] Klosin, J.; Kruper, W. J.; Nikias, P. N.; Roof, G. R.; De Waele, P.; Abboud, K.A.; *Organometallics* **2001**, *20*, 2663.
- [37] Sinnema, P.-J.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 179.
- [38] Nomura, K.; Fujii, K. *Organometallics* **2002**, *21*, 3042.
- [39] Kunz, K.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Jacobsen, H.; Berke, H.; Blacque, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3316.
- [40] Kotov, V. V.; Avtomonov, E. V.; Dundermeyer, J.; Harms, K.; Lemenowskii, D. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 678.
- [41] a) Duda, L.; Erker, G.; Doring, S.; Fröhlich, Zippel, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1153. (siehe auch: b) Kunz, K.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Doring, S.; Kehr, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6181. c) Kunz, K.; Erker, G.; Doring, S.; Bredeau, S.; Fröhlich, R. *Organometallics* **2002**, *21*, 1031.)
- [42] van Leusen, D.; Beetstra, D. J.; Heessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics* **2000**, *19*, 4084.
- [43] Gomes, P. T.; Green, M. L. H.; Martins, A. M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 133.
- [44] a) Gielens, E. E. G. C.; Tiesnitsch, J.; Heessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1998**, *17*, 1652. b) Rieger, B. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *429*, C17. c) Chen, Y. X.; Fu, P. F.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 5958.
- [45] Okuda, J.; Eberle, T.; Spaniol, T. P.; Piquet-Faure, V. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 127.
- [46] Amor, F.; Butt, A.; du Plooy, K. E. ; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Organometallics* **1998**, *17*, 5836.
- [47] Park, J. T.; Yoon, S. C.; Bae, B. J.; Seo, W. S.; Suh, I. A.; Han, T. K.; Park, J. R. *Organometallics* **2000**, *19*, 1269.
- [48] Kleinschmidt, R.; Griebenow, Y.; Fink, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *157*, 83.

- [49] Rhodes, B, Chien, J. C. W.; Wood, J. S.; Chandrasekaran, A.; Rauch, M. D. *Appl. Organomet. Chem* **2002**, *16*, 323.
- [50] a) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448. b) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
- [51] Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127.
- [52] Brookhart, M. *Macromolekules* **1999**, *32*, 2120
- [53] Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414
- [54] Matthew, B. F.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 987.
- [55] Matthew, S. S.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *110*, 4901.
- [56] Porte, A. M.; Reibenspies, J.; Burgess, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9180.
- [57] Gilbertson, S. R.; Collibee, S. E.; Agarkov, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6522.
- [58] a) Boussie, T. R.; Diamond, G. M.; Goh, C.; Hall, K. A.; LaPointe, A. M.; Leclerc, M.; Lund, C.; Murphy, V.; Shoemaker, J. A. M.; Tracht, U.; Turner, H.; Zhang, J.; Uno, T.; Rosen, R. K.; Stevens, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4306. b) Jandeleit, B.; Schäfer, D. J.; Powers, T. S.; Turner, H. W.; Weinberg, W. H. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648.
- [59] a) Weinberg, W.; McFarland, E.; Goldwasser, I.; Boussie, T.; Turner, H.; van Beck, J. A. M.; Murphy, V.; Powers, T. *US Patent 6,030,917* **2000** und *US 6,248,540* **2001**. b) Weinberg, W.; McFarland, E.; Goldwasser, I.; Boussie, T.; Turner, H.; van Beck, J. A. M.; Murphy, V.; Powers, T. *Europ. Patenteinreichung 978-499-A2* **2001**. c) Boussie, T.; van Beck, J. A. M.; Murphy, V. *US 6,242,623* **2001**. d) Goh, C.; Diamod, G. M.; Murphy, V.; LeClerc, M. K.; Hall, K.; LaPointe, A. M.; Boussie, T. P.; Lund, C. *WO 01/74910 A2* **2001**.

2 Pyrrolderivate als Liganden für Polymerisationskatalysatoren

2.1 Einleitung

Pyrrol und dessen Derivate fanden in der Vergangenheit wenig Anwendung in der metallorganischen Chemie. Ursache dafür ist die Bereitschaft des Pyrrols, von Säuren und starken Basen katalytisch polymerisiert zu werden. So kommt es bereits bei vielen Ligandsynthesen zu erheblichen Mengen an polymeren Nebenprodukten.

Die Struktur dieser Heterocyklen lässt bei der Koordination prinzipiell η^1 - und η^5 -Koordinationen zu. Die Bildung von η^5 -koordinierten Pyrrolen ist im Vergleich zu Cp-Liganden wegen des reduzierten Donorcharakters der Pyrrole energetisch benachteiligt. So ist

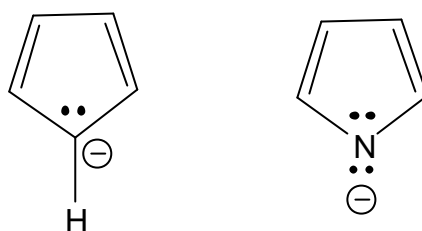


Abb. 10. Vergleich des Cyclopentadienyl- und des N-Pyrrolylanions. Aufgrund der höheren Elektronegativität des N-Atoms verfügt das Pyrrolkation nur über einen reduzierten Donorcharakter.

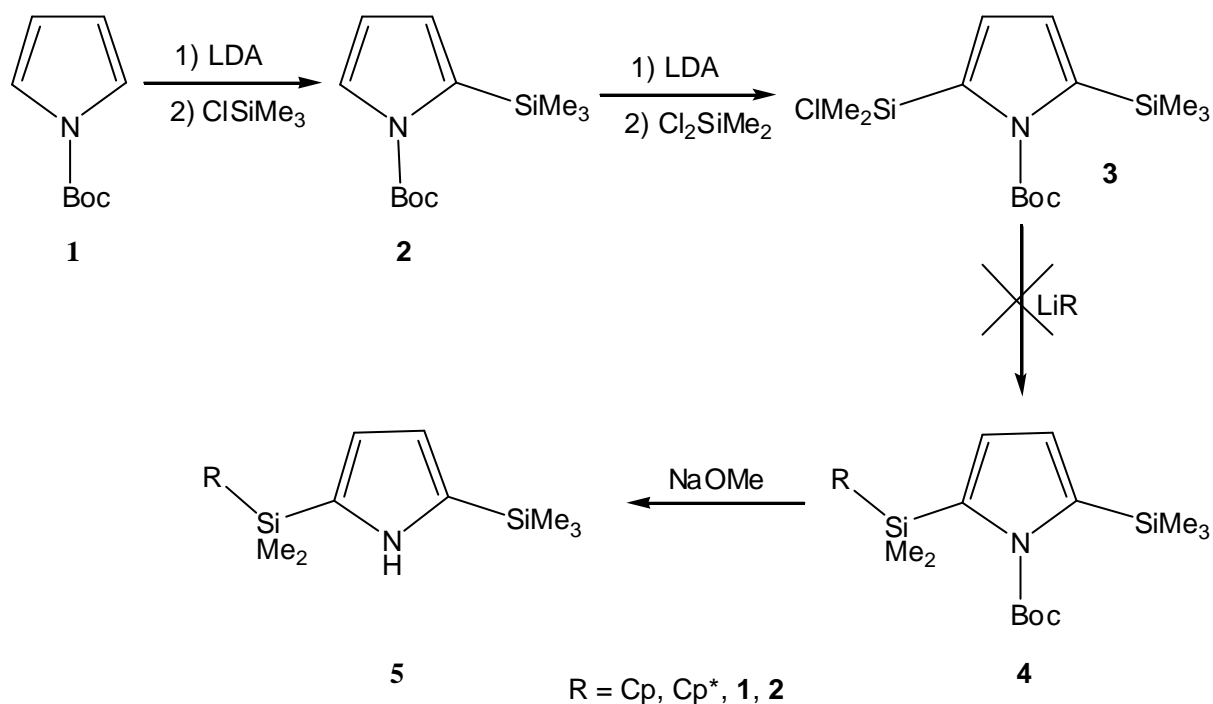
unsubstituiertes 1,1'-Diazaferrocen unter Standardbedingungen nicht stabil. Stubbs et al.⁶⁰ und Bisnette et al.⁶¹ beschrieben 1964 erste η^5 -koordinierte Pyrrolkomplexe. Kuhn et al. publizierten später eine Reihe von sterisch anspruchsvollen Azacyclopentadienyl-Komplexen. Sie zeigten, dass sich durch sterische Abschirmung der Stickstoffatome mittels α -ständigen *tert*-Butyl-Substituenten sowohl linear (Fe⁶², Co⁶³, Ni⁶⁴) als auch gewinkelt (Sn, Pb⁶⁵) gebaute Diazametallocene stabilisieren lassen.

Pyrrol wurde auch als η^1 -koordinierender Ligand eingesetzt. Gambarotta et al.⁶⁶ nutzten meso-disubstituierte Dipyrolmethane, um Luftstickstoff oder C=N-Bindungen zu spalten. Auch in Polymerisationskatalysatoren wurde Pyrrol als Ligand eingesetzt. Bochmann⁶⁷ et al. ersetzten den Pyridinring des Brookhart'schen 2,6-Diiminopyridin-System⁶⁸ den gegen einen Pyrrolring und erzielten mit den entsprechenden Zr-Katalysatoren mäßige Ausbeuten an Polyethylen. *Mitsui Chemicals*⁶⁹ und Okuda et al.⁷⁰ stellen neue Iminopyrroltitankatalysatoren mit hohen Aktivität gegenüber Ethylen vor, die in ihren Aktivitäten an Titanocen erinnern. Andere Gruppen stellten pyrrolsubstituierte Titanamidkomplexe⁷¹ vor.

2.2 Synthese neuer Pyrrolliganden

2.2.1 Synthese von neuen Pyrrolen

Hier sollte das Verhalten neuer donorfunktionalisierter, SiMe₂-verbrückter Pyrrolliganden erforscht werden. Ähnlich wie Kuhn et al. für ihre funktionalisierten Pyrrole beabsichtigten wir, Pyrrol durch die Einführung großer Substituenten in α -Position in eine η^5 -Koordination zu zwingen. Des weiteren sollte mittels einer SiMe₂-Brücke in α' -Position eine chelatbildende Einheit am Pyrrolring fixiert werden. Die in Schema 1 gezeigte Synthese verlief allerdings erst nach Einführen einer Schutzgruppe erfolgreich. Ungeschützte Pyrrole zersetzten sich. Die Einführung der Me₃Si-Einheit (**2**) erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von Fowler⁷² in moderaten Ausbeuten. Unter ähnlichen Bedingungen gelingt auch die Einführung einer



Schema 1. Geplante Synthese neuer η^5 -koordinierender und funktionalisierter Pyrrolliganden. Unabhängig vom Li-Alkyl konnten keine Umsätze mit **3** beobachtet werden.

SiMe₂Cl-Einheit (**3**), wobei **2** und **3** erst nach wiederholtem Umkristallisieren von großen Mengen schwarzen Polypyrrols getrennt werden konnten. Auf diese Weise gelang auch die Synthese von N-(*tert*-Butoxycarbonyl)-2,5-bis(trimethylsilyl)pyrrol (**6**). Der Einsatz von stärkeren Basen als LDA führt unweigerlich zur Zersetzung der Zwischenprodukte **2** und **3**. Mehrere Salzmetathesen zwischen Li-Alkylen wie LiCp, LiCp*, 1-Li oder 2-Li und **3** scheiterten an der Zersetzung von **3**, sodass diese Synthese von **4** verworfen wurde. Von N-

(*tert*-Butoxycarbonyl)-2,5-bis(trimethylsilyl)pyrrol konnte die Schutzgruppe anschließend unter basischen Bedingungen abgespalten werden⁷².

2.2.2 Syntheseversuche neuer Pyrrolkomplexe

Abbildung 11 zeigt Beispiele dargestellter Liganden bzw. deren Alkalisalze. Alle diese Liganden zeichnen sich, ebenso wie die unter 2.2.1 vorgestellten Liganden, durch

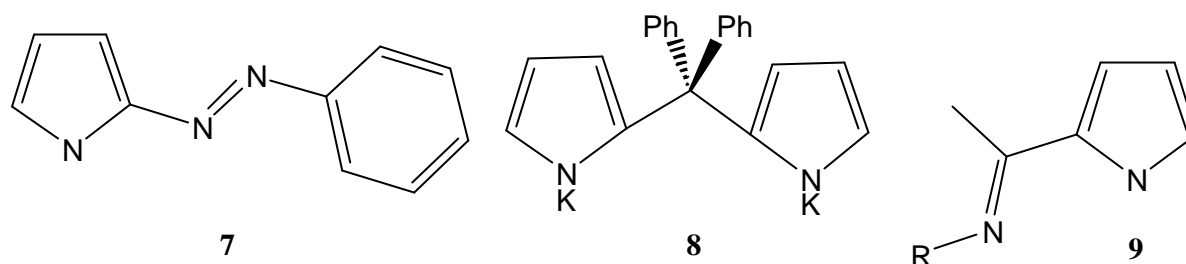


Abb. 11. Beispiele synthetisierter Pyrrolliganden bzw. deren Alkalimetallsalze.

Zersetzungsneigungen sowohl bei der Ligandsynthese als auch bei Komplexierungsversuchen aus. Bei Versuchen, azogekoppelte Pyrrolliganden⁷³ (**7**), die in 6 % Ausbeute isoliert werden konnten, mit TiCl_4 und ZrCl_4 umzusetzen, wurde der lithiierte Ligand **7** sofort bei Zugabe des Precursors zersetzt. Zurück blieb eine schwarze, nicht identifizierbare Masse. Die gleichen

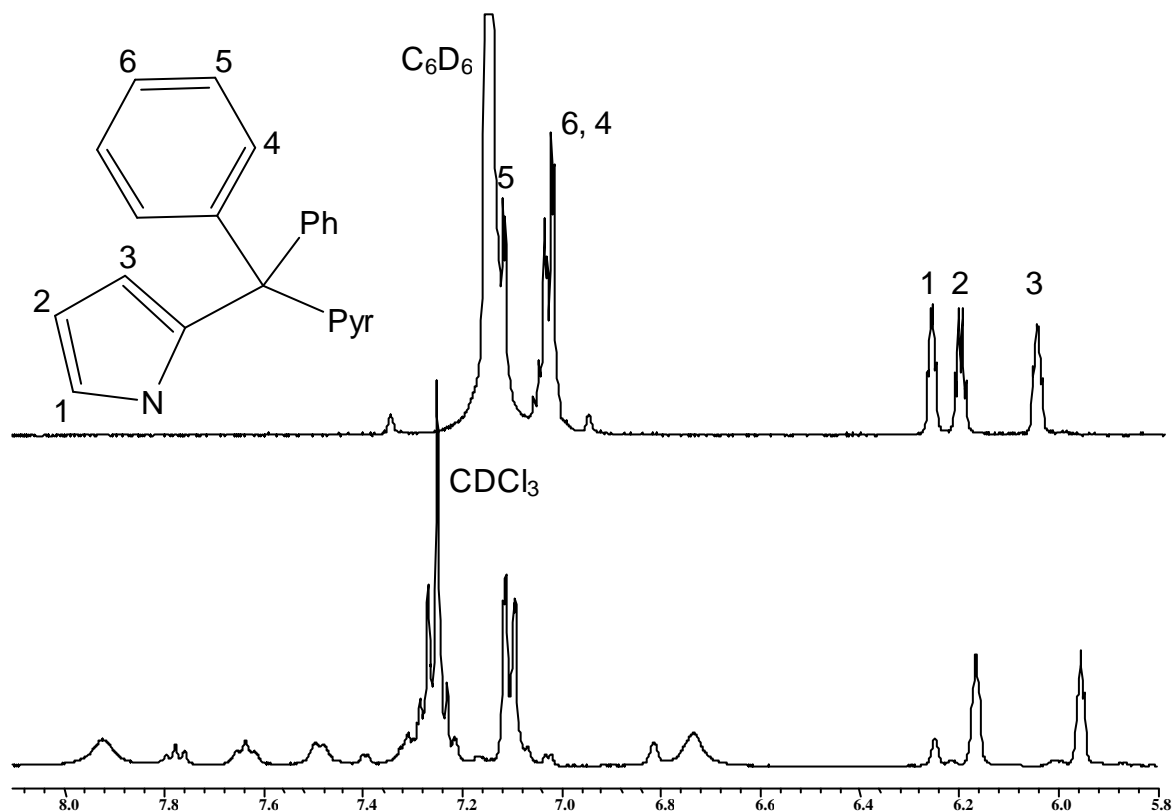


Abb. 12. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von DPMP in deuteriertem Benzol (oben) und deuteriertem Chloroform (unten).

Resultate erhält man beim Umsetzen des Dikalium-Salzes **8**⁷⁴ mit TiCl_4 und ZrCl_4 . Vermutlich findet eine Redoxreaktion zwischen Ligand und Precursor statt. Der elektronenreiche Stickstoff des Pyrrols überträgt ein Elektron zum Metall, was einen quantitativen radikalischen Zersetzungsprozess zur Folge hat. Nichtmetalliertes **8** zersetzt sich unmittelbar bei Zugabe von chlorierten Kohlenwasserstoffen. Abbildung 12 zeigt einen Vergleich von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der gleichen Substanz in CDCl_3 und C_6D_6 . Die CDCl_3 -Lösung wurde bereits nach wenigen Minuten schwarz.

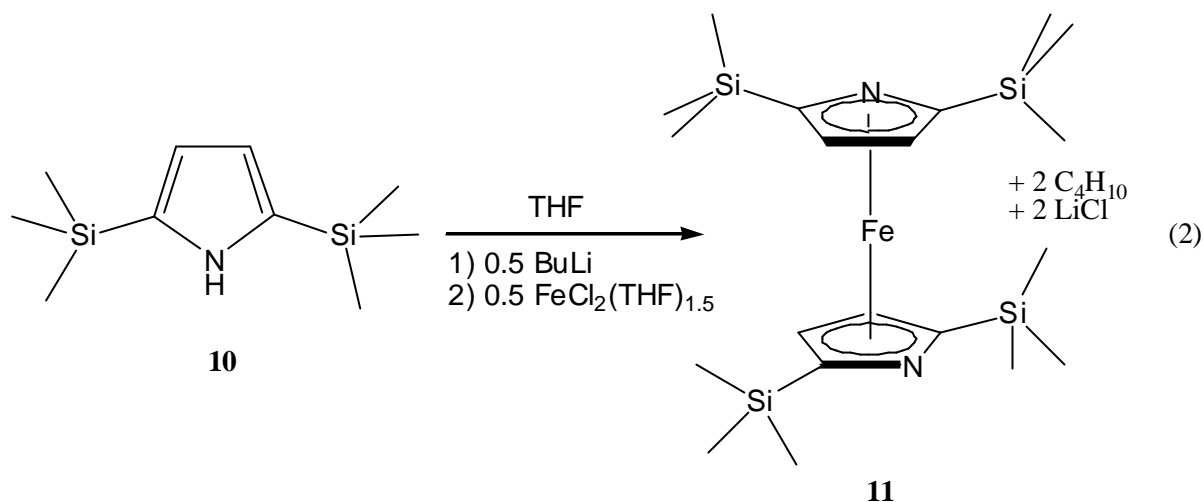
Im Gegensatz zu der von Bochmann⁶⁷ publizierten Kondensationsreaktion von 2-Formylpyrrol mit diversen Anilinen konnten mit 2-Acetylpyrrol und verschiedenen Anilinen keine Kondensationen zu **9** beobachtet werden. Stark wasserentziehende Substanzen wie Molekularsieb oder TiCl_4 sowie der Zusatz von aciden Katalysatoren wie Ameisensäure brachten keinen Erfolg. Dieser Befund lässt sich vermutlich durch die schlechtere Reaktivität der Ketone im Vergleich zu Aldehyden⁷⁵ erklären. Zusätzlich kann sich zwischen dem N-Proton und dem Sauerstoff eine Wasserstoffbrücke ausbilden, die die Nukleophilie des Sauerstoffs entscheidend verringert.

Aus diesen Erfahrungen heraus wäre es vielleicht von Vorteil gewesen, die Pyrrolringe über Ringschlussreaktionen aus 1,4-Diketonen⁷⁶ aufzubauen, um bei den Vorstufenreaktionen polymere Nebenprodukte auszuschließen. Angesichts der Zersetzungstendenzen dieser Liganden stellt sich aber hier die Frage nach den Erfolgsaussichten bei Reaktionen von potentiellen Liganden mit Metallvorläufern.

2.2.3 Darstellung von 2,2',5,5'-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,1'-diazferrocen

Bis zu unseren Arbeiten sind 1,1'-Diazferrocen und seine Methyl-derivate in freier Form unbekannt und nur durch Koordination an lewisacide Zentren als Addukt zugänglich. Im Gegensatz zu den Diheterometalocenen der schwereren Homologen der 5. Hauptgruppe $(\text{C}_4\text{H}_4\text{E})_2\text{Fe}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)⁷⁷ führt die Gegenüberstellung der ringständigen Heteroatome zu einer hohen Spannung der Sandwichstruktur⁷⁸. Anders als in Azaferrocen⁷⁹ ist die Verwendung von permethylierten Azacyclopentadienyl-Liganden zur Stabilisierung der Diazferrocen-Struktur nicht ausreichend⁸⁰. Dagegen verhindert die sterische Abschirmung der Stickstoffatome durch benachbarte *tert*-Butylgruppen in 2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-diazferrocen sowohl die $\pi^5-\pi^1$ -Umlagerung des Azacyclopentadienylliganden in der Koordinationssphäre des Eisens, wie auch den nukleophilen Angriff des ringständigen Stickstoffatoms auf das Koordinationszentrum eines Nachbarmoleküls^{81, 82}.

Wir setzten 2,5-Bis(trimethylsilyl)pyrrol **10** mit wasserfreiem $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1.5}$ um. Nach der Sublimation erhält man in geringen Ausbeuten kristallines Tetrakis{2,2',5,5'-(trimethylsilyl)aza}-1,1'-ferrocen, das im Gegensatz zu Ferrocenen oxidations- und hydrolyseempfindlich ist. Die aromatischen ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale für diesen Komplex liegen bei 4.64 ppm bzw. bei 78.9 und 101.4 ppm, was auf eine Koordination hinweist. Ein



Vergleich mit den entsprechenden Daten von Ferrocen (4.14 ppm bzw. 67.8 ppm) und 2,2',5,5'-Tetra(*tert*-butyl)-1,1'-diazferrocen⁶² (4.20 ppm bzw. 66.1 und 116.8 ppm) legt nahe, dass die beiden Liganden von **11** ähnlich wie bei 2,2',5,5'-Tetra(*tert*-butyl)-1,1'-diazferrocen η^5 -koordiniert sind. Die Werte der ^{13}C -NMR-Signale der α -Kohlenstoffatome weichen wegen der Ringliedsstitution und der SiMe_3 -Substituenten stärker von dem des Ferrocens ab. Die Existenz des substituierten Diazferrocens **11** bestätigt, dass die Abschirmung des Stickstoffatoms durch sterisch anspruchsvolle Substituenten (z.B. *tert*-Butyl-, SiMe_3 -Gruppen) in ortho-Position die p -Koordination des Azacyclopentadienylliganden wirkungsvoll zu stabilisieren vermag.

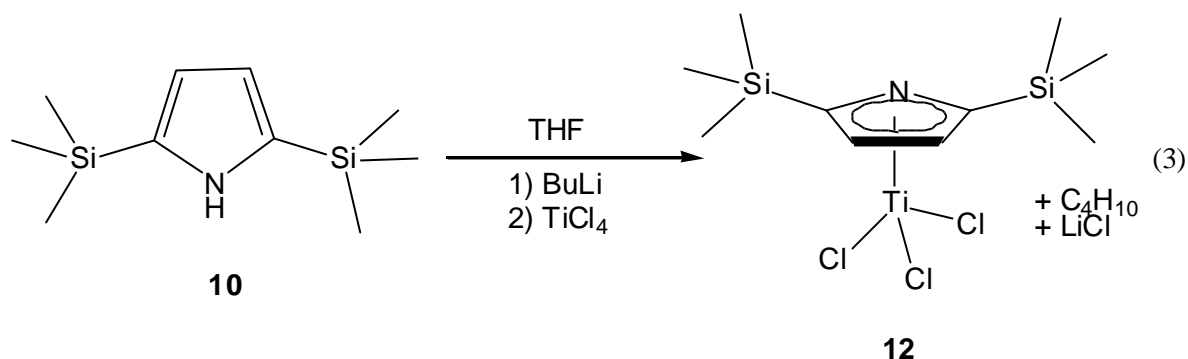
Tabelle 1. Vergleich von NMR-Daten mit literaturbekannten, ähnlichen Verbindungen.

Arom. Signale von	11 (SiMe_3)	" 11 " (CMe_3 , Kuhn)	Ferrocen
^1H	4.64	4.20	4.14
α - ^{13}C	78.9	66.1	67.8
β - ^{13}C	101.4	116.8	-

2.2.4 Darstellung von [η^5 -2,5-Bis(trimethylsilyl)-1-azacyclopentadienyl]-titantrichlorid

Erste Arbeiten auf dem Gebiet der Azacyclopentadienyl-Titan-Komplexe gehen auf Kuhn et al.^{3b,83,84,85} zurück. Sie stellten 1992 α, α' -di-*tert*-butylsubstituierte Komplexe mit Metallkationen der Gruppe 4 vor.

Durch Reaktion des lithiierten Pyrrolderivats **10** mit TiCl_4 ist der lagerfähige, aber extrem luftempfindliche Komplex **12** erhältlich. Nach der Sublimation erhält man **12** in geringen



Ausbeuten in kristalliner Form. Im Gegensatz zu den Azacyclopentadienylverbindungen des Eisens^{3b, 21-23} und des Cobalts^{86,87} wird in den ^{13}C -NMR-Spektren von **12** eine Tieffeldverschiebung der Signale gegenüber dem freien Liganden beobachtet. Dies entspricht dem bei Ti^{4+} -p-Komplexen beobachteten Befund⁸⁸ und deckt sich mit den von Kuhn et al. beschriebenen Verbindungen. Auf Grund der Erfahrungen von Kuhn et al.^{62b} wurde der Aufbau des entsprechenden Diazatitanocendichlorids nicht versucht. Er beschreibt eine „intensive Zersetzung“ des Liganden bei dem Versuch, einen zweiten Pyrrolidliganden einzuführen, und vermutet eine Reduktion des Metallzentrums. Eine sterische Überfrachtung dürfte wegen der Existenz von $[\text{1,3-C}_5(\text{tBu})_2\text{H}_3]_2\text{TiCl}_2$ als Ursache für die Zersetzung ausscheiden.

Bei Versuchen, Verbindung **12** mit MAO als Cokatalysator bei 20 und 50 °C zu polymerisieren, trat Zersetzung des Komplexes ein. Die Reaktionslösung verfärbte sich bei Zugabe des ersten Tropfens MAO-Lösung schwarz, und nach Aufpressen des Ethylens konnte kein Polymer isoliert werden.

2.3 Zusammenfassung

Eine η^5 -Koordination von Pyrrolliganden ist prinzipiell möglich. Dazu sind sterisch anspruchsvollere Substituenten in α - und α' -Position nötig. Im Vergleich zu Cp-Liganden, die als Fünfring ebenfalls ihr Elektronensextett zur Bindung an das Metallzentrum beisteuern, sind die Pyrrole signifikant instabiler. Zum einen wird dies durch die schnelle Zersetzung an Luft deutlich, zum anderen überstehen diese Komplexe Angriffe von Lewis-Basen (MAO) nicht. η^1 -koordinierte Komplexe sind stabiler^{69,70,71}.

Die Synthese von Pyrrolderivaten stellte sich bei den vorgestellten Liganden als schwierig heraus, weil bei allen Umsetzungen große Teile an schwarzen Nebenprodukten entstanden. Bei diesen Rückständen handelt es sich vermutlich um Pyrrololigomere oder -polymere. Folglich waren die Ligandausbeuten gering.

Alternativ lassen sich Pyrrole über einen Ringschluss von β -Diketonen darstellen⁸⁹. Den präparativen Vorteilen stehen aber mehrstufige Reaktionswege gegenüber. Pyrrol als Ligand für Polymerisationskatalysatoren hat zwei entscheidende Nachteile. Schwierigkeiten bei der Ligandsynthese und die zum Teil mimosenhafte Empfindlichkeit der Komplexe erschweren ein Arbeiten mit diesen Verbindungen sehr und sind daher für diese Anwendungen nur wenig geeignet. Von Anwendungen im Automaten musste daher abgesehen werden.

2.4 Experimenteller Teil

2.4.1 Laborausstattung und Analysemethoden

?? Allgemeine Arbeitstechniken

Wegen der hohen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der hier gehandhabten Substanzen wurden die Experimente, sofern nicht anders erwähnt, mit Hilfe der Schlenk-Technik oder in einem Handschuhkasten der Firma Braun, Typ LABMASTER 130, unter strengem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Schutzgas-Atmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon der Reinheit 99.998 % der Firma Linde; es wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Der Handschuhkasten wurde ebenfalls mit nicht weiter gereinigtem Argon der Reinheit 99.996 % der Firma Linde betrieben.

Alle Glasgeräte wurden vor dem Benutzen im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und nach dem Erkalten dreimal abwechselnd mit Argon geflutet und evakuiert. Spritzen, Nadeln und Kanülen wurden vor dem Gebrauch mindestens dreimal mit Argon gespült. Kleinere Mengen luftempfindlicher Lösungen wurden durch eine mit gepresstem Glasfilter versehene Umdrucknadel, größere Lösungsmittelmengen über eine Umkehrfritte abfiltriert. Reaktionen unter erhöhtem Druck wurden in Kleinautoklaven der Firma Büchi durchgeführt. Für Tieftemperaturreaktionen kamen Trockeneis-Aceton-Kältebäder zum Einsatz. Luftempfindliche Substanzen wurden im Handschuhkasten eingewogen.

?? Lösungsmittel und Reagenzien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor dem Gebrauch getrocknet. Toluol, *n*-Pentan, *n*-Hexan, THF und Et₂O wurden über Natrium/Benzophenon in einer Argonatmosphäre mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt und abdestilliert. Bei Dichlormethan wurde als Trockenmittel Calciumhydrid verwendet.

Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten deuterierten Lösungsmittel der Firma DEUTERO wurden auf identische Weise von Verunreinigungen befreit, entgast und anschließend im Handschuhkasten gelagert.

Zur Polymerisation wurde Ethengas der Firma Linde mit der Reinheit 2.8 ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Alle Flüssigkeiten, die unter Luftausschluss eingesetzt wurden, wurden entgast, unter Ar-Atmosphäre mit Hilfe eines geeigneten „Trocknungsmittels“ von Wasserspuren befreit und destillativ gereinigt.

?? NMR-Analyse

Sofern nicht anders erwähnt, wurden die NMR-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Zum Einsatz kam ein NMR-Gerät der Firma BRUKER Typ AM400 mit Maßfrequenzen von 400.1 MHz (^1H) bzw. 100.6 MHz (^{13}C). Zur Aufnahme der ^1H - ^1H -COSY Spektren (^1H - ^1H -korrelierte Spektren) und der ^{13}C - ^1H -COSY Spektren (^{13}C - ^1H -korrelierte Spektren) wurden die NMR-Routinen der Firma Bruker verwendet.

Für luftempfindliche Proben wurden ausgeheizte Schraubkappen-NMR-Rohre verwendet, die im Handschuhkasten befüllt wurden.

Die angegebenen ppm-Werte beziehen sich auf das deuterierte Lösungsmittel, das als interner Standard verwendet wurde:

Tabelle 2. Verschiebungswerte in ppm der eingesetzten deuterierten Lösungsmittel.

Lösungsmittel	? (^1H) [Multiplizität]	? (^{13}C) [Multiplizität]
CDCl_3	7.25 [1]	77.0 [3]
CD_2Cl_2	5.31 [1]	53.8 [3]
C_6D_6	7.15 [1]	128.0 [3]
Toluol- d_8	2.08 [5], 6.97, 7.01, 7.09 [1]	20.5 [5], 125.2, 128, 128.9 [3], 137.5 [1]
THF- d_8	1.73, 3.57 [1]	[25.3], 67.6 [5]

Sofern die Signale in den NMR-Spektren nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, wurden COSY-Spektren oder auch Inkrementrechnungen als Hilfsmittel hinzugezogen.

?? Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer 8230 der Firma Finnigan gemessen. Dabei wird die Elektronenstoßionisation (70 eV) als Ionisierungsverfahren verwendet. Luftempfindliche Substanzen wurden unter Argon in spezielle Aluminiumtiegel gefüllt. Sie wurden in einer speziellen Glasapparatur transportiert und erst unmittelbar vor der Messung entnommen.

?? Elementaranalysen

Die CHNS-Analysen wurden von den Mitarbeitern des Routine-Analytiklabors des Fachbereichs Chemie/Pharmazie der Universität Mainz unter der Leitung von Herrn W. Dindorf mittels eines CHNS-Gerätes der Firma HERAEUS durchgeführt. Hierbei wurden 1-10 mg Substanz eingesetzt. Luftempfindliche Substanzen wurden im Handschuhkasten in

zuvor ausgewogene Zinntiegel abgefüllt und mit Hilfe einer Spezialzange verschlossen. Bei der Verbrennungsanalyse wurde dieser Tiegel mitverbrannt.

?? Kristallstrukturanalyse

Einkristall-Röntgenstrukturen wurden von Dr. T. P. Spaniol durchgeführt. Mehrere Datensammlungen wurden von S. Hennig durchgeführt. Geeignete Einkristalle wurden durch langsames Abkühlen von konzentrierten Lösungen auf -30 °C erhalten. Alternativ wurden Lösungen in polaren Lösungsmitteln mit Hexan überschichtet, aus denen nach langsamem Eindiffundieren des Hexans in die Lösung ebenfalls Einkristalle ausfielen. Auch durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels im Handschuhkasten konnten Kristalle erhalten werden.

Ein Teil der Kristalle wurde in Glaskapillaren unter Argon eingeschmolzen und bei Raumtemperatur auf einen Goniometerkopf aufgesetzt. Andere wurden im Handschuhkasten auf einem Objektträger mit "getrocknetem" Parafinöl überschichtet. Unter Kühlung im Stickstoffstrom der jeweiligen Temperatur erfolgte die Sammlung der Intensitäten auf einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer CAD4 Enraf-Nonius (Graphitmonochromator; $\lambda = 0.7107\text{ Å}$). Die Messung erfolgte entweder bei Raumtemperatur auf einem CAD4-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius oder bei tieferer Temperatur auf einem AXS-Diffraktometer der Firma Bruker. Die Intensitätsmessung erfolgte mit ω -scans. Die Lösung der Strukturen gelang mit Hilfe von Pattersonsynthese und Differenz-Fourier-Analysen (SHELXS-86). Die Verfeinerung erfolgte unter Benutzung aller Reflexe mit dem Programm SHELXL-93. Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden wenn möglich in der Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und mit festen, isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Ansonsten wurden sie in berechneten Idealpositionen mit isotropen Auslenkungsparametern einbezogen und in der Verfeinerung nach jedem Zyklus auf Idealgeometrie zurückgesetzt. Vollständige Angaben zu Meßparametern und kristallographischen Daten der Verbindungen finden sich in den Tabellen im Anhang. Weitere Einzelheiten zu einigen Kristallstrukturanalysen können zum Teil kostenfrei beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB 1EZ, UK unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

?? GC-Analyse

GC-Analysen wurden mit Hilfe des Geräts *GC 8000 Top* der Firma FISIONS durchgeführt. Die Proben wurden in Ether oder Aceton gelöst und auf messbare Mengen verdünnt. Das Injektionsvolumen betrug 1 μ l. Der Injektor war auf Split-Betrieb 1/10 eingestellt bei einer konstanten Temperatur von 240°C. Der FID-Detektor hatte eine konstante Temperatur von 350 °C. Als Trägerphase wurde Stickstoff der Reinheit 5.0 der Firma Linde mit einem Vordruck von 80 kPa verwendet. Die Kapillarsäule Rtx-5 wurde von der Firma Restek in einer Länge von 30 m, 0,32 mm Durchmesser und einer Filmdicke von 25 μ m geliefert. Das Temperaturprogramm für den Säulenofen startete bei 40 °C mit einer Wartezeit von 2 min zur Abtrennung des verwendeten Lösungsmittels; danach wurde mit einer Rate von 10 °C pro Minute auf 300 °C erhitzt. Die Höchsttemperatur wurde 5 min gehalten und danach wieder auf Starttemperatur abgekühlt. Zur Eichung der GC kamen lineare Alkane C₈-C₃₀ zum Einsatz.

2.4.2 Synthese von 2,5-Bis(trimethylsilyl)pyrrol (10)

N-(*tert*-Butoxycarbonyl)-2,5-bis(trimethylsilyl)pyrrol (6)

In einem trockenen Schlenkkolben wurden 2.14 g (20 mmol) LDA in 40 ml THF vorgelegt und auf -80 °C abgekühlt. Dazu gab man tropfenweise eine Lösung von 4.8 g (20 mmol) N-(*tert*-Butoxycarbonyl)-2-(trimethylsilyl)pyrrol in wenig THF. Anschließend wurde bei der angegebenen Temperatur weitere 45 min gerührt. In einem zweiten trockenen Kolben wurden 2.72 g (25 mmol) Chlortrimethylsilan vorgelegt und ebenfalls auf -80 °C gekühlt. Die Lösung des Lithiumsalzes wurde mit Hilfe einer Umdrucknadel in das Chlortrimethylsilan gedrückt und 1 h bei -80 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde in Hexan suspensiert und filtriert. Das Lösungsmittel wurde ein weiteres Mal im Vakuum entfernt. Danach wurden die Edukte im Ölpumpenvakuum abgetrennt. Zurück blieb ein farbloser Feststoff, der nach zweimaligem Umkristallisieren in Pentan in 6,64 g (59 %) Ausbeute (Kristalle) erhalten wurde.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.3 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 1.66 (s, 9 H, Boc), 6.51 (s, 2 H, arom. CH)

EI-MS:

m/z (%) = 311 (8) [M⁺], 255 (8) [M⁺ - C₄H₉], 224 (100) [M⁺ - Si(CH₃)₃], 180 (13), 56 (16) [C₄H₉⁺]

2,5-Bis(trimethylsilyl)pyrrol (10)

3.5 g (11.25 mmol) *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-2,5-bis(trimethylsilyl)pyrrol wurden in 15 ml THF gelöst. Dazu tropfte man 6.25 ml einer 6.5 N Natriummethanolatlösung (41 mmol), rührte 30 min und versetzte die Lösung mit je 200 ml Ether und Wasser. Nach dem Trennen wurde die organische Phase mit konzentrierter NaCl-Lösung gewaschen, erneut getrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde destilliert. Das Produkt ging bei 105 – 110 °C / 30 torr als farbloses Öl über.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.3 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 6.54 (d, 2 H, ⁴J_{H,H} = 2,4 Hz, arom. CH), 8.24 (br, 1H, NH)

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = -0.7 (Si(CH₃)₃), 118.1 (C3, C4), 134.9 (C2, C5)

²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = -12 (SiMe₃)

EI-MS:

m/z (%) = 211 (51) [M⁺], 196 (100) [M⁺ - CH₃], 180 (11), 73 (25) [SiMe₃]

C₁₀H₂₀NSi₂ (211) ber: C: 56.80 H: 10.01 N: 6.62

gef: C: 57.31 H: 10.05 N: 6.47

2.4.3 Darstellung von Ti- und Fe-Komplexen**Bis-{2,5-Bis(trimethylsilyl)azacyclopentadienyl}-ferrocen (11)**

2.5 g (16.1 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilyl)pyrrol wurden in 120 ml THF gelöst. Bei -80 °C tropfte man 7.14 ml einer 2.26 M BuLi-Lösung zu (16.1 mmol) und rührte für 15 min. In einem weiteren Kolben wurden 1.90 g FeCl₂(THF)_{1.5} (8.06 mmol) in 200 ml THF bei -40 °C gelöst. Dann wurde die Ligandlösung langsam zugetropft und über Nacht bei -30 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde in Pentan aufgenommen, die schwarze Lösung filtriert, und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde bei 0.05 torr und 70 °C sublimiert und man erhielt 920 mg luft- und feuchtigkeitsempfindliche, bordeauxrote Nadeln. Die Ausbeute betrug 16 %.

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 0.16 (s, 36 H, Si(CH₃)₃), 4.64 (s, 4 H, arom. CH)

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 0.2 (Si(CH₃)₃), 78.9 (arom. CH), 101.4 (arom. C)

EI-MS:

m/z (%) = 476 (100) [M⁺], 461 (6) [M⁺ - CH₃], 403 (4) [M⁺ - SiMe₃], 265 (15) [M⁺ - Ligand], 211 (9) [Ligand⁺], 73 (40) [SiMe₃⁺]

C ₂₀ H ₄₀ FeN ₂ Si ₄ (476)	ber:	C: 50.18	H: 8.84	N: 5.85
	gef:	C: 48.95	H: 7.82	N: 5.81

2,5-Bis(trimethylsilyl)azacyclopentadienyl-titantrichlorid (12)

2.05 g (9.72 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilyl)pyrrol wurden in 120 ml THF gelöst. Bei -80 °C tropfte man 4.3 ml einer 2.26 M BuLi-Lösung zu (9.72 mmol) und rührte für 30 min. Dazu wurde eine Lösung von 1.843 g (9.72 mmol / 1,065 ml) TiCl₄ in 50 ml Toluol gegeben und für eine Stunde bei -80 °C gerührt. Später wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, in Pentan suspensiert und filtriert. Das Filtrat wurde eingengt und bei -30 °C fielen über Nacht ein gelbbrauner Feststoff aus, der bei 0.05 torr und 83 °C sublimiert wurde. Man erhielt 390 mg gelbe Kristalle in einer Ausbeute von 11 %, die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich waren.

¹H-NMR (C₆D₆):

? = 0.44 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 7.69 (s, 2 H, arom. CH)

¹³C-NMR (CDCl₃):

? = -0.9 (Si(CH₃)₃), 137 (arom. CH), 170.1 (arom. C)

C ₁₀ H ₂₀ Cl ₃ NSi ₂ Ti (364.5)	ber:	C: 32.94	H: 5.53	N: 3.84
	gef:	C: 32.90	H: 5.43	N: 3.91

2.4.4 Synthese und Komplexierungsversuche weiterer Pyrroliganden Dikalium-[(diphenylmethyl)-pyrrolid] (KDPMP)

Es wurden 8 g (26.8 mmol) DPMP⁶⁶ in 400 ml THF gelöst. Diese Lösung wurde bei 0 °C in eine Suspension von 2.25 g (56.3 mmol) KH getropft. Es kam zu einer starken Gasentwicklung. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Anschließend wurden 150 ml Hexan zugesetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Man erhielt 6.2 g (62 %) eines hellgrauen Pulvers.

¹H-NMR (THF-d₈):

? = 5.36 (m, 2 H, Pyr-H (C2)), 5.75 (t, ³J_{H,H} = 4 Hz, 2 H, Pyr-H (C3)), 6.62 (s, 2 H, Pyr-H (C4)), 6.87 (q, ³J_{H,H} = 7.2 Hz 2H, para-CH), 6.93 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 4 H, meta-CH), 7.29 (d, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 4 H, ortho-CH)

C ₂₀ H ₄₀ FeN ₂ Si ₄ (476)	ber:	C: 67.34	H: 4.31	N: 7.48
	gef:	C: 66.32	H: 5.10	N: 7.26

Reaktion von KDPMP mit $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$

In einem 250 ml-Schlenkkolben wurde 1 g (2.67 mmol) KDPMP in 50 ml THF suspendiert. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Lösung von 892 mg (2.67 mmol) $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ in 50 ml THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Nach 30 min wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Dabei wurde die Lösung pechschwarz. Es wurde über eine große Fritte filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück blieb ein schwarzer, klebriger Feststoff.

Die NMR-Spektren konnten nicht interpretiert werden.

Reaktion von KDPMP mit $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

Analog der Umsetzung von KDPMP mit $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ wurde diese Reaktion durchgeführt. Zum Einsatz kamen allerdings 1.007 g (2.67 mmol) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$. Die NMR-Spektren konnten ebenfalls nicht interpretiert werden.

Reaktion von Li-2-(Phenylazo)pyrrol mit $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$

1 g (5.85 mmol) 2-(Phenylazo)pyrrol⁹⁰ wurde in 40 ml Ether bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst. Unter starkem Rühren wurden langsam 2.34 ml (5.85 mmol) BuLi-Lösung eingetragen. Dabei verfärbte sich die gelbe Lösung schlagartig rot. Dann wurde noch für 2 h gerührt. Eine Isolation des Li-Salzes war nicht möglich, weil über $-50\text{ }^\circ\text{C}$ Zersetzung eintrat.

Dann wurden 975 mg (2.92 mmol) $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ in 15 ml Ether suspendiert und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Mit Hilfe einer Transfernadel wurde danach die Ligandlösung zugetropft. Es wurde für 30 min gerührt, langsam auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Dabei verfärbte sich die Lösung schwarz. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt; zurück blieb ein schwarzer, klebriger Feststoff.

Die NMR-Spektren konnten nicht interpretiert werden.

Reaktion von Li-2-(Phenylazo)pyrrol mit $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

Diese Reaktion wurde analog der Umsetzung von Li-2-(Phenylazo)pyrrol mit $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ durchgeführt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein schwarzer, klebriger Feststoff zurück, dessen NMR-Spektren nicht interpretiert werden konnten.

2.5 Literaturverzeichnis

- [60] Joshi, K.K.; Pauson, P.L.; Quazi, A.R.; Stubbs, W.H. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 471.
[61] King, R.B.; Bisnette, M. B. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 796.

- [62] a) Kuhn, N.; Jendral, K.; Boese, R.; Bläser, D. *Chem. Ber.* **1991**, *89*, b) Kuhn, N.; Stubenrauch, S. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 289.
- [63] Kuhn, N.; Köckerling, M.; Stubenrauch, S.; Bläser, D.; Boese, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1368.
- [64] Stubenrauch, S. Dissertation Duisburg, **1992**.
- [65] Kuhn, N.; Henkel, G.; Kreutzberg, J.; Stubenrauch, S. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 97.
- [66] a) Tayebani, M.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A. *Angew Chem.* **1998**, *21*, 3222. b) Dubé, T.; Conoci, S.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A.; Vasapolli, G. *Angew. Chemie* **1999**, *111*, 3890.
- [67] Dawson, D. M.; Walker, D. A.; Thornton-Pett, M.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **2000**, 459.
- [68] Small, B. L.; Brookhart, M. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2120.
- [69] Yoshida, Y.; Matsui, S.; Takagi, Y.; Fujita, T. *Chem. Letters* **2000**, 1270.
- [70] ¹ Matsui, S.; Spaniol, T. P.; Takagi, Y.; Yoshida, Y.; Okuda, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1.
- [71] a) Seo, W. S.; Cho, Y. J.; Yoon, S. C.; Park, J. T.; Park, Y. *J. organomet. Chem.* **2001**, *640*, 79. b) Novak, A.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Love, J. B. *Chem. Commun.* **2002**, 2796.
- [72] Hasan, I.; Marinelli, E. R.; Lin, L. C. L.; Fowler, F. W.; Levy A. B. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 157.
- [73] ¹ a) Fischer, O. *Chem. Ber.* **1886**, *19*, 2254 b) Moss, R. A.; Alwis, K. W., Shin, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2651. c) Pfeiffer, P.; Hesse, T.; Scholl, W.; Thielert, H. *J. Prakt. Chem.*, **1937**, *149*, 217.
- [74] a) Gambarotta, S et al. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2633 b) Eichen, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 13.
- [75] ¹ Becker, H. G. ... *Organikum*, 20. Auflage, korrigierter Nachdruck; Wiley-VCH: Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1999, S. 424.
- [76] ¹ Stetter, M.; Schreckenber, M. *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2453.
- [77] Kostic, N. M.; Fenske, R. F. *Organometallics* **1983**, *2*, 868.
- [78] Seel, F.; Sperber, V. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 405.
- [79] Kuhn, N.; Schulten, M.; Zauder, E.; Augart, N.; Boese, R. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1891.
- [80] (C₄H₄N)₂Fe liegt in Lösung dimer mit ¹-koordinierten Pyrrolyl-Liganden vor; das Mösbauerspektrum zeigt im festen Zustand ein temperaturabhängiges Gleichgewicht aus drei Komponenten: Kuhn, N.; Lampe, E. M.; Althaus, E., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [81] Efrati, A.; Jubran, N.; Goldman, A. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 686.
- [82] Kuhn, N.; Jendral, K.; Boese, R.; Bläser, D. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 89.
- [83] ¹ Kuhn, N.; Schuhmann, H.; Winter, M.; Zauder, E. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 111.
- [84] ¹ Kuhn, N.; Horn, E.-M.; Boese, R.; Bläser, D. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1433.
- [85] ¹ Kuhn, N.; Kuhn, A.; Lampe, E.-M. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *124*, 997.
- [86] ¹ a) Kuhn, N.; Brüggemann, H.; Winter, M.; de Bellis, V. M. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 391.
- [87] ¹ Chase, K. J.; Grimes, R. M. *Organometallics* **1989**, *8*, 2492.
- [88] ¹ hierzu Mann, B. E.; Taylor, B. F. *¹³C NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1981.
- [89] ¹ Stetter, H.; Schreckenber, M. *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2453.
- [90] ¹ Fischer, O.; Hepp, E. *Chem. Ber.* **1886**, *19*, 2254.

3 2-(Aminomethyl)-thiophen-Liganden für Polymerisationskatalysatoren

3.1 Einleitung

Die von Green vorgestellten Kombinationsmöglichkeiten von Metall-Ligand-Systemen⁹¹ haben uns dazu gebracht, aminofunktionalisierte Thiophenderivate als Liganden für Gruppe 4-Metalle zu untersuchen. Ein Cp-isoelektronisches Anion zeigt Abbildung 13. Dabei fungiert das S-Atom als p-Donor und das N-Atom bei sp^2 -Hybridisierung als sp -Donor, sodass man in diesem Fall von einem L_2X -Liganden ausgehen kann. Komplexe mit L_2X -Liganden dieses Typs sind bisher nicht beschrieben worden.

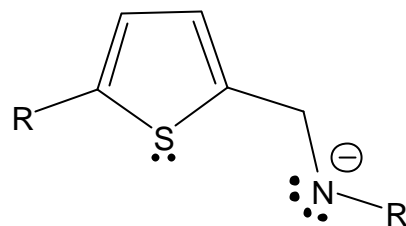


Abb. 13. Beispiel für einen potentiellen L_2X -Liganden.

Die einzigen, bekannten L_2X -Liganden mit Thiophendonoren verfügen über eine Alkoxygruppe, die als L_2X -Donor fungiert⁹². Weitere Ligandsysteme, in denen L_2X -Fragmente mit S- und Amidendonoren zum Einsatz kamen, wurden von Schrock et al.⁹³ und van Koten et al.⁹⁴ vorgestellt. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Thiophen-Systemen handelt es sich aber bei dem S-Donor um eine Thioethereneinheit. Die Gruppe 4-Metall-Komplexe $[RN(CH_2)_2S(CH_2)_2NR]MX_2$ von Schrock et al. wurden als polymerisationsaktiv gegenüber 1-Hexen beschrieben.

Strukturell ähnliche Thiophenkomplexe mit L_2 -Liganden sind in Abbildung 14 dargestellt. Allerdings wurden bislang ausschließlich Komplexe später Übergangsmetalle wie Cu^+ oder Ag^+ beschrieben⁹⁵, um Modelle für redoxaktive Proteine⁹⁶ zu simulieren. Dabei bilden Ligand und Metallzentrum fünfgliedrige Metallacyklen aus, sodass aus geometrischer Sicht einer Chelatisierung der Ziel-Liganden nichts im Wege stehen sollte.

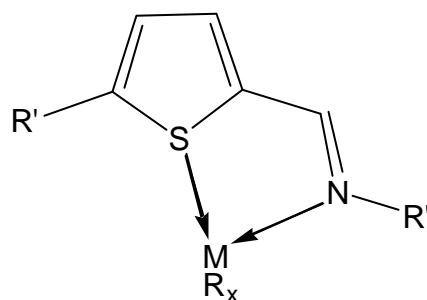
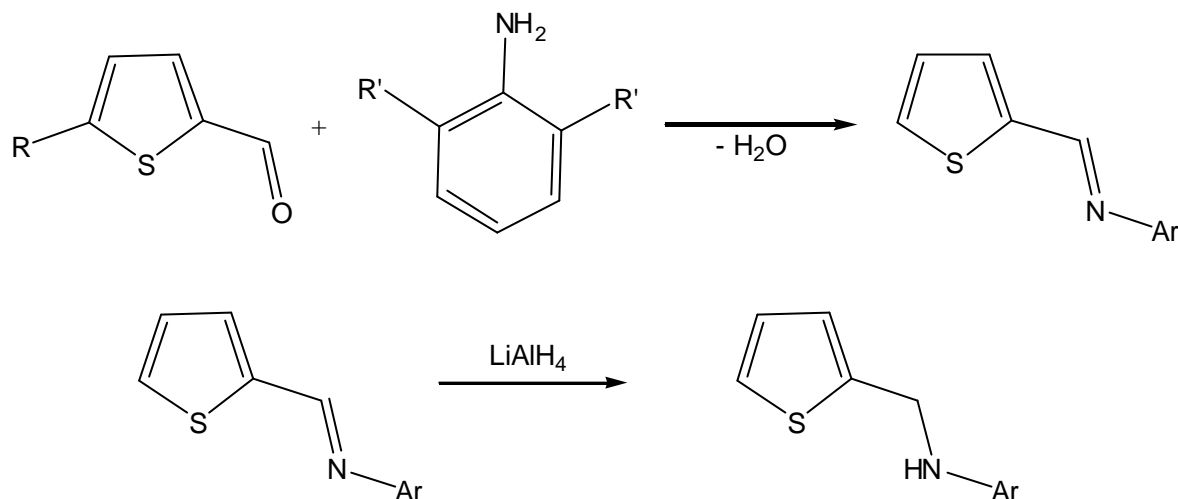


Abb. 14. Beispiel für strukturell ähnliche Komplexe.

3.2 Ligandsynthese

Die Synthese dieser aminomethyl-funktionalisierten Thiophenderivate erfolgt in zwei Schritten. Als erstes werden kommerziell erhältliche Thiophen-2-carbaldehyde mit verschiedenen Anilinen nach Standardmethoden kondensiert. In einer zweiten Umsetzung wurden die erhaltenen Imine reduziert.

Bei der Kondensation von Thiophen-2-carbaldehyde (TCA) oder (5-Methylthiophen)-2-carbaldehyde (MTCA) mit 2,4- oder 2,6-Dimethylanilin (DMA) wurden vier verschiedene



Anilin (Ar)	R	Imin	Amin
2.4-Dimethyl-	H	13	16
2.6-Dimethyl-	H	14	17
2.6-Dimethyl-	Me	15	18

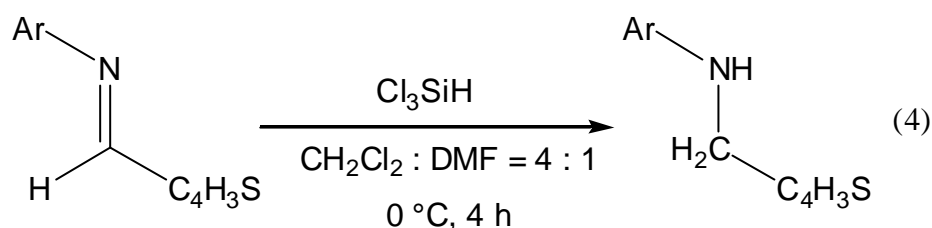
Schema 2. 2-Stufen-Synthese der 2-(Aminomethyl)thiophene.

Methoden einander gegenübergestellt. Ausgehend von vergleichbaren Reaktivitäten bei den Aldehyden bzw. den Ketonen ist ein Vergleich der verschiedenen Methoden trotz unterschiedlicher Edukte legitim. Als erstes wurde TCA mit 2,4-DMA und wasserfreiem MgSO_4 in CH_2Cl_2 sowie wenig Ameisensäure als Katalysator umgesetzt⁹⁷. Dabei hatte MgSO_4 die Funktion, das bei der Reaktion gebildete Wasser aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Allerdings konnten auf diese Weise lediglich 46 % Ausbeute an **13** erzielt werden. Um die Ausbeute der Reaktion von MeTCA mit 2,6-DMA und Ameisensäure als saurem Katalysator zu steigern, wurde in Ethanol für zwei Tage refluxiert⁹⁸. Dabei ergaben sich Ausbeuten an **15** von bis zu 77 %.

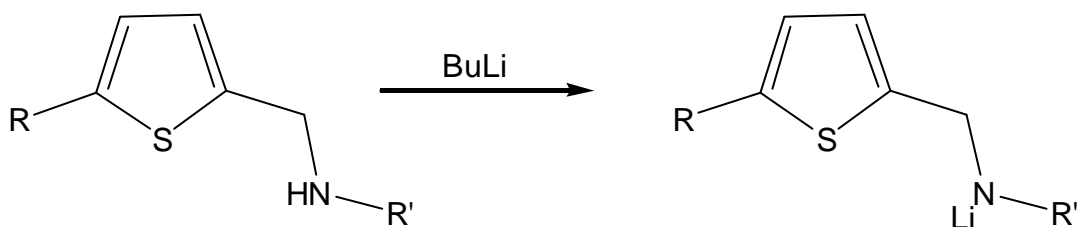
Als beste Methode stellte sich der Einsatz eines Wasserabscheiders heraus. Bei der dreitägigen Reaktion von TCA mit 2,6-DMA in siedendem Toluol wurden nahezu

quantitative Umsetzungen erzielt (**14**). Als Katalysator kam hier siedepunktsbedingt Essigsäure zum Einsatz. Beim Einsatz von absolutem Toluol lässt sich der Umsatz bei geeigneter Skalierung des Wasserabscheiders gut verfolgen. Nach dem Entfernen der Edukte im Vakuum wurden die einzelnen Imine nicht weiter gereinigt, weil eine Endreinigung nach der Reduktion der Imine erfolgte. Der Einsatz von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ als wasserentfernendes Reagenz⁹⁹ brachte keinen Erfolg. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden nur Zersetzungsprodukte beobachtet. Ein weiterer Nachteil dieser Reaktion besteht im Verlust eines Äquivalents Amin.

Für die Reduktion von Iminen bietet sich LiAlH_4 als starkes Reduktionsmittel an¹⁰⁰. Da das Dosieren von Feststoffen im *Chemspeed*-Automaten nicht möglich war, musste ein



alternatives, nach Möglichkeit flüssiges Reduktionsmittel gefunden werden. Dazu bot sich Trichlorsilan an¹⁰¹, das nach wässriger Aufarbeitung eine Ausbeute von 81 % des gewünschtenamins ergab. Der Nachteil dieser Reaktion besteht in der wässrigen Aufarbeitung. Dabei fallen feinverteilte Kieselsäuren voluminös aus, die von der D2-Fritte des Automaten nicht abgetrennt werden können. Ferner garantiert diese Umsetzung keine quantitativen Ausbeuten, sodass für weitere Reaktionen LiAlH_4 der Vorzug gegeben wurde.



Anilin (Ar)	R	LiSalz
2,6-Dimethyl-	H	19
2,6-Dimethyl-	Me	20

Schema 3. Li-Salzetmetathese.

Hierzu wird das Imin im starken Überschuss in eine LiAlH_4 -THF-Suspension getropft und unter Rückfluss für mehrere Tage erhitzt. Nach wässriger Aufarbeitung und destillativer Reinigung erhält man die gewünschten Amine in nahezu quantitativen Ausbeuten als

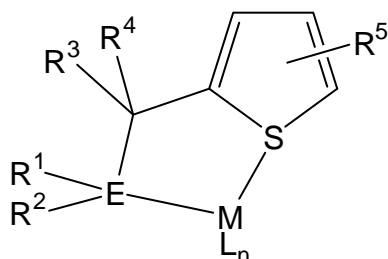
hellgelbe Öle (Schema 2). Sofern noch Spuren von Wasser in den Aminen vorhanden sind, können die über CaH_2 getrockneten Amine mit Hilfe einer Kugelrohrdestillation leicht von Ca-Salzen befreit werden.

Die Li-Salze **19** und **20** der Amine **17** und **18** werden durch Standardverfahren unter Einsatz von BuLi gewonnen (Schema 3). Diese beiden isolierten Salze sind auch unter Schutzgas bei Raumtemperatur nicht lagerfähig, sodass sie bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ im Handschuhkasten aufbewahrt werden müssen.

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann man ablesen, dass in die Festkörperstrukturen der Li-Salze je ein Äquivalent Diethylether eingebaut ist, obwohl sie 2 h einem Vakuum von $2 \cdot 10^{-2}$ torr ausgesetzt waren. Dies trägt dazu bei, dass die Salze in C_6D_6 gut löslich sind. Bei sonst scharfen Signalen fallen relativ breite Signale für die Methylenbrücke und die Methylgruppen des Anilins auf. Vermutlich kommt es zwischen den entsprechenden Protonen und dem Amid zu Wechselwirkungen, die für eine Signalverbreiterung sorgen.

3.3 Komplexsynthese

Gruppe 4-Metall-Komplexe mit zweizähligen Thiophenliganden sind bislang nicht beschrieben worden. Ein Patent der Fa. Symyx erhebt zwar allgemeine Ansprüche¹⁰² unter



$\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$

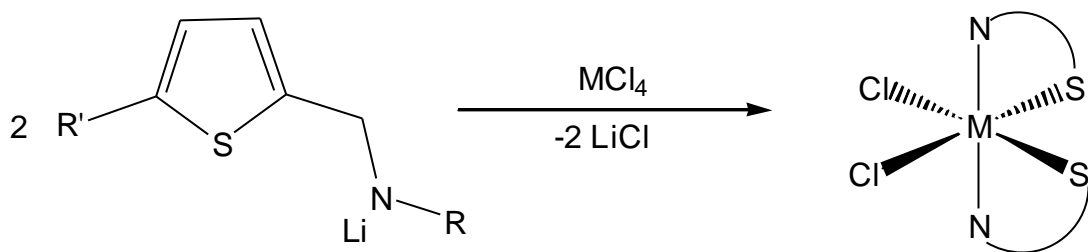
$\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Re}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}, \text{Zn}$

Abb. 15. Auszug aus einer Patentschrift der Fa. Symyx.

anderem auf die in Abbildung 15 gezeigte Struktur; jedoch fehlt jedwedes Beispiel. Ein paar wenige Beispiele werden für Cr- oder Ni-Komplexe mit S-N-Liganden vom L_2 -Typ angegeben, aber Komplexe von S-N-Liganden des L_2X -Typs finden keine Erwähnung.

Die Darstellung dieser Komplexe erfolgt über die teils in situ, teils separat hergestellten Li-Salze und Chloroprecursoren der 4. Gruppe-Metalle

via Salzmetathese. Dabei kommen neben den Tetrachloriden auch die entsprechenden THF-Addukte zum Einsatz. Beide Precursortypen führen zu den gewünschten Komplexen, wobei Reaktionen mit $\text{MCl}_4(\text{THF})_2$ -Vorläufern gelbe, dickflüssige Öle als Produkte ergeben. Umkristallisationsversuche aus unterschiedlich polaren Lösungsmitteln bleiben erfolglos. Aus Reaktionen, in denen Tetrachloride zum Einsatz kamen, kristallisierten die Komplexe bereitwillig in der Kälte aus (Schema 4). Ti-Precursoren können nicht erfolgreich



Metall	R	R'	
Zr	2,4-DMA	H	21
Zr	2,6-DMA	H	22
Hf	2,4-DMA	H	23
Hf	2,6-DMA	H	24
Hf	2,6-DMA	Me	25

Schema 4. Umsetzung der metallierten 2-(Aminomethyl)thiophene mit Gruppe 4-Precursoren.

eingesetzt werden, weil es während der Reaktion zur Bildung schwarzer Zersetzungsprodukte kommt. Da mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eindeutig paramagnetische Substanzen detektiert werden können, ist von einer Reduktion des Metallkations bzw. einer oxidativen Zersetzung des Liganden auszugehen.

Im Gegensatz zu den Liganden erscheint das $^1\text{H-NMR}$ -Signal der Methylengruppe nicht mehr bei etwa 4 ppm, sondern als Singulett bei knapp 5 ppm (Abbildung 16). Die Entschirmung der Methylenprotonen deutet auf eine Elektronendichte-Verschiebung zum Metallzentrum hin.

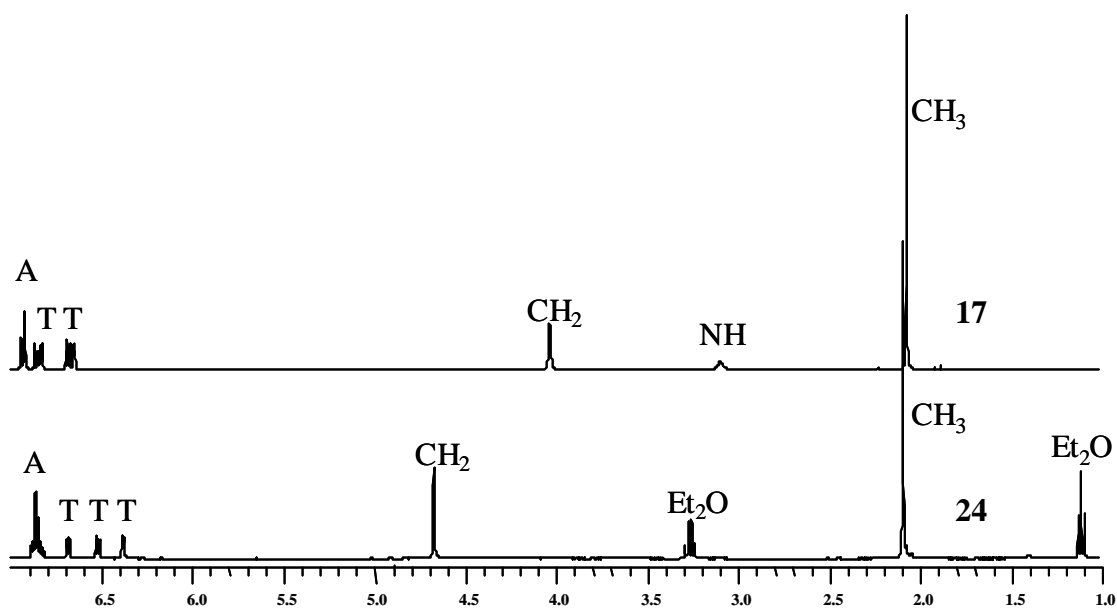


Abb. 16. Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Liganden **17** und Kristallen des Komplexes **24** in C_6D_6 .

Untereinander zeigen die NMR-Spektren der einzelnen Komplexe große Übereinstimmung. Die Elementaranalysen weichen in allen Fällen deutlich von den berechneten Werten der 2:1-Komplexe ab. Abweichungen für Kohlenstoffwerte von 8 % konnten bei allen Komplexen beobachtet werden. Legt man für die Berechnung allerdings einen dritten Liganden an Stelle eines Chloroliganden zu Grunde, so stimmen berechnete und gemessene Werte sehr gut überein. Somit liegt hier ein erster Hinweis dafür vor, dass sich vermutlich Komplexe des Typs ML_3Cl , und keine oktaedrischen Komplexe des Typs ML_2Cl_2 gebildet haben. Die NMR-Spektren lassen beide Varianten zu. Massenspektren führen zu keinem eindeutigen Ergebnis.

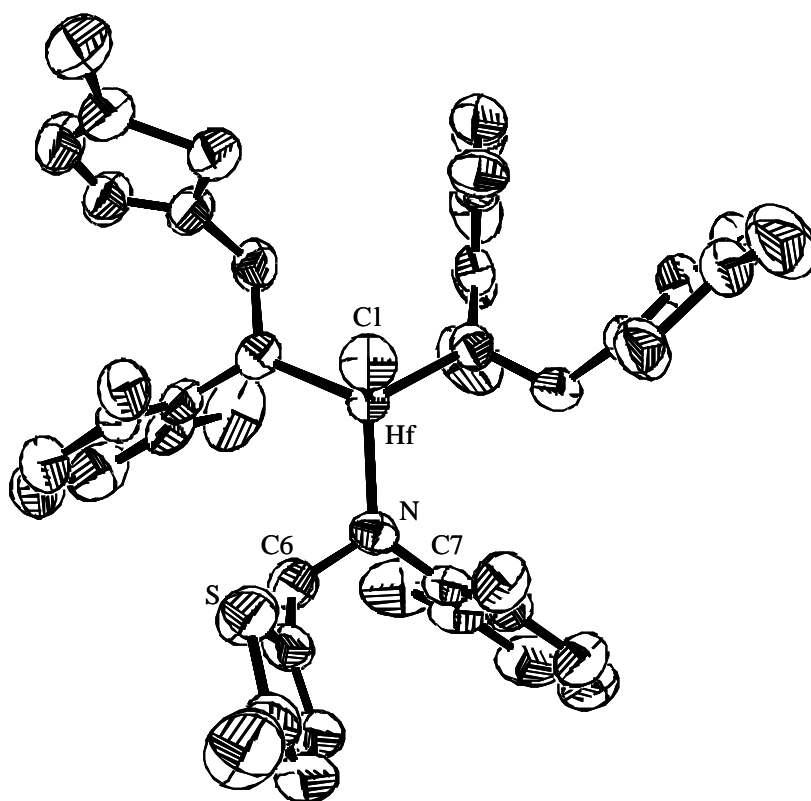


Abb. 17. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $Hf(MeSC_4H_2CH_2NC_8H_9)_3Cl$ (**25**) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet.

Eindeutige Beweise für 3:1-Koordinationen liefern Kristallstrukturanalysen. Einkristalle der Komplexe **22**, **24** und **25** wurden durch Abkühlen etherischer Lösungen auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten und röntgenstrukturanalytisch vermessen. Bei allen drei Festkörperstrukturen sind die Metallzentren tetraedrisch mit je einem Chloro- und drei Amidliganden umgeben. Das erklärt auch die geschilderten Befunde der Elementaranalysen.

Komplex **25** kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}$ aus und verfügt somit über eine trigonale Elementarzelle mit kristallographischer C_3 -Symmetrie der Moleküle entlang der Hf-Cl-Achse. Das Metallzentrum der Verbindung **25** ist also von drei organischen und einem Chloroliganden leicht verzerrt tetraedrisch umgeben. Die organischen Liganden sind

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Hf}(\text{MeSC}_4\text{H}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{H}_9)_3\text{Cl}$ (**25**).

Atome	Bindungslänge [Å]	Atome	Bindungslänge [Å]
Hf – N	2.015(3)	N – C6	1.480(6)
Hf – Cl	2.372(1)	N – C7	1.436(5)

Tabelle 4. Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindungen $\text{Hf}(\text{MeSC}_4\text{H}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{H}_9)_3\text{Cl}$ (**25**).

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N – Hf – N	112.33(7)	Hf – N – C6	119.1(3)	C6 – N – C7	112.8(3)
N – Hf – Cl	106.43(8)	Hf – N – C7	128.1(2)		

symmetrieäquivalent, sodass die kongruenten N-Hf-N-Winkel einen Wert von $112.33(7)^\circ$ haben. Der N-Hf-Cl-Winkel ist mit $106.43(8)^\circ$ etwas kleiner als der ideale Tetraederwinkel von 109.5° . Grund für die Abweichungen dürfte der höhere Raumanpruch der organischen Liganden sein. Die Hf-Cl- und die Hf-N-Bindungslängen verfügen über Werte von $2.3716(14) \text{ \AA}$ und $2.015(3) \text{ \AA}$. Vergleichswerte aus Tabelle 5 belegen kürzere Hf-Cl- als auch die Hf-N-Bindung als in tetraedrisch umgebenen Vergleichskomplexen wie $\text{Hf}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{Cl}$ (Hf-N = $2.040(10)$, Hf-Cl = $2.436(5)$). Verantwortlich dafür dürfte der reduzierte Donorcharakter der N-Atome sein, welcher durch den +M-Effekt des Amins auf den Phenylring hervorgerufen wird.

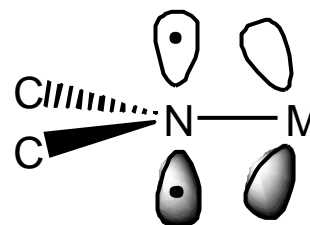
Komplexe des Typs $\text{M}(\text{NRR}')_x\text{Cl}_{4-x}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}; x = 1, 2, 3$) mit kleinen Alkylresten R und R' wie beispielsweise Methylgruppen existieren nicht als tetraedrische Komplexe, sondern lassen sich nur mittels koordinierender Lösungsmittel wie Ether, DME oder THF in einem oktaedrischen Ligandenfeld stabilisieren. Als Beispiele seien Verbindungen wie $\text{M}(\text{NMe}_2)\text{C}_2(\text{THF})_2$ ¹⁰³, $\text{M}(\text{NMe}_2)\text{C}_2(\text{DME})$ ¹⁰⁴ oder auch $\text{M}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{C}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ ¹⁰⁵ genannt deren lösungsmittelfreie, tetraedrische Komplexe nicht bekannt sind.

Tabelle 5. Vergleich verschiedener Bindungslängen von Komplexen des Typs ML_3Cl .

Komplex	M-N [Å]	M-Cl [Å]	Lit
Zr[N(SiMe ₃) ₂] ₃ Cl	2.070(3)	2.394(2)	[106]
Hf[N(SiMe ₃) ₂] ₃ Cl	2.040(10)	2.436(5)	[106]
Zr[NH(^t Bu ₃ Si)] ₃ CH ₃	2.032(4), 2.046(5), 2.040(4)	-	[107]
Zr[HC(SiMe ₂ N-4-TOL) ₃]Cl(LiCl·OEt ₂) ₃	2.082(2), 2.080(2), 2.081(2)	2.658(2)	[108]
Zr[HC(SiMe ₂ N-4-TOL) ₃]Cl(THF) ₂	2.097(2), 2.124(2), 2.096(3)	2.4991(8)	[108]
22	2.030(3), 2.026(3), 2.038(3)	2.417(1)	[d. A.]
24	2.016(4), 2.011(4), 2.026(4)	2.387(1)	[d. A.]
25	2.015(3)	2.372(1)	[d. A.]
Zr(NMe ₂) ₄	2.071(11)	-	[109]
Zr[NP(^t Bu) ₃] ₃ Cl	1.989(2), 1.988(3), 1.993(2)	2.460(1)	[110]

Im Gegensatz zu Komplex **25** kristallisieren die isotypen Verbindungen **22** und **24** in monoklinen Zellen ohne kristallographische C_3 -Symmetrie aus (Raumgruppe $P 2_1/n$). Sie enthalten neben vier Komplexmolekülen je vier nicht-koordinierende Ethermoleküle. Als Folge der Lanthanoidkontraktion dürfte die Isotypie eine Folge der vergleichbaren Ionenradien sein (Zr(IV) = 87 pm, Hf(IV) = 84 pm). Auch diese Metallzentren sind leicht verzerrt tetraedrisch umgeben. Die N-M-N-Winkel liegen zwischen $111.40(15)^\circ$ und $112.17(15)^\circ$ und weichen somit nur in geringem Maße vom Idealwinkel (109.5°) ab. Ähnliches gilt für die Cl-M-N-Winkel, deren Werte zwischen $106.57(11)^\circ$ und $107.47(11)^\circ$ liegen. Somit ist die Verzerrung der tetraedrischen Umgebung des Metallions in Komplex **25** stärker als in den Verbindungen **22** und **24**. Die Bindungslängen zu den jeweiligen Metallzentren sind leicht länger als in Verbindung **25**, wobei die des Zr-Komplexes **22** noch länger sind als die des Hf-Komplexes **24** (Tabelle 3 und Tabelle 6).

Die Ligandgerüste der Komplexe **22**, **24** und **25** zeigen große Übereinstimmungen. Allerdings nähern sich die M-N1-C5-, M-N1-C6- und C5-N1-C6-Winkel mit Werten von $117.47(11)^\circ$, $124.9(3)^\circ$ und $116.3(4)^\circ$ dem „Idealwinkel“ von 120° für sp^2 -hybridisierte N-Atome eher an als diejenigen des Komplexes **25**. Dessen Winkel verfügen über Werte von $119.1(3)^\circ$ (\sphericalangle Hf-N-C6), $128.1(2)^\circ$ (\sphericalangle Hf-N-C7) und $112.8(3)^\circ$ (\sphericalangle C6-N-C7). Dennoch kann man in allen drei Fällen von sp^2 -hybridisierten Stickstoffatomen ausgehen

**Abb. 18.** Skizzierung der Bindungsverhältnisse in sp^2 -hybridisierter Gruppe 4-Metall-Amidkomplexen.

(Abbildung 18). Nach dem von Green¹⁷⁹ eingeführten Formalismus eines voll besetzten p-Orbitals des Stickstoffs p-Bindung vor. Sie entsteht durch die Überlappung eines

Tabelle 6. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Hf}(\text{MeSC}_4\text{H}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{H}_9)_3\text{Cl}$ (**22** und **24**).

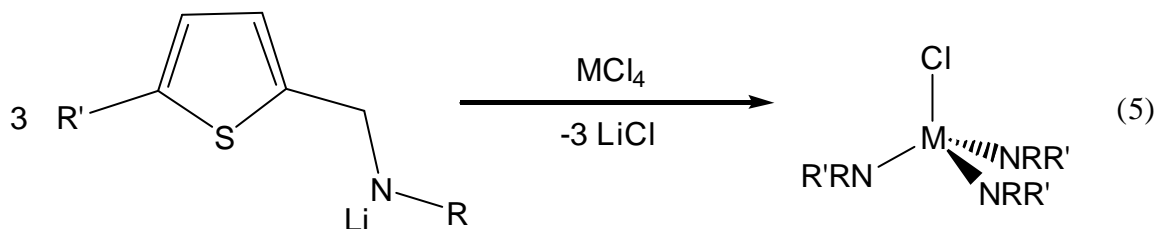
Atome	Bindungslänge [Å], 22	Bindungslänge [Å], 24	Atome	Bindungslänge [Å], 22	Bindungslänge [Å], 24
M – N1	2.030(3)	2.016(4)	M – Cl	2.417(1)	2.387(2)
M – N2	2.026(3)	2.011(4)	N1 – C5	1.490(5)	1.489(6)
M – N3	2.038(3)	2.026(4)	N1 – C6	1.429(5)	1.444(6)

Tabelle 7. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $\text{Hf}(\text{MeSC}_4\text{H}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{H}_9)_3\text{Cl}$ (**22** und **24**).

Atome	Winkel [°] (22)	Winkel [°] (24)	Atome	Winkel [°] (22)	Winkel [°] (24)
N1 – Hf – N2	111.4(2)	111.4(2)	N3 – Hf – Cl	107.5(1)	107.5(1)
N1 – Hf – N3	112.2(2)	112.2(2)	C5 – N1 – Hf	117.9(3)	117.9(3)
N2 – Hf – N3	111.8(2)	111.8(2)	C6 – N1 – Hf	124.9(3)	124.9(3)
N1 – Hf – Cl	106.6(1)	106.6(1)	C5 – N1 – C6	116.3(4)	116.3(4)
N2 – Hf – Cl	107.1(1)	107.1(1)	N1 – C5 – C4	113.8(4)	113.8(4)

voll besetzten p-Orbitals des Stickstoffs mit einem unbesetzten d-Orbital des Metalls. Somit handelt es sich bei den koordinierten Aminen um LX-koordinierte Liganden.

Da trotz einer 2:1-Stöchiometrie tetraedrischen 3:1-Komplexen des Typs ML_3Cl der Vorzug gegeben wird, bleibt die Frage zu klären, warum die S-Atome dieser „Chelatliganden“ nicht



koordinieren. Bochmann et al.¹¹¹ zeigten, dass ähnlich aufgebaute 2-Iminopyrrole über beide N-Atome koordinieren (Abb. 20, a und b). Nennenswerte geometrische oder sterische Unterschiede weisen die beiden Ligandsysteme nicht auf. Die N-C1-C2-Winkel der Pyrrole sind mit 120.83(15)°, 121.90(15)° (beide a) bzw. 119.38(11)° (b) zwar größer als die der

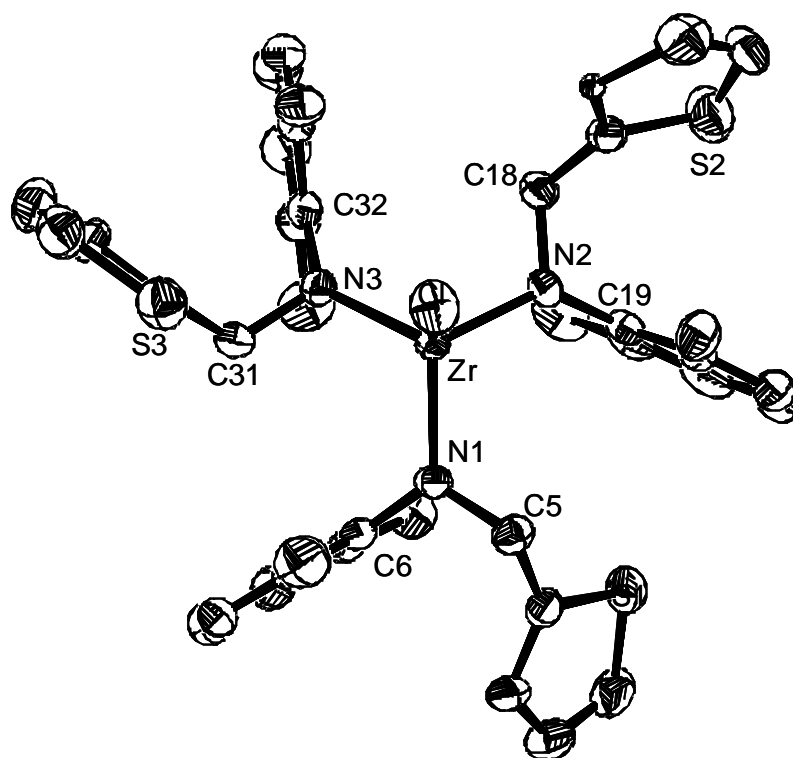


Abb. 19. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Zr}(\text{MeSC}_4\text{H}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{H}_9)_3\text{Cl}$ (**22**) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet.

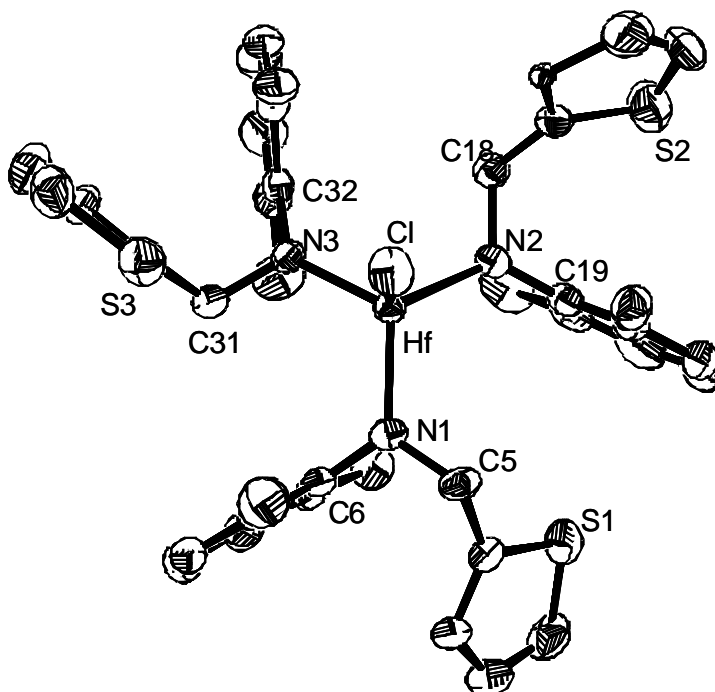


Abb. 20. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Hf}(\text{MeSC}_4\text{H}_2\text{CH}_2\text{NC}_8\text{H}_9)_3\text{Cl}$ (**24**) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet.

vorgestellten Thiophene ($\angle_{\text{N-C-C}} = 112.8(3)$ (**25**), $113.8(4)$ (**22**), $113.4(3)$ (**24**)), sie dürften aber kein Ausschlusskriterium für eine chelatisierende Koordination sein. Ebenfalls sind 2-Iminothiophenkomplexe mit niedervalenten, späten Übergangsmetallkationen¹¹² bekannt (Abb. 21, c), deren Liganden sowohl über den Stickstoff als auch über den Schwefel koordiniert sind¹¹³. Bei diesen Metallzentren handelt es sich um vergleichsweise weiche Säuren, die mit dem relativ weichen Thiophen bevorzugt reagieren. Da d^0 -Kationen wie Hf^{4+} oder Zr^{4+} über keine Valenzelektronen verfügen, sind sie eher als harte Säuren einzustufen, was eine schwächere Koordination zur Folge hat.

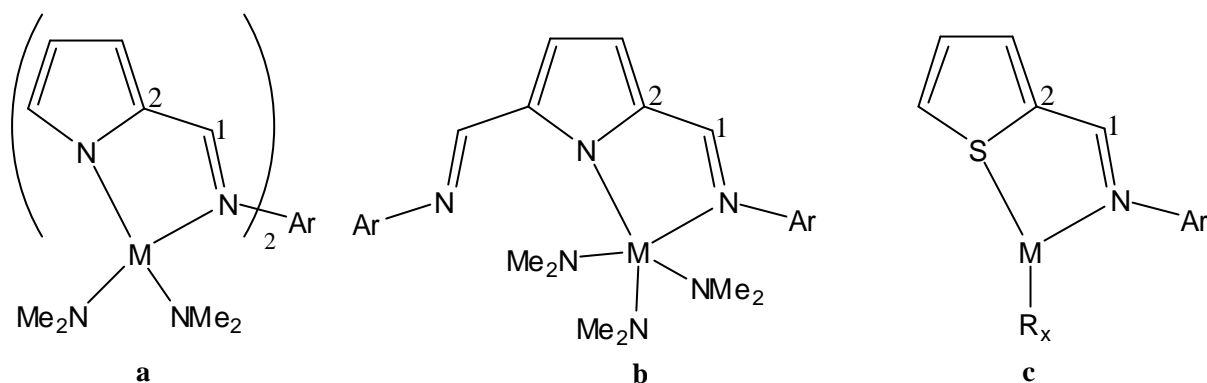


Abb. 21. Beispiele für zweizählige Ligandsysteme von Imino-5-Ringheterocyclen.

Thiophen ist im Vergleich zum Amid ein relativ schwacher Donor^{94, 114}. Obwohl intramolekulare Reaktionen in der Regel intermolekularen Umsetzungen vorgezogen werden, muss in diesem Fall die nukleophile Substitution des dritten Chloroliganden bevorzugt stattfinden. Der durch die potentielle Koordination des Thiophens gewonnene Chelateffekt scheint aber signifikant schwächer zu sein als der Effekt, der aus der Einführung des dritten Amids resultiert. Vermutlich wird dieser Schritt ein viertes mal nur auf Grund der sterischen Überfrachtung des Komplexes unterbunden.

3.4 Polymerisationsergebnisse

Die Komplexe **21**, **22**, **24** und **25** wurden auf ihre Polymerisationsaktivität gegenüber Ethylen getestet. Dabei zeigt sich, dass die Zr-Katalysatoren Ethylen in mäßigen Ausbeuten und die

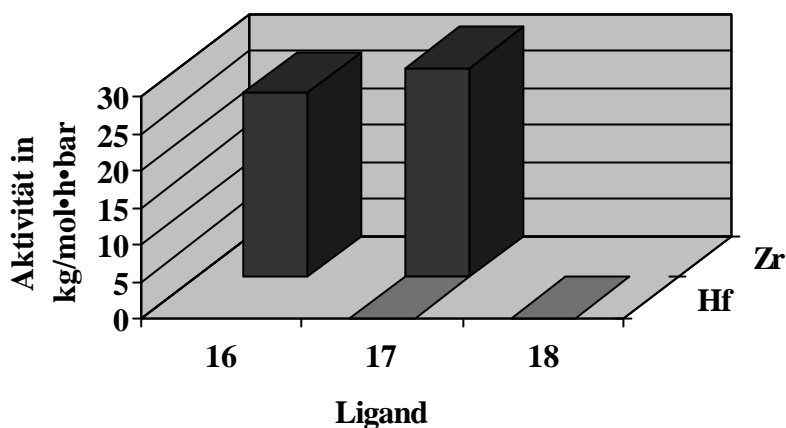
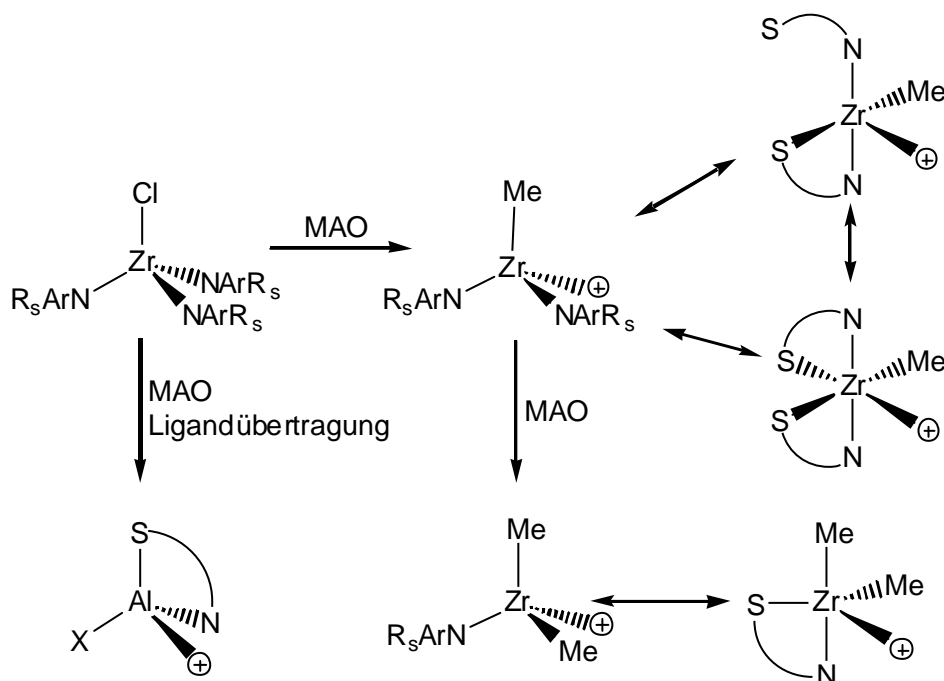


Abb. 22. Aktivitäten verschiedener Trisamid-Katalysatoren gegenüber Ethylen.

Hf-Komplexe Ethylen praktisch nicht polymerisieren. Katalysator **22** ist mit Aktivitätswerten von 28.4 kg/mol·h·bar aktiver als Katalysator **21** (24.96 kg/mol·h·bar). Diese Beobachtung ist vermutlich auf den gestiegenen sterischen Anspruch des Anilinrestes in der Nähe des Metallzentrums zurückzuführen.



Schema 5. Einige denkbare kationische Spezies nach der Aktivierung der 2-Iminothiophen-Komplexe mit MAO.

GPC-Analysen ergeben, dass die mit Hilfe der Zr-Katalysatoren erhaltenen Polyethylene eine extrem breite Molmassenverteilung ($M_w/M_n(12) = 252.59$, $M_w/M_n(13) = 126.68$) aufweisen. Nach der Aktivierung der einzelnen Komplexe mit MAO entsteht vermutlich eine Vielzahl verschiedener katalytisch aktiver Spezies. Denkbar wären nach einer Ligandübertragung auf das Aluminium eine Reihe von katalytisch aktiven Al- und Zr-Kationen. Gleiches gilt auch für den Fall, dass das überschüssige MAO einen zweiten oder dritten Liganden am Zr-Zentrum substituiert. Möglich wären auch über das Thiophen verbrückte Komplexe (Schema 5). Bedingt durch ihre unterschiedlichen Aktivitäten produzieren die diversen Kationen Polyethylen unterschiedlicher Molmassen, was breite Molmassenverteilungen mit sich bringt. Breit verteilte Polyethylene könnten durch ihre verminderte Kristallinität Vorteile bei beispielsweise Spritzgussanwendungen haben. DSC-Daten zufolge polymerisieren die Zr-Komplexe relativ unverzweigte Polyethylene. Der Kristallinitätsgrad des PE von Katalysator **21** liegt mit 71.4 % hoch.

Tabelle 8. Polymerisationsergebnisse.

Katalysator	21	22	24	25
(+ MAO)				
Auswage [g]	2.496	2.84	0.026	0.048
Aktivität				
[kg/mol•h•bar]	25	28	0.3	0.5
Schmelzpunkt [°]	140.0	136.5	131.4	133.1
Schmelzpunktsenthalpie				
? H_m [J/g]	209.1	163.9	155.5	188.3
Kristallinitätsgrad a [%]	71.4	55.9	53.1	64.3
Molmassen [g/mol]				
M_w	824455	417916	-	-
M_n	3264	3299	-	-
M_w / M_n	252.6	126.7	-	-

3.5 Zusammenfassung

Über eine zweistufige Synthese konnten mehrere aminofunktionalisierte Thiophenderivate **b** in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Einem Kondensationsschritt schloss sich die Reduktion des gebildeten Imins an. Die Kondensation zu den unterschiedlich substituierten Iminen erfolgte mit Hilfe unterschiedlicher Methoden, wobei die azeotrope Trocknung mittels Wasserabscheider kontrollierbar hohe Ausbeuten gewährleistet. Die Reduktion der Imine erfolgt am besten mit LiAlH_4 als Reduktionsmittel.

Die Li-Salze der 2-(Aminomethyl)-thiophene sind bei Raumtemperatur nicht beständig und erst bei -30 °C lagerfähig. Setzt man sie mit ZrCl_4 oder HfCl_4 im Verhältnis 2:1 um, werden tetraedrische Komplexe des Typs ML_3Cl gebildet, deren Liganden ausschließlich über die Amid-Stickstoffatome koordinieren. Dabei sind die Thiophene derart weit vom Metallzentrum entfernt, dass eine chelatisierende Koordination der Liganden ausgeschlossen werden kann. Vermutlich ist Thiophen ein zu schwacher Donor, sodass die Substitution eines dritten Chloroliganden durch ein Amid bevorzugt abläuft.

Bei Polymerisationstests gegenüber Ethylen zeigen sich die Zr-Katalysatoren aktiv, die Hf-Komplexe dagegen kaum. Das entstandene Polyethylen aus den Hf-Komplexen dürfte auf die Autokatalyse von MAO zurückzuführen sein. Laut GPC-Daten verfügen die Polyethylene der Zr-Katalysatoren über extrem breite Molmassenverteilungen. Dafür dürfte eine Vielzahl aktiver Spezies verantwortlich sein, die sich nach der Aktivierung bilden. Dazu zählt nach einem Ligandtransfer zu den überschüssigen Al-Kationen auch die Bildung von Kationen, an die wegen ihrer gestiegenen Elektrophilie Thiophen koordiniert ist.

Automatengestützte Ligandsynthesen sind nur bedingt möglich. Während der Ligandsynthese ist eine Abtrennung der Edukte der ersten Stufe nicht möglich. Zum anderen gibt es bei der zweiten Stufe das Problem der wässrigen Aufarbeitung, bei der der Automat Probleme bei der Abtrennung der flüssigen Phase haben dürfte. Durch Kombination einer Li-Salz-Bibliothek mit verschiedenen Metallvorläufern lassen sich aber schnell mehrere Dutzend Komplexe synthetisieren. Auf Grund der guten Löslichkeit der Komplexe könnte anschließend direkt polymerisiert werden. Wegen der mangelnden Chelatisierungsbereitschaft dieser Liganden wurden diese High Throughput Ansätze verworfen.

3.6 Experimenteller Teil

3.6.1 Darstellung neuer 2-(Aminomethyl)thiophen-Derivate

N-(Thiophen-2-ylmethyl)-2,4-dimethylanilin (13)

In einem 500 ml Schlenkkolben wurden je 0.1 mol 2-Thiophencarboxaldehyd (9.18 ml) und 2,4-Dimethylanilin (12.35 ml) in 300 ml Methylenchlorid vorgelegt. Dazu wurden 31 g MgSO_4 gegeben und für 24 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand destilliert. Das Produkt ging bei 0.08 torr und 139-141 °C in 46 % Ausbeute als leicht gelbes Öl über und wurde ohne weitere Reinigung und Analyse eingesetzt.

N-(Thiophen-2-ylmethyl)-2,4-dimethylanilin (16)

Unter Kühlung wurden 6.08 g LiAlH_4 in 450 ml THF suspensiert, und 9.89 g (0.076 mol) *N*-(Thiophen-2-ylmethyl)-2,4-dimethylanilin in wenig THF hinzugegeben. Anschließend wurde für zwei Tage zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten der braunen Lösung setzte man unter Kühlung vorsichtig 20 ml 10 %ige KOH-Lösung zu und erhitzte eine weitere Stunde unter Rückfluss. Dann wurde filtriert, und der Rückstand 4 mal mit Ether extrahiert und filtriert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der Destillation erhielt man 9.58 g (96 %) eines blass gelben Öls, dessen Siedepunkt bei 0.08 torr und 141 °C lag.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

? = 1.84 (s, 3 H, *p*- CH_3), 2.19 (s, 3 H, *o*- CH_3), 3.4 (br, 1 H, *NH*), 4.15 (s, 2 H, CH_2), 6.53 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, *m*-*H*), 6.7 (m, 1 H, Thiophen-H), 6.74 (m, 1 H, Thiophen-H), 6.81 (s, 1 H, *meta H*), 6.82 (dd, 1 H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, Thiophen-H), 6.92 (d, 1 H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, *o*-*H*)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

? = 17.4 (*p*- CH_3), 20.6 (*o*- CH_3), 43.8 (CH_2), 111, 122.5, 124.5, 124.9, 126.9, 127.9, 131.3, 143.7, 144

EI-MS:

m/z (%) = 217 (25) [M^+], 134 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$], 120 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_3\text{SCH}_2$], 97 (100) [$\text{C}_4\text{H}_3\text{SCH}_2^+$],

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NS}$ (217)	ber:	C: 71.84	H: 6.94	N: 6.44	S: 14.75
	gef:	C: 71.85	H: 7.04	N: 6.46	S: 14.63

***N*-(Thiophen-2-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin (14)**

In einem 500 ml Schlenkkolben, ausgestattet mit Wasserabscheider und Kühler, wurden 5.6 g Thiophen-2-carboxaldehyd (50 mmol), 12.1 g 2,6-Dimethylanilin (0.1 mol), 350 ml Toluol und 5 Tropfen Essigsäure vorgelegt. Es wurde solange zum Sieden erhitzt, bis sich im Wasserabscheider knapp 50 mmol Wasser (0.9 ml) abgeschieden hatten. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Toluol im Vakuum entfernt. Das überschüssige 2,6-Dimethylanilin wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Eine weitere Reinigung erfolgte nicht.

***N*-(Thiophen-2-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin (17)**

9 g LiAlH₄ wurden unter Kühlung in 450 ml THF suspensiert. Dazu wurde das ungereinigte *N*-(Thiophen-2-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin in wenig THF hinzugegeben. Anschließend wurde für zwei Tage zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten der braunen Lösung setzte man unter Köhlen vorsichtig 24 ml 10 %ige KOH-Lösung zu und siedete eine weitere Stunde. Dann wurde filtriert, und der Rückstand 3 mal mit Ether extrahiert und filtriert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der Destillation erhielt man 9.54 g (88 % bzgl. 2 Stufen) eines blass gelben Öls, dessen Siedepunkt bei 0.01 torr und 113 °C liegt.

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 2.06 (s, 6 H, CH₃), 3.08 (br, 1 H, NH), 4.03 (s, 2 H, CH₂), 6.65 (dd, 1 H, ³J_{H,H} = 3.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 0.6 Hz, H(2)-Thiophen), 6.68 (m, 1 H, H(3)-Thiophen), 6.83 (dd, 1 H, ³J_{H,H} = 5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, H(4)-Thiophen), 6.85 (m, 1 H, para-H (Ring)), 6.93 (m, 2 H, meta-H (Ring))

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 18.3 (CH₃), 47.3 (CH₂), 122.9 (Thiophen), 124.7 (Thiophen), 125 (C(4)-Thiophen), 126.8 (para-C, Ring), 129.1 (meta-C, Ring), 130.4 (ortho-C, Ring), 144.1 (SC, Thiophen), 145.6 (NC, Ring)

EI-MS:

m/z (%) = 217 (34) [M⁺], 120 (6) [M⁺-C₄H₃SCH₂], 97 (100) [C₄H₃SCH₂⁺], 91 (5) [C₇H₇⁺], 77 (7) [C₆H₅⁺]

C₁₃H₁₅NS (217)

ber:	C: 71.84	H: 6.94	N: 6.44	S: 14.75
gef:	C: 71.90	H: 6.89	N: 6.50	S: 14.82

***[N*-(Thiophen-2-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin]-lithium(I) · Et₂O (19)**

Es wurden 3.848 g / 17.73 mmol SN3 in 50 ml Ether gelöst und auf -15 °C gekühlt. Dazu wurden 6.45 ml / 17.73 mmol einer 2.75 M BuLi-Lösung in Hexan getropft und für 15 min

bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem 45 min bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde die Lösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach 30 min wurde der farblose Rückstand abfiltriert. Anschließend wurde dreimal mit je 5 ml kaltem Hexan gewaschen, Lösungsmittelreste wurden im Vakuum entfernt. Man erhielt 4.061 g (77 %) eines farblosen Pulvers, das bei -30 ° gelagert werden musste, weil es beim Lagern bei Raumtemperatur gelb wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 0.85 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7\text{ Hz}$, 6 H, OCH_2CH_3), 2.15 (s, 6 H, CH_3 (Anilin)), 3.02 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7\text{ Hz}$, 4 H, OCH_2CH_3), 4.53 (br, 2 H, CH_2), 6.6 (m, 2 H, Thiophen-*H*), 6.69 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8\text{ Hz}$, 1 H, Thiophen-*H*), 6.72 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3\text{ Hz}$, 1 H, para-*H* (Anilin)), 7.01 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3\text{ Hz}$, 2 H, meta-*H* (Anilin))

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 14.7 (OCH_2CH_3), 21.3 (CH_3), 52.8 (CH_2), 65.2 (OCH_2CH_3), 116.9 (para-*C*), 123 (Thiophen-*C*), 123.4 (Thiophen-*C*), 127.2 (Thiophen-*C*), 129.3 (ortho-*C*), 129.6 (meta-*C*), 151.1 (SCCH_2NR), 158.9 (ipso-*C*)

***N*-(5-Methylthiophen-2-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin (15)**

In einem 2 l Schlenkkolben wurden 5.02 g 5-Methylthiophen-2-carboxaldehyd (39.83 mmol) und 10 g 2,6-Diisopropylanilin (82.6 mmol) in 1 l Ethanol vorgelegt. Ferner wurden zwei Tropfen Ameisensäure zugesetzt. Dann wurde 2 Tage unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Mit Hilfe einer Kugelrohrdestille entfernte man zunächst im Vakuum nicht umgesetztes Edukt und destillierte anschließend bei 0.01 torr und $142\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Rohprodukt ab. Man erhielt 7.06 g (77.4 %) eines gelben Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 2.1 (s, 3 H, CH_3), 2.23 (s, 6 H, CH_3), 6.48 (dd, 1 H, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2\text{ Hz}$, *H*(2)-Thiophen), 6.89 (d, 1 H, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4\text{ Hz}$, *H*(3)-Thiophen), 7.03 (m, 1 H, Ring), 7.09 (m, 2 H, Ring), 7.82 (s, 2 H, *NCH*)

***N*-(5-Methylthiophen-2-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin (18)**

N-(5-Methylthiophen-2-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin wurde analog der Vorschrift von Verbindung **17** dargestellt. Man erhielt ein hellgelbes Öl in 79 % Ausbeute und mit einem Siedepunkt von $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 0.02 torr.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

? = 2.11 (s, 6 H, CH₃), 2.12 (s, 3 H, CH₃), 3.13 (br, 1 H, NH), 4.03 (s, 2 H, CH₂), 6.39 (d, ³J_{H,H} = 3.2 Hz, 1 H, Thiophen-*H*), 6.53 (d, ³J_{H,H} = 3.2 Hz, 1 H, Thiophen-*H*), 6.86 (m, 1H, para-*CH*), 6.94 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2 H, meta-*CH*)

¹³C-NMR (C₆D₆):

? = 15.1 (CH₃ (Thiophen)), 18.4 (CH₃), 47.7 (CH₂), 122.8 (para-*C*), 124.98 (CH (Thiophen)), 125.01 (CH (Thiophen)), 129.2 (para-*C*), 130.3 (meta-*C*), 139 (SC(CH₃)), 141.9 (SC(CH₂R)), 145.8 (ipso-*C*)

EI-MS:

m/z (%) = 231 (24) [M⁺], 134 (2) [M⁺-C₄H₃S], 120 (4) [M⁺-C₄H₃SCH₂], 111 (100) [CH₃C₄H₃SCH₂⁺], 91 (4) [C₇H₇⁺], 77 (9) [C₆H₅⁺]

C ₁₄ H ₁₇ NS (217)	ber:	C: 72.68	H: 7.41	N: 6.05	S: 13.86
	gef:	C: 73.44	H: 5.93	N: 6.14	S: 14.33

[*N*-(5-Methylthiophen-2-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin]-Lithium(I) · Et₂O (20)

Die Lithiierung von *N*-(5-Methylthiophen-2-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin erfolgte analog der Vorschrift von Verbindung **19**. Man erhielt 86 % Ausbeute eines farblosen Pulvers, das bei – 30 ° gelagert werden musste, weil es beim Lagern bei Raumtemperatur gelb wurde.

¹H-NMR (C₆D₆):

? = 0.97 (t, ³J_{H,H} = 7 Hz, 6 H, OCH₂CH₃), 2.06 (s, 6 H, CH₃ (Anilin)), 2.1 (br s, 3 H, CH₃ (Thiophen)), 3.13 (q, ³J_{H,H} = 7 Hz, 4 H, OCH₂CH₃), 4.36 (br, 2 H, CH₂), 6.27 (s, 1 H, Thiophen-*H*), 6.51 (s, 1 H, Thiophen-*H*), 6.73 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 1 H, para-*H* (Anilin)), 7 (d, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2 H, meta-*H* (Anilin))

¹³C-NMR (C₆D₆):

? = 14.7 (OCH₂CH₃), 14.9 (CH₃ (Thiophen)), 21.3 (CH₃ (Anilin)), 53.4 (CH₂), 65.3 (OCH₂CH₃), 117.3 (para-*C*), 123.5 (Thiophen-*C*), 125.4 (Thiophen-*C*), 129.3 (ortho-*C*), 129.5 (meta-*C*), 138.1 (SCMe), 148 (SCCH₂NR), 159.4 (ipso-*C*)

3.6.2 Komplexsynthese

Zr[SC₄H₃-CH₂N-C₆H₃(2-Me)(4-Me)]₃Cl (21)

651 mg (3 mmol) *N*-(Thiophen-2-ylmethyl)-2,4-dimethylanilin wurden in 20 ml Ether gelöst. Anschließend wurden bei –20 °C 1.2 ml einer 2.5 M BuLi-Lösung zugetropft. Dann wurde für 15 min bei dieser Temperatur und danach ein Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann kühlte man die Lösung auf –78 °C ab, und überführte eine Suspension von 565 mg (1.5 mmol) ZrCl₄(THF)₂ in 30 ml Ether in die Ligandlösung. Nach 10 min wurde auf

Raumtemperatur erwärmt, 1,5 h lang gerührt und filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen, erneut filtriert, und die Lösung auf etwa 1 ml eingeeengt. Sodann wurde das doppelte Volumen an Pentan zugesetzt und über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren. Nach dem Abheben des Lösungsmittels bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten 380 mg (49 %) eines erstarrten, orangenen Öls isoliert werden. Ein Umzukristallisieren des Öls in Toluol oder Ether war nicht möglich.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

? = 2.01 (s, 9 H, para- CH_3), 2.5 (s, 9 H, ortho- CH_3), 4.66 (s, 6 H, CH_2), 6.32 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.2\text{ Hz}$, 3 H, Thiophen-H), 6.67 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$, 3 H, ortho-H), 6.71 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 3.2\text{ Hz}$, 3 H, Thiophen-H), 6.77 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2\text{ Hz}$, 3 H, meta-H), 6.85 (br, 3 H, meta-H), 6.98 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2\text{ Hz}$, 3 H, Thiophen-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

? = 18.9 (para- CH_3), 20.9 (ortho- CH_3), 51.6 (CH_2), 123.9, 125.5, 125.9, 127, 127.6, 132.4, 134.1, 135.2, 143.2, 143.3

Hf[SC₄H₃-CH₂N-C₆H₃(2-Me)(4-Me)]₃Cl (23)

Für diese Synthese wurde analog der Vorschrift von Verbindung **21** vorgegangen. Allerdings wurde das in situ erzeugte Li-Salz 4 h unter Rückfluss zu Sieden erhitzt. Es wurde ein orangegelbes Öl in 43 % Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

? = 2.12 (s, 9 H, para- CH_3), 2.14 (s, 9 H, ortho- CH_3), 4.97 (s, 6 H, CH_2), 6.47 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1\text{ Hz}$, 3 H, Thiophen-H), 6.57 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1\text{ Hz}$, 3 H, Thiophen-C(2)H), 6.71 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1\text{ Hz}$, 3 H, Thiophen-H), 6.84 (m, 6 H, meta-H, ortho-H), 6.96 (m, 3 H, meta-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

? = 19.1 (para- CH_3), 20.9 (ortho- CH_3), 51.9 (CH_2), 124.5, 126.3, 127.5, 127.9, 129, 132.8, 134.5, 136.2, 143.5, 143.9

$\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{ClHfN}_3\text{S}_3$ (863)	ber:	C: 54.28	H: 4.91	N: 4.87	S: 11.15
	gef:	C: 55.24	H: 5.23	N: 4.62	S: 12.36

Zr[SC₄H₃-CH₂N-C₆H₃(2-Me)(6-Me)]₃Cl (22)

1 g (3.367 mmol) Lithium-*N*-(Thiophen-2-ylmethyl)-2,6-dimethylanilin wurde in 10 ml Ether gelöst. Bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ wurde diese Lösung langsam via Kanüle in eine Suspension von 392.3 mg (1.684 mmol) ZrCl_4 in 15 ml Ether transferiert. Bei dieser Temperatur wurde 2.5 h gerührt.

Über Nacht wurde der Reaktionskolben bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Dann wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde anschließend eingeeengt, filtriert und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht gelagert. Die ausgefallenen, orangegelben Kristalle wurde filtriert und in 55 % Ausbeute isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 2.09 (s, 18 H, CH_3), 4.71 (s, 6 H, CH_2), 6.37 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.46\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9\text{ Hz}$, 3 H, SCH), 6.52 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.46\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1\text{ Hz}$, 3 H, Thiophen-C3-H), 6.68 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9\text{ Hz}$, 3 H, Thiophen-H), 6.81-6.89 (m, 9 H, Anilin-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 19.1 (CH_3), 48.4 (CH_2), 125.6 (Thiophen-C(1)), 126.4 (para-C), 126.7 (Thiophen-C(2)), 127.8 (Thiophen-C(3)), 129.2 (meta-C (Anilin)), 136.3 (ortho-C (Anilin)), 140.4 (Thiophen-C(4)), 144.7 (ipso-C (Anilin))

Hf[SC₄H₃-CH₂N-C₆H₃(2-Me)(6-Me)]₃Cl (24)

Zur Synthese dieses Hf-Komplexes wurde analog der Vorschrift von Verbindung **22** verfahren. Zurück blieben dunkelorangene Kristalle in 81 % Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 2.08 (s, 12 H, CH_3), 4.67 (s, 4 H, CH_2), 6.38 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5\text{ Hz}$, 2 H, SCH), 6.52 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5\text{ Hz}$, 2 H, Thiophen-H), 6.63 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5\text{ Hz}$, 2 H, Thiophen-H), 6.81-6.89 (m, 6 H, Anilin-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 19 (CH_3), 47.4 (CH_2), 125.6 (Thiophen-C), 126.2 (Thiophen-C), 126.7 (Thiophen-C), 127.8 (para-C (Anilin)), 129.1 (meta-C (Anilin)), 136.8 (ortho-C (Anilin)), 140.8 (SCR), 144.7 (ipso-C (Anilin))

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{HfN}_2\text{S}_2$ (217)	ber:	C: 54.28	H: 4.91	N: 4.87	S: 11.15
	gef:	C: 54.64	H: 5.47	N: 4.81	S: 10.93

Hf[MeSC₄H₂-CH₂N-C₆H₃(2-Me)₂]₃Cl (25)

Zur Synthese dieses Hf-Komplexes wurde analog der Vorschrift von Verbindung **22** vorgegangen. Zum Einsatz kamen 533 mg (1.15 mmol) HfCl_4 und 544 mg (2.295 mmol) Li-Salz. Zurück blieben 530 mg dunkelorangene Kristalle in 51 % Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 1.99 (s, 9 H, CH_3 (Thiophen)), 2.17 (s, 18 H, CH_3 (Anilin)), 4.71 (s, 6 H, CH_2), 6.25 (m, 6 H, Thiophen-H), 6.8 – 6.95 (m, 9 H, Anilin)

^{13}C -NMR (C_6D_6):

? = 15 (CH_3), 19.1 (CH_3 (Anilin)), 47.8 (CH_2), 125.1 (Thiophen-C), 126 (para-C), 127.9 (Thiophen-C (CH_3)), 129.1 (meta-C), 136.8 (ortho-C), 138.8 (Thiophen-C (CH_3)), 140 (Thiophen-C (R)), 145 (ipso-C)

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{HfN}_2\text{S}_2$ (217)	ber:	C: 55.74	H: 5.35	N: 4.64	S: 10.63
	gef:	C: 55.44	H: 5.75	N: 4.71	S: 10.68

3.6.3 Polymerisationsergebnisse

Eine Lösung von 20 μmol des Katalysators in 70 ml Toluol wurde in einen dickwandigen 200 ml Glassreaktor überführt. Anschließend wurden 8.7 ml MAO (1000 facher Rückfluss an Al) zugesetzt und über 15 min auf 50 °C erwärmt. Der Reaktor wurde evakuiert und unter heftigem Rühren Ethylen ($p = 5$ bar) aufgepresst. Nach einer Stunde wurde das Ethylen abgelassen, die Lösung in 200 ml salzsaures Methanol gegeben und über Nacht gerührt. Die Polymere wurden abfiltriert und im Vakuum über Nacht getrocknet.

Tabelle 9. Polymerisationsergebnisse.

Katalysator (+ MAO)	21	22	24	25
Auswage [g]	2.496	2.84	0.026	0.048
Aktivität [kg/mol•h•bar]	24.96	28.4	0.26	0.48
Schmelzpunkt [°]	140.0	136.5	131.4	133.1
Schmelzpunktsenthalpie	209.1	163.9	155.5	188.3
? H_m [J/g]				
Kristallinitätsgrad α [%]	71.4	55.9	53.1	64.3
Molmassen [g/mol]				
M_w	824455	417916	-	-
M_n	3264	3299	-	-
M_w / M_n	252.59	126.68	-	-

3.7 Literaturverzeichnis

- [91] Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 127.
 [92] a) Kumar, R.; de Mel, V. S. J.; Sierra, M. D.; Herdershot, D. G.; Olivier, J. P. *Organometallics* **1994**, 13, 2079. b) Chen, B.-L.; Mok, K.-F.; Ng, S.-C.; Drew, M. G. B. *Polyhedron* **1999**, 18, 1211

- [93] Baumann, R.; Stumpf, R.; Davis, W. M.; Liang, L.-C.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7822.
- [94] Ankersmit, H. A.; Witte, P. T.; Kooijman, H.; Lakin, M. T.; Spek, A. L.; Goubitz, K.; Vrieze, K.; van Koten, G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6053.
- [95] a) Shekhawat, R. S.; Sharma, K. G.; Metha, R. K. *Z. phys. Chemie* **1982**, *263*, 974. b) Shulka, P. R.; Ahmad, N.; Shandra, S.; Misra, S.; Rastogie, R.; Narian, G. *J. Indian. Chem. Soc.* **1988**, *LXV*, 214. c) Metha, K. C.; Sharma, K. G.; Metha, R. K. *Indian. J. Chem.* **1982**, *21A*, 86. d) Constable, E. C.; Henney, R. P. G.; Tocher, D. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2467
- [96] a) Modder, J. F.; Ernsting, J.-M.; Vrieze, K.; de Wit, M.; Stam, C. H.; van Koten, G. *Inorg. Chim.* **1991**, *30*, 1208. b) van Stein, G.; van Koten, G. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *78*, L61. c) van Stein, G.; van Koten, G.; Blank, F.; Taylor, L. C.; Vrieze, K. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *98*, 107. d) van Stein, G.; van Koten, G.; Blank, F.; Taylor, L. C.; Vrieze, K. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *98*, 107.
- [97] Kobayashi, S.; Yasuda, M.; Hachiya, I. *Chem. Letters* **1996**, 407.
- [98] Imhof, W. *J. Organomet. Chem* **1997**, *533*, 31.
- [99] unveröffentlichte Ergebnisse Kristen, M. O., BASF AG, Ludwigshafen, GKT/P.
- [100] March, J. *Advanced Organic Chemistry* 3. Auflage, J. Wiley & sons, **1985**, 814.
- [101] Kobayashi, S.; Yasuda, M.; Hachiya, I. *Chem. Lett.* **1996**, *5*, 407.
- [102] Lund, C.; Hall, K. A.; Boussi, T.; Murphy, V.; Hillhouse, G. (Symyx Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA), US 6,362,309 B1, 2002.
- [103] a) Sinnema, P. J. *Doktorarbeit*; Universität Groningen **1997**. b) Brenne, S.; Kempe, R.; Arndt, P. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1995**, *621*, 2021.
- [104] Warren, T. H.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Wibbeling, B. *Organometallics* **2000**, *19*, 127.
- [105] Brand, H.; Capriotti, J. A.; Arnold, J. *Organometallics* **1994**, *13*, 4469.
- [106] Airoldi, C.; Bradley, D. C.; Chudzynsk, H.; Hursthouse, M. B.; Abdul, K. M.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2010.
- [107] Cummins, C. C.; van Duyne, G. D.; Schaller, C. P.; Wolczanski, T. P. *Organometallics* **1991**, *10*, 164.
- [108] Renner, P.; Galka, C.; Memmler, H.; Kauper, U.; Gade, L. H. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 71.
- [109] Hagen, K.; Holwill, C. J.; Rice, D. A.; Runnacles, J. D. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2032.
- [110] Guérin, F.; Steward, J. C.; Beddie, C.; Stefan, D. W. *Organometallics* **2000**, *19*, 2994.
- [111] a) Dawson, D. M.; Walker, D. A.; Thornton-Pett, M.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 459. b) <http://www.rsc.org/suppdata/dt/a9/a909125d/a909125d.txt> .
- [112] a) Shekhawat, R. S.; Sharma, K. G.; Metha, R. K. *Z. Phys. Chemie* **1982**, *263*, 974. b) Shulka, P. R.; Ahmad, N.; Chandra, S.; Misra, S.; Rastogi, R.; Narein, G. *J. Indian Chem. Soc.* **1988**, *LXV*, 214. c) Metha, K. C.; Sharma, K. G.; Metha, R. K. *Indian. J. Chem.* **1982**, *21A*, 86 d) Amari, C.; Ianelli, S.; Pelitti, C.; Pelizzi, P.; Predieri, G.; *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *211*, 89.
- [113] a) für Cu / Ag: Modder, J. F.; Ernsting, J.-M.; Vrieze, K.; de Wit, M.; Stam, C. H.; van Koten, G. *Inorg. Chim.* **1991**, *30*, 1208. b) für Pd: Constable, E. C.; Henney, R. P. G.; Tocher, D. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2467. c) für Cu / Ag: van Stein, G.; van Koten, G. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *78*, L61. d) für Ag / Cu: van Stein, G.; van Koten, G.; Blank, F.; Taylor, L. C.; Vrieze, K. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *98*, 107.
- [114] a) Ye, N.; Rogers, R. D.; Brechbiel, M. W.; Planalp, R. P. *Polyhedron* **1998**, *17*, 603. b) Banerjee, S. R.; Levadala, M. K.; Lazarova, N.; Wei, L.; Valliant, J. F.; Stephenson, K. A.; Babich, J. W.; Maresca, K. P.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6417.

4 Seitenketten- und rückergrat-funktionalisierte Amidinatoliganden für Polymerisationskatalysatoren

4.1 Einleitung

Auf der Suche nach Alternativen zu den auf Cyclopentadienyl-Liganden basierenden Polymerisationskatalysatoren wächst das Interesse an Postmetallocenen. Amidinate wurden bisher bevorzugt mit d^0 -Metallvorläufern umgesetzt. Beschrieben wurden Komplexe mit Metallen wie Al^{115, 116}, Sn¹¹⁷, Mo¹¹⁷, Lanthanoiden^{118, 119, 120}, V^{121, 122, 123, 124}, Nb¹²⁵, Ta¹²⁵, Os^{116c} und U¹²⁶. Als polymerisationsaktiv gegenüber α -Olefinen stellten sich Komplexe des Vanadiums, des Aluminiums und der Gruppe 4-Metalle heraus. Teuben et al. berichteten von V-Amidinatokomplexen, die Ethylen langsam oligomerisieren¹²¹, bzw. von seitenkettenfunktionalisierten Amidinatokomplexen des Vanadiums, die mit Aktivitäten von bis zu 447 kg/mol·h·bar Polyethylen bilden. Eine moderate Neigung zur Polymerisation von Ethylen zeigen Al-Amidinate. Nach der Aktivierung durch verschiedene Borate konnten maximale Aktivitäten von 4420 kg/mol·h·bar PE erreicht werden. Strukturchemische Untersuchungen an Li-Amidinen stellten Eisen et al.¹²⁷ vor.

Unser Interesse galt Gruppe 4-Metall-Komplexen. Sita¹²⁸ und Teuben¹²⁹ et al. führten eine Vielzahl von Amidinaten in $RMCl_3$ -Komplexe mit $R = Cp, Cp^*$ und $M = Ti, Zr, Hf$ ein. Teuben et al. gingen von der Voraussetzung aus, dass aktivierte Gruppe 4-Metall-Cp-Amido-Katalysatoren (12 Valenzelektronen) erfolgreiche Polymerisations-Katalysatoren sind. Sie postulierten weiter, dass auch Amidinato-Halbsandwich-Komplexe gute Polymerisationskatalysatoren sein müssten. Dieser Typ verfügt im aktivierten Zustand ebenfalls über 12 Valenzelektronen. Sie beobachteten allerdings maximale Aktivitäten von 60 kg/mol·h·bar gegenüber Ethylen und 55 kg/mol·h·bar gegenüber Propylen.

Sita et al. setzten Amidinatokomplexe der Struktur $M(C_5R_5)[RNC(R')NR'']X_2$ als Polymerisations-Katalysatoren ein. Sie variierten bewusst die Reste R, R' und R'', um sowohl elektronische als auch sterische Effekte der Liganden zu untersuchen. Als Precursor diente $MCp^*(CH_3)_3$ mit $M = Ti, Zr, Hf$. Sie belegten die Insertion von verschiedenen und zum Teil unsymmetrisch substituierten Carbodiimiden in M-CH₃-Bindungen. So konnte eine Reihe von Prokatalysatoren mit zum Teil chiralen Metallzentren erhalten werden. Die beiden Enantiomere lassen sich auf Grund niedriger Energiebarrieren von etwa 15 kcal/mol^{128d} über

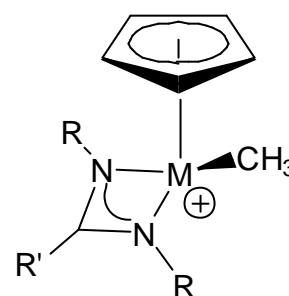


Abb. 23. Beispiel für einen aktivierten Cp-Amidinato-komplex.

einem trigonal bipyramidalen Übergangszustand leicht ineinander überführen. Auch diese Katalysatoren zeigten gegenüber Ethylen nur Aktivitäten von maximal 22 kg/mol•h•bar. Sita et al. berichteten von lebenden 1-Hexenpolymerisationen^{128g} mit Aktivitäten von 110 kg/mol•h•bar und von lebenden, isospezifischen Vinylcyclohexanpolymerisationen^{128h}. Ebenso berichteten Sita et al., dass die unsymmetrisch substituierten Amidinatokomplexe Blockcopolymer^{128b} von 1,5-Hexadien und 1-Hexen mit maximalen Molmassen von 30900 g/mol bilden.

In den vergangenen Jahren wurden auch Cp-freie Amidinatokomplexe vorgestellt (Tabelle 10). Als besonders aktiv gegenüber 1-Olefinen hat sich keines der aufgeführten Systeme erwiesen. Man erkannte trotz starker Variation des sterischen Anspruchs der Amidinatreste, dass die Polymerisationsaktivitäten gegenüber Ethylen stets um 15 kg/mol•h•bar lagen. Dies verwundert, denn beispielsweise die $M[\text{CyNC}(\text{CH}_3)\text{NCy}]_2\text{Cl}_2$ -Katalysatoren von Richeson et al.¹³⁵ verfügen über weniger Valenzelektronen als hochaktive Zirconocene. Folglich sollte das Metallzentrum mangels Elektronendichte nukleophiler sein als bei Zirconocen und so zu höheren Ausbeuten führen. In Folge dessen sind die geringeren Polymermengen nur schwer zu erklären.

Ziel dieser Arbeit war es, über die Einführung eines henkelverknüpften Heteroatoms im Rückgrat des Amidinats eine neue Klasse aktiver Katalysatoren zu erschließen. Diese neuen Liganden steuern, formal nach der Oxidationsstufen-Abzählmethode betrachtet, zu potentiellen Komplexen 4 Elektronen über das Amidinat (LX-Ligandfragment) und 2 Elektronen über das eingeführte Heteroatom (L-Ligandfragment) bei. Somit sind sie als 6-

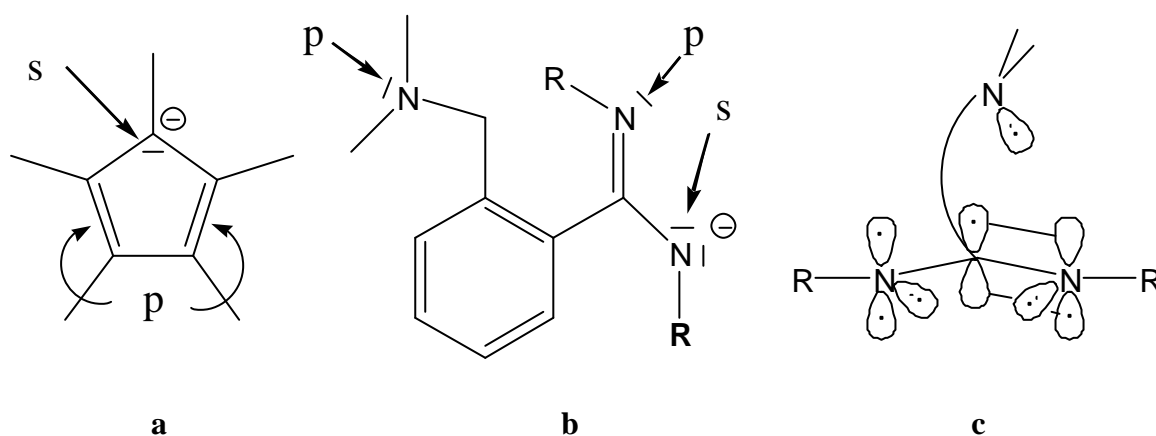


Abb. 24. Vergleich der elektronischen Strukturen des Cp*-Ligand (a) mit einem Amidinatoliganden (b). Beide Liganden können 6 Elektronen für Bindungen zum Metall bereit stellen. Teil (c) verdeutlicht, welche Elektronen im Falle des funktionalisierten Amidinats für Bindungen zum Metall zur Verfügung stehen.

Tabelle 10. Rückblick auf die Entwicklungen der Amidinatokomplexe.

Jahr	Entwicklung	Literatur
1973	Erstes Li-Amidinat isoliert.	[130]
1988	Erste Gruppe 4-Metall-Amidinatokomplexe synthetisiert und strukturell analysiert.	[147]
1993	Neue Titan-bis(trimethylsilyl)benzamidinatotitan)-Komplexe in den Oxidationsstufen +II, +III, + IV.	[131]
1993	Erste Cyclopentadienyl-Amidinato-Komplexe mit Gruppe 4-Metallen.	[129b]
1995	Erste monomere Gruppe 4-Metall [N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato]-Komplexe und deren Polymerisationseigenschaften.	[147]
1995	Erste alkylsubstituierte Amidinatokomplexe des Titans.	[132]
1995	N,N'-Dimethyl-p-tolylamidinatotitan(IV): Synthese, Struktur und Polymerisationseigenschaften.	[133]
1998	Einführung von seitenketten-funktionalisierten Amidinatokomplexen des Vanadiums.	[134]
1998	Sterisch anspruchsvollere Bis(alkylamidinato)-komplexe mit Metallen der Gruppe 4.	[135]
1998	Titan (II), -(III), -(IV) Amidinatokomplexe zur Aktivierung von Luftstickstoff.	[136]
1998	Druckabhängige Stereoselektivität bei der Polymerisation von Propylen.	[137]
1998	Stereoselektive Polymerisation von α -Olefinen unter Verwendung von chiralen Benzamidinato-Komplexen der Gruppe 4-Metalle.	[138]
1999	Synthese, Struktur und Koordinationschemie von dreizähnigen, sechs-Elektronendonor-Amidinatokomplexen.	[139]
2000	Stereospezifische, lebende 1-Hexenpolymerisation mit Cp*-Amidinatokomplexen des Zirkoniums.	[128g]
2001	Synthese und Charakterisierung neuer oxalischer, binuclearer Amidinatokomplexe.	[140]
2001	Neuer Syntheseweg für Li-Amidinate und deren strukturelle Aufklärung.	[127]
2002	Titan-Imidokomplexe mit seitenketten-funktionalisierten Benzamidinatoliganden.	[141]

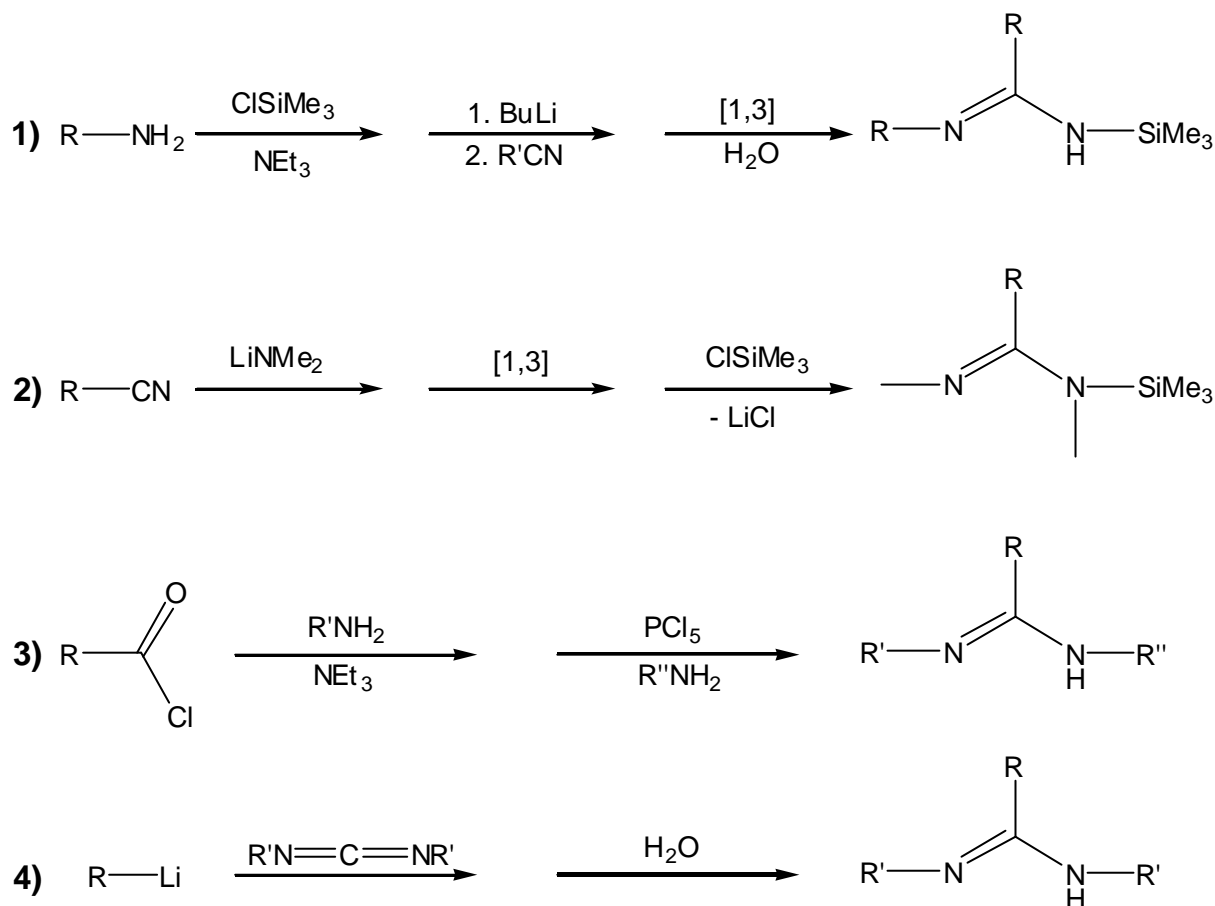
Elektronendonator (L_2X -Ligandfragment) isoelektronisch zu Cp-Liganden (Abb. 22). Das verbleibende freie Elektronenpaar und die Doppelbindung des Amidinats werden zur Delokalisation herangezogen. Das ist auch der Grund, warum ein Amidinat definitiv keine 6 Elektronen für die Bindung zum Metall beisteuern kann. Gleiches gilt auch für seitenketten-funktionalisierte Amidinate.

Im Sinne einer automatengesteuerten Ligand- und Komplexsynthese mit kleinen Änderungen am Ligandgerüst sollten diese Verbindungen in guten Ausbeuten isolierbar sein. Direkt im Anschluss wären Polymerisationsexperimente denkbar. So ließe sich innerhalb kürzester Zeit ein stark erhöhter Probendurchsatz fahren, was eine beschleunigte Optimierung der Katalysatoren zur Folge hätte.

4.2 Synthese neuer Amidinatoliganden

4.2.1 Rückgrat-funktionalisierte Amidinate und deren Lithiumsalze

Für die Synthese von Amidinaten stehen verschiedene Syntheserouten zur Verfügung. Eine Standardmethode stellten Teuben et al.¹²³ vor, indem sie primäre Amine mit Chlorsilanen

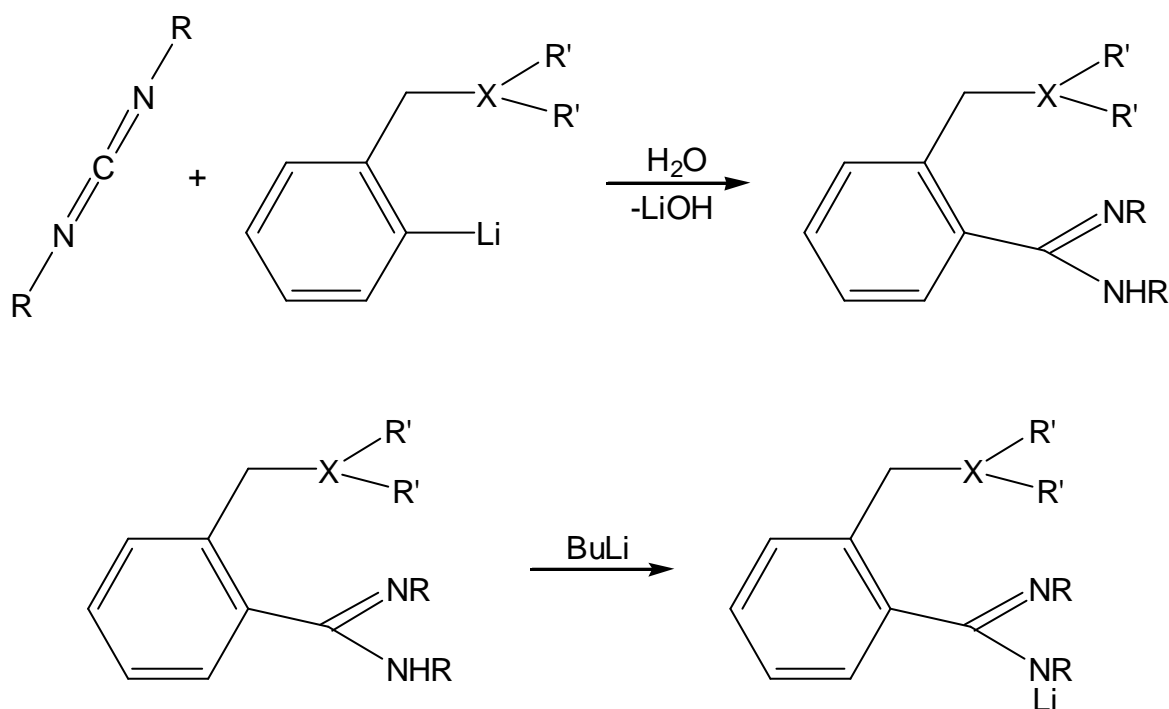


Schema 6. Synthesewege für die Darstellung von Amidinaten.

unter Abspaltung von HCl umsetzen (Schema 6, 1). Das anschließend metallierte Amin wird dann mit Arylcyaniden umgesetzt und wässrig aufgearbeitet. Auf diese Weise konnten die ersten seitenketten-funktionalisierten Amidinate hergestellt werden^{121, 138, 141, 142}. Ähnlich lassen sich auch Arylcyanide direkt mit metallierten Aminen umsetzen (Schema 6, 2)¹³³. Nach einer [1,3]-sigmatropen Umlagerung¹⁴³ reagieren sie mit Chlorsilanen unter Abspaltung von LiCl weiter. Da diese Amidinate aber nicht zu deprotonieren sind, müssen für metallorganische Umsetzungen Precursoren gefunden werden, die den SiMe₃-Rest abspalten. Methode 3 beruht auf der Reaktion von Säurechloriden mit primären Aminen. Das Säureamid und ein weiteres primäres Amin reagieren dabei unter Wasserabspaltung. Als Hilfsreagenz bei der Kondensation wird PCl₅ eingesetzt, das Reaktionswasser aus dem Gleichgewicht entfernt. Diese 3 Wege haben den Vorteil, dass die synthetisierten Amidinate auf einfache Weise

unsymmetrisch substituierbar sind, und sich so leicht weitere Donoratome in das Amidinatgerüst einbauen lassen. Die von uns gewählte Strategie (4) gewährleistet - ausgehend von käuflichen Edukten - in einem einzigen Reaktionsschritt die Synthese von Amidinaten in guten Ausbeuten.

Zunächst wurde das Li-Salz von N,N-Dimethylbenzylamin¹⁴⁴, das wegen des Chelateffekts des Stickstoffs selektiv in ortho-Position lithiiert wird, im bis zu 5-fachen Überschuss mit verschiedenen Carbodiimiden umgesetzt¹⁴⁵. Später konnten wir zeigen, dass dieser Überschuss an Nucleophil unnötig war, denn auch äquimolare Ansätze führten nach der wässrigen Aufarbeitung zu Ausbeuten über 90 % an Amidinat.



Amidinat mit X = N, R' = Me	n =	R =		Li-Amidinat mit X = N, R' = Me	n =	R =	
DCC1	1	Cy	26	LiDCC1	1	Cy	30
DCC2	1	CHMe ₂	27	LiDCC2	1	CHMe ₂	31
DCC3	1	CMe ₃	28	LiDCC4	2	Cy	32
DCC4	2	Cy	29				

Schema 7. Darstellung der rückgrad-funktionalisierten Amidinate und deren Li-Salze.

Anhand von Schema 7 lässt sich erahnen, welches Potenzial High Throughput Ansätze eröffnen. In kurzer Zeit lassen sich mit Hilfe des Automaten durch Variation des Henkelatoms

X, der Reste R und R' bzw. durch Änderungen an der Henkelgestalt ganze Bibliotheken neuer Liganden erschließen.

Alle dargestellten Amidinate liegen farblos und kristallin vor. Charakteristisch für die ^1H -NMR-Spektren bei Raumtemperatur sind die breiten Signale der beiden α -ständigen Protonen

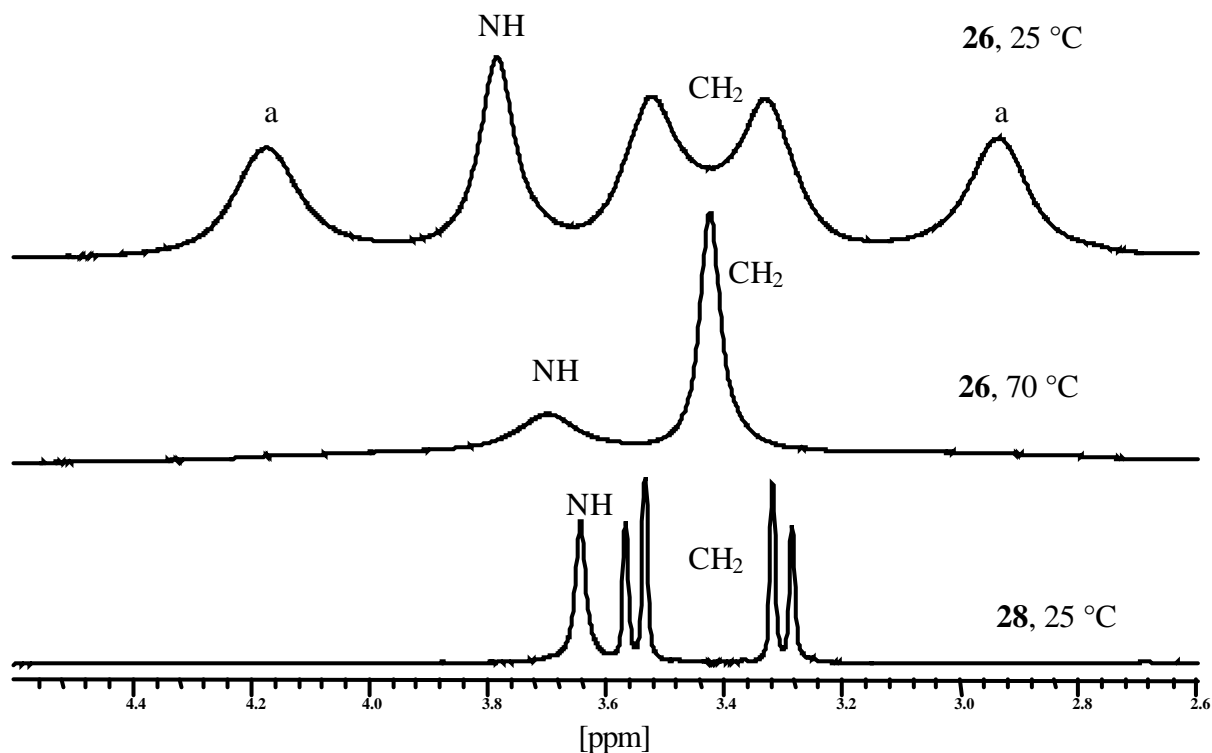


Abb. 25. Vergleich von Ausschnitten aus den ^1H -NMR-Spektren von **26** und **28** in Benzol- d_6 bei 25 °C und 70 °C.

der Cyclohexylringe (**26**, **29**) bzw. der Isopropylgruppen (**27**). Bei einem Vergleich der Spektren von stark vergrößertem **26** mit **28** lassen sich die Signale eindeutig zuordnen. Erst bei Temperaturerhöhungen auf 70 °C in Benzol wird die Rotationsbarriere der $\text{C}_{\text{Amidinat}}\text{-C}_{\text{Ph}}$ -Bindung überwunden. Folglich erfahren die beiden Protonen der Henkel-Methylengruppe chemisch gleiche Umgebung und erscheinen als Singulett. Des weiteren delokalisieren das Amidinatproton und auch die beiden α -ständigen Protonen der Cyclohexylringe (bzw. der Isopropoxygruppen) deutlich leichter, sodass deren Signale kleiner und breiter werden. Eine Übersicht mesomerer Grenzstrukturen zeigt Abbildung 26. Ferner tragen in Falle von **26** und **29** die zahlreichen Konformere des Cyclohexanrings zur Signalunschärfe bei. Gleiches gilt für die cis- und trans-Isomere der Doppelbindung.

Im Falle von **28** mit seinen sterisch noch anspruchsvolleren *tert*-Butylgruppen ist eine Rotation entlang der $\text{C}_{\text{Amidinat}}\text{-C}_{\text{Ph}}$ -Achse noch weiter erschwert. Eine derartige Rotation erfordert je eine cis- und eine transständige *tert*-Butylgruppe. Wenn also parallel eine Rotation um die C-N-Einfachbindung nötig ist, wird das Amidinatproton in seiner

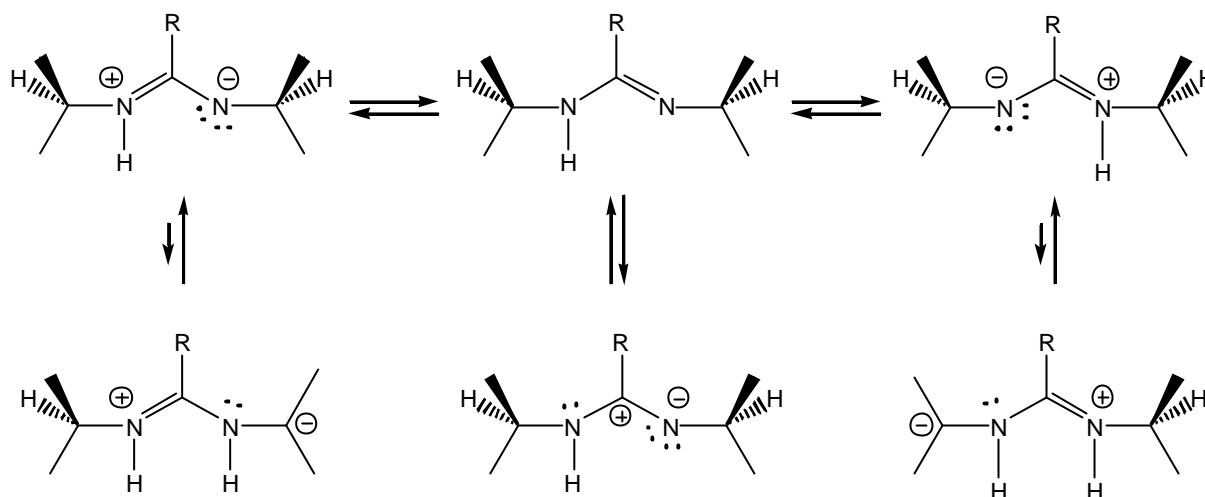


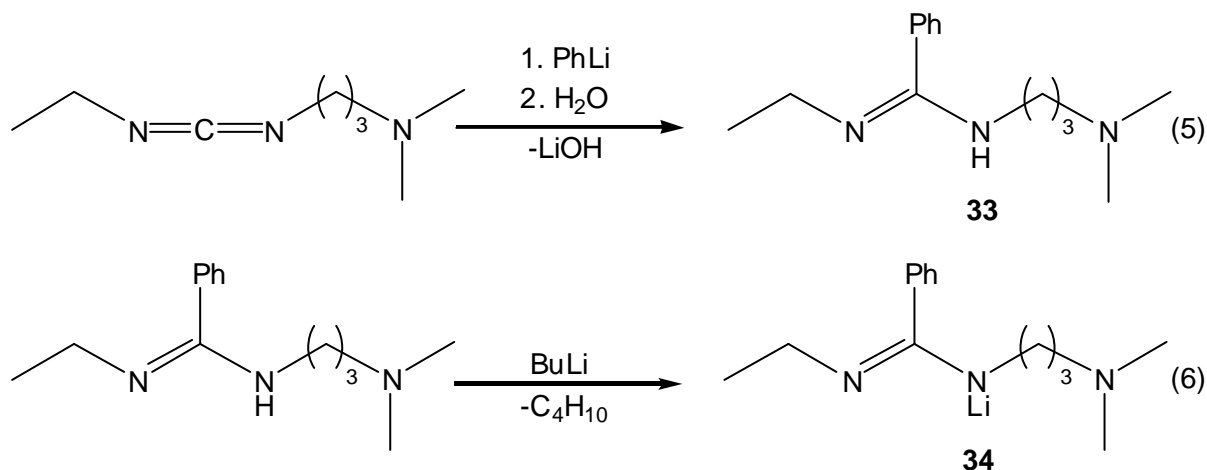
Abb. 26. Darstellung möglicher mesomerer Grenzstrukturen in Amidinaten mit α -ständigen Protonen.

Umlagerung eingeschränkt. Als Konsequenz erhält man ein im Vergleich zu **26** deutlich schärferes Signal für dieses Proton. Ferner ist es für die Methylengruppe des Henkels schwieriger geworden, eine chemisch gleiche Umgebung wodurch ein schärferes Signal zu erklären ist (Abbildung 25).

Die Lithiumsalze der entsprechenden Amidinate wurden durch Umsetzen der freien Liganden mit BuLi in Ether und durch Ausfällen der Salze aus konzentrierten Lösungen in der Kälte in guten Ausbeuten als farblose Pulver erhalten.

4.2.2 Seitenketten-funktionalisierte Amidinate

Zur Darstellung des seitenketten-funktionalisierten Amidinates **33** nutzten wir die gleiche Route wie für die oben beschriebenen Amidinate. Als Nukleophil diente in diesem Fall PhLi. Das unsymmetrisch substituierte, temperaturempfindliche Carbodiimid ist käuflich erhältlich. In Anlehnung an die Methode von Miginiac¹⁴⁵ ist eine wässrige Aufarbeitung nötig, weil das Phenyllithium im Überschuss eingesetzt wurde. Auch das luft- und feuchtigkeitsempfindliche Li-Salz **34** konnte wie oben beschrieben erhalten werden.



4.3 Synthese neuer Amidinatokomplexe

4.3.1 Darstellung rückergrat-funktionalisierter Amidinatokomplexe

Wie in der Einleitung erwähnt, ist eine Vielzahl von Amidinatokomplexen in der Literatur beschrieben. Allerdings sind nie rückergrat-funktionalisierte Amidinatokomplexe erwähnt worden. Ein Patent der Firma Symyx¹⁴⁶ erhebt zwar allgemeine Ansprüche auf dieses Ligandengerüst, (Abbildung 27) doch Beispiele für erhaltene Komplexe werden nur sehr spärlich und ohne analytische Daten angegeben.

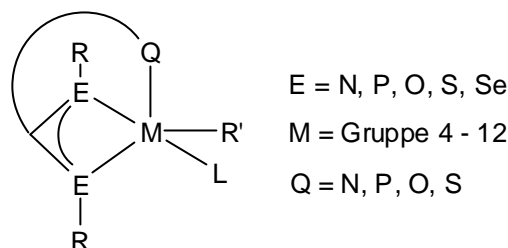
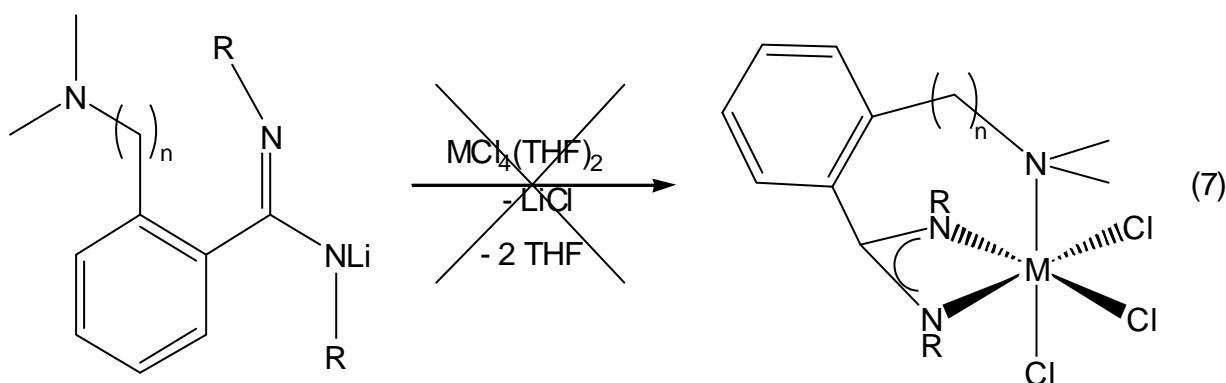


Abb. 27. Patentierte Ansprüche der Fa. Symyx.

Wir verfolgten die Idee, die zu CpLi isoelektronischen Li-Salze der Liganden **30-32** mit Gruppe 4-Metallvorläufern äquimolar umzusetzen. Nachdem sich die Tetrachloride wegen

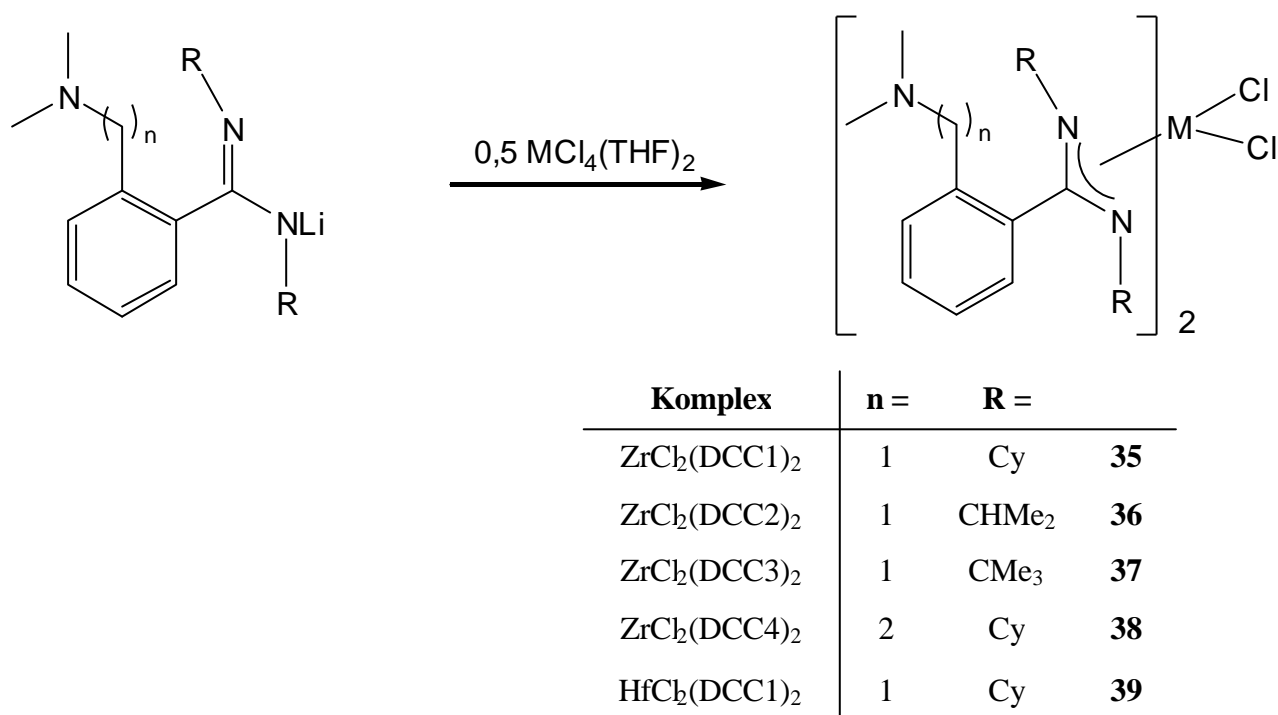


ihrer schlechten Löslichkeit als ungeeignet erwiesen hatten, wurden entsprechende THF-Addukte als Precursoren eingesetzt, zumal das THF nach den Umsetzungen nicht mehr koordinativ gebunden ist.

Aus den ersten äquimolaren Umsetzungsversuchen von **30 - 32** mit $ZrCl_4(THF)_2$ wurden stets hellgelbe Pulver isoliert, deren zahlreiche Signale in dem NMR-Spektrum nicht zugeordnet werden konnten. Außerdem wurden nach den jeweiligen Reaktionen stets größere Massen farblosen Pulvers abfiltriert, als das ausgefallene LiCl hätte ergeben können. Scheinbar kommt es in keinem Fall zur gewünschten Koordination des dritten Heteroatoms, denn für die Methylene- (**35, 36**) bzw. Ethylengruppe (**38**) der entsprechenden Komplexe erkennt man in den entsprechenden 1H -NMR-Spektren weder eine Verschiebung der Signale noch eine Änderung der Signalmultiplizität. Vermutlich sind die Henkel nicht in der Lage zu koordinieren, weil vom Metallzentrum bis zum ersten Kohlenstoffatom des Benzolrings drei

Bindungen vom Metallzentrum wegzeigen. Diese weite Distanz zum Metall kann der „kurze“ Rest des Henkels nicht mehr überbrücken. Die Tatsache, dass bislang kaum Zr-Komplexe bekannt sind, an die nur ein Amidinat koordiniert ist¹⁴⁷, animierte uns, die gleichen Liganden im Verhältnis 2:1 zum Metall einzusetzen.

Erfolgreich synthetisiert werden konnte eine Serie von Bis(arylamidinato)komplexen des Typs $M(\text{RNC}(\text{R}')\text{NR})_2\text{Cl}_2$ mit $M = \text{Zr}, \text{Hf}$ und $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$. Nach der Umkristallisation in Ether konnten die entsprechenden hellgelben, oxidations- und hydrolyseempfindlichen Komplexe isoliert werden. Versuche mit $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ ergaben nicht



Schema 8. Darstellung verschiedener Amidinatokomplexe.

zu identifizierende Substanzgemische. Die Zr- und Hf-Komplexe weisen keine nennenswerten Unterschiede bezüglich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auf. Die α -Protonen der Cyclohexylringe erscheinen deutlich tieffeldverschoben als die restlichen aliphatischen Protonen dieser Komplexe, was ausschließlich auf die Koordination des Amidinats und nicht des Henkel-N-Atoms hindeutet. Mit einer Verschiebung von 2.6 ppm liegen die α -Protonen im Bereich strukturverwandter Komplexe^{135, 139, 141}. Lediglich Littke et al.¹³⁵ beobachteten bei $\text{Zr}[\text{CyNC}(\text{Me})\text{NCy}]_2\text{Cl}_2$ -Komplexen durchgehend 4 Protonen im Bereich von 3.9 ppm.

Die einzelnen Cyclohexylringe von **35** und **38** sind laut ^1H -NMR-Spektrum spektroskopisch identisch, treten jedoch im ^{13}C -NMR-Spektrum als breite Signale in Erscheinung. Grund dafür sind mehrere Faktoren: zum einen erfährt der Cy-Ring durch verschiedene Konformere

chemisch unterschiedliche Umgebungen und zum anderen kann die N-C-Bindung trans oder cis zur C-C-Bindung des Rückgrates stehen. Der Amidinatokohlenstoff wurde durchgehend bei knapp 180 ppm beobachtet und liegt damit bei gleichen Verschiebungswerten wie bei ähnlichen Amidinatokohlenstoffe^{135, 139}. Dieser Befund ist ein sicherer Beleg für die Koordination des Amidinats am Metall. Versuche, die 2:1-Komplexe **35** und **38** äquimolar mit $MCl_4(THF)_2$ -Precursoren umzusetzen, schlugen ebenso fehl wie der Versuch, je ein Äquivalent Precursor und Li-Salz in THF umzusetzen.

Um Genaueres über die Koordinationsgeometrie der 2:1-Komplexe zu erfahren, wurde von Kristallen der Verbindung **35** eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer konzentrierten etherischen Lösung von **35** auf -30 °C erhalten.

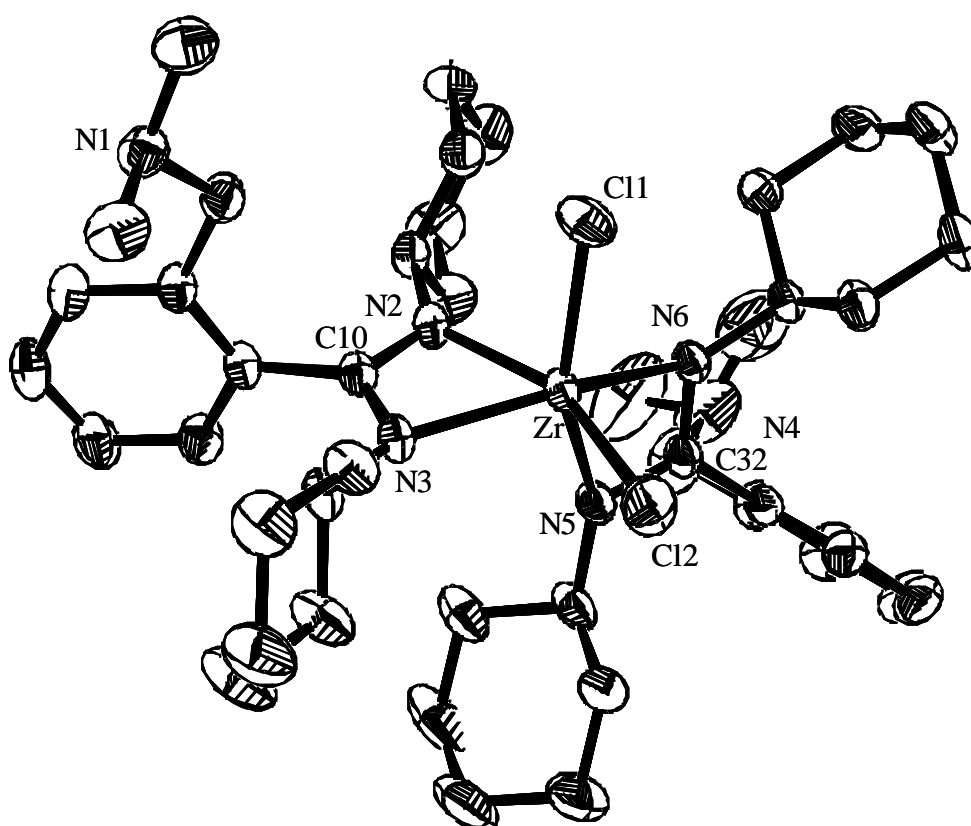


Abb. 28. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $Ti(DCC)_2Cl_2$ (**35**) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $P 1$ gelöst werden. Die trikline Elementarzelle enthält neben zwei Komplexmolekülen auch ein nicht koordinierendes Molekül Ether. Das Zr-Zentrum ist verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Ligandsphäre besteht aus zwei cis-ständigen Chloro- ($95.07(2)\text{ °}$) und zwei Amidinatoliganden. Ausgesuchte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 11 und der Tabelle 12 angegeben. Die beiden Liganden sind in ihrem

Gerüst nahezu identisch. Allerdings sind die beiden cis-Zr-N-Bindungen etwa um 0.03 Å länger als die beiden trans-Zr-N-Bindungen. Ferner unterscheiden sich naturgemäß der N2-Zr-N5-Winkel der cis-ständigen N-Atome (90.69(5) °) vom N3-Zr-N6-Winkel (152.92(5) °) der trans-ständigen N-Atome.

Die beiden viergliedrigen Metallazyklen spannen annähernd je eine planare Raute auf. Aus dieser Rautenebene stehen die Kohlenstoffatome C10 und C32 unterschiedlich weit heraus. C10 liegt nahezu ideal in der Rautenebene ($\delta = 0,055(2)$ Å), wohingegen C32 mit 0,234(2) Å deutlich über dieser Ebene steht. Vermutlich handelt es sich bei diesem Befund um einen Packungseffekt. Eine Fehlordnung oder eine Splitposition kommt mangels weiterer Elektronendichte nicht in Betracht. Trotz dieser Divergenz sind die Winkel innerhalb dieser Rauten vergleichbar. Die kleineren N-Zr-N-Winkel verfügen über Werte von 60.10(5) ° und 60.40(5) ° und die größeren N-C-N-Winkel über Werte von 113.05(13) ° und 113.10(13) °. Die Winkel an den N-Atomen sind näherungsweise rechte Winkel. Die beiden N-Atome (N1, N4) des Henkels liegen derart weit vom Metallzentrum entfernt, dass eine Koordination ausgeschlossen ist.

Ein Vergleich mit Strukturen anderer Zirkoniumamidinate¹²⁸ belegt - unabhängig von der Anzahl der Amidinatoliganden - eine sehr ähnliche Koordination der einzelnen Liganden. Trotzdem wird der Trend deutlich, dass mit der Abnahme der Anzahl an Amidinatoliganden die Bindungen zum Zr-Zentrum kürzer werden. Gleiches gilt auch für die Chloroliganden. Als Beispiel sei hier $\text{Zr}[(\text{TMS})\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{TMS})]_x\text{Cl}_{(4-x)}$ genannt. Mit einem Amidinatoliganden hat der dimere Komplex eine Zr-Cl-Bindungslänge von 2.387(1) Å (nicht verbrückendes Chlorid). Für zwei koordinierte Amidinate konnte eine Bindungslänge von 2.403(1) Å ermittelt werden, und für den dreifach koordinierten Amidinatokomplex wurden 2.4775(3) Å (Koordinationszahl = 7) angegeben. Grund für diesen Trend dürfte eine mit höherer Anzahl der Amidinatoliganden ansteigende höhere Elektronendichte (steigende Lewisbasizität) am Metallzentrum sein, was für eine Abnahme des Ionencharakters spräche.

Tabelle 11. Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes $\text{Zr}[\text{CyNC}(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N})\text{NCy}]_2\text{Cl}_2$, **35**.

Atome	Bindungslänge [Å]	Atome	Bindungslänge [Å]
Zr - N3	2.195(1)	N3 – C10	1.346(2)
Zr - N6	2.209(1)	N3 – C17	1.467(2)
Zr - N2	2.226(1)	N5 – C32	1.328(2)
Zr - N5	2.231(1)	N5 – C33	1.472(2)
Zr - Cl1	2.4102(4)	N6 – C32	1.336(2)
Zr - Cl2	2.4151(5)	N6 – C39	1.475(2)
N2 - C10	1.319(2)	C9 – C10	1.503(2)
N2 - C11	1.465(2)	C31 – C32	1.504(2)

Tabelle 12. Ausgewählte Bindungswinkel des Komplexes $\text{Zr}[\text{CyNC}(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N})\text{NCy}]_2\text{Cl}_2$, **35**.

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N3-Zr-N6	152.92(5)	N6-Zr-Cl2	101.70(4)	C32-N5-Zr	91.64(9)
N3-Zr-N2	60.40(5)	N2-Zr-Cl2	156.12(4)	C33-N5-Zr	141.8(1)
N6-Zr-N2	100.30(5)	N5-Zr-Cl2	92.26(4)	C32-N6-C39	121.6(1)
N3-Zr-N5	98.99(5)	Cl1-Zr-Cl2	95.07(2)	C32-N6-Zr	92.35(9)
N6-Zr-N5	60.10(5)	C10-N2-Zr	92.87(9)	C39-N6-Zr	140.3(1)
N2-Zr-N5	90.69(5)	C10-N3-Zr	93.48(9)	N2-C10-N3	113.1(1)
N3-Zr-Cl1	104.15(4)	C10-N2-Zr	92.87(9)	N2-C10-C9	125.2(1)
N6-Zr-Cl1	94.82(3)	C10-N3-C17	121.15(12)	N3-C10-C9	121.65(14)
N2-Zr-Cl1	92.22(3)	C10-N3-Zr	93.48(9)	N5-C32-N6	113.05(13)
N5-Zr-Cl1	154.85(4)	C17-N3-Zr	143.68(10)	N5-C32-C31	122.95(14)

Ein Vergleich von $\text{Zr}[\text{CyNC}(\text{Me})\text{NCy}]_2\text{Cl}_2$ und **35** mit ZrCp_2Cl_2 erscheint wenig sinnvoll. Doch trotz unterschiedlicher Liganden und unterschiedlicher Anzahl von Valenzelektronen kommt es zu einigen Übereinstimmungen der beiden Systeme. Beide Typen haben neben vergleichbaren Zr-Cl-Bindungslängen auch vergleichbare Cl-Zr-Cl-Winkel. Auch die Ligandgerüste benötigen ähnlichen sterischen Anspruch. Weitere Vergleiche sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13. Vergleich von Bindungslängen und -winkel verschiedener Amidinatokomplexe.

Verbindung	Zr-Cl [Å]	∠ Cl-Zr-Cl	Zr-N [Å]	Lit.
35	2.4127(5)	95.07(2)°	a) 2.202(1) b) 2.229(1)	diese Arbeit
Zr[CyNC(Me)NCy] ₂ Cl ₂	2.431(3)	93.1 °	a) 2.189(7) b) 2.26(4)	[135]
Zr[(TMS)NC(Ph)N(TMS)] ₂ Cl ₂	2.403(1)	103.9 °	a) 2.208(4) b) 2.251(4)	[148], [149]
Zr[(TMS)NC(Ph)N(TMS)] ₃ Cl	2.4775(3)	-	a) 2.249 (5) b) 2.293(5)	[138]
{Zr[(TMS)NC(Ph)(TMS)]Cp ₃ } ₂	2.387(1)	94.0(1) °	a) 2.140(3) b) 2.189(3)	[147]
Zr[(TMS)NC(Ph)NCH ₂ C ₉ H ₁₅] ₃ Cl	2.471(9)	-	a) 2.22(1) b) 2.26(2)	[138]
Zr[(TMS)NC(Ph)(TMS)]CpCl ₂	2.422(1)	90.95(4) °	a) 2.204(2) b) 2.212(2)	[118]
ZrCp ₂ Cl ₂	2.441(5)	97.1(2) °	2.19 (Zr-Cp _{Ebene})	[150]

4.3.2 Polymerisationsexperimente

Die oben beschriebenen Katalysatoren **35** - **39** wurden nach Aktivierung mit MAO auf ihre Polymerisationseigenschaften gegenüber Ethylen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Wegen der geringen Aktivität dieser Komplexe wurden die Polymere nicht weiter analysiert. Katalysator **35** wurde zunächst bei unterschiedlichen Temperaturen getestet. Dabei stellte sich heraus, dass bei 50 °C mehr Polyethylen erhalten werden konnte als bei 30 ° oder 70 °C. Bei 30 °C brach die Aktivität sogar deutlich ein. Der Hf-Komplex **39** zeigte nach der Aktivierung im Gegensatz zu seinem Zr-Analog **35** nahezu keine Reaktion gegenüber Ethylen. Bei einem Vergleich der Katalysatoren **35** - **37** wird deutlich, dass die Ausbeuten von **35** und **36** wegen ihrer strukturellen Ähnlichkeit nicht wesentlich von einander abweichen. Ähnliches gilt auch für den strukturell verwandten Komplex **38**, dessen längerer und ebenfalls unkoordinierter Henkel die Reaktivität nicht entscheidend beeinflusst. Komplex **37** hingegen scheint das Metallzentrum mit seinen *tert*-Butylgruppen sterisch zu überfrachten,

was zur Folge hat, dass die Aktivität deutlich absinkt. Oligomere Nebenprodukte konnten in keiner Probe nachgewiesen werden.

Tabelle 14. Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der rückergrat-funktionalisierten Amidinatokomplexe 35 – 39.

Katalysator	35	35	35	39	36	37	38
(+ MAO)	(30 °C)	(50 °C)	(70 °C)	(50 °C)	(50 °C)	(50 °C)	(50 °C)
Auswage [g]	0.9	1.4	1.3	0.15	1.2	0.6	0.9
Aktivität [kg/mol h bar]	9	14	13	1.5	12	6	9

Bei einem Vergleich diese Ergebnisse mit diejenigen ähnlicher Verbindungen, erkennt man schnell, dass die hier bestimmten Ausbeuten in etwa denen ähnlicher Verbindungen entsprechen. So erzielten Litte et al.¹³⁵ für den Komplex $Zr[CyNCMeCNCy]_2C_2$ maximale Aktivitäten von 16 kg/mol·h·bar. Vom Katalysator $Zr[Me_3SiNCPPhNSiMe_3]_2C_2$ wurden maximale Aktivitäten von 32 kg/mol·h·bar¹⁵¹ bzw. 19 kg/mol·h·bar¹³⁷ angegeben.

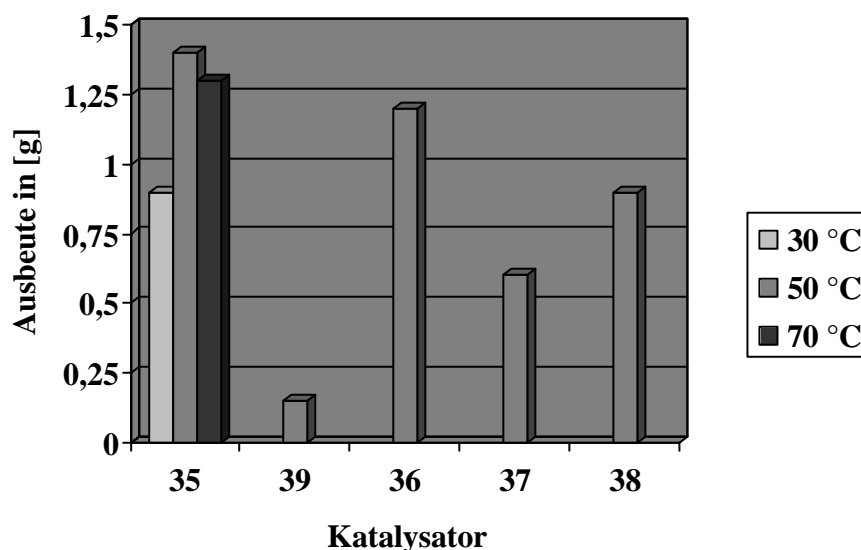


Abb. 29. Vergleich der PE-Ausbeuten der rückergrat-funktionalisierten Amidinatokomplexe bei zum Teil unterschiedlichen Temperaturen.

4.3.3 High Throughput Screening von Amidinatokomplexen

Im Rahmen des BMBF-Projekts bot sich in Kooperation mit den Mitarbeitern des *Freiburger Materialforschungszentrum* die Möglichkeit, ein automatengestütztes Katalysator-Screening mit diesen Liganden durchzuführen. Zum Einsatz kam der Automat *AS Workstation W2000*

der Firma *Chemspeed*. Die Zusammenarbeit erfolgte in diesem Fall mit Dipl.-Informatiker (FH) Roger Stockmann und Dr. Arno Tuchbreiter. Der Automat ermöglicht bis zu 80 parallele chemische Umsetzungen. Ohne genauer auf die Möglichkeiten des Automaten einzugehen, stellen gängige, einfache Arbeitsschritte („Rühren“, Heizen, Kühlen, Dosieren von Flüssigkeiten (bis auf 0.1 ml genau), zutropfen, Unterdruck bis 50 mbar, Überdruck bis 1.2 bar, Filtrieren, unter Rückfluss sieden, etc.) für den Automaten kein Problem dar. Anspruchsvollere Operationen wie das Dosieren von Feststoffen oder auch Überdrücke von bis zu 20 bar konnten erst im Nachfolgemodell mit großem Aufwand realisiert werden.

Die Vorteile eines solchen Automaten liegen im Einsparen von Ressourcen, Zeit und Arbeit. Dadurch lassen sich Katalysatorstrukturen hinsichtlich ihrer Aktivität und der Polymereigenschaften schneller optimieren¹⁵². Ferner sollte bei einem erhöhten Probendurchsatz ein tieferes Verständnis der Struktur/Wirkbeziehung der einzelnen Katalysatorsysteme möglich werden. Eine entscheidende Voraussetzung für die Übertragung von Experimenten in den Automaten sind gute bis sehr gute Ausbeuten der einzelnen Stufen, damit auch mehrstufige Synthesen im Automaten möglich werden. Entstehen während eines Reaktionsschrittes zu viele Nebenprodukte, sind saubere High Throughput Ansätze, die vom Liganden bis zum Polymer geführt werden sollen, gefährdet. Durch diese Einschränkung man stößt an die Grenzen des *Chemspeed*-Automaten.

Unser High Throughput Screening (schematischer Versuchsaufbau s. Abb. 30) umfasste zwei Schritte. Zunächst wurde das Lithiumsalz **30** mit unterschiedlichen Precursoren des Typs $MC_4(THF)_2$ mit $M = Ti, Zr, Hf$ in den Verhältnissen 1:1 und 2:1 umgesetzt. Anschließend testeten wir das Polymerisationsverhalten der gewonnenen Komplexe gegenüber Ethylen. Leider stand nur ein Überdruck von 1.15 bar zur Verfügung. Als Standard wurde nach dem Filtrationsschritt Zirconocen als Blindprobe unter gleichen Bedingungen mit polymerisiert. Eine PE-Bildung konnte allerdings nur bei der Zirconocenprobe und bei den Zr- und Hf-Komplexen beobachtet werden, die im Verhältnis 2:1 (**30** : Precursor) eingesetzt wurden. Die äquimolar angesetzten Proben und die Ti-Proben erwiesen sich als nicht polymerisationsaktiv. Diese unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuche bestätigen eindeutig die im Labor erhaltenen Polymerisationsergebnisse: 2:1-Komplexe polymerisieren mäßig; 1:1-Ansätze führen zu nicht identifizierbaren Komplexgemischen und polymerisieren kein Ethylen. Sicherlich kommt es auch hier nicht zur gewünschten Koordination des dritten Heteroatoms. Vermutlich ist der Henkel nicht in der Lage zu koordinieren, weil vom Metallzentrum bis zum ersten Kohlenstoffatom des Benzolrings drei Bindungen weg vom

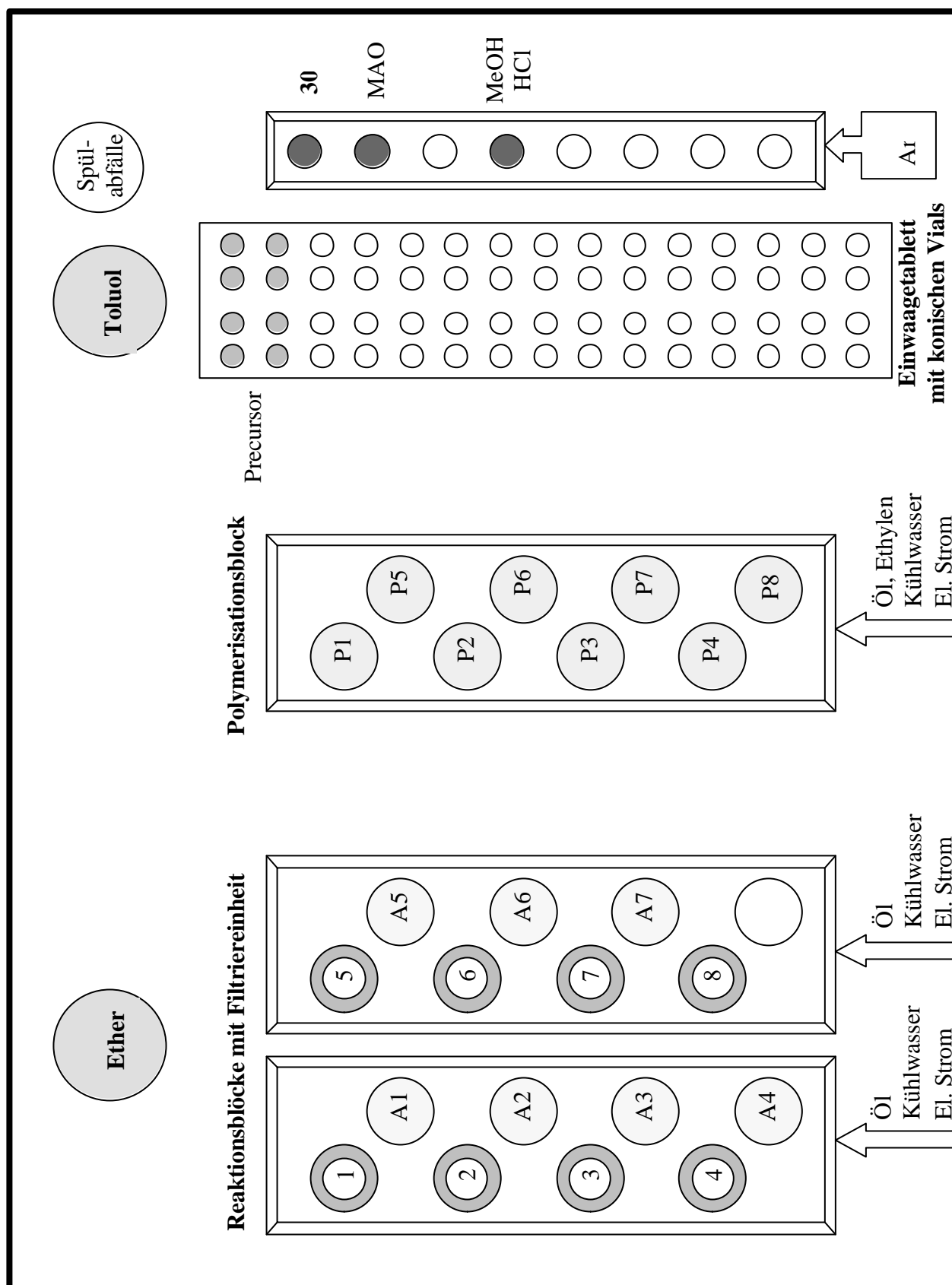


Abb. 30. Schematische Übersicht über den *Chemspeed*-Automaten mit Reaktions- und Polymerisationsblock. Reaktoren 1-7: Komplexbildungsreaktionen; A1-A7: Lösung nach Filtration; P: Polymerisationsreaktoren.

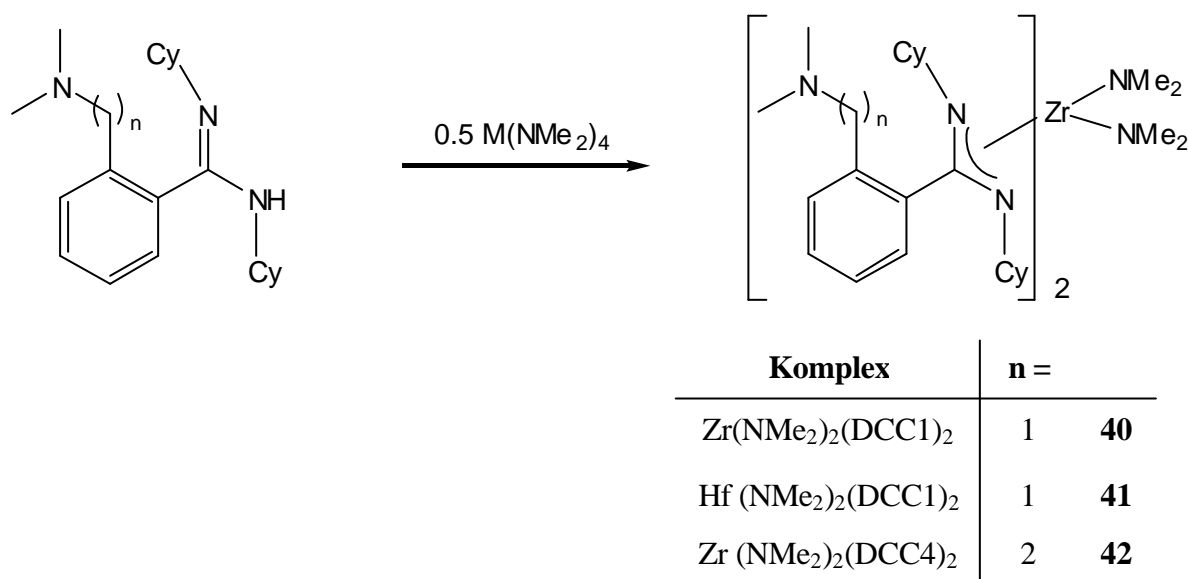
Zentralkation zeigen. Diese weite Entfernung zum Metall kann der Rest des Henkels nicht mehr überbrücken.

Erste Probleme entstanden, weil infolge der Abwärme des Automaten der Ether bis in die Nähe seines Siedepunktes erwärmt wurde. Beim Aufziehen der Transfernadel kam es daher zu Blasenbildungen, sodass Flüssigkeiten nicht 100 %ig transferiert wurden. Ferner gab es Probleme mit dem MAO-Transfer. Trotz intensivem Spülen mit reinem Stickstoff müssen unter der Haube des Automaten noch Reste von Luft oder Feuchtigkeit gewesen sein, denn beim Aufziehen des MAOs kam es zu Reaktionen innerhalb der Nadel. Das führte zum einen zu Gasentwicklung und zum anderen zum Ausfall von Feststoffen in der Nadel. Somit war ein exakter MAO-Transfer nicht gegeben. Außerdem waren die D2-Fritten nur bedingt geeignet, fein verteiltes LiCl abzufiltrieren, sodass die Lösungen nach dem Filtrieren nicht ganz klar war.

4.3.4 Neue Bis(amidinato)bis(amido)komplexe

Bisher waren Bis(Amidinato)bis(amido)komplexe nicht bekannt. Dagegen wurden mehrere 2-Aminopyridinato-Liganden vorgestellt, die den Amidinaten verwandt sind. Berichtet wurde von Gruppe 4-Metall-Komplexen mit zwei¹⁵³, drei¹⁵⁴ und vier¹⁵⁵ 2-Aminopyridinato-Liganden. Green et al.¹⁵⁶ stellten rückgrat-verbrückte Bis[amidinato-tris(amido)zirconium]komplexe vor.

Die Amidine **26** und **29** reagieren in äquimolaren Ansätzen mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ und $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ in siedendem Toluol ebenso zu Substanzgemischen wie Li-Amidinate mit den entsprechenden



Schema 9. Umsetzung verschiedener Amidine mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ und $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$.

Chloroprecursoren. 2:1-Umsetzungen unter gleichen Bedingungen führen zu neuen Amidinatokomplexen (Schema 9). Nach der Umkristallisation in Ether konnten **40** und **41** als schwach gelbe, bzw. farblose Kristalle erhalten werden. Signifikante Unterschiede zu den entsprechenden Chlorokomplexen treten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf. Während bei **35** sowohl die α -ständigen Protonen des Cyclohexylrings als auch die der Methylengruppe des Henkels als Singulett in Erscheinung treten, erscheinen die gleichen Signale bei **40** und **41** als zwei Dubletts, bzw. zwei breite Singulett. Ähnliche Abweichungen zeigt Komplex **42**. Seine α -ständigen Cyclohexylprotonen spalten ebenfalls in zwei breite Singulett auf, und die erste Methylengruppe des Henkels erscheint im Gegensatz zum Chlorokomplex nicht als Triplett sondern als Multipllett. Diese Befunde belegen eine noch stärker eingeschränkte Drehbarkeit der $\text{C}_{\text{Amidinat}}\text{-C}_{\text{Ph}}$ -Achse im Vergleich zu den entsprechenden Chlorokomplexen, wofür der größere sterische Anspruch der NMe_2 -Gruppen verantwortlich ist.

Die Kristallstrukturen von **40** und **41** (Abb. 30 / 31) sind bis auf die Metallzentren nahezu identisch. Beide Strukturen zeigen ein monoklines Gitter und konnten in der Raumgruppe $P 2_1/n$ gelöst werden. Der Winkel β ist im Falle der Hf-Verbindung mit $108.364(1)^\circ$ um genau 4.5° kleiner als bei dem gleichen Zr-Komplex. Dafür ist bei annähernder Gleichheit der Gitterkonstanten a und b die Konstante c im Zr-Kristall mit $27.396(2) \text{ \AA}$ um 0.8335 \AA länger. Die Metallzentren sind beide verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei die beiden Amide cis-Positionen einnehmen. Die beiden Amidinate besetzen, wie schon bei der weiter oben diskutierten Struktur des Dichlorokomplexes **35**, die anderen vier Positionen. Die Winkel der beiden von den Amidinaten aufgespannten, rautenförmigen Metallacyclen sind nahezu identisch. Als Beispiel größter Abweichung sei der C29-N5-M-Winkel genannt: $93.5(4)^\circ$ (**40**), $92.3(2)^\circ$ (**41**). Die Amidinat-C-Atome liegen in der jeweiligen N-Zr-N-Ebene und ragen nicht, wie im Fall **35**, aus der Ebene heraus. Das restliche Ligandgerüst ist nahezu identisch. Relevante Bindungslängen und -winkel findet man in Tabelle 15 und Tabelle 16.

Bei einem Vergleich der Festkörperstrukturen von **40** und **41** mit der von **35** erkennt man wegen des geringeren sterischen Anspruchs der Cl-Atome einen kleineren Cl-Zr-Cl-Winkel ($95.07(2)^\circ$) als bei den entsprechenden $\text{Me}_2\text{N-M-NMe}_2$ -Winkel ($99.9(2)^\circ$, $98.54(12)^\circ$). Aus dem gleichen Grund verkleinern sich bei den Amidokomplexen die N-M-N-Winkel der Metallacyclen: $58.23(16)^\circ / 58.87(9)^\circ$ (**40**); $57.86(16) / 58.77(9)^\circ$ (**41**); ($60.1(5)^\circ$, $60.4(5)^\circ$) (**35**). Obwohl die N-Zr-Bindungslängen in den Amidokomplexen größer werden, was mit einer geringeren Lewisacidität des Metallzentrums einhergeht, sind die Bindungslängen der trans-ständigen Amidinatoliganden, wie schon bei der Struktur von **35**, kürzer als die der entsprechend cis-ständigen Substituenten. Auffällig ist nur, dass sich dieser Trend

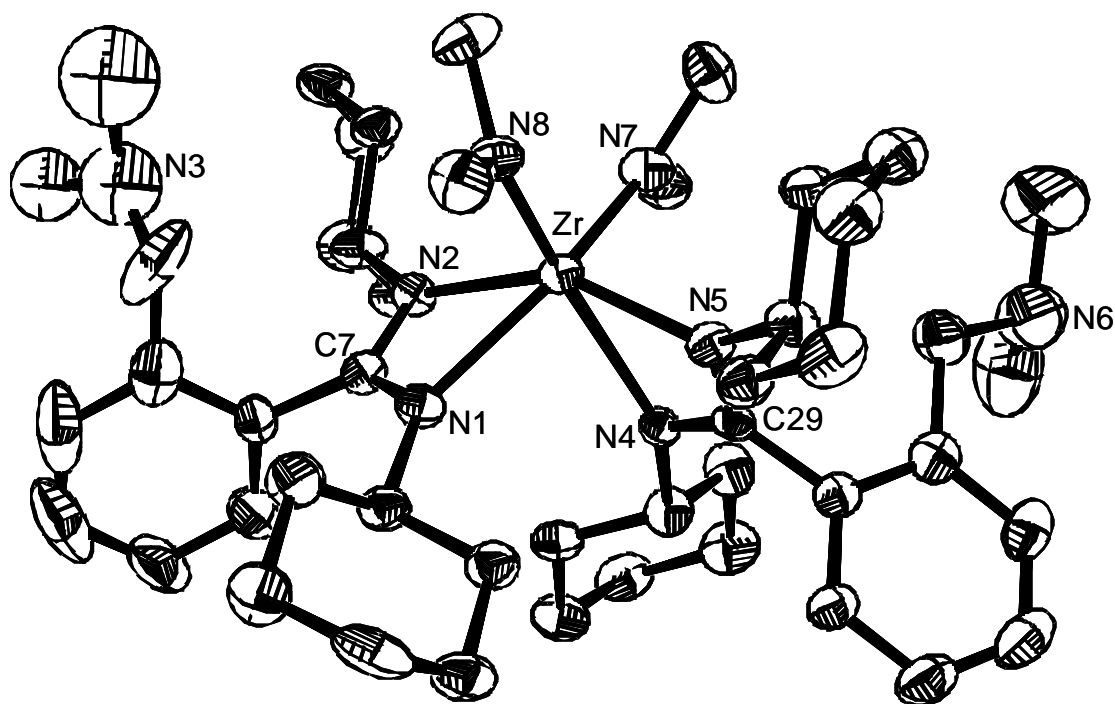


Abb. 31. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Zr}(\text{DCC1})_2(\text{NMe}_2)_2$ (**40**) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet.

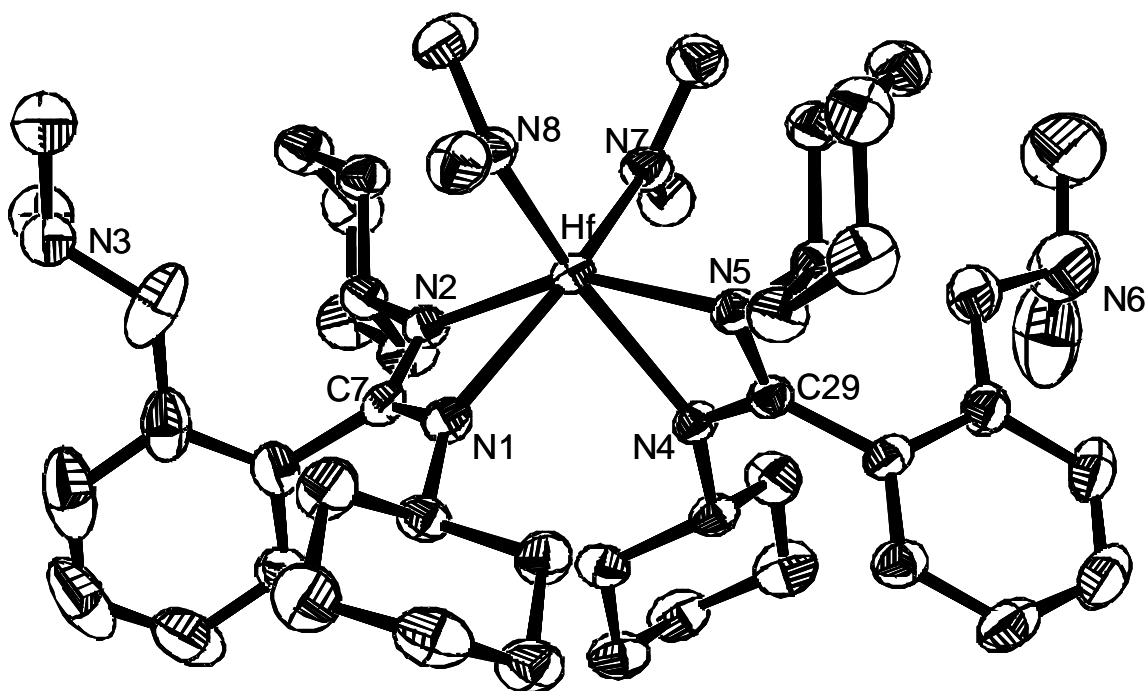


Abb. 32. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Hf}(\text{DCC1})_2(\text{NMe}_2)_2$ (**41**) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet.

im Falle der Amidokomplexe deutlich verstärkt. Beobachtet man bei Verbindung **35** eine durchschnittliche Verkürzung der trans-ständigen N-Zr-Bindung um 0.025 Å, so steigt der Durchschnittswert für **40** auf 0.052 Å und für **41** auf 0.067 Å an. Diese Effekte lassen sich durch die veränderten Substituenten erklären. Weil die NMe₂-Gruppen im Vergleich zu den Chloriden mehr Raum beanspruchen, werden die Amidinate leicht gestaucht. Folglich weichen sie durch Aufweitung der Bindungen aus.

Tabelle 15. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen Zr[CyNC(C₉H₁₂N)NCy]₂(NMe₂)₂ (**40**) und Hf[CyNC(C₉H₁₂N)NCy]₂(NMe₂)₂ (**41**). M steht für Zr (**40**) und für Hf (**41**).

Atome	Bindungslänge [Å] (39)	Bindungslänge [Å] (40)	Atome	Bindungslänge [Å] (39)	Bindungslänge [Å] (40)
M - N8	2.047(5)	2.046(3)	N1 - C7	1.333(7)	1.330(4)
M - N7	2.055(5)	2.053(3)	N2 - C7	1.328(7)	1.342(4)
M - N5	2.271(5)	2.243(3)	N4 - C29	1.310(7)	1.328(4)
M - N2	2.277(5)	2.251(3)	N5 - C29	1.348(7)	1.341(4)
M - N4	2.326(5)	2.311(3)	C7 - C8	1.502(8)	1.503(4)
M - N1	2.326(5)	2.317(3)	C29 - C30	1.483(8)	1.503(5)

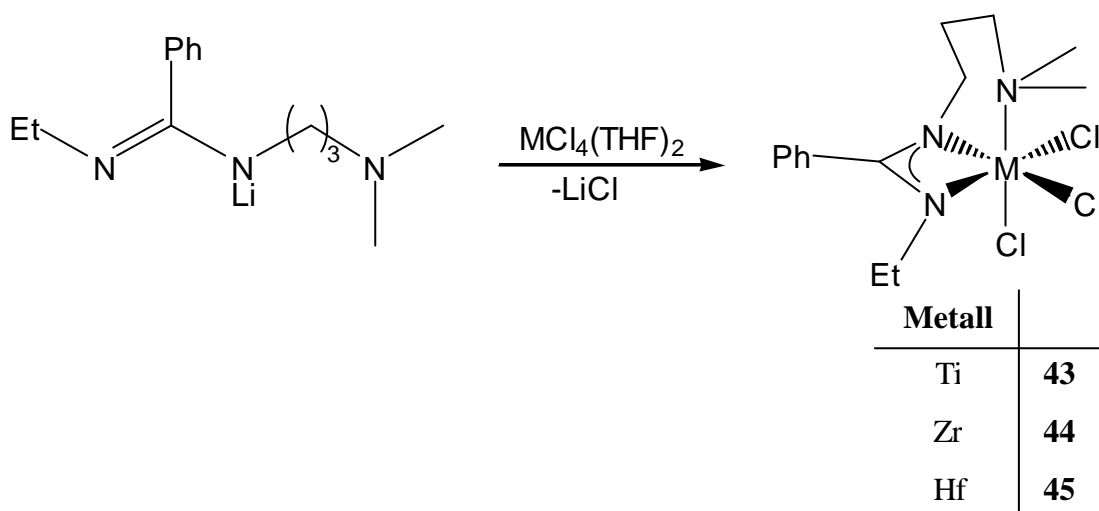
Tabelle 16. Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindungen Zr[CyNC(C₉H₁₂N)NCy]₂(NMe₂)₂ (**40**) und Hf[CyNC(C₉H₁₂N)NCy]₂(NMe₂)₂ (**41**). M steht für Zr (**40**) und für Hf (**41**).

Atome	Winkel [°] (39)	Winkel [°] (40)	Atome	Winkel [°] (39)	Winkel [°] (40)
N8-M-N7	99.9(2)	98.5(1)	N5-M-N4	57.9(2)	58.8(9)
N8-M-N5	98.1(2)	97.8(1)	C7-N1-M	92.2(3)	91.9(2)
N7-M-N5	100.34(2)	100.0(1)	C7-N2-M	94.6(4)	94.9(2)
N8-M-N2	98.0(2)	98.5(1)	N2-C7-N1	114.6(5)	114.0(3)
N7-M-N2	98.7(2)	99.0(1)	C29-N4-M	93.5(4)	92.3(2)
N5-M-N2	152.4(2)	152.7 (1)	C29-N5-M	94.9(3)	94.6(2)
N4-M-N1	83.4(2)	83.3(1)	N4-C29-M	58.0(3)	58.4(2)
N2-M-N1	58.2(2)	58.87(9)			

4.3.5 Synthese seitenketten-funktionalisierter Amidinatokomplexe

Teuben et al., Lappert et al. und Mountfort et al.^{139, 141, 121, 157} arbeiteten alle mit Liganden des Typs $\text{Me}_3\text{SiNHC(Ph)N(CH}_2)_x\text{NMe}_2$ und stellten V(III)-, Ti(IV)-, Al(III)-, Ce(III)-, Mg(II)- und La(III)-Komplexe vor. Lediglich Teubens V-Katalysatoren wurden als polymerisationsaktiv beschrieben und erzielten mit Aktivitäten von bis zu 447 kg PE/mol·h·bar für Amidinatokomplexe überdurchschnittlich gute Resultate.

Bei Umsätzen des Lithiumsalzes **34** mit Precursoren des Typs $\text{MCl}_4(\text{THF})_2$ mit $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ konnten die Komplexe **43, 44, 45** erfolgreich in Ausbeuten von 49 – 81 % dargestellt werden.



Schema 10. Darstellung seitenketten-funktionalisierter Amidinatokomplexe.

Die Koordination des Seitenketten-Heteroatoms wird bereits in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **43-45** durch die deutliche Verschiebung des kompletten Signalsatzes sichtbar. Eine Bestätigung der 1:1-Koordination liefern Elementaranalysen, deren gemessene Werte exakt mit denen für die 1:1-Verbindungen berechneten übereinstimmen.

Bei einem Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der drei Komplexe erkennt man neben den metallbedingten Unterschieden, dass im Gegensatz zum Spektrum von Komplex **43** bei den

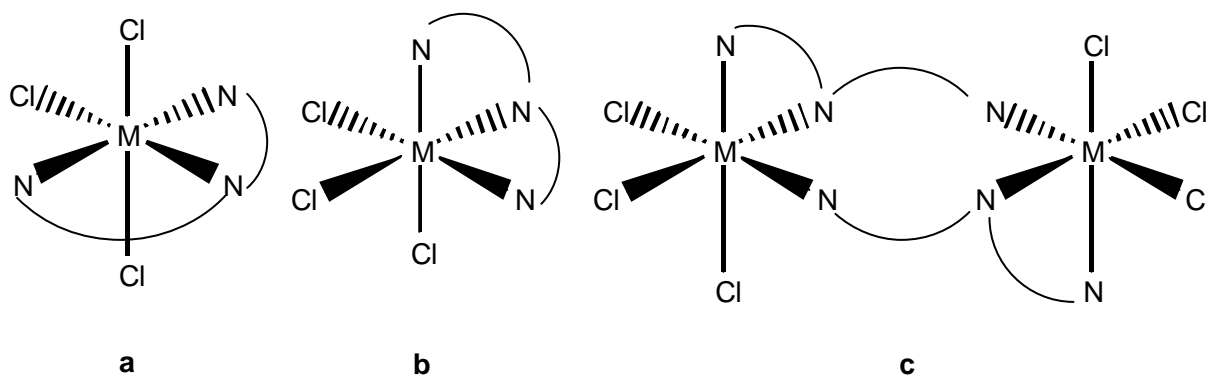


Abb. 33. Potentielle Isomere der seitenketten-funktionalisierten Amidinatokomplexe **35-40**.

Komplexen **44** und **45** zwei Signalsätze auftreten. Dabei machen die Integralfächen der kleineren Signale etwa 15 % der größeren Signalflächen aus.

Prinzipiell lassen die NMR-Spektren drei Isomere zu (Abb. 33). In Frage kämen neben den monomeren mer- und fac-Konfigurationsisomeren auch ein über die Seitenkette verbrücktes Dimer **c**. Die fac-Form **b** lässt ferner zwei Enantiomere zu. Weil Dimere **c** für seitenkettenverknüpfte Amidinatokomplexe bislang nicht beschrieben wurde, und intramolekulare Reaktionen in der Regel den Vorzug vor intermolekularen Umsetzungen haben, werden dimere Komplexe des Typs **c** nicht existieren. Da die Kristallstruktur von **43** eindeutig auf das fac-Isomer **b** verweist, handelt es sich bei dem zweiten Signalsatz in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **44** und **45** vermutlich um die mer-Form **a** der Komplexe. Folglich ist das dritte Heteroatom in Lösung zwar koordiniert, fluktuiert aber auf der NMR-Zeitskala zwischen fac- und mer-Isomeren, was den zweiten Signalsatz erklärt. Im Falle des Ti-Komplexes scheint

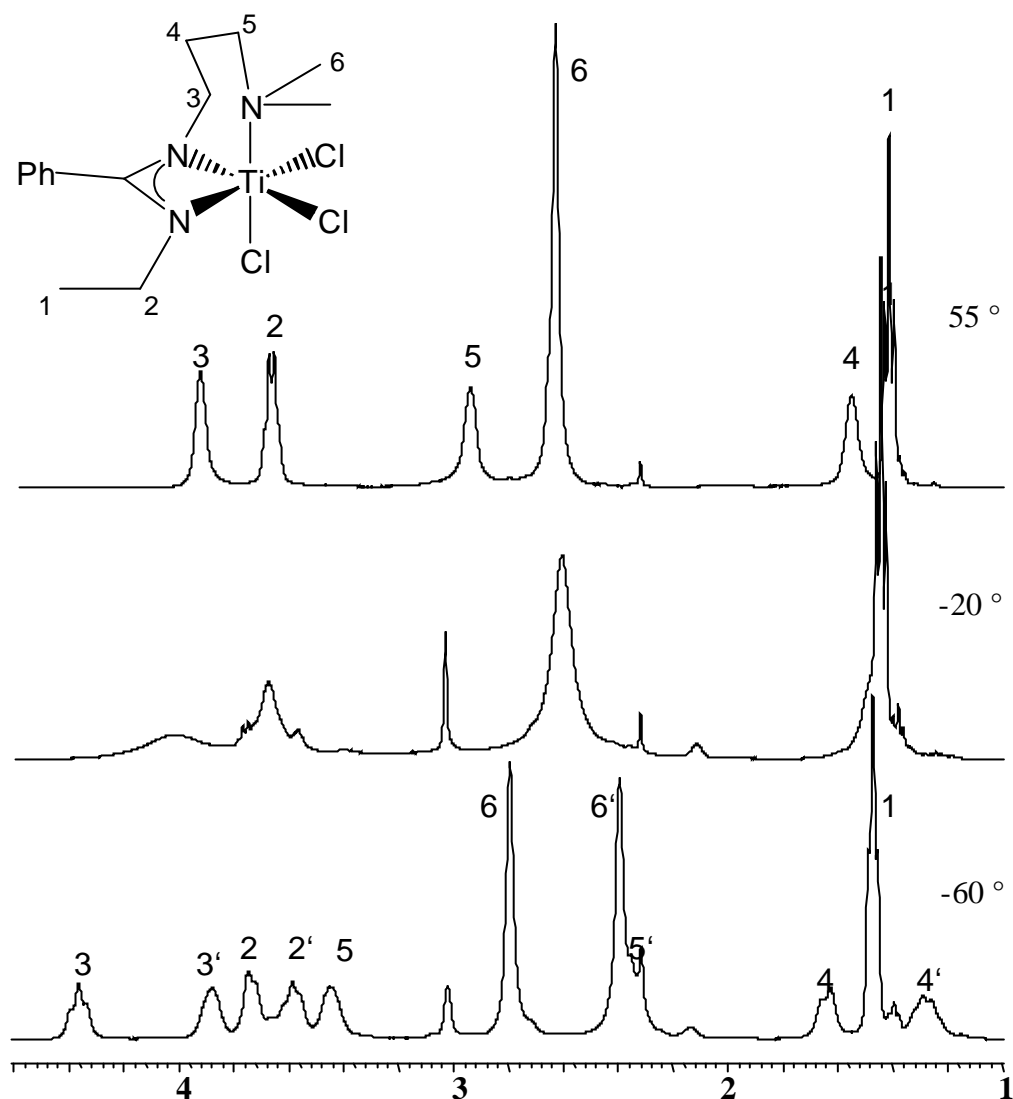


Abb. 34. Aliphatische Signale der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **43** in CDCl_3 bei verschiedenen Temperaturen.

das fac-Isomer deutlich bevorzugt zu sein, denn die Bildung eines zweiten Isomers wurde nicht beobachtet.

Kühlt man eine CDCl_3 -Lösung von **43** langsam auf -60° ab, wird eine signifikante Aufspaltung der Signale sichtbar (Abbildung 34). Ist bei Raumtemperatur ein kurzzeitiges Abdissoziieren des Amins möglich (jede Methylgruppe erscheint in Form *eines* Signals), so wird unterhalb von -10°C die Dynamik des Henkels eingeschränkt. Ab -60°C wird die „ideale“ Konformation eingefroren, sodass axial und äquatorial stehende Protonen unterschiedliche chemische Umgebungen erfahren und jeweils als eigenständige Signale erscheinen. Vor allem die Methylgruppen der NMe_2 -Einheit spalten durch das Einfrieren der Konformation stark auf.

Von Titankomplex **43** konnten Kristalle durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels erhalten werden, die strukturanalytisch untersucht wurden. **43** kristallisiert in der Raumgruppe $P 2/m$ aus und verfügt über eine monokline Elementarzelle mit $\beta = 99.88^\circ$. Das Metallzentrum ist leicht verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Bindungslängen der

Tabelle 17. Ausgewählte Bindungslängen von $\text{Zr}[\text{EtNCPhN}(\text{CH}_3)_3\text{NMe}_2]\text{Cl}_3$.

Atome	Bindungslänge [Å]	Atome	Bindungslänge [Å]
Ti - N1	2.012(3)	Ti - N3	2.345(3)
Ti - N2	2.058(3)	N1 - C1	1.338(4)
Ti - Cl2	2.284(1)	N2 - C1	1.322(4)
Ti - Cl3	2.288(1)	N3 - C14	1.483(4)
Ti - Cl1	2.288 (2)	N3 - C13	1.493(4)

Tabelle 18. Ausgewählte Bindungswinkel von $\text{Zr}[\text{EtNCPhN}(\text{CH}_3)_3\text{NMe}_2]\text{Cl}_3$ (**43**).

Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N1-Ti-N2	64.3(1)	Cl2-Ti-Cl1	108.93(6)	N1-Ti-Cl2	94.72(9)
N3-Ti-C1	89.0(1)	Cl3-Ti-Cl1	93.43(4)	Cl3-Ti-C1	93.07(8)
N1-Ti-N3	81.3(1)	Cl2-Ti-Cl3	92.48(5)	Cl3-Ti-N3	177.90(7)
N2-Ti-N3	95.3(1)	Cl3-Ti-N3	177.90(7)	N1-Ti-Cl2	94.72(9)
C1-N1-Ti	94.0(2)	N2-Ti-Cl1	92.67(8)	N1-C1-N2	109.1(3)

Amidinatostickstoffe zum Metallzentrum sind mit 2.012(3) und 2.058(3) Å signifikant kürzer als die Bindungslängen des Henkelstickstoffs zum Ti mit 2.345(3) Å. Im Gegensatz zu den

Amidinat-N-Atomen ist das Henkel-N-Atom mit Winkeln von $104.5(3)^\circ$ bis $114.9(2)^\circ$ klassisch sp^3 -hybridisiert und geht somit eine dative Bindung mit dem Titan ein.

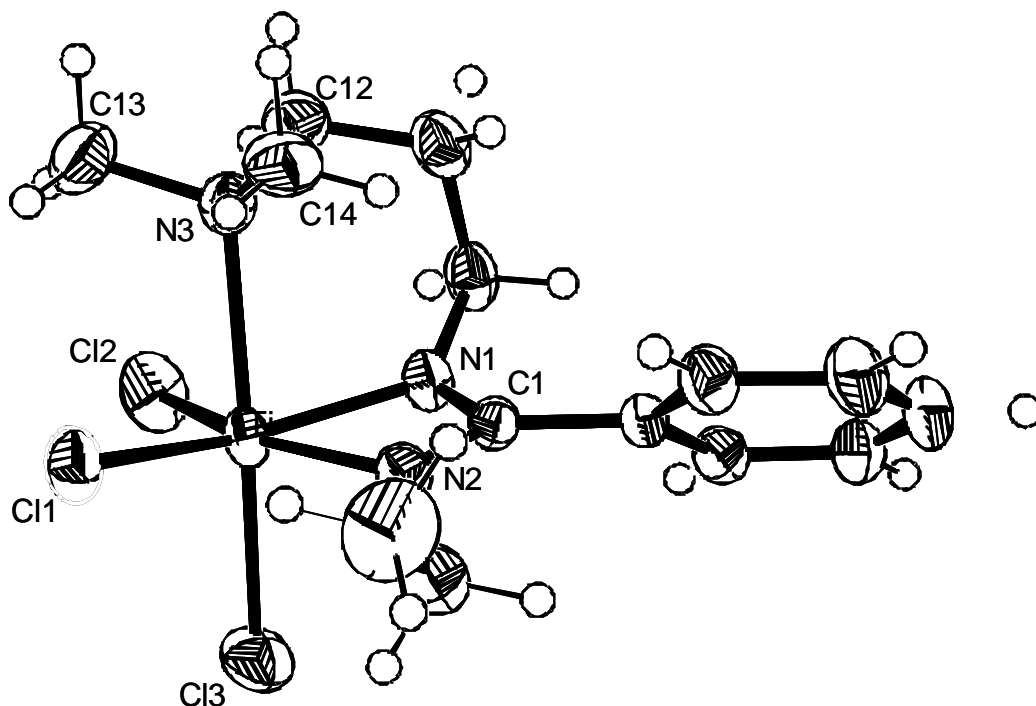


Abb. 35. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $Ti(DCC5)Cl_3$ (**43**) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Die Verzerrung der oktaedrischen Umgebung des Metallzentrums ist nicht ausgeprägt. Zwar sind die Winkel innerhalb der N1-Ti-N2-Ebene wegen des kleinen N1-Ti-N2-Winkels des Metallazyklusses von $64.32(11)^\circ$ leicht gespreizt ($N2-Ti-Cl1 = 92.67(8)^\circ$, $Cl2-Ti-Cl1 = 108.93(6)^\circ$, $N1-Ti-Cl2 = 94.72(9)^\circ$), dafür stehen aber sowohl N3 als auch Cl3 nahezu senkrecht auf der genannten Ebene. Beispielsweise hat der $Cl2-Ti-Cl3$ -Winkel einen Wert von $92.48(5)^\circ$ bzw. der $Cl1-Ti-N3$ -Winkel einen Wert von $86.66(7)^\circ$. Der Phenylring steht gegenüber dem Metallazyklus um $43.4(5)^\circ$ verdreht. In Tabelle 19 sind einige Bindungslängen von bekannten Ti-Amidinatokomplexen angegeben. Speziell der $Ti(Me_3SiNCPhNSiMe_3)Cl_3(THF)$ -Komplex, der anstelle eines Henkels einen THF-Hilfsliganden koordiniert, weist große Übereinstimmungen mit dem oben vorgestellten Ti-Komplex **43** auf. Die Ti-Cl- und Ti-N-Bindungslängen sind nahezu gleich lang.

Zieht man die wenigen literaturbekannten seitenarm-funktionalisierten Gruppe 4-Metall-Amidinatokomplexe zu einem Vergleich heran, stellt sich heraus, dass der von Arnold et al.¹³⁹ vorgestellte $Zr[2-PyCH_2CH_2NC(4-^tBuPh)NPhR_2]Bz_2$ -Komplex ausschließlich als fac-Konfigurationsisomer vorliegt. Dessen 1H -NMR-Signale erscheinen allerdings deutlich hochfeldverschobener als diejenigen von **44**. Im Falle des quadratisch pyramidalen Titan-

Imido-Komplexes von Mountfort et al.¹⁴¹ erscheinen die Protonen des C₃-Henkels auf Grund der erniedrigten Symmetrie alle als einzelne Signale.

Tabelle 19. Vergleich verschiedener Bindungslängen von Ti-Amidinatokomplexen.

Verbindung	Ti-Cl [Å]	Ti-N _{Amidinat} [Å]	[Lit]
[Ti(Me ₃ SiNCPhNSiMe ₃)Cl ₃] ₂	2.262(1) 2.266(1)	2.072(2) 1.986(2)	[147]
Ti(Me ₃ SiNCPhNSiMe ₃)Cl ₃ (THF)	2.280(4) 2.288(4) 2.299(4)	2.031(1) 2.070(9)	[138]
Ti(2-PyNMe) ₂ Cl(NMe ₂)	2.3512(8)	2.016(2) 2.185(2)	[153°]
Ti(2-PyNPh) ₂ Cl(NMe ₂)	2.310(2)	2.007(4) 2.257(5)	[153°]
Ti(NSiMe ₃)(Me ₃ SiNCPhNCH ₂ CH ₂ NMe ₂)Cl	2.3231(1)	2.095(2) 2.126(2)	[141]
Ti[EtNCPhN(CH ₂) ₃ NMe ₂]Cl ₃	2.284(1) 2.288(1) 2.288(2)	2.012(3) 2.058(3)	diese Arbeit

Die Amidinat-N-Atome sind, wie in Abbildung 36 skizziert, in beiden Fällen annähernd sp²-hybridisiert. Als Beleg seien hier die Winkel C1-N1-C10 mit 124.2(3) ° und die Winkel C1-N2-C2 mit 125.4(3) ° angegeben. Dieses an ein Allyl-Anion erinnernde System (vgl. HOMO / LUMO in Abb. 36) ermöglicht die Delokalisierung des senkrecht überhalb und unterhalb der

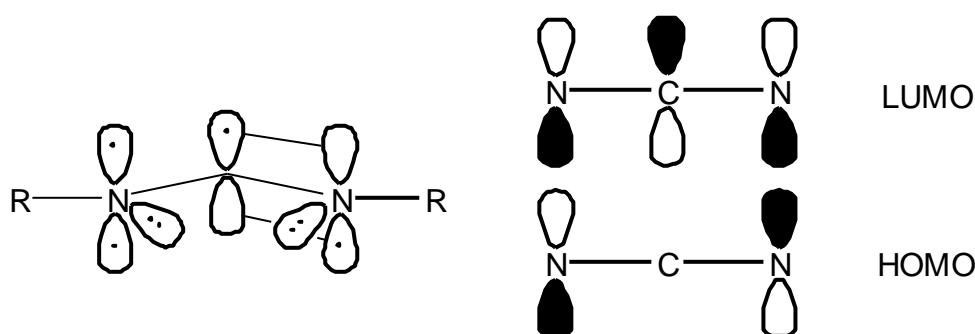


Abb. 36. Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse im Amidinatoanion.

Ebene stehenden freien Elektronenpaares und der Doppelbindung. Die zwei verbleibenden, in der Ebene stehenden Elektronenpaare werden für die Bindung zum Metall benötigt. Die Cl-Ti-Bindungslängen ähneln sich stark und haben einen durchschnittlichen Betrag von 2.2868 Å, der vergleichbaren Ti-Cl-Bindungslängen ähnelt (Tabelle 19).

4.3.6 Polymerisationstest der seitenketten-funktionalisierten Amidinatokomplexe gegenüber Ethylen

Ähnlich wie schon die weiter oben vorgestellten rückergrat-funktionalisierten Amidinatokatalysatoren sind auch **43**, **44**, **45** mäßig polymerisationsaktiv gegenüber Ethylen (Tabelle 20). Abbildung 37 vergleicht die Ausbeuten. Ein Trend bezüglich der Polymerisationseigenschaften der Katalysatoren lässt sich nicht ausmachen. Der Hafniumkomplex **45** erzeugt bei den gegebenen Bedingungen keinerlei Polymere. Die Zr-Verbindung **44** ist mit einer Aktivität von 20.6 kg/mol•h•bar allerdings aktiver als der Ti-Katalysator **43**. Laut GPC-Daten weisen die PE-Proben extrem breite Polydispersitäten auf. Ähnlich breite Molmassenverteilungen zeigten auch die M(CyNCRNCy)₂Cl₂-Komplexe¹³⁵. Andere Autoren geben vielfach keine Molmassenverteilung an.

Im Vergleich mit dem isoelektronischen Katalysatorsystem CpTiCl₃ / MAO ist die Aktivität um mehr als den Faktor 10³ geringer, obwohl beide Liganden isoelektronische 6-Elektronen-Donoren sind und obwohl es sich bei beiden aktivierten Kationen um 10-Valenzelektronen-Komplexe handelt. Auch hier scheinen neben den elektronischen Einflüssen Geometrie und Sterik eine wichtige Rolle zu spielen.

Tabelle 20. Polymerisation von Ethylen mit seitenketten-funktionalisierten Amidinatokomplexen.

Katalysator	Ausbeute ¹ [g]	Aktivität [kg/mol•h•bar]	T _m [°C]	?H _m [J/g]	M _w ² [g/mol]	M _n ² [g/mol]	M _w /M _n
43 ¹	0.36	7.1	131.0	156.6	494292	6201	79
44 ¹	1.03	20.6	139.0, 156.9	n. b. ³	583542	4293	136
45 ¹	kein PE	-	-	-	-	-	-

¹ gegebene Reaktionsbedingungen: 20 μmol Kat, 1000facher MAO-Überschuß 30 ml Toluol, T = 50 °C, ½ h gerührt, p = 5 bar. ² aus GPC-Daten (Dr. Lilge, BASF AG) ³ nicht bestimmt

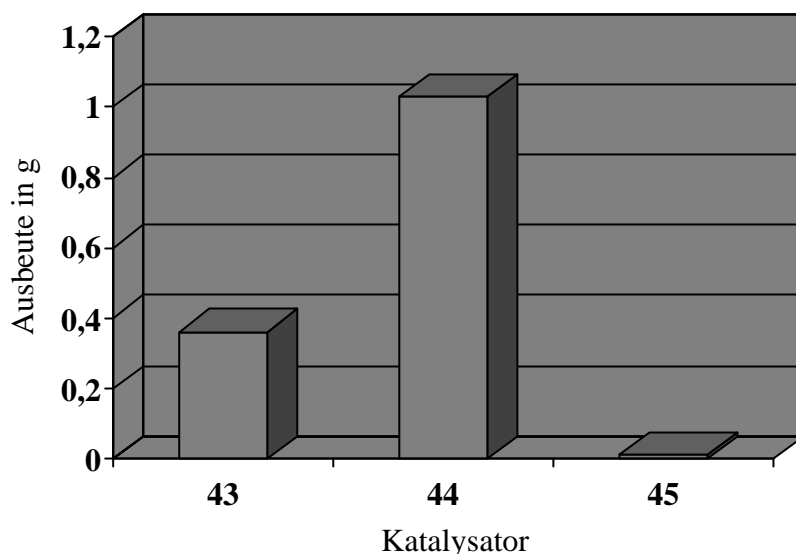


Abb. 37. Vergleich der PE-Ausbeuten der seitenketten-funktionalisierten Amidinatokomplexe.

4.4 Zusammenfassung

Eine kurze, einfache Syntheseroute für die Darstellung von rückgrat-funktionalisierten Amidinaten und deren Li-Salze konnte vorgestellt werden. Dazu setzt man Li-Aryle mit Carbodiimiden um und erhält in guten Ausbeuten gewünschte Produkte. Trotz unterschiedlicher Henkellänge kommt es bei äquimolaren Umsetzungen mit $MCl_4(THF)_2$ -Precursoren ($M = Zr, Hf$) nicht zu den erwünschten oktaedrischen Komplexen. Stattdessen werden Substanzgemische isoliert, die nicht näher analysiert werden können. Eine Koordination des Henkel-Heteroatoms kann NMR-spektroskopisch nicht belegt werden. Vermutlich ist dies eine Konsequenz aus der Geometrie dieser Liganden. Ausgehend vom Amidinat zeigen zunächst drei Bindungen weg vom Metallzentrum. Diese Entfernung kann der Rest des Henkels nicht mehr überbrücken, weil das Ligandgerüst eine solche Spannung nicht verkraften würde. Werden allerdings zwei Äquivalente Li-Salz mit Gruppe 4-Metall-Precursoren umgesetzt, lassen sich wohldefinierte $M[RNC(R_N)NR]_2Cl_2$ - und $M[RNC(R_N)NR]_2(NMe_2)_2$ -Komplexe ($M = Zr, Hf$) in guten Ausbeuten synthetisieren. Die Dichlorokomplexe **35** bis **39** katalysieren alle in mäßigen Ausbeuten die Polymerisation von Ethylen.

Ein High Throughput Screening konnte die im Labor gesammelten Ergebnisse bestätigen. Dabei wurde das Li-Salzes **30** mit verschiedenen $MCl_4(THF)_2$ -Precursoren und $TiCl_3(THF)_3$ umgesetzt und die Komplexe anschließend Polymerisationstests unterzogen: 2:1-Ansätze mit

Zr- und Hf-Precursoren ergeben mäßig aktive Polymerisationskatalysatoren; weder 1:1-Umsetzungen noch Ansätze mit Ti-Vorläufern führen zu katalytisch aktiven Spezies.

Seitenketten-funktionalisierte Amidinate lassen sich auf dem gleichen Wege darstellen wie rückgrat-funktionalisierte Amidinate (**33**). Bei äquimolaren Umsetzungen des Li-Salzes **34** mit $MCl_4(THF)_2$ -Precursoren der Gruppe 4-Metalle sind alle drei Stickstoffatome am Metall koordiniert. Es bilden sich oktaedrisch umgebene Komplexe (**43** – **45**), bei denen die drei verbleibenden Chloride facial angeordnet sind. Im Unterschied zu den rückgrat-funktionalisierten Spezies müssen diese Liganden keine geometrische Spannung überwinden, damit alle drei Heteroatome koordinieren. Die Ti- und Zr-Katalysatoren polymerisieren Ethylen in mäßigen Ausbeuten. Die Polymere zeigen allerdings extrem breite Polydispersitäten, was auf eine Vielzahl aktiver Spezies nach der Aktivierung durch MAO hindeutet. Mit Aktivitäten bis $20 \text{ kg/mol}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ sind sie ähnlich aktiv wie andere rückgrat-funktionalisierte Amidinatokomplexe auch.

Die nur mäßigen Aktivitäten aller hier vorgestellten Katalysatoren verwundert, denn hierbei handelt es sich genauso um kationische 10 Elektronenspezies (aktivierter Zustand) wie bei hoch aktiven Mono(cyclopentadienyl)-Komplexen auch. Die Ligandensysteme weisen allerdings in ihrer Struktur deutliche Differenzen auf und koordinieren durch unterschiedliche Atome (N bzw. C) an das Metall. Diese Unterschiede in Geometrie und Sterik scheinen auszureichen, um derartig große Aktivitätsdifferenzen zu erzeugen.

4.5 Experimenteller Teil

4.5.1 Synthese verschiedener Amidinate

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-N,N'-dicyclohexylamidinat (26)

12 g (85.1 mmol) [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]lithium¹⁵⁸ wurden in 30 ml Ether gelöst. Dazu tropfte man unter Kühlung eine Lösung von 5.2 g (25 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 25 ml Ether. Dann wurde über Nacht gerührt, für eine weitere Stunde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und der Reaktionskolben unter Kühlung mit Eis geflutet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige zwei weitere Male mit Ether ausgeschüttelt, und die vereinigten organischen Phasen über K₂CO₃ getrocknet. Das Lösungsmittel und Edukte wurden im Vakuum entfernt und man erhielt nach Umkristallisieren in Ether 7.45 g (90 %) farblose Kristalle.

¹H-NMR (CDCl₃):

? = 0.9 – 1.9 (m, 22 H, Cy), 2.21 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 3.36 (s, 2H, CH₂NMe₂), 7.07 (d, 1 H, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, C3-H), 7.21 (t, 1 H, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, C4-H), 7.32 (t, 1 H, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, C5-H), 7.51 (d, 1 H, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, C6-H)

¹³C-NMR (CDCl₃):

? = 24.9 (Cy), 26.1 (Cy), 34.5 (br, Cy), 45.5 (N(CH₃)₂), 61 (CH₂), 126.6 (C5), 127.9 (C6), 128.1 (C3), 129.1 (C4), 136.4 (C2), 136.9 (C1), 155.2 (C(NR)₂)

EI-MS:

m/z (%) = 341 (100) [M⁺], 326 (23) [M⁺ - CH₃], 298 (14) [M⁺ - C₃H₇], 296 (38) [M⁺ - C₂H₇N], 283 (34) [M⁺ - C₃H₈N], 159 (41), 145 (38), 131 (19), 116 (13), 98 (12) [CyNH⁺]

C ₂₂ H ₃₅ N ₃ (341)	ber:	C: 77.37	H: 10.33	N: 12.30
	gef:	C: 76.76	H: 10.45	N: 12.10

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-N,N'-diisopropylamidinat (27)

16.15 g (117 mmol) [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]lithium wurden in 40 ml Ether gelöst. Dazu tropfte man unter Kühlung eine Lösung von 4.34 g (34.4 mmol) Diisopropylcarbodiimid in 30 ml Ether. Es wurde über Nacht gerührt, für eine weitere Stunde refluxiert und der Reaktionskolben unter Kühlung mit Eis geflutet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige zwei weitere Male mit Ether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über K₂CO₃ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und Edukte im Ölpumpenvakuum abgetrennt. Nach Umkristallisation in Hexan wurden 6.25 g (70 %) farblose Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $70\text{ }^\circ\text{C}$):

δ = 1.14 (d, 12 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.1 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.36 (br, 2 H, CHMe_2), 3.65 (br, 2 H, CH_2), 7.1 (m, 3 H, C3, C4, C5), 7.49 (d, 1 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$, C6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , $70\text{ }^\circ\text{C}$):

δ = 24.4 (br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 45.4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 45.7 (CHMe_2), 61.6 (CH_2), 126.9 (C5), 128.5 (C6), 129.8 (C3), 129.9 (C4), 136.9 (C2), 137.7 (C1), 154.8 (Amidinat)

EI-MS:

m/z (%) = 261 (49) [M^+], 246 (9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 218 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 203 (39) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_8\text{N}$], 159 (100), 145 (52), 131 (41), 116 (47), 58 (49) [$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$]

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_3$ (261)	ber:	C: 73.51	H: 10.41	N: 16.07
	gef:	C: 73.55	H: 10.58	N: 16.03

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-N,N'-di-tert-butylamidinat (28)

19.3 g (130 mmol) [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]lithium wurden in 50 ml Ether gelöst. Dazu tropfte man unter Kühlung eine Lösung von 5 g (32.5 mmol) Di-tert-butylcarbodiimid in 50 ml Ether. Man ließ über Nacht rühren, refluxierte für eine weitere Stunde und flutete den Reaktionskolben unter Kühlung mit Eis. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige zwei weitere Male mit Ether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die Edukte im Ölpumpenvakuum abgetrennt. Nach zweifachem Umkristallisieren in Hexan bzw. Ether wurden 8.17 g (87 %) farblose Kristalle isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 1.18 (s, 9 H, $\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$), 1.48 (s, 9 H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 2.08 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.29 (d, 1 H, $^2J_{\text{H,H}} = 13\text{ Hz}$, CHH'), 3.55 (d, 1 H, $^2J_{\text{H,H}} = 13\text{ Hz}$, CHH'), 3.64 (br, 1 H, NH), 6.95 (t, 1 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5\text{ Hz}$, C5-H), 7.1 (t, 1 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5\text{ Hz}$, C4-H), 7.15 (d, 1 H, Kopplung von LM überlagert, C3-H), 7.52 (d, 1 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7\text{ Hz}$, C6-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 29.1 ($\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$), 32.5 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 45.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 51.2 ($\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$), 53.4 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 61.6 (CH_2), 126.4 (C3), 127.9 (C5), 129.2 (C4), 127.7 (C6), 136.6 (C2), 140.3 (C1), 151.3 (Amidinat)

EI-MS:

m/z (%) = 261 (49) [M^+], 246 (9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 218 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 203 (39) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_8\text{N}$], 159 (100), 145 (52), 131 (41), 116 (47), 58 (49) [$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$]

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{N}_3$ (289)	ber:	C: 74.69	H: 10.79	N: 14.52
--	------	----------	----------	----------

gef: C: 74.46 H: 10.84 N: 14.47

[2-(2-{Dimethylamino}ethyl)phenyl]-N,N'-dicyclohexylamidinat (29)

In einem 250 ml Schlenkkolben wurden bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 15.2 ml (38 mmol) einer 2.5 molaren Butyllithiumlösung in Hexan in 60 ml Ether vorgelegt. Dazu tropfte man eine Lösung von 8.75 g (38 mmol) 2-Dimethylamino-1-(2-Bromphenyl)ethan in 50 ml Diethylether. Anschließend ließ man die Temperatur auf Raumtemperatur steigen, rührte für 10 min und siedete 15 min unter Rückfluss. Bei Raumtemperatur wurde dann eine Lösung von 7.34 g (35.6 mmol) DCC in 30 ml Diethylether zugetropft und für 45 min refluxiert. Anschließend wurde mit 200 ml Wasser abgeschreckt und dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde so lange einem Vakuum von 6×10^{-3} torr ausgesetzt, bis ein Feststoff entstand, der anschließend in 60 ml $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ warmem Hexan umkristallisiert wurde. Im Kühlschrank fielen über Nacht 10.85 g eines farblosen Pulvers aus (86 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ = 1 - 1.84 (m, 22 H, Cy), 2.24 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.49 (t, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, PhCH_2), 2.7 (t, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, NCH_2), 7.07 (d, 1 H, C3-H), 7.37 (m, 3 H, arom. H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 25.20 (Cy), 25.22 (Cy), 26.5 (Cy), 31.6 (PhCH_2), 34.3 (N-CH), 45.5 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 61.3 (NCH_2), 126 (C5), 127.9 (C3), 128.4 (C6), 129.6 (C4), 137.8 (C2), 138.4 (C1), 155 (Amidinat)

EI-MS:

m/z (%) = 355 (47) [M^+], 340 (42) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 311 (91), [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{N}$], 283 (32) [$\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$], 257 (8) [$\text{M}^+ - \text{NHCy}$], 58 (100) [$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$]

$\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{N}_3$ (355) ber: C: 77.69 H: 10.49 N: 11.82

gef: C: 77.81 H: 10.43 N: 11.73

[N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethyl]phenylamidinat (33)

In einem 250 ml Kolben wurden 63 ml (126 mmol) Phenyllithium (1.8 M in Cyclohexan) in 70 ml Ether vorgelegt. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfte man 6.85 g (44.2 mmol / 7.74 ml) N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid langsam zu. Der Kolben taute über Nacht im Kältebad auf und wurde vorsichtig mit Eis geflutet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Lösung dreimal mit Ether gewaschen, und die vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt in

der Kugelrohrdestille von höher siedenden Verunreinigungen bei 0.008 torr / 95 °C getrennt. Das erhaltene Öl wurde zweimal in Ether bei -30 °C und einmal in Hexan bei 0 °C ausgefroren und die überstehende Lösung jeweils dekantiert. Man erhielt 7.72 g farblose Kristalle in 75 % Ausbeute.

¹H-NMR (C₆D₆):

? = 1.01 (t, 7.1 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.57 (dt, ³J_{H,H1} = 7 Hz, ³J_{H,H2} = 6.6 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂), 2.05 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 2.18 (t, ³J_{H,H} = 7 Hz, 2 H, Me₂NCH₂), 3.06 (q, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 2 H, CH₃CH₂), 3.11 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 2 H, NCH₂CH₂R), 7.16 (m, 2 H, meta-C), 7.25 (d, ³J_{H,H} = 2 Hz, 2 H, ortho-C), 7.26 (d, ³J_{H,H} = 2 Hz, 1 H, para-C)

¹³C-NMR (C₆D₆):

? = 16.1 (CH₂CH₃), 28.5 (CH₂CH₂CH₂), 40.9 (NCH₂CH₂R), 45 (CH₂CH₃), 45.3 (N(CH₃)₂), 57.9 (Me₂NCH₂), 127.5 (para-C), 128.4 (ortho-C), 128.8 (meta-C), 136.2 (ipso-C), 159.7 (Amidinat)

EI-MS:

m/z (%) = 233 (10) [M⁺], 189 (4) [M⁺ - N(CH₃)₂], 175 (19), [M⁺ - C₃H₈N], 161 (100) [M⁺ - Me₂NCH₂CH₂], 132 (55) [M⁺ - Me₂NCH₂CH₂CH₂], 104 (72) [PhCN⁺]

C ₁₄ H ₂₃ N ₃ (233)	ber:	C: 72.06	H: 9.93	N: 18.01
	gef:	C: 72.05	H: 10.09	N: 18.03

4.5.2 Darstellung der Li-Amidinate

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-N,N'-dicyclohexylamidinatolithium (30)

7.45 g (21.85 mmol) **26** wurden in 50 ml Ether gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dann wurden 8.74 ml (21.85 mmol) einer 2.5 M BuLi-Lösung zugetropft und für 30 min gerührt. Anschließend wurde die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt, für 15 min gerührt und erneut auf -78 °C gekühlt. Der weiße Niederschlag wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert und mit wenig kaltem Hexan gewaschen. Man erhielt ein farbloses Pulver in 90 % Ausbeute.

¹H-NMR (THF-d₈):

? = 0.9-1.8 (m, 20 H, Cy), 2.36 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 2.48 (br, 2 H, NCH), 3.58 (s, 2 H, CH₂), 7.07 (br, 1 H, arom.-CH), 7.23 (br, 1 H, arom.-CH), 7.28 (br, 1 H, arom.-CH), 7.72 (br, 1 H, C6-H)

¹³C-NMR (THF-d₈):

? = 26.8 (m, Cy), 39 (m, Cy), 46 (CH₃), 56.7 (m, NCHR₂), 62 (CH₂), 126.1 (C5), 126.7 (C6), 127.4 (C3), 128 (C4), 136.9 (C2), 140.9 (C1), 172 (Amidinat-C)

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-N,N'-diisopropylamidinatolithium (31)

31 wurde analog der Vorschrift von **30** hergestellt. Man erhielt ein farbloses Pulver in 71 % Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$ (THF-d8):

δ = 0.74 (br, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.88 (br, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.2 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.76 (br, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.42 (s, 2 H, CH_2), 6.92 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, C3), 7.1 (m, 2 H, C4 C5), 7.55 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, C6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF-d8):

δ = 27.8 (br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 46.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 48 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 62 (CH_2), 126.1 (C5), 126.6 (6), 127.5 (3), 128.1 (4), 136.9 (C2), 140.7 (C1), 171.6 (Amidinat)

[2-(2-{Dimethylamino}ethyl)phenyl]-N,N'-dicyclohexylamidinatolithium (32)

32 wurde analog der Vorschrift von **30** synthetisiert. Man erhielt 6.5 g farbloses Pulver in 80 % Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$ (THF-d8):

δ = 0.8 – 1.7 (m, 20 H, Cy), 2.18 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.35 (br, 2 H, NCHMe_2), 2.42 (t, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, ArCH_2), 2.74 (t, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.9 (br, 1 H, arom.-H), 7.04 (br, 2 H, arom.-H), 7.17 (br, 1 H, C6-H)

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{LiN}_3$ (361) ber: C: 76.42 H: 10.04 N: 11.62

 gef: C: 79.91 H: 10.08 N: 10.48

N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylphenylamidinatolithium (34)

8.5 g (36.5 mmol) **33** wurden in 70 ml Ether gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dazu wurden 14.5 ml 2.5 M BuLi-Lösung (36.5 mmol) getropft. Anschließend wurde 30 min bei -78 °C und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Lösung auf 30 ml eingeeengt und 50 ml Hexan zugesetzt. Bei -78 °C fiel ein farbloses Pulver aus, das abfiltriert wurde. Man wusch mit wenig kaltem Hexan und isolierte 6.5 g (75 %) eines farblosen Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$ (THF-d8):

δ = 0.91 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.44 (br, 2 H, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.13 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.24 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2 H, Me_2NCH_2), 2.83 (br, 4 H, MeCH_2 , NCH_2R), 7.04 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 2 H, meta-CH), 7.19 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1 H, para-CH), 7.31 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 2 H, ortho-CH)

$^1\text{H-NMR}$ (THF-d8, 60 °C):

δ = 0.94 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.48 (pent, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 2 H, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.15 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.25 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2 H, Me_2NCH_2), 2.84 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2 H, MeCH_2), 2.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 2 H, $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) 7.06 (br, 2 H, meta-CH), 7.21 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1 H, para-CH), 7.31 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 2 H, ortho-CH)

^{13}C -NMR (THF- d_8):

δ = 19.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 32.4 (CH_2CH_3), 43.8 (Me_2NCH_2), 46.2 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 48.7 (MeCH_2), 60.1 ($\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{R}$), 126.9 (para-C), 128 (meta-C), 128.6 (ortho-C), 140.9 (ipso-C), 176.3 (Amidinat-C)

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{LiN}_3$ (361)	ber:	C: 70.27	H: 9.27	N: 17.56
	gef:	C: 68.97	H: 9.62	N: 17.68

4.5.3 Synthesevorschriften neuer Amidinatokomplexe

Dichloro[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]- $\text{N,N}'$ -dicyclohexylamidinat-zirkonium(IV)

(35)

4.738 g (12.6 mmol) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ wurden in 90 ml Ether suspendiert. Dazu tropfte man mit Hilfe einer Umdrucknadel eine Lösung von 8.723 g (25.2 mmol) [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]- $\text{N,N}'$ -dicyclohexylamidinatolithium in 80 ml Ether. Man spülte mit 5 ml Ether nach und ließ über Nacht rühren. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde in Ether aufgenommen, filtriert, und die Lösung konzentriert. Aus dieser Lösung fiel über Nacht bei -30 °C leichtgelbliches Pulver aus. Es wurde in Ether umkristallisiert und man erhielt 10.6 g (51 %) farblose Kristalle.

^1H -NMR (CDCl_3):

δ = 0.76 – 1.2 (m, 12 H, Cy), 1.4 – 2.1 (m, 28 H, Cy), 2.25 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.63 (br, 4 H, CHR_2), 3.41 (s, 4 H, CH_2), 7.14 (d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.72$ Hz, C3-H), 7.32 (t, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.38$ Hz, C5-H), 7.44 (t, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.56$ Hz, C4-H), 7.68 (d, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.76$ Hz, C6-H)

^{13}C -NMR (CDCl_3):

δ = 25.5 (m, Cy), 34.9 (m, Cy), 45.5 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 58.3 (NCHR_2), 61 (NCH_2), 126.2 (C2), 127 (C5), 128.2 (C6), 129.5 (C3), 130.2 (C4), 136.3 (C1), 179.2 (Amidinat)

$\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Zr}$ (842)	ber:	C: 62.53	H: 8.35	N: 9.94
	gef:	C: 62.69	H: 8.32	N: 9.88

Dichloro[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]- $\text{N,N}'$ -diisopropylamidinat-zirkonium(IV)

(36)

In einem 100 ml Kolben wurden 872.5 mg (2.3 mmol) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ in 10 ml Ether suspensiert. Ferner wurde 1 g [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]- N,N' -diisopropylamidinato-lithium (4.6 mmol) in 60 ml Ether suspensiert, die Suspension vollständig per Umdrucknadel in die $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ -Suspension überführt und über Nacht gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, in 120 ml Ether aufgenommen, filtriert und die Lösung eingengt. Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ fielen über Nacht 1.22 g eines leichtgelben Pulvers in 78 % Ausbeute aus.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 1.3 – 1.5 (m, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.16 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.21 (br, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.05 (s, 4 H, CH_2), 7.01 (t, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2\text{ Hz}$, C5-*H*), 7.12 (t, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$, C4-*H*), 7.22 (d, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$, C3-*H*), 7.71 (d, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 8\text{ Hz}$, C6-*H*)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 25.3 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 45.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 50.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 61.5 (CH_2), 126.5 (C5), 127.3 (C6), 129.1 (C3), 129.7 (C4), 131 (C2), 137 (C1), 179.6 (Amidinat)

$\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Zr}$ (682)	ber:	C: 56.28	H: 7.67	N: 12.31
	gef:	C: 53.45	H: 7.66	N: 10.93

Dichloro-(Dimethylaminomethyl)phenyl]- N,N' -di*tert*-butylamidinato-zirkonium(IV) (37)

In einem 100 ml Kolben suspensierte man 639 mg (1.69 mmol) $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ in 15 ml Ether. Dazu tropfte man eine in situ erzeugte Lösung von 3.39 mmol [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]- N,N' -di*tert*-butylamidinato-lithium in 50 ml Ether per Umdrucknadel und rührte über Nacht. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, in 50 ml Ether aufgenommen, filtriert und die Lösung eingengt. Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ fiel über Nacht ein schwachgelbes Pulver in 89 % Ausbeute aus (1.1 g).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 1.38 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.44 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.26 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.79 (s, 4 H CH_2), 6.89 (t, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4\text{ Hz}$, C3-*H*), 7.12 (t, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$, C3-*H*), 7.24 (d, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2\text{ Hz}$, C4-*H*), 7.68 (d, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 8\text{ Hz}$, C6-*H*)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 32.36 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.39 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 46 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 56.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 56.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 61.8 (CH_2), 125.6 (C5), 127.9 (C6), 128.9 (C3), 129.6 (C4), 135.7 (C2), 138 (C1), 177.9 (Amidinat)

$\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Zr}$ (738)	ber:	C: 58.51	H: 8.18	N: 9.59
	gef:	C: 52.75	H: 8.09	N: 9.95

**Dichloro[2-(2-{Dimethylamino}ethyl)phenyl]-N,N'-dicyclohexylamidinat-zirkonium(IV)
(38)**

Die Synthese dieses Komplexes erfolgte analog der Synthese von 4.6.10. Allerdings wurde die doppelte Lösungsmittelmenge verwendet. Nach dem starken Konzentrieren der Komplexlösung wurde wenig Hexan zugesetzt und wie oben beschrieben bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht ausgefroren. Nach anschließender Filtration und Waschen mit kaltem Hexan wurde der Komplex als schwach gelbes Pulver in 75 % Ausbeute isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ = 0.8-2 (m, 40 H, Cy), 2.27 (s, 12 H, CH_3), 2.54 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7\text{ Hz}$, 4 H, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 2.68 (br, 4 H, NCH), 2.77 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7\text{ Hz}$, 4 H, Me_2NCH_2), 7.09 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2\text{ Hz}$, 2 H, C3-H), 7.28 (m, 1 H, C4-H), 7.4 (m, 2 H, C6-H, C4-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 25.6 (m, Cy), 31 ($\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 33.4 (m, Cy), 35.1 (m, Cy), 45.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 58.3 (NCH), 60 (Me_2NCH_2), 126.3 (C5), 126.4 (C3), 128.9 (C2), 129.6 (C6), 130.8 (C4), 137.1 (C1), 179.9 (Amidinat)

Dichloro[N-(3-{Dimethylamino}propyl)-N'-ethyl]phenylamidinato-titan(IV) (43)

Es wurden 600 mg (2.51 mmol) LiDCC5 in 20 ml Ether suspensiert. Diese Suspension wurde via Umdrucknadel bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in eine Suspension von 838 mg (2.51 mmol) $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ in 20 ml Ether transferiert. Nach 10 min wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und der dunkelrote Feststoff wurde zweimal mit je 15 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde im Vakuum auf etwa 3.5 ml eingeengt. Über Nacht fielen 786 mg dunkelroter Kristalle (81 %) aus.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 0.79 (pent, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6\text{ Hz}$, 2 H, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 1.31 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2\text{ Hz}$, 3 H, CH_2CH_3), 2.29 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.35 (br, 2 H, Me_2NCH_2), 3.54 (m, 4 H, $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, MeCH_2), 6.84 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5\text{ Hz}$, 2 H, ortho-CH), 7.02 (m, 3 H, meta-CH, para-CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 15.3 (CH_2CH_3), 27.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 47.1 (CH_2CH_3), 50.8 ($\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 51.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 62.1 (Me_2NCH_2), 126.3 (ortho-C), 128 (ipso-C, durch LM überlagert), 129.4 (meta-C), 131.7 (para-C), 181.4 (Amidinat-C)

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{LiN}_3$ (361)

ber: C: 43.50 H: 5.74 N: 10.87

gef: C: 44.03 H: 6.14 N: 10.73

Dichloro[N-(3-{Dimethylamino}propyl)-N'-ethyl]phenylamidinato-zirkonium(IV) (44)

44 wurde analog der Vorschrift von **43** angesetzt. Aus der toluolischen Extraktionslösung wurde über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Zugabe weniger ml Hexan ein Öl ausgefroren, das nicht weiter gereinigt wurde. Die Ausbeute dieses gelben Öls betrug 61 % (658 mg).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ = 0.81 (br, 2 H, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 1.21 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2\text{ Hz}$, 3 H, CH_2CH_3), 2.17 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.44 (br, 2 H, Me_2NCH_2), 3.15 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6\text{ Hz}$, 2 H, $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 3.32 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2\text{ Hz}$, 2 H, MeCH_2), 6.9 (br, 2 H, meta-CH), 7.11 (m, 3 H, ortho-CH, para-CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 15.8 (CH_2CH_3), 27.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 42.8 (CH_2CH_3), 46.2 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 48.8 ($\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 61.8 (Me_2NCH_2), 127.2 (ortho-C), 128.1 (ipso-C), 128.9 (meta-C), 130.8 (para-C), 181.7 (Amidinat-C)

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{LiN}_3$ (361)	ber:	C: 39.11	H: 5.16	N: 9.77
	gef:	C: 43.12	H: 6.43	N: 10.35

Dichloro[N-(3-{Dimethylamino}propyl)-N'-ethyl]phenylamidinato-hafnium(IV) (45)

45 wurde analog der Vorschrift von **43** angesetzt. Aus den vereinigten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück blieben 635 mg eines farblosen Feststoffes (49 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ = 0.81 (br, 2 H, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 1.21 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2\text{ Hz}$, 3 H, CH_2CH_3), 2.17 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.44 (br, 2 H, Me_2NCH_2), 3.15 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6\text{ Hz}$, 2 H, $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 3.32 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2\text{ Hz}$, 2 H, MeCH_2), 6.9 (br, 2 H, meta-CH), 7.11 (m, 3 H, ortho-CH, para-CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 15.8 (CH_2CH_3), 27.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 42.8 (CH_2CH_3), 46.2 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 48.8 ($\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 61.8 (Me_2NCH_2), 127.2 (ortho-C), 128.1 (ipso-C), 128.9 (meta-C), 130.8 (para-C), 181.7 (Amidinat-C)

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{LiN}_3$ (361)	ber:	C: 32.51	H: 4.29	N: 8.12
	gef:	C: 35.82	H: 4.77	N: 8.15

Dichloro[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-N,N'-dicyclohexylamidinat-hafnium(IV) (39)

Man setzte 669 mg (1.44 mmol) $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ analog der Vorschrift **35** mit 1 g (2.88 mmol) **30** um. Nach dem Einengen der Komplexlösung wurde wenig Hexan zugesetzt. Man erhielt 1.06 g (79 %) eines farblosen Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ = 0.75 – 1.95 (m, 40 H, Cy), 2.26 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.8 (br, 4 H, NCH), 3.42 (s, 4 H, CH_2), 7.17 (br, 2 H, C3), 7.33 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 4 H, C4-H), 7.44 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 4 H, C5-H), 7.7 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 4 H, C6-H)

**Bis-(dimethylamido)[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-N,N'-
(dicyclohexylamidinato)zirkonium(IV) (40)**

392 mg (1.47 mmol) $\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ wurden in 10 ml Toluol gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dazu tropfte man ein Lösung von 1 g (2.93 mmol) **26** in 5 ml Toluol. Es wurde über Nacht gerührt und anschließend für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Entfernen des freien Amins und des Lösungsmittels im Vakuum wurde erneut in Ether aufgenommen, filtriert und die eingedampfte Lösung über Nacht bei -30 °C gelagert. Anschließend wurde filtriert. Man erhielt 957 mg (76 %) blass gelbe Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 0.85-2.25 (m, 40 H, Cy), 2.31 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.98 (m, 4 H, NCH), 3.17 (s, 12 H, $\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$), 3.63 (m, 4 H, CH_2), 7.12 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2 H, C5), 7.21 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 2 H, C4), 7.31 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 2 H, C3), 7.97 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 2 H, C6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 26.3 (m, Cy), 36.5 (m, Cy), 45.8 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 46.5 ($\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$), 58 (NCH), 58.2 (NCH), 61.2 (CH_2), 126.6 (C5), 127 (C6), 128.7 (C3), 129.7 (C4), 134.3 (C2), 136 (C1), 174.8 (Amidinat)

$\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{Zr}$ (861)	ber:	C: 67.00	H: 9.34	N: 13.03
	gef:	C: 66.46	H: 9.94	N: 12.80

**Bis-(dimethylamido)[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-N,N'-
(dicyclohexylamidinat)hafnium(IV) (41)**

Man setzte 543 mg (1.53 mmol) $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ analog der Vorschrift **40** mit 1.045 g (3.07 mmol) um und erhielt 1.16 g (80 %) farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 0.8-2.2 (m, 40 H, Cy), 2.32 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.95 (br, 2 H, NCH), 3.08 (br, 2 H, NCH), 3.52 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14.6$ Hz, 2 H, NCH_2), 3.56 (s, 12 H, $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$), 3.71 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 14.6$ Hz, 2 H, NCH_2), 7.11 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 2 H, C4-H), 7.21 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 2 H, C5-H), 7.31 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2 H, C3-H), 7.96 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 2 H, C6-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

? = 26.4 (m, Cy), 35.4-37.7 (m, Cy), 45.9 (CH₂N(CH₃)₂), 46.4 (Zr[N(CH₃)₂]₂), 57.9 (NCH), 58.2 (NCH), 61.2 (CH₂), 126.6 (C5), 127 (C6), 128.7 (C3), 129.7 (C4), 134.3 (C2), 136 (C1), 173.9 (Amidinat)

C ₄₈ H ₈₂ N ₈ Hf (948.5)	ber:	C: 60.75	H: 8.51	N: 11.82
	gef:	C: 60.64	H: 8.47	N: 11.87

Bis-(dimethylamido)[2-(2-{dimethylamino}ethyl)phenyl]-N,N'-dicyclohexylamidinat-zirkonium(IV) (42)

564 mg (2.1 mmol) Zr(NMe₂)₄ wurden in 20 ml Toluol gelöst und auf 0 °C gekühlt. 1.5 g (4.2 mmol) 29 wurden in 5 ml Toluol gelöst und in die Zr-Lösung gegeben. Es wurde über Nacht gerührt und anschließend für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden das gebildete Amin und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dann wurde in Ether aufgenommen, filtriert, die Lösung eingengt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Der ausgefallene Komplex wurde abfiltriert und konnte in 61 % Ausbeute (1.15 g) als schwachgelbes Pulver isoliert werden.

¹H-NMR (C₆D₆):

? = 0.8 – 2.15 (m, 40 H, Cy), 2.22 (s, 12 H, N(CH₃)₂), 2.59 (m, 4 H, Me₂NCH₂CH₂), 2.82 – 3.03 (m, 4 H, NCH), 2.94 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 4 H, Me₂NCH₂CH₂), 3.51 (s, 12 H, Zr[N(CH₃)₂]), 7.11 (m, 4 H, arom.-H), 7.34 (m, 4 H, arom.-H)

¹³C-NMR (C₆D₆):

? = 26.4 (m, Cy), 31.6 (Me₂NCH₂CH₂), 36 (m, Cy), 45.8 (RN(CH₃)₂), 46.4 (Zr[N(CH₃)₂]₂), 58 (NCH), 58.3 (NCH), 60.2 (Me₂NCH₂CH₂), 126 (C5), 127.9 (C3), 128.4 (C6), 129 (C4), 134.8 (C2), 137.8 (C1), 176 (Amindinat)

C ₅₀ H ₈₄ N ₈ Zr (887)	ber:	C: 67.59	H: 9.53	N: 12.61
	gef:	C: 66.59	H: 10.19	N: 12.51

4.5.4 Polymerisationsexperimente rückgrat-funktionalisierter Amidinate

Eine Lösung von je 20 μmol Katalysator wurde in 70 ml Toluol gelöst und in einen dickwandigen 200 ml Glassreaktor überführt. Anschließend wurden 8.7 ml MAO (1000 facher Überschuss an Al) zugesetzt und über 15 min auf 50 °C erwärmt. Der Reaktor wurde evakuiert und unter heftigem Rühren Ethylen (5 bar) aufgespresst. Nach einer Stunde wurde das Ethylen abgelassen, die Lösung in 200 ml salzsaures Methanol gegeben und über Nacht gerührt. Die Polymere wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Tabelle 21. Ausbeuten und Aktivitäten der Polymerisation von Ethylen mit verschiedenen Amidinatokomplexen.

Prokatalysator	35	35	35	39	36	37	38
(+ MAO)	(30 °C)		(70 °C)				
Auswage [g]	0.9	1.4	1.3	0.15	1.2	0.6	0.9
Aktivität [kg/mol h bar]	9	14	13	1.5	12	6	9

Auf Grund der geringen Ausbeuten sind die Polymere nicht weiter analysiert worden.

4.5.5 Polymerisationsexperimente mit seitenketten-funktionalisierten Amidinatokomplexen

Die Polymerisationen sind analog der Vorschrift 4.5.4 erfolgt. Allerdings wurden nur 30 ml Lösungsmittel pro Ansatz verwendet und die Versuche nach einer halben Stunde abgebrochen.

Tabelle 22. Polymerisationsergebnisse.

Prokatalysator	43	44	45
(+ MAO)			
Auswage [g]	0.36	1.03	kein PE
Aktivität [kg/mol h bar]	7.1	20.6	-

4.5.6 High Throughput Screening der Amidinatokomplexe

In konisch zulaufenden Schraubdeckelgläsern mit Septum wurden je 15 μmol $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$, $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ (je 2 mal), $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (je 2 mal), $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ (je 2 mal) und 5 μmol ZrCp_2Cl_2 vorgelegt. Ferner legte man je 250 ml Ether bzw. Toluol in einer durch ein Septum verschlossenen Flasche, 80 ml MAO und 70 mg (202 μmol) **30** in je einem Kolben vor. MAO und **30** standen permanent unter Schutzgas. Nach dem Ausheizen der Reaktionsblöcke bei 100 °C im Vakuum (50 mbar) wurde die komplette Apparatur unter der Haube über Nacht mit trockenem Stickstoff gespült.

Für jeden Transfer wurde eine Saugnadel verwendet, die durch das Anlegen von Unterdruck bis auf 0.1 ml genau Lösungen und Suspensionen aufziehen konnte. Diese Nadel reinigte sich

4.6 Literaturverzeichnis

- [115] Coles, M. P.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8125.
- [116] a) Chang, C.-C.; Hsiung, C.-S.; Su, H.-L.; Srinivas, B.; Chiang, M. Y. *Organometallics* **1998**, *17*, 1595. b) Dagherne, S.; Guzei, I. A.; Coles, M. P.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 274. c) Talarico, G.; Budzelaar, P. H. M. *Organometallics* **2000**, *19*, 5691. d) Davies, R. P.; Linton, D. J.; Schooler, P.; Snaith, R.; Wheatley, A. E. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 619. e) Coles, M. P.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F.; Young, V. G. *Organometallics*, **1998**, *17*, 4042.
- [117] Roesky, H. W.; Meller, B.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G.; Scholz, U.; Sheldrick, G. M. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1403.
- [118] Duchateau, R.; van Wee, C. T.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 2279.
- [119] Kempe, R. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 478.
- [120] a) Bambirra, S.; Brandsma, M. J. R.; Brussee, E. C. A.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics* **2000**, *19*, 3197. b) Wedler, M.; Recknagel, A.; Gilje, J. W.; Nottmeyer, M.; Edelmann, F. T. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 295.
- [121] Brabdsma, M. J. R.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1867.
- [122] Thirupathi, N.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S. *Chem. Commun.* **1999**, 2483.
- [123] Brussee, E. A. C.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Chem. Commun.* **2000**, 497.
- [124] Brussee, E. A. C.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1998**, *18*, 4090.
- [125] Preuss, F.; Scherer, M.; Klingshirn, M.; Hornung, G.; Vogel, M.; Frank, W.; Reiß, G. *Z. Naturforsch.* **1999**, *54 B*, 1397.
- [126] Wedler, M.; Knösel, F.; Noltemeyer, F.; Edelmann, Behrens, U. *J. Organometal. Chem.* **1990**, *388*, 21.
- [127] Lisovskii, A.; Botoshansky, M.; Eisen, M. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1692.
- [128] a) Babcock, J. R.; Incarvito, C.; Rheingold, A. L.; Fettinger, J. C. *Organometallics* **1999**, *18*, 5729. b) Jayaratne, K. C.; Keaton, D. A.; Henningsen, D. A.; Sita, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10490. c) Jayaratne, K. C.; Keaton, D. A.; A. L.; Fettinger, J. C.; Sita, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12909. d) Koterwas, L. A.; Fettinger, J. C.; Sita, L. R. *Organometallics* **1999**, *18*, 4183. e) Babcock, J. R.; Incarvito, C.; Rheingold, A. L.; Fettinger, J. C.; Sita, L. R. *Organometallics* **1999**, *18*, 5729. f) Jayaratne, K. C.; Sita, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10754. g) Jayaratne, K. C.; Sita, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 958. h) Jayaratne, K. C.; Keaton, D. A.; Henningsen, D. A.; Koterwas, L. A.; Sita, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6197. i) Sita, L. R.; Babcock, J. R. *Organometallics* **1998**, *17*, 5228.
- [129] a) Gómez, R.; Duchateau, R.; Chernega, A. N.; Teuben, J. H.; Edelmann, T. F.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 153. b) Chernega, A. N.; Gómez, R.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1415. c) Gómez, R.; Duchateau, R.; Chernega, A. N.; Meetsma, A.; Teuben, J. H.; Edelmann, T. F.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 217.
- [130] Sanger, A. R. *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1973**, *9*, 351
- [131] Dick, D. G.; Duchateau, R.; Edema, J. J. H.; Gambarotta, S. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1959.
- [132] Flores, J. C.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Organometallics* **1995**, *14*, 2106.
- [133] Herskovics-Korine, D.; Eisen, M. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 307.

- [134] Brandsma, M. J. R.; Brussee, E. A. C.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1867.
- [135] Littke, A.; Sleimann N.; Bensimon, C.; Richeson, D. S. *Organometallics*, **1998**, 17, 446.
- [136] Hagedorn, J. R.; Arnold, J. *Organometallics* **1998**, 17, 1368.
- [137] Volkis, V.; Shimulinson, M.; Averbuj, C.; Lisovski, A.; Edelman, F. T.; Eisen, M. S. *Organometallics*, **1998**, 17, 3155.
- [138] Averbuj, C.; Tish, E.; Eisen, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8640.
- [139] Kincaid, K.; Gerlach, C. P.; Giesbrecht, G. R.; Hagedorn, J. R.; Whitener, G. D.; Shafir, A.; Arnold, J. *Organometallics*, **1999**, 18, 5360.
- [140] a) Chen, C.-T.; Rees, L. H.; Cowley, A.R.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1761. b) Hagedorn, J. R. *Chem. Commun.* **2000**, 2144.
- [141] Boyd, C. L.; Guiducci, A. E.; Dubberley, S. R.; Tyrrel, B. R.; Mountfort, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4175.
- [142] Bambirra, S.; Brandsma, M. J. R.; Brussee, E. A. C.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics* **2000**, 19, 3197.
- [143] Flemming, I. *Grenzorbitale und Reaktionen 2*. Nachdruck der ersten Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, **1990**, 107.
- [144] *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 152.
- [145] Pomet, J.; Miginiac, L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 994.
- [146] Boussie, T.; Murphy, V.; van Beek, J. A. M. (Symyx Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA), US 6,242,623 B1, 2001.
- [147] Fenske, D.; Hatmann, E.; Dehnicke, K. *Z. Naturforsch.* **1988**, 43B, 1611, später auch verwendet von Flores, J. C.; Chien, J. C. W., Rausch, M. D. *Organometallics* **1995**, 14, 1827.
- [148] Herskovics-Korine, D.; Eisen, M. S. *J. organomet. Chem.* 1995, 503, 307.
- [149] Hagedorn, J. R.; Arnold, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1997**, 3087.
- [150] Prout, K.; Cameron, T. S. ; Forder, R. A.; Denton, B.; Rees, G. V. *Acta Cryst.* **1974**, B30, 2290.
- [151] Herskovic-Korine, D.; Eisen, M. S. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 503, 307.
- [152] als Beispiel sei hier das Brookhart'sche Fe-Katalysatorsystem angeführt: a) Small, B. L.; Brookhart, M. *Macromolecules* **1999**, 32, 2120. b) Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, M.A. *J. AM. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049. c) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 849.
- [153] a) Kempe, R.; Arndt, P. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2644. b) O'Shaughnessy, P. N.; Gillespie, K. M.; Morton, C.; Westmoreland, I.; Scott, P. *Organometallics* **2002**, 21, 4496. c) Morton, C.; O'Shaughnessy, P. N.; Scott, P. *Chem. Commun.* **2000**, 2099.
- [154] Oberthür, M.; Hillebrand, G.; Arndt, P.; Kempe, R. *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 789.
- [155] Polamo, M.; Leskelä, M. *Acta Chem. Scand.* **1997**, 51, 69.
- [156] Chen, C.-T.; Rees, L. H., Cowley, A. R.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1761.
- [157] Doyle, D.; Gun'ko, Y. K.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4093.
- [158] *Inorg. Synth.*, **1989**, 26, 152.

5 1,4-Dithiabutan-verbrückte Bis(phenolato)komplexe als Single-Site-Katalysatoren für die isotaktische Polymerisation von Styrol

5.1 Einleitung

Auf dem Gebiet der Gruppe 4-Metall-Bis(phenolato)-Katalysatoren wurden in den vergangenen 10 Jahren neue Systeme vorgestellt¹⁵⁹. Schaverin et al. stellten direkt verbrückte Bis(phenolate)¹⁶⁰ vor. Auch durch eine¹⁶¹ oder zwei¹⁶² Methylengruppen verknüpfte Komplexe wurden beschrieben. Bald wurden diese aliphatischen Brücken durch Heteroatom-Brücken ersetzt (Abb. 38). Pionierarbeit auf dem Gebiet der O¹⁶³, S¹⁶⁴, Te¹⁶⁵- und SO¹⁶⁶ verbrückten Bis(phenolate) leisteten Okuda et al. und Mülhaupt et al. Auch N¹⁶⁷ und P¹⁶⁸

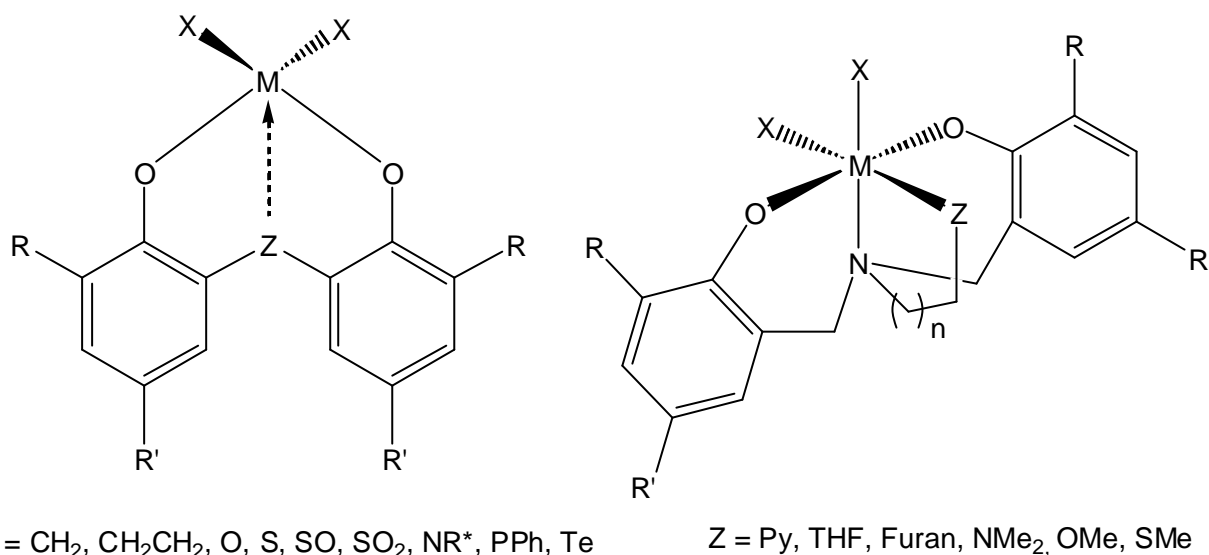


Abb. 38. Literaturbekannte [OXO]- und [ON(Z)O]-Bis(phenolato)komplexe.

Brücken fanden Verwendung. Der Einbau zusätzlicher Lewis-Basen führte zu pentagonal-bipyramidalen oder oktaedrischen Komplexen.

Neben der Koordinationsgeometrie wurden diese Katalysatoren auf ihre Aktivitäten gegenüber 1-Olefinen und ihre Copolymerisationseigenschaften (Molmassen, Einbau an Comonomer, Stereoselektivität, Mikrostrukturen der Copolymeren, ...) hin untersucht. Im Hinblick auf die Aktivitäten spielen die Brücken eine wesentliche Rolle. Dabei hat sich folgende Aktivitätsrelation als Faustregel bewährt: $Z = \text{S} > \text{SO} > \text{O} > \text{Alkyl}$ ¹⁶⁹. Speziell die TBMP-Katalysatoren sind nach der Aktivierung mit MAO in ihren Aktivitäten mit denen der entsprechenden Metallocene vergleichbar¹⁷⁰. Sie polymerisieren Ethylen und Propylen zu Molekularmassen von über 6 Millionen g/mol. Das so dargestellte Polystyrol wird als hoch syndiotaktisch beschrieben. Ferner wurde von diversen Copolymerisationsanwendungen

berichtet. Im Gegensatz dazu baut der ethylenverbrückte Ti-Komplex mehr Styrol in PE-PS-Blockcopolymeren ein¹⁷¹ als der S-verbrückte Ti-Komplex.

Weiter entwickelte [ON(Z)O]-Systeme mit $Z = \text{NMe}_2$ ¹⁷², OMe ¹⁷³, SMe ¹⁷⁴, Py ¹⁷⁵, Furan ¹⁷⁶, THF ¹⁷⁶ sind seit Anfang 2000 bekannt (Abbildung 35). Diese dianionischen Liganden führen durch den Einbau eines weiteren p-Donors zu oktaedrisch umgebenen Metallzentren. Die Katalysatoren sind signifikant aktiver gegenüber Ethylen und 1-Hexen als die entsprechend unsubstituierten. Die Lewisbasizität des Henkel-Heteroatoms kann über den Substituenten Z gesteuert werden. Ein THF-Substituent führt zum Beispiel zu erheblichen Aktivitätssteigerungen im Vergleich zum sterisch ähnlichen Furan¹⁷⁶. All diese Komplexe polymerisieren 1-Hexen.

Zu den [OZO]-Katalysatoren isoelektronische [NZN]-Komplexe (beides L_3X_2 -Systeme) wurden von Schrock et al. veröffentlicht. Sie setzten an Stelle von Phenolen sekundäre Aniline¹⁷⁷ ein, die bei sp^2 -Hybridisierung ebenfalls als LX-Donoren fungieren (Abb. 39, a).

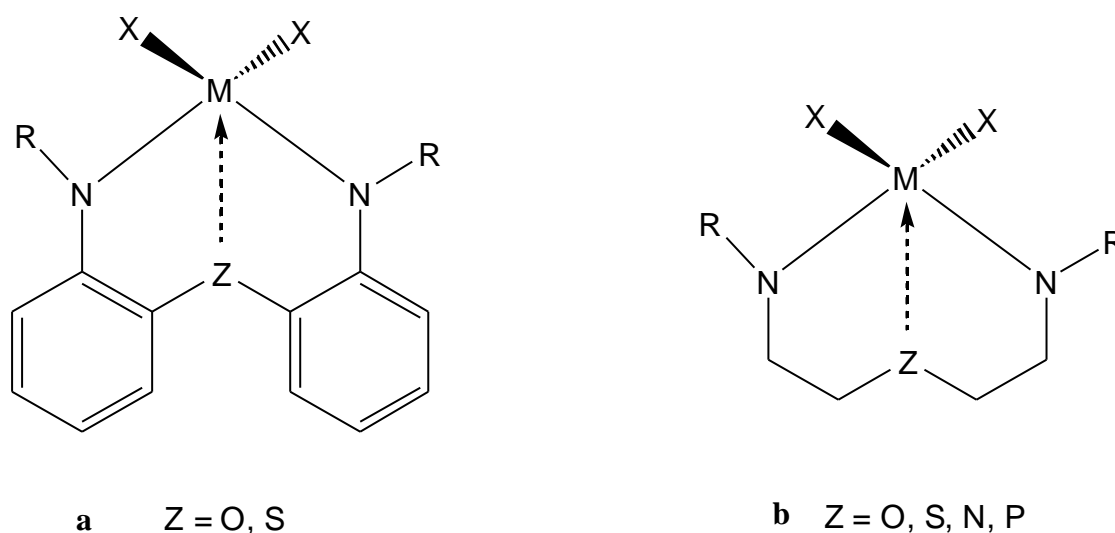


Abb. 39. Allgemeine Übersicht über Schrocks [NZN]-Katalysatoren.

Parallel dazu entwickelten sie Katalysatoren, bei denen sie die Aromaten durch Ethylenbrücken¹⁷⁸ ersetzen (s. Abbildung 39, b). Einige Komplexe von ihnen polymerisieren Ethen und 1-Hexen. Maximale Molmassen wurden mit 200 kg/mol angegeben.

Wie bereits geschildert, haben sich Komplexe mit L_4X_2 -Liganden wie z. B. *ansa*-Metallocene als sehr vorteilhaft für eine Vielzahl von Polymerisationen herausgestellt. Deren aktive Spezies besteht neben dem Zentralkation aus einem Hilfs(alkyl)liganden und zwei verbrückten Cp-Ligandfragmenten (jeweils L_2X -Liganden). Diese elektronischen Bindungsverhältnisse haben wir versucht zu imitieren. Dem Ansatz von Green¹⁷⁹ folgend, ergeben sich nahezu unbegrenzte Kombinationsmöglichkeiten von Ligandfragmenten, um

neue isoelektronische L_2X_4 -Ligand-Systeme zu synthetisieren. Deshalb wurde versucht, TBMP-Liganden (L_3X_2 -Typ) um einen p-Donor, wie zum Beispiel ein weiteres S-Atom, zu ergänzen, um eine neue Klasse von L_4X_2 -Liganden aufzubauen (Abbildung 40).

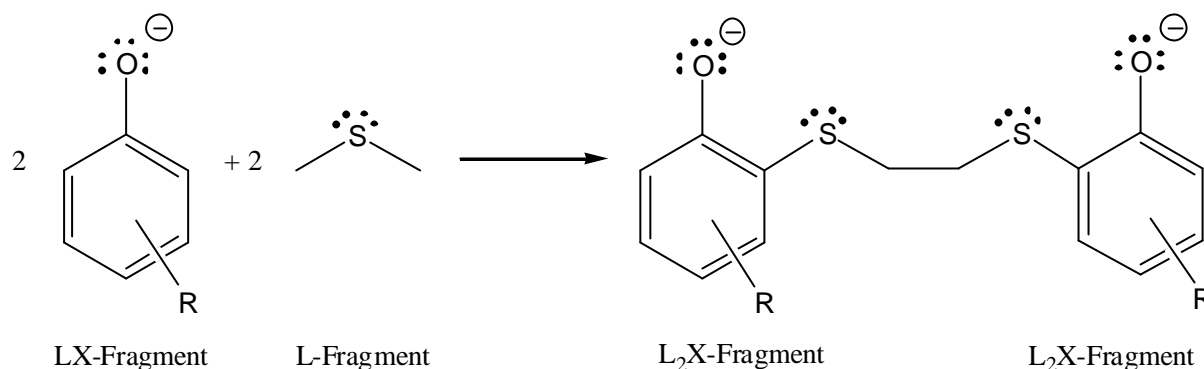


Abb. 40. Kombination zweier LX- und L-Ligandfragmente.

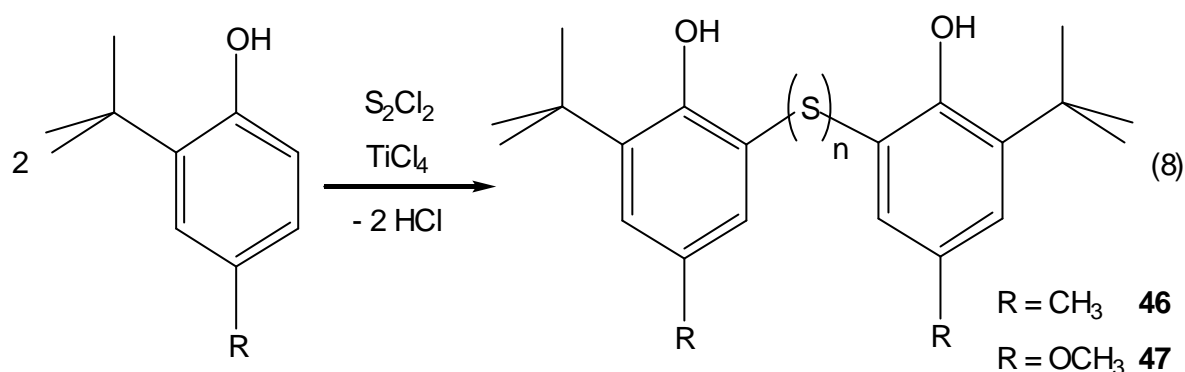
Diese Substanzklasse ist in ihrem unsubstituierten Grundgerüst seit 1953 bekannt¹⁸⁰, hat aber nie Einzug als Ligand in Polymerisations-Katalysatoren gehalten. Eine weitere Syntheseroute wurde 1977 vorgestellt¹⁸¹. Erker et al.¹⁸² stellten kurz nach uns entsprechende Gruppe-4-Metall-Komplexe vor, die nur mäßige Polymerisationsaktivitäten gegenüber Ethylen zeigten. Russischen Forschern gelang Anfang der 80er Jahre die Einführung von *tert*-Butyl-Substituenten¹⁸³ in die [OSSO]-Verbindungen¹⁸⁴.

Hier wurden erstmalig die Substituenten der [OSSO]-Liganden variiert und einem breiten Katalysator-Screening unterzogen. Mit der ortho-Substitution sollte eine sterische Abschirmung des Metallzentrums gewährleistet werden. Para- oder meta-Substituenten haben zwar keinen Einfluss auf die sterische Abschirmung des Zentralteilchens, doch lässt sich durch Variation der Substituenten die Elektronendichte im Ring und am zentralen Kation steuern.

Auf dem Gebiet der [OZZO]-Komplexe wurden außer einem Dithiaethylen-verbrückten Bis(phenolato)komplex¹⁸⁵ ausschließlich Diazabrücken¹⁸⁶ vorgestellt. Repo et al.¹⁸⁷ beschrieben erstmalig SiO_2 -geträgerte [ONNO]-Katalysatoren, die gegenüber Ethylen eine Aktivität von bis zu 670 kg/mol/h²bar aufwiesen. Später erkannten Kol et al. und Togrou et al., dass sich mit diesen Katalysatoren isotaktisches Polyhexen¹⁸⁸ bzw. Polyethylen-iso-Polypropylen-Blockpolymere¹⁸⁹ darstellen lassen. Eine parallel zu unseren Katalysatoren entwickelte Anwendung von [OSSO]-Komplexen befasst sich mit Gruppe-11-Metallkomplexen¹⁹⁰, die zu magnetischen und elektrochemischen Messungen herangezogen wurden.

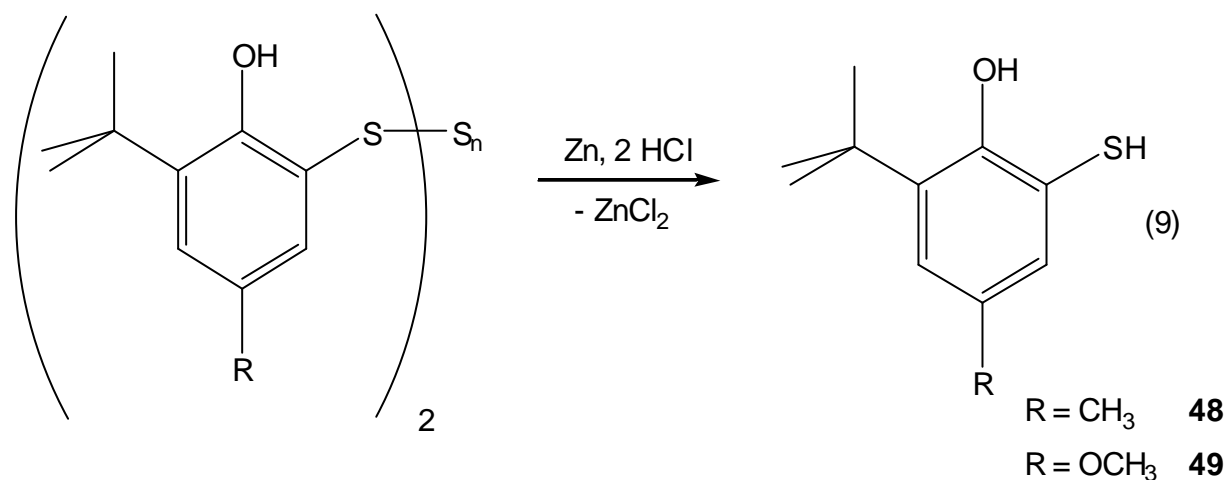
5.2 Synthese und spektroskopische Eigenschaften der 1,4-dithiabutan-verbrückten Bis(phenole)

In der jeweils ersten von drei Stufen zur Ligandsynthese findet eine TiCl_4 -katalysierte Substitution des ortho-Wasserstoffs durch Schwefelmonochlorid unter Bildung von HCl statt¹⁹¹ (Gleichung 8). Im Falle des methylsubstituierten Phenols fallen neben dem Dithiaethylen-verbrückten Bis(phenol) **46** als Hauptprodukt auch kleinere Mengen des



Trithiapropylen-verbrückten, roten Bis(phenols) an, während man bei den Derivaten mit Methoxysubstituenten selektiv das Dithiaethylen-verbrückte Bis(phenol) **47** erhält.

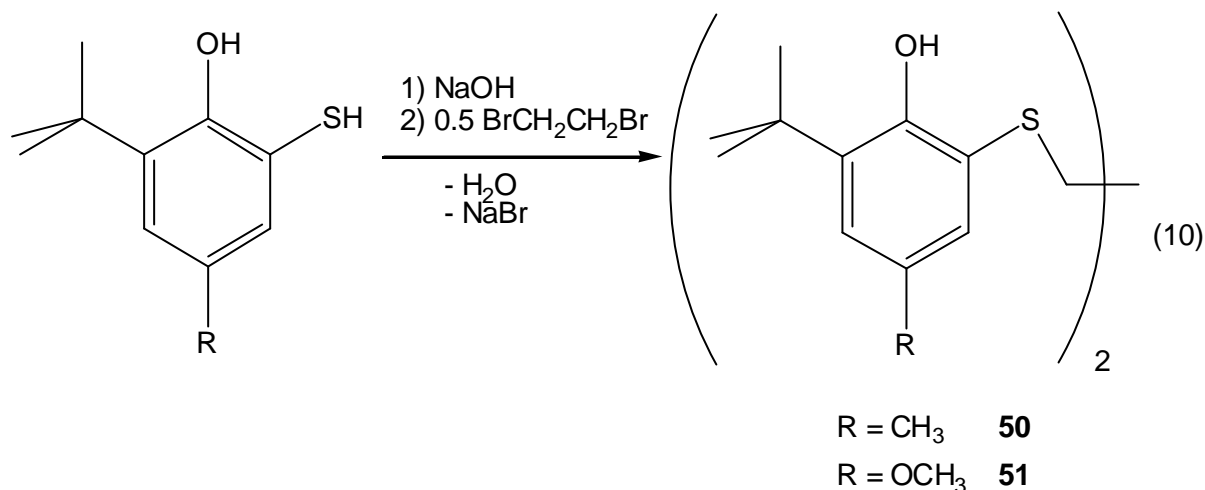
In einem zweiten Schritt werden die S_x -verbrückten Bis(phenole) durch naszierenden Wasserstoff aus der Oxidation von Zn durch HCl reduziert. In dieser Zweiphasenreaktion



(HCl_{aq} / Toluol) muss der Zinkstaub über zwei Tage in kleinen Portionen zugesetzt werden. Als Nebenprodukt entsteht H_2S . Nach wässriger Aufarbeitung und destillativer Reinigung erhält man in Ausbeuten von 72 % (**48**) und 79 % (**49**) die substituierten Aromaten **48** und **49**.

Die Thiole werden mit Hilfe von NaOH unter Sieden selektiv am Schwefel deprotoniert, weil das Hydrogensulfid im Vergleich zum Hydroxid die stärkere Säure ist. Die pK_s -Werte von Thiolen liegen zwischen 9 und 12 und die der Phenole bei etwa 15¹⁹². Unter gleichen Bedingungen wird ein halbes Äquivalent 1,2-Dibromethan zugegeben und zweifach nukleophil substituiert. Nach dem Abkühlen fallen neben NaBr die 1,4-Dithiabutan-verbrückten Bis(phenolate) aus. **50** ist bei Raumtemperatur in allen gängigen Lösungsmitteln

schwer löslich. Auch **51** zeigt nur begrenzte Löslichkeiten. Deshalb muss in heißem Toluol umkristallisiert werden und man erhält in analysenreiner Form schuppig ausfallende Kristalle der freien Liganden **50** und **51**.



Die ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der beiden Liganden zeigen eine relativ starke Tieffeld-Verschiebung der OH-Protonensignale. Grund dafür sind die freien Elektronenpaare des benachbarten Schwefelatoms. Sie ermöglichen dem OH-Proton die Delokalisation über einen fünfgliedrigen

Übergangszustand, sodass dieses Proton eine starke Entschirmung erfährt. Die beiden schmalen Dubletts im aromatischen Bereich mit Kopplungskonstanten im long-range Bereich lassen sich durch die Aufnahme eines protonenkorrelierten NOESY-Spektrums zuordnen. Danach stammt das tieffeldverschobene Dublett aus der Nachbarschaft der *tert*-Butyl-Gruppe und ist dem Kohlenstoffatom C4 zuzuordnen.

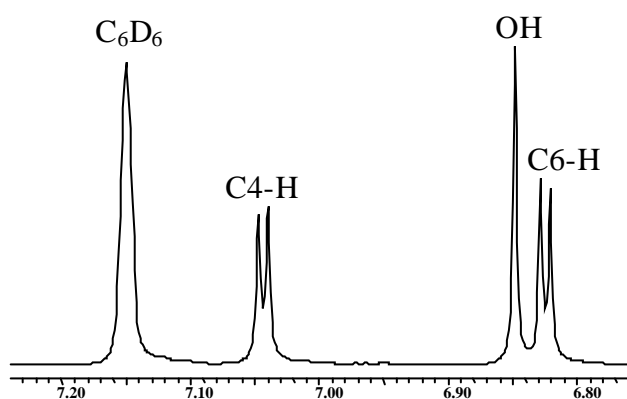
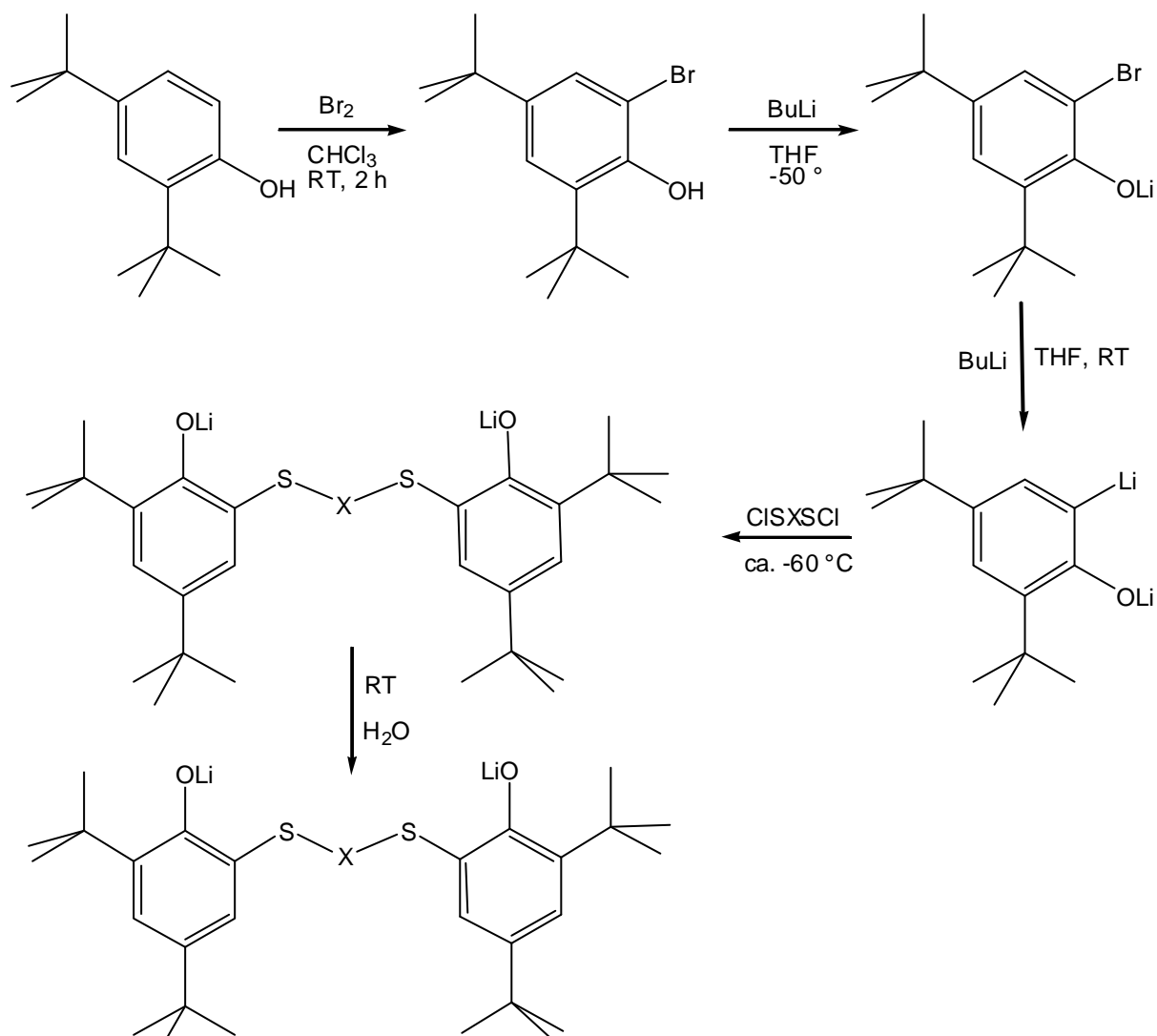


Abb. 41. Zuordnung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **51**.

Schwer zu unterscheiden sind bei beiden Liganden die ¹³C-Signale des quartären Kohlenstoffatoms der *tert*-Butylgruppe und das der beiden Brückenatome. ¹H-¹³C-COSY-Spektren ermöglichen eine Zuordnung des tieffeldverschobeneren Signals zu den Brücken-C-Atomen und des hochfeldverschobenen Signals zu den *tert*-Butylgruppen.

Eine parallel entwickelte Syntheseroute für [OSSO]-Liganden stellten Wieghardt et al.¹⁹⁰ vor. Dabei wurden die Phenole selektiv in ortho-Position bromiert, anschließend zweifach lithiiert und danach in der Kälte mit Disulfenylchloriden umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung erhielten sie ähnliche [OSSO]-Liganden wie wir, um diese mit Cu-Precursoren umzusetzen. Der zweistufige Syntheseweg verkürzt zwar die Darstellung der [OSSO]-Liganden, dafür müssen aber zusätzlich Disulfenylchloride hergestellt werden.

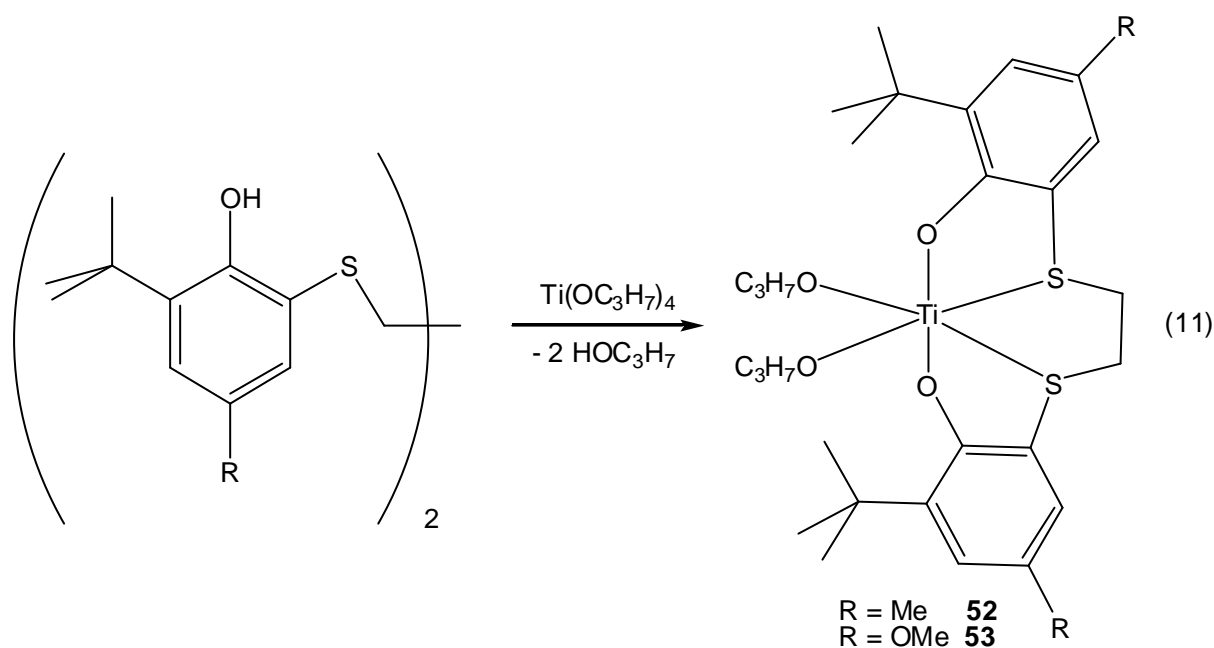


Schema 11. Alternative [OSSO]-Ligandsynthese.

5.3 Synthese von [OSSO]-Komplexen der Gruppe 4-Metalle

5.3.1 Reaktionen der [OSSO]-Liganden mit $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$

Zu einer Suspension der 1,4-Dithiabutane-verbrückten Bis(phenole) **50** und **51** in Toluol tropft man in der Kälte eine toluolische Lösung von frisch destilliertem $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4$. Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und in Hexan umkristallisiert. Die gelben Mikrokristalle von **52** und **53** sind im Gegensatz zum freien Liganden in vielen

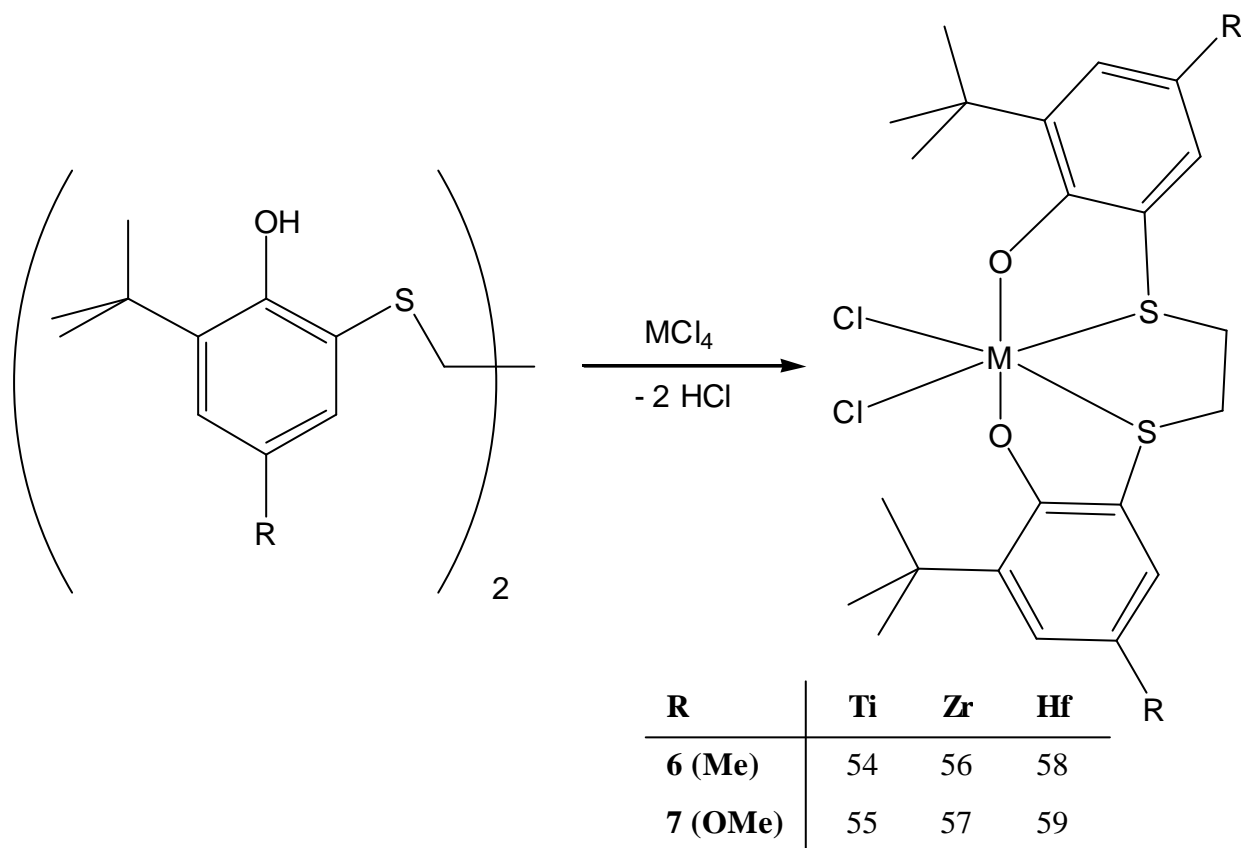


Lösungsmitteln wie Toluol, Ether oder chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich. Sogar in Hexan ist **52** wegen seiner zahlreichen aliphatischen Gruppen löslich. Im Unterschied zum freien Liganden werden in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe signifikante Unterschiede deutlich. Statt der Singulets der beiden Brücken-Methylengruppen erkennt man bei den Komplexen je zwei breite Dubletts mit Kopplungskonstanten von etwa 11 Hz. Kopplungskonstanten dieser Größenordnung deuten auf geminale Kopplungen hin und legen die Inäquivalenz der axialen und äquatorialen Protonen nahe. Da die Integrale jeden Dubletts auf zwei Protonen hinweisen, muss ein Symmetrieelement wie zum Beispiel eine C_2 -Achse vorliegen, das die beiden axialen bzw. die beiden äquatorialen Protonen ineinander überführt (chemische Äquivalenz), zumal die Kohlenstoffatome der Brücke laut $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum äquivalent sind.

Bei massenspektroskopischen Untersuchungen zeigen die Molpeaks maximale Intensität. Außer der Abspaltung eines Isopropoxy-Restes und dem Peak bei 57 (CMe_3^+) treten keine weiteren Peaks mit Intensitäten größer 10 % auf. Das ist neben der Beständigkeit an Luft ein weiterer Hinweis auf die hohe Stabilität dieser Komplexe.

5.3.2 Reaktion der [OSSO]-Liganden mit Tetrachloiden der Gruppe 4-Metalle

Auch mit den Tetrachloriden der Gruppe 4-Metalle reagieren die [OSSO]-Liganden **50** und **51** schnell und in nahezu quantitativen Ausbeuten. Ein Reinigungsschritt entfällt in der Regel, da die Substanzen analysenrein aus der Reaktionslösung ausfallen. Im Falle des TiCl_4 legt man eine auf -78 °C gekühlte Suspension der Liganden in Toluol vor und tropft dazu eine toluolische Lösung von frisch destilliertem TiCl_4 . Die Suspensionen verfärben sich sofort rötlich. Nach kurzem Rühren wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach wenigen Minuten



Schema 12. Synthese diverser Dichloro-bis(phenolato)komplexe der 4. Gruppe.

scheint die Umsetzung bereits beendet zu sein, denn die ursprünglich ungelösten Liganden lösen sich schnell auf. Bei -30 °C fallen die Ti-Komplexe **54** und **55** als bordeauxrote Pulver nahezu quantitativ aus. Die höheren Homologe der Gruppe 4-Metalle reagieren ähnlich. Allerdings muss man toluolische Suspensionen von ZrCl_4 bzw. HfCl_4 via Umdrucknadel überführen. Der übrige Reaktionsverlauf ist dem der Ti-Komplexe vergleichbar, und die Komplexe **56** – **59** können ebenfalls nahezu quantitativ isoliert werden.

Auch diese Komplexe zeigen in gängigen Lösungsmitteln eine deutlich bessere Löslichkeit als die freien Liganden. Sie sind in Lösung bis über 100 °C stabil und als Feststoff über Wochen luftstabil. Geringe Mengen Wasser zersetzen gelöste Komplexe umgehend.

Bei einem Vergleich der NMR-Spektren der Dichlorokomplexe (**54** - **59**) treten signifikante Änderungen zu den Spektren der freien Liganden auf. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das schmale Dublett des C6-Wasserstoffatoms deutlich hochfeldverschobener, während die Brückenprotonen nicht mehr als Singulett, sondern in Form zweier leicht tieffeldverschobener Dubletts mit Kopplungskonstanten von etwa 11 Hz erscheinen (AB-System). Konstanten dieser Größenordnung sprechen für geminale Kopplungen, denn vicinale Kopplungen für aliphatische Gruppen verfügen in der Regel über Konstanten unter 10 Hz¹⁹³. Der Symmetrieverlust der Brücke deutet bereits auf eine feste Koordination der Brücke am

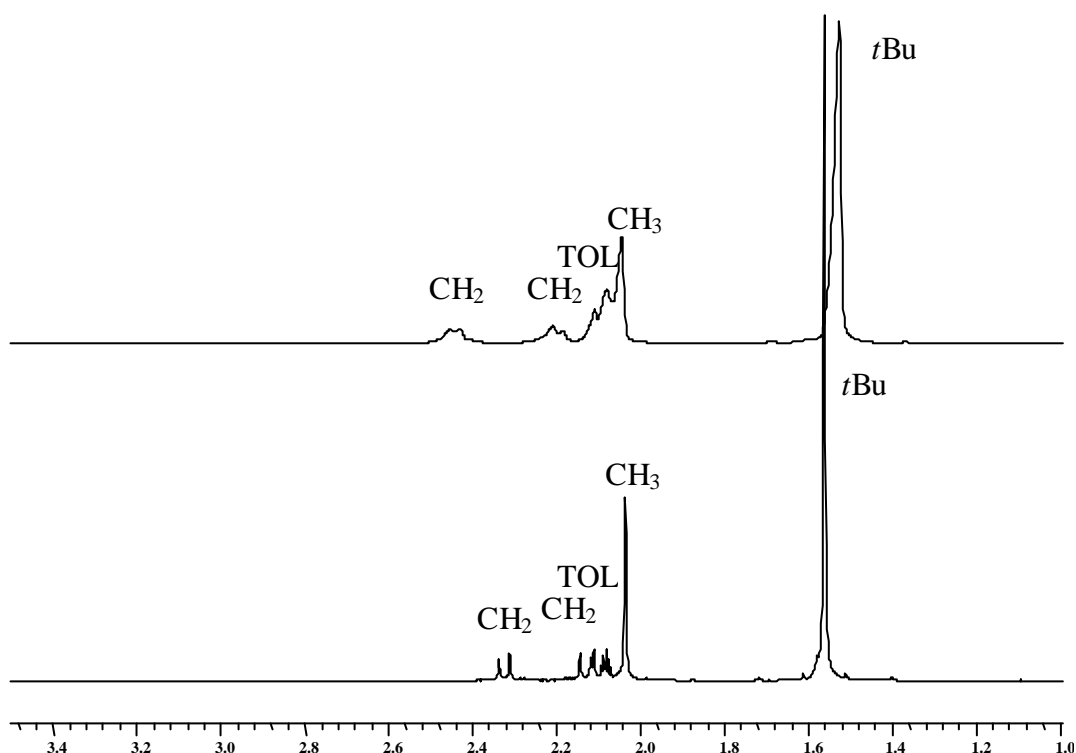


Abb. 42. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **54** in Toluol- d_8 bei 25 °C (unten) und 105 °C (oben).

Metallzentrum hin. In den ^{13}C -NMR-Spektren hingegen erscheinen die beiden Brücken-C-Atome als ein Singulett. Wenn also die beiden C-Atome chemisch äquivalent sind, und sich axiale und äquatoriale Protonen unterscheiden, ist die Existenz einer C_2 -Achse senkrecht durch die Mitte der C-C-Bindung wahrscheinlich. Die Existenz einer senkrecht auf der C-C-Achse stehenden Spiegelebene kann ausgeschlossen werden, weil in diesem Fall die vier Brückenprotonen voll ekliptisch angeordnet sein müssten, was wiederum im ^1H -NMR-Spektrum zu einem Singulett führen würde. Die Signalzuordnung im ^{13}C -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -korrelierten COSY-Spektren.

Da in allen Komplexen die Brückenprotonen als AB-System in Erscheinung treten, scheint diese Konformation sehr stabil zu sein. Zur Untersuchung dieser Stabilität wurde eine Lösung von **54** in Toluol- d_8 in 20 °C-Schritten bis auf 105 °C erwärmt (Abbildung 42). Selbst bei 105 °C ist diese Konformation stabil, denn man erkennt keine nennenswerten Veränderungen in den Spektren. Das ist erstaunlich, denn Erker und Snell¹⁸² beobachteten - wie im freien Liganden auch - für Komplexe mit völlig unsubstituiertem Liganden ein einziges Singulett bei 3.12 ppm¹⁹⁴ für die Brückenprotonen. Erkers Brücke fluktuiert also, was bei unseren Beispielen nach den NMR-Befunden ausgeschlossen werden kann. Denkbar wären im Falle der Erker-Komplexe je eine cis- und eine trans-Konformation der O-Atome, zwischen denen in Lösung ein Gleichgewicht besteht. Diese Umlagerung findet so schnell statt, dass die einzelnen Isomere auf der NMR-Zeitskala nicht mehr beobachtet werden können. Stattdessen findet man ein „gemitteltes“ Singulett vor.

In den Massenspektren der Dichlorokomplexe fallen die Mol- mit den 100 %-Peaks wie schon bei den Di(isopropoxy)-Komplexen zusammen.

5.3.3 Die Kristallstrukturen der [OSSO]-Komplexe

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindungen können erhalten werden, indem man eine C_6D_6 -Lösung im Handschuhkasten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels einengt. Auf diese Weise werden bordeauxrote Nadeln für den Ti-Komplex (**54**) und gelb-orangene bzw. hellgelbe Prismen für den Zr- und Hf-Komplex (**56** und **58**) erhalten. Von Komplex **59** konnten auf die gleiche Weise hellgelbe Prismen auskristallisiert werden.

a) {1,4-Dithiabutandiy-[2,2'-bis(6-tert-butyl-4-methylphenyl)]}titan(IV)dichlorid (**54**)

Von den luftstabilen Kristallen der Verbindung **54** konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Die Elementarzelle ist rhomboedrisch und enthält zwei unabhängige Moleküle sowie ein nichtkoordiniertes Molekül Deuterobenzol. Man erkennt eine verzerrt oktaedrische Koordination um das Titanzentrum. Beide Chlor- und beide Schwefelatome sind in einer verzerrten Ebene jeweils cis-ständig angeordnet; lediglich die beiden Phenoxy-sauerstoffatome nehmen trans-Positionen ein. Der O1-Ti-O2 Winkel beträgt 156.7(2) ° und gibt mit seiner Abweichung von 23.3 ° vom Idealwinkel 180 ° erste Hinweise auf Spannungen in der Struktur. Die Winkel zwischen den Cl- und S-Atomen weichen ebenfalls vom Idealwert 90 ° ab. So wird der Winkel zwischen den beiden S-Atomen mit 78.37(8) ° durch die Brücke verkleinert, der Winkel zwischen den zwei Cl-Atomen hingegen wird auf 103.4(1) ° geweitet. Die Winkel zwischen den benachbarten S bzw. Cl-Atomen sind

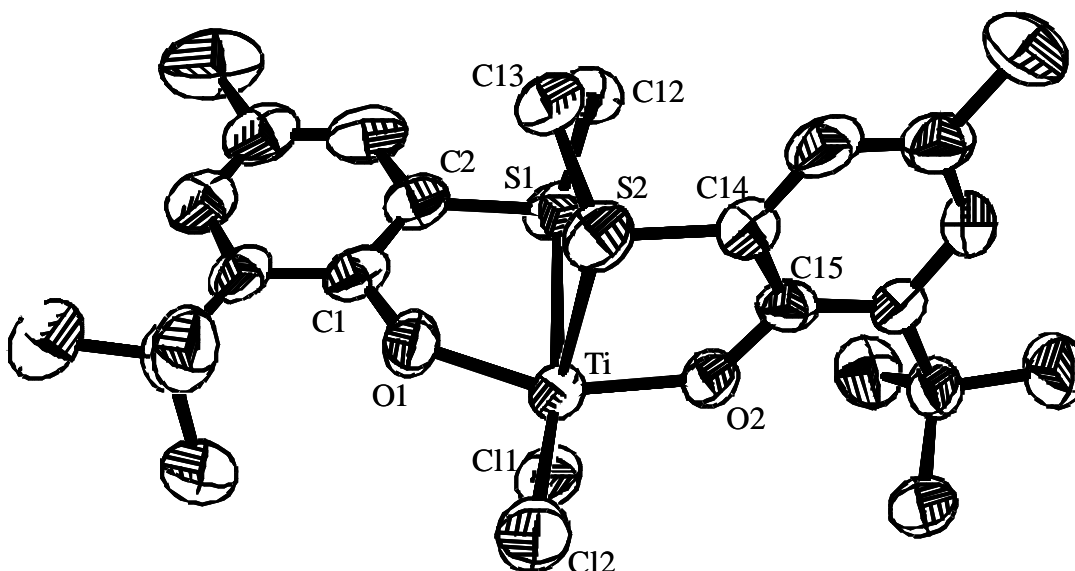


Abb. 43. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{TiCl}_2(\text{OSSO})$ (**54**) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet.

annähernd rechte Winkel. Weitere Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 24 und Tabelle 25 angegeben.

Die aus den NMR-Spektren abgeleitete Existenz einer C_2 -Achse wird durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Symmetrieachse verläuft durch den Mittelpunkt der Brücke und das Ti-Kation. In Abbildung 42 steht sie senkrecht aus der Papierebene heraus. Legt man eine Ebene durch die beiden Schwefelatome und das Titanatom, liegt je eine Methylengruppe der Brücke unterhalb bzw. oberhalb dieser Ebene. Da die beiden axial angeordneten Protonen ebenso wie die beiden äquatorial angeordneten Protonen durch die C_2 -Achse chemisch äquivalent sind, koppeln jeweils axial und äquatorial angeordneten Protonen, was auch die AB-Aufspaltung der Brückenprotonen im ^1H -NMR-Spektrum erklärt.

Erker und Snell¹⁸² konnten zeigen, dass im freien unsubstituierten Liganden die beiden S-Atome gestaffelt angeordnet sind. Als eine Folge der fest koordinierten Brücke stehen sich die beiden S-Atome im Komplex nicht mehr gestaffelt sondern in gauche-Konformation gegenüber. Der Torsionswinkel hat einen Wert von $54.5(10)^\circ$. Diese Anordnung ist neben dem kleinen O-Ti-O-Winkel ein weiteres Indiz für Spannungen innerhalb des Liganden. Erker et al.

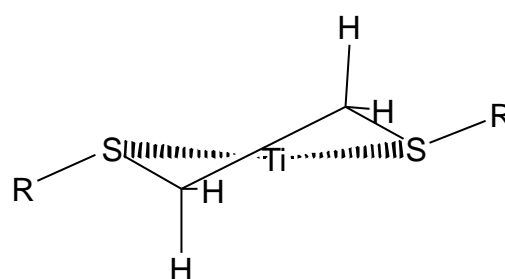


Abb. 44. Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **54**. Die C_2 -Achse sticht senkrecht durch das Ti aus der Papierebene heraus.

konnten ferner darlegen, dass unsubstituierte [(HO)C₆H₄OCH₂CH₂OC₆H₄(OH)]-Liganden lediglich als zweizählige Liganden koordinieren. Die Brücken-Sauerstoffatome kommen bei Umsetzungen mit Gruppe 4-Metall-Precursoren nicht zur Koordination. Da sie nur über p-Orbitale koordinieren können, würde eine potentiell koordinierte Brücke zu stark gespannt. Im Gegensatz zu den O-Atomen nützen die S-Atome der 1,4-Dithiabutand-verbundenen Liganden ihrer d-Orbitale für die Koordination.

Tabelle 24. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **54**.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Ti(1) - O(2)	1.849(5) Å	Ti(1) - Cl(1)	2.262(2) Å	S(1) - C(12)	1.815(9) Å
Ti(1) - O(1)	1.855(5) Å	Ti(1) - S(2)	2.647(3) Å	S(2) - C(13)	1.83(1) Å
Ti(1) - Cl(2)	2.254(3) Å	Ti(1) - S(1)	2.647(3) Å	C(12) - C(13)	1.50(1) Å

Tabelle 25. Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **54**.

Atome	Bindungswinkel [°]	Atome	Bindungswinkel [°]
O(2) - Ti(1) - O(1)	156.7(2)	Cl(2) - Ti(1) - S(2)	92.3(1)
O(2) - Ti(1) - Cl(2)	99.7(2)	Cl(1) - Ti(1) - S(2)	163.4(1)
O(1) - Ti(1) - Cl(2)	95.3(2)	O(2) - Ti(1) - S(1)	86.4(2)
O(2) - Ti(1) - Cl(1)	96.5(2)	O(1) - Ti(1) - S(1)	75.7(2)
O(1) - Ti(1) - Cl(1)	97.3(2)	Cl(2) - Ti(1) - S(1)	167.3(1)
Cl(2) - Ti(1) - Cl(1)	103.4(1)	Cl(1) - Ti(1) - S(1)	86.9(9)
O(2) - Ti(1) - S(2)	75.2 (2)	S(2) - Ti(1) - S(1)	78.37(8)
O(1) - Ti(1) - S(2)	86.6(2)		

b) {1,4-Dithiabutandiyl-[2,2'-bis(6-tert-butyl-4-methylphenyl)]}-hafnium(IV)dichlorid (58)

Die Kristalle von Komplex **58** setzen sich aus primitiven, orthorhombischen Elementarzellen zusammen. Ähnlich wie in Komplex **54** ist das zentrale Hafniumkation verzerrt oktaedrisch umgeben. Da das Hf(IV)-Kation mit 84 pm¹⁹⁵ deutlich größer ist als das Ti(IV)-Ion mit 61 pm, tritt auch eine stärkere Verzerrung als bei der Ti-Struktur auf. Sie wird neben den naturgemäß längeren Hf-O-Bindungen durch einen signifikant kleineren O1-Hf-O2-Winkel von 147.09(17) ° ($\angle_{\text{O1-Ti-O2}} = 156.7(2)^\circ$) verursacht. Die Winkel innerhalb der S-Ti-Cl-Ebene

sind bis auf den Cl-Hf-Cl-Winkel von $103.17(9)^\circ$ alle nahezu rechtwinklig (Cl1-Hf-S1 = $91.70(7)$, Cl2-Hf-S2 = $86.58(8)$, S-Hf-S = $79.26(6)$).

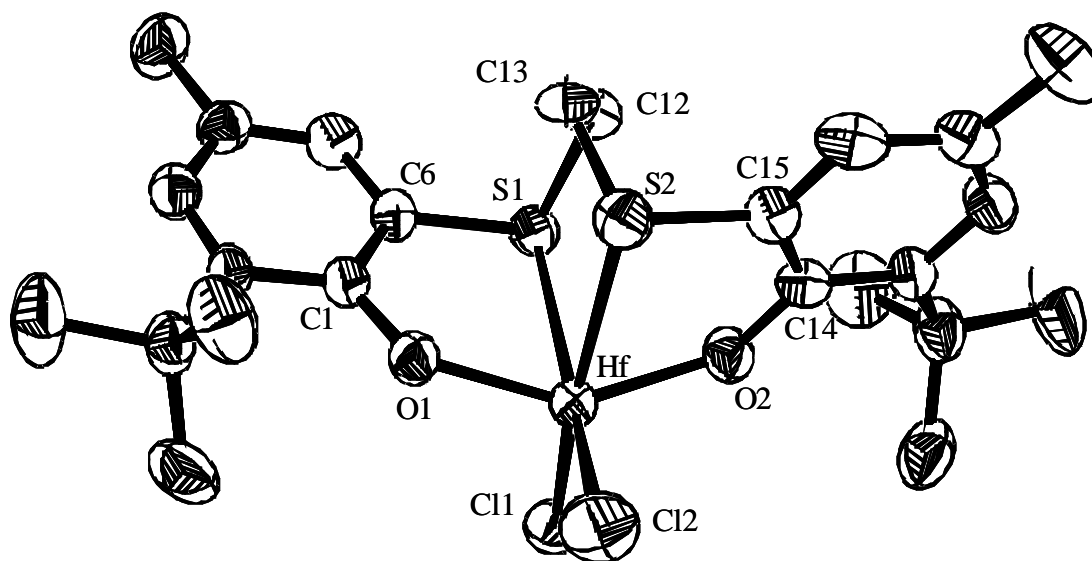


Abb. 45. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{HfCl}_2(\text{OSSO})$ (**58**) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet.

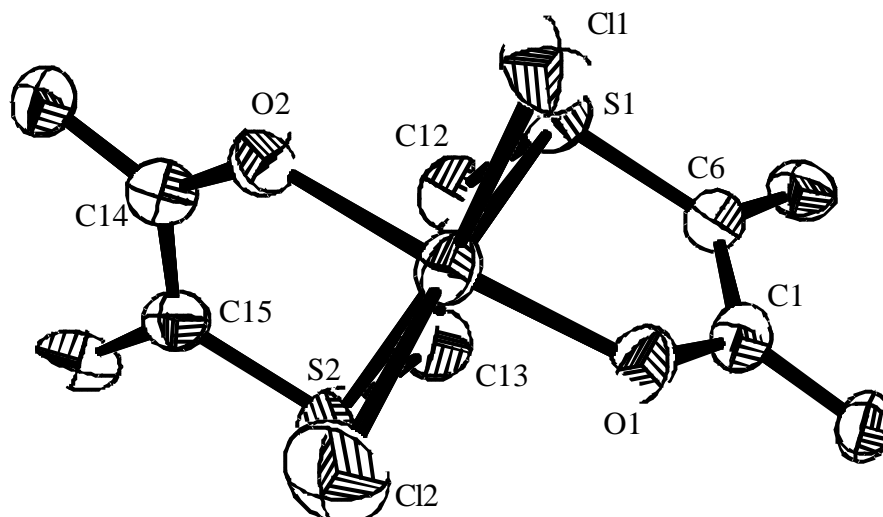
Alle übrigen Bindungslängen ähneln denen der entsprechenden Ti-Verbindung sehr. Auch die Bindungswinkel der Liganden gleichen sich ($\angle_{\text{C6-S1-C12}} = 101.4(4)^\circ$ (Ti), $\angle_{\text{C6-S1-C12}} = 101.2(3)^\circ$ (Hf)), sodass man von nahezu gleichen Ligandgerüsten ausgehen kann. Auch dieser Komplex verfügt über eine C_2 -Achse. Sie verläuft ebenfalls durch die Mitte der C-C-Brücke und durch das Metallzentrum. Zur Veranschaulichung der C_2 -Achse zeigt Abbildung 46 einen Ausschnitt aus der Struktur dieser Hf-Verbindung.

Tabelle 26. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **58**.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Hf - O(1)	1.975(4) Å	Hf - Cl(1)	2.3706(19) Å	S(1) - C(12)	1.825(7) Å
Hf - O(2)	1.987(4) Å	Hf - S(1)	2.7414(18) Å	S(2) - C(13)	1.817(9) Å
Hf - Cl(2)	2.357(2) Å	Hf - S(2)	2.7570(18) Å	C(12) - C(13)	1.503(12) Å

Tabelle 27. Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **58**.

Atome	Bindungswinkel [°]	Atome	Bindungswinkel [°]
O(1) - Hf - O(2)	147.09(17)	Cl(1) - Hf - S(1)	91.70(7)
O(1) - Hf - Cl(2)	100.36(15)	O(1) - Hf - S(2)	85.03(14)
O(2) - Hf - Cl(2)	101.93(16)	O(2) - Hf - S(2)	82.50(13)
O(1) - Hf - Cl(1)	100.19(15)	Cl(2) - Hf - S(2)	86.58(8)
O(2) - Hf - Cl(1)	97.96(14)	Cl(1) - Hf - S(2)	167.77(6)
Cl(2) - Hf - Cl(1)	103.17(9)	S(1) - Hf - S(2)	79.26(6)
O(1) - Hf - S(1)	72.46(13)	C(1) - O(1) - Hf	136.5(4)
O(2) - Hf - S(1)	79.80(15)	C(15) - O(2) - Hf	135.2(4)
Cl(2) - Hf - S(1)	164.54(8)		

**Abb. 46.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **13**: Veranschaulichung der C_2 -Achse.

c) **{1,4-Dithiabutandiyl-[2,2'-bis(6-*tert*-butyl-4-methylphenyl)]}-zirkonium(IV)dichlorid (56)**

Auch von diesem Zr-Komplex konnten Kristalle durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus benzolischer Lösung im Handschuhkasten erhalten werden. Da dessen Zelldaten aber sehr ähnlich zu denen der Verbindung **58** sind, ist von Isotypie zwischen beiden Verbindungen auszugehen, die bei Zr- und Hf-Verbindungen oft vorgefunden wird. Eine kristallographische Datenanalyse wurde nicht unternommen. Einen Vergleich der kristallographischen Daten bieten Tabelle A17 und A18 im Anhang.

d) **{1,4-Dithiabutandiyl-[2,2'-bis(6-*tert*-butyl-4-methoxyphenyl)]}-hafnium(IV)dichlorid (59)**

Die Struktur der dünnen, hellgelben Nadeln von Komplex **59** konnte in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ gelöst werden. Bestandteil dieser Struktur sind primitive, orthorhombische Elementarzellen. Das Hf-Zentrum ist verzerrt oktaedrisch umgeben (Abbildung 45). Die jeweils cis-ständigen Chlor- und Schwefelatome besetzen die äquatoriale Ebene, während die beiden Phenoxysauerstoffe apical stehen. Eine Auswahl von Bindungslängen und -winkeln ist in Tabelle 28 und Tabelle 29 angegeben. Die beiden transständigen Sauerstoffatome stehen sich in einem Winkel von $151.2(2)^\circ$ gegenüber und sorgen so für eine erhebliche Verzerrung. Innerhalb der äquatorialen Ebene haben die S-Hf-S- und Cl-Hf-Cl-Winkel Werte von

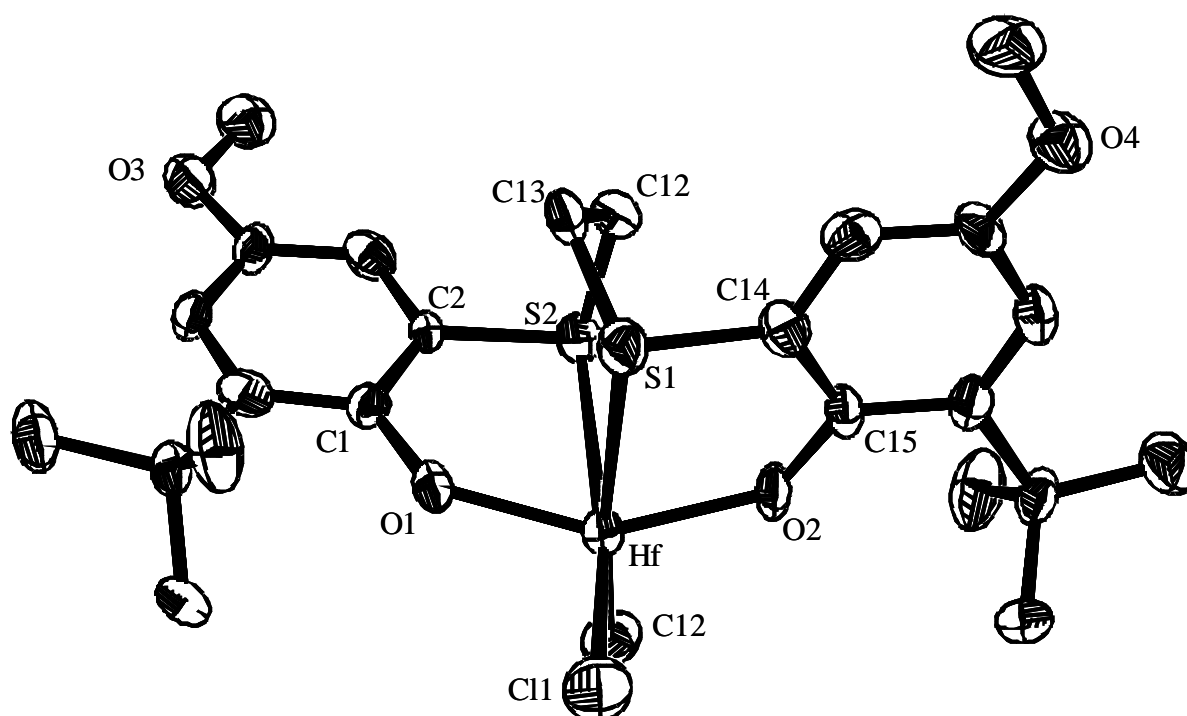


Abb. 47. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **59** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeichnet.

$78.41(7)^\circ$ bzw. $102.93(9)^\circ$. Der SCCS-Torsionswinkel beträgt in diesem Fall $62.7(8)^\circ$ und bestätigt auch hier die *gauche*-Anordnung der S-Atome. Verbindung **59** ist ebenfalls C_2 -symmetrisch. Wie vermutet ähneln sich die beiden Hf-Komplexe **58** und **59** in ihrer Struktur so sehr, dass ein direkter Vergleich der Polymerisationseigenschaften in Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften möglich ist.

Tabelle 28. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **59**.

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Hf - O(1)	1.969(5) Å	Hf - Cl(1)	2.375(2) Å	S(1) - C(13)	1.832(8) Å
Hf - O(2)	1.984(5) Å	Hf - S(1)	2.779(2) Å	S(2) - C(12)	1.836(9) Å
Hf - Cl(2)	2.375(2) Å	Hf - S(2)	2.727(2) Å	C(12)- C(13)	1.50(1) Å

Tabelle 29. Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindung **59**.

Atome	Bindungswinkel [°]	Atome	Bindungswinkel [°]
O(1) - Hf - O(2)	151.2(2)	Cl(1) - Hf - S(1)	167.88(8)
O(1) - Hf - Cl(2)	98.3(2)	O(1) - Hf - S(2)	85.0(2)
O(2) - Hf - Cl(2)	100.3(2)	O(2) - Hf - S(2)	83.3(2)
O(1) - Hf - Cl(1)	97.8(2)	Cl(2) - Hf - S(2)	163.24(8)
O(2) - Hf - Cl(1)	99.2(2)	Cl(1) - Hf - S(2)	92.52(8)
Cl(2) - Hf - Cl(1)	102.93(9)	S(1) - Hf - S(2)	78.41(7)
O(1) - Hf - S(1)	87.3(2)	C(1) - O(1) - Hf	135.6(5)
O(2) - Hf - S(1)	72.0(2)	C(15) - O(2) - Hf	136.5(5)
Cl(2) - Hf - S(1)	87.11(8)	C(12) - S(2) - Hf	103.6(3)

5.3.4 Vergleich der [OSSO]-Kristallstrukturen

Die Strukturen von **54**, **56**, **58** und **59** weisen große Übereinstimmungen auf. Abgesehen von den kleinen O-M-O-Winkel der Hf-Komplexe, die auf den größeren Ionenradius des Hf(IV)-Ions zurückzuführen sind ($\sphericalangle_{\text{O}_2\text{-Ti-O}_1} = 156.7(2)^\circ$ (**54**), $\sphericalangle_{\text{O}_2\text{-Hf-O}_1} = 147.09(17)^\circ$ (**58**), $\sphericalangle_{\text{O}_2\text{-Hf-O}_1} = 151.2(2)^\circ$ (**59**)), bleibt sich der Rest der Strukturen relativ ähnlich.

Erker et al.¹⁸² entwickelten parallel zu unseren Forschungen am Phenolring unsubstituierte [OSSO]-Katalysatoren. Die Struktur seines $\text{Ti}[\text{OC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{O}]\text{Cl}_2$ -Katalysators ist - abgesehen von den fehlenden Substituenten am Phenolring - nahezu deckungsgleich mit der Struktur des Komplexes **54** ist. Belegbar ist das zum Beispiel an den Ti-S-Bindungslängen: 2.6433(8), 2.651(1) (beide Erker); 2.647(3), 2.647(3) (beide **54**). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 30 gegenübergestellt Auch er beobachtet eine C_2 -Symmetrie und Spannungen innerhalb des koordinierten Liganden. (kleiner O-Ti-O-Winkel von $158.1(8)^\circ$; gauche-SCCS-Torsionswinkel von $54.5(10)^\circ$). Die Torsionswinkel sind bei den Hf-Katalysatoren mit $63.2(7)^\circ$ und $62.7(8)^\circ$ signifikant größer, weil sich der Ligand um das größere Hf(IV)-Kation weiter „strecken“ muss. (Tabelle 31).

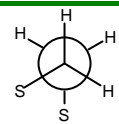
Tabelle 30. Vergleich diverser Bindungslängen und –winkel von Bis(phenolato)komplexen.

Verbindung	M-Cl [Å]	M-O [Å]	M-S [Å]	∠ Cl-M-Cl [°]	∠ O-M-O [°]	Lit
Zr[(bbp)CH ₂ N(Me)CH ₂] ₂ Bz ₂ ¹	-	2.020(2)	-	-	168.65(8)	[188]
Zr[(bbp)CHN ₄ NCH(bbpp)]Cl ₂	n. a.	2.009(1)	-	103.60(3)	171.95(8)	[186b]
Zr{[(bbp)CH ₂] ₂ N(CH ₂) ₂ SMe}Bz ₂	-	1.987(3), 1.973(3)	2.859(1)	-	159.3(1)	[174]
Zr[OC ₆ H ₄ CHNCH ₂] ₂ Cl ₂ (THF) ³	2.478(2), 2.489(2)	2.002(4), 2.024(3)	-	160.24(6)	133.86(14)	[187]
Ti[(bmp)SS(bmp)]I ₂ ²	-	1.847(2)	2.637(1)	-	158.2(1)	[185]
Ti{(btp)Me ₂	-	1.837, 1.835	1.419	-	131.68	[164a]
{Ti{(btp)Cl ₂ } ₂	2.236(2), 2.471(2) [§]	1.821(4), 1.815(4)	2.664(2)	[78.55(7)] [§]	100.6(2)	[196]
Ti(TBMP)(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂)Cl	2.25.1(1)	1.831(3), 187.9(3)	2.704(1)	-	99.65(4)	[164d]
Ti[OC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ O]Cl ₂	2.250(8), 2.257(8)	1.882(2), 1.861(17)	2.6433(8), 2.651(1)	106.1(3)	158.1(8)	[182]
54	2.254(3), 2.262(2)	1.849(5), 1.855(5)	2.647(3), 2.647(3)	103.4(1)	156.7(2)	d. A.*
58	2.357(2), 2.371(2)	1.974(4), 1.987(4)	2.741(2), 2.757(2)	103.17(9)	147.09(17)	d. A.*
59	2.375(2), 2.375(2)	1.969(5), 1.984(5)	2.779(2), 2.727(2)	102.93(9)	151.2(2)	d. A.*
Hf{[(bbp)SCH ₂] ₂ }Bz ₂	-	1.970(5), 1993(5)	2.832(2), 2.919(2)	-	153.49(20)	[197]

¹ bbp = 2,5-Di(*tert*-Butyl)phenol ² 2-*tert*-Butyl-5-Methylphenol ³ Koordinationszahl = 7 [§] Angaben für Dimer-Komplex * diese Arbeit

Die sowohl von Erker als auch von uns bestimmten O-M-O-Winkel liegen zwischen $147.09(17)^\circ$ und $158.1(8)^\circ$. Führt man solchen [OZZO]-Liganden weitere Spacer wie z. B. Methylengruppen ein, lässt die Spannung innerhalb des Liganden nach. Auch die O-M-O-Winkel vergrößern sich, wie in

Tabelle 31. Vergleich von Torsionswinkeln.

Verbindung	
	
HOC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ OH	180.0 °
Ti[OC ₆ H ₄ SCH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₄ O]Cl ₂	54.5(10) °
54	54.5(10) °
58	63.2(7) °
59	62.7(8) °

dem von Kol et al.¹⁸⁸ beschriebenen Zr[(bbp)CH₂N(Me)CH₂]₂Bz₂-Komplex, auf $168.65(8)^\circ$. In einem anderen von uns veröffentlichten Fall weichen die O-Atome des S(CH₂)₃S-verbrückten Komplexes¹⁹⁷ auf cis-Positionen aus ($\angle_{\text{Cl-M-Cl}} = 100.96(9)^\circ$).

Generell sind bei den [OSSO]-Komplexen zwei Enantiomere denkbar (Abbildung 48). Das Chiralitätszentrum fällt mit dem Metallzentrum zusammen. Ähnlich wie bei Kols [ONNO]-Strukturen¹⁸⁸ werden in den Kristallstrukturen **54** und **58** lediglich homochirale Enantiomere des Typs **a** gefunden, wohingegen in Struktur **59** Bild und Spiegelbild statistisch verteilt vorliegen. Da aber durch die Reaktionsführung keines der Enantiomere in seiner Bildung bevorzugt worden ist, müssen sich **54** und **58** statistisch gesehen gleich viele Enantiomere des Typs **a** und **b** bilden. Folglich trat bei den Enantiomeren von **54** und **58** der Pasteur-Fall ein.

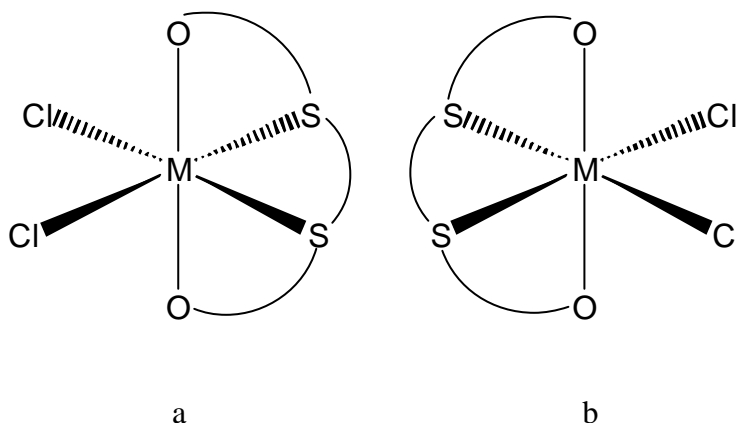


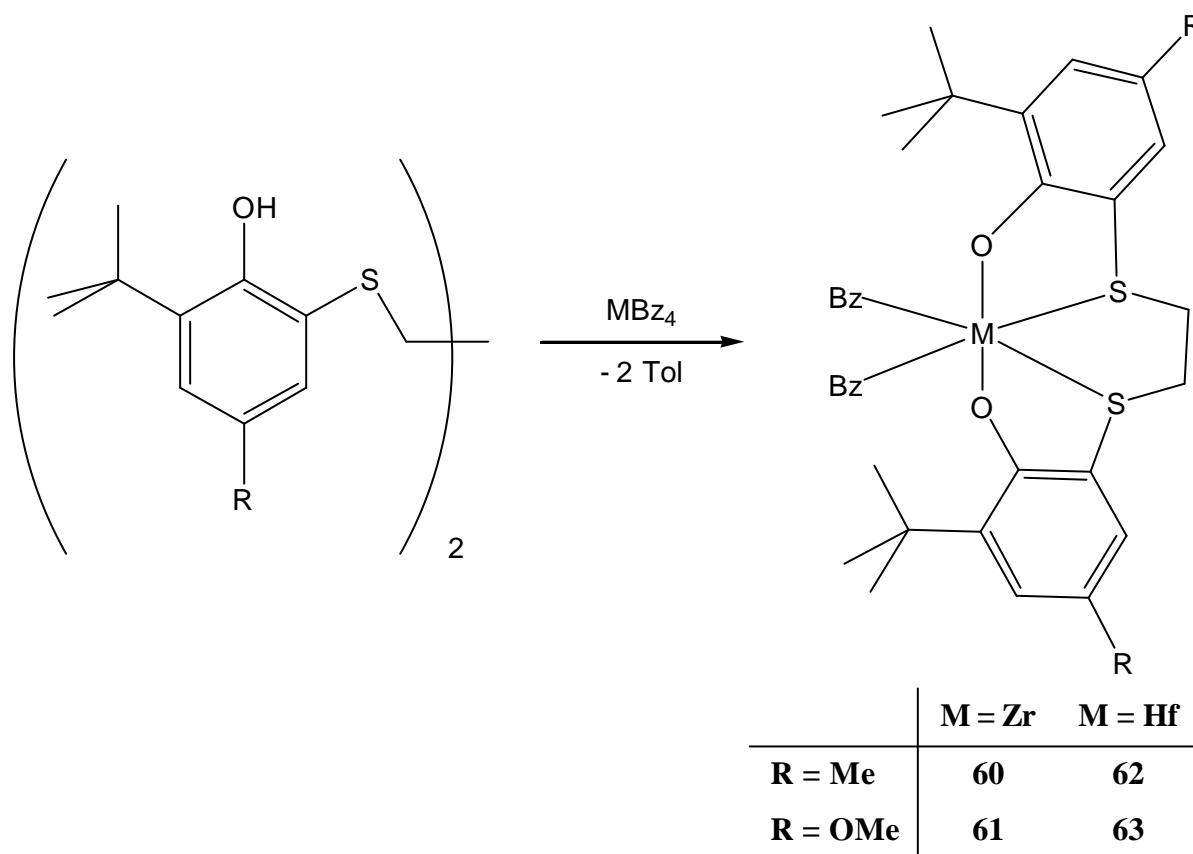
Abb. 48. Darstellung der beiden möglichen Enantiomere in [OSSO]-Komplexen.

Da die [OSSO]-Liganden isoelektronisch zu denen von *ansa*-Metallocenen wie Zr[Me₂SiCp₂*]Cl₂¹⁹⁸ oder M[Me₂SiCpCp*]Cl₂¹⁹⁹ sind, empfiehlt sich nun ein erster Vergleich der beiden Komplextypen. Die Cl-M-Cl-Winkel dieser tetraedrischen Komplexe haben Werte von 99.33° (Zr) bzw. 97.33° (Ti), $101.08(6)^\circ$ (Zr) und 99.96° (Hf). Damit sind

die Winkel um 6.07° (Ti) und bis zu 3.21° (Hf) kleiner als bei den [OSSO]-Komplexen **54**, **58** und **59**. Im Unterschied zu dem $\text{Ti}[\text{Me}_2\text{SiCpCp}^*]\text{Cl}_2$ -Katalysator, der über Ti-Cl-Bindungslängen von $2.336(1)\text{ \AA}$ und $2.3492(9)\text{ \AA}$ verfügt, weist **54** Ti-Cl-Bindungen von $2.254(3)\text{ \AA}$ und $2.262(2)\text{ \AA}$ Länge auf, sodass man zwar von isoelektronischen 16-Elektronen-Komplexen sprechen kann, gleichzeitig aber strukturelle Unterschiede akzeptieren muss.

4.3.5 [OSSO]-Dibenzylkomplexen der Gruppe 4-Metalle

Zur Synthese der entsprechenden Dibenzylkomplexe wurde eine toluolische Lösung von Zirkonium- bzw. Hafniumterabenzyl in der Kälte rasch zu einer toluolischen [OSSO]-Suspension gegeben. Nach dem Rühren bei Raumtemperatur werden die Lösungen eingeeengt und über Nacht bei -30° ausgefroren. Die Komplexe sind luftempfindlich und bei -30°C gut lagerbar. Ihre Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln ist wegen der Benzylgruppen signifikant besser als die der entsprechenden Dichlorokomplexe und weitaus besser als die der



Schema 13. Allgemeines Reaktionsschema für die Synthese von [OSSO]-Benzylkomplexen.

freien Liganden.

Die Signale der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deuten ebenfalls auf eine C_2 -Symmetrie entlang der bereits beschriebenen Achse. Die NMR-Signale des Ligandgerüsts ähneln denen der

entsprechenden Dichlorokomplexe sehr. Auch die Methylengruppen der Benzyle erscheinen in Form von zwei Dubletts mit geminalen Kopplungskonstanten um 11 Hz (AB-System) im aliphatischen Bereich, weil die Rotation um die M-CH₂-Achse nicht angeregt ist. Eine eindeutige Zuordnung der Dubletts erfolgte mit Hilfe von ¹H-¹³C-COSY-Spektren.

Vor kurzem berichteten wir¹⁹⁷ von einem weiteren Hf-Dibenzyl-Katalysator. Dessen Ligandgerüst unterscheidet sich von den hier beschriebenen - ähnlich wie bei Wieghart^{190a} - durch die in para-Position eingeführten *tert*-Butylgruppen. In seiner Kristallstruktur ist eine der beiden Benzylgruppen dihapto-koordiniert ($\angle_{\text{Hf-C-C}} = 96.2(2)^\circ$ und $113.6(2)^\circ$). Da von den hier beschriebenen Komplexen keine Kristalle röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden, wurde durch Einfrieren der Konformation versucht, eine η^2 -Koordination eines Benzylrestes NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Beim Abkühlen C₇D₈-Lösungen von **61** und **63** bis auf -90°C konnte allerdings keine dihapto-Koordination beobachtet werden. Exemplarisch zeigt Abbildung 49 temperaturabhängige Protonen-NMR-Spektren der

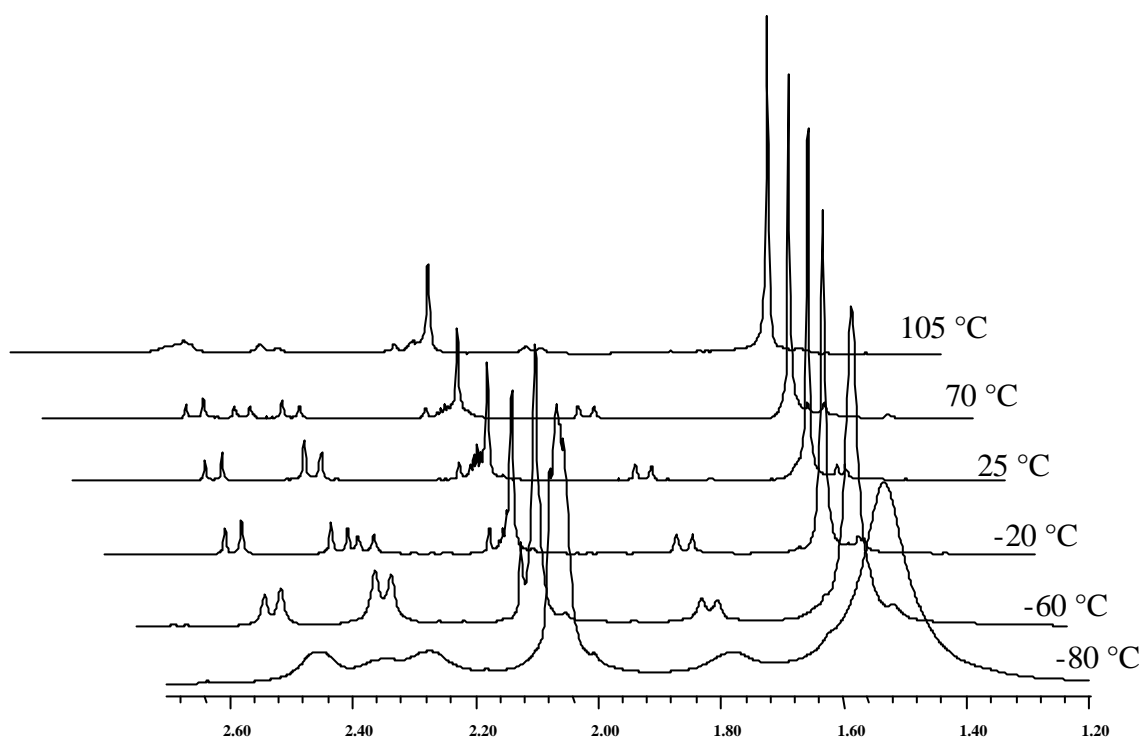


Abb. 49. Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren von **61** in Toluol- d₈ bei verschiedenen Temperaturen. Die beiden kleinen Signale bei 2.1 ppm stammen von Toluol und Toluol-d₈.

Verbindung **61**. Eine dihapto-Koordination eines Benzylrestes müsste eine Aufspaltung des Signalsatzes mit sich bringen, weil durch Einfrieren der Konformation bei tiefen Temperaturen die C₂-Symmetrie aufgelöst würde. Das ist aber bei keinem Spektrum zu erkennen. Bei -80° und -90°C steigt die Viskosität der Lösung bereits stark an, was die breiteren Signale erklärt. Verbindung **63** verhält sich vergleichbar. Ein ¹³C-NMR-Spektrum

bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigt ebenfalls „nur“ einen Signalsatz, was für die Aufrechterhaltung der Symmetrie bzw. für den Erhalt der zwei monohapto-kooordinierten Benzylgruppen spricht. Der ebenfalls oktaedrisch koordinierte $[\text{Ti}(\text{TBMP})\text{Bz}_2]_2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ -Komplex^{164a} zeigt laut Kristallstrukturanalyse ebenfalls keine dihapto-Koordination, sodass man bei dem oben erwähnten, von uns publizierten [OSSO]-Komplex¹⁹⁷ von einer Ausnahme ausgehen kann. Ferner zeigt Abbildung 46, dass diese Benzylkomplexe auch noch bei $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur- und konfigurationsstabil sind. Zersetzungsneigungen sind bei dieser Temperatur nicht auszumachen. Eine eindeutige Signalzuordnung erfolgte durch ^1H - ^{13}C -korrelierte COSY-Spektren.

5.4 Polymerisationsergebnisse der [OSSO]-Komplexe

Wie vorgesehen haben unsere Projektpartner in Freiburg - hier vertreten durch Dipl.-Chem. Henner Ebeling - die [OSSO]-Katalysatoren auf ihre Polymerisationseigenschaften in bezug auf die Homopolymerisation von Ethen und Styrol sowie die Copolymerisation dieser beiden Monomere hin untersucht. Bisher gelang ihm die Darstellung und die Charakterisierung von Polyethylenen, isotaktischen Polystyrolen, Ethen-Styrol-Copolymeren und Ethen-Styrol-1-Octen-Terpolymeren. Um seinen Ergebnissen nicht vorzugreifen, werden die Polymerisationsergebnisse an dieser Stelle nur kurz geschildert.

5.4.1 Katalytische Polymerisation von Ethylen

Nach der Aktivierung durch Methylaluminoxan (MAO) polymerisieren die [OSSO]-Dichlorokomplexe **54** – **59** Ethylen in moderaten bis guten Ausbeuten. Dabei erzielen der Ti-Katalysatoren **54** und **55** signifikant höhere Ausbeuten als die übrigen Katalysatoren (Ti >> Zr ~ Hf). Grund dafür dürfte der elektrophilere Charakter der Ti-Komplexe im Vergleich zu den Komplexen der höheren Homologen sein. Dabei ist **54** weitaus aktiver als **55**, was auf die unterschiedlichen Substituenten der beiden Liganden zurückzuführen ist. Der +M-Effekt der Methoxygruppe sorgt im Vergleich zur Methylgruppe für eine erhöhte Ladungsdichte im Ring und somit auch am Metallzentrum, was dessen Elektrophilie leicht senkt. **54** polymerisiert Ethylen mit Aktivitäten von 1800 kg/mol•h zu Polyethylen mit Molmassen von durchschnittlich 7200 g/mol. Bei den Zr- und Hf-Katalysatoren werden bei durchgehend geringen Ausbeuten und Aktivitäten signifikante Unterschiede bei den Molmassen deutlich. Die Komplexe mit para-Methyl-substituierten Liganden führen zu Molmassen von 1300 und 6000 g/mol, wohingegen die para-Methoxy-substituierten Komplexe Ethylen zu Molmassen von 312700 und 249300 g/mol polymerisieren.

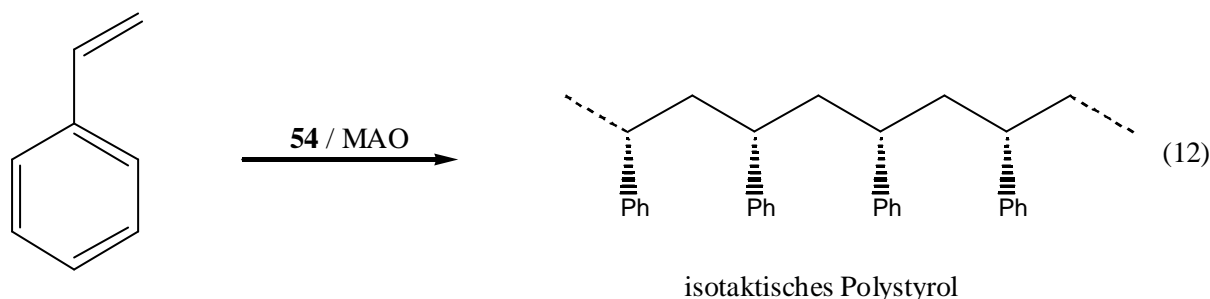
Tabelle 32. Analyseergebnisse der Polyethylene.

Kat.	c_{Kat}^1 [$\mu\text{mol/l}$]	c_{Ethen} [mol/l]	T [$^{\circ}\text{C}$]	Ausbeute ² [g]	Aktivität ³ [$\text{kg}_{\text{Pol}}/\text{mol}_{\text{Kat}}\cdot\text{h}$]	M_n [g/mol]	M_w/M_n	T_m [$^{\circ}\text{C}$]	? H_m [mJ/mg]
54	80	0,2	40	17,9	1.800	7200	2,1	120	226
55	80	0,2	40	2,9	308	5100	1,8	130	131
56	80	0,2	40	0,1	400	1300	70 ⁴	-	-
57	80	0,2	40	0,2	130	312700	2,8	131	141
58	80	0,2	40	0,1	86	6.000	1,7	131	209
59	80	0,2	40	1,7	170	249300	-	138	168

¹ Aktiviert durch 1000fachen MAO-Überschuss, ² oligomere Nebenprodukte nicht berücksichtigt, ³ bestimmt aus Massenflussdaten, ⁴ bimodale Verteilung

5.4.2 Isotaktische Polymerisation von Styrol

Nach der Aktivierung durch MAO katalysieren die [OSSO]-Dichlorokomplexe die isotaktische Polymerisation von Styrol. Damit konnte erstmalig belegt werden, dass auch Single-Site-Katalysatoren Styrol isotaktisch polymerisieren können. Bei einem High



Throughput Screening zeichnet sich der Trend ab, dass der Ti-Katalysator **54** deutlich aktiver ist als die Komplexe mit para-Methoxy-Substituenten, die ebenfalls Styrol zu iPS polymerisieren (Abbildung 50). Bei den para-Methoxy-substituierten Katalysatoren zeigt der

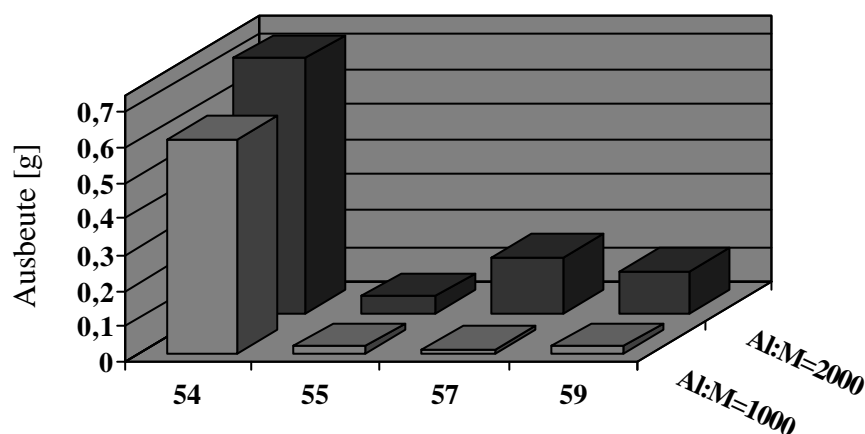


Abb. 50. Polystyrolausbeuten aus dem High-Throughput-Screening verschiedener [OSSO]-Katalysatoren in Abhängigkeit des MAO-Überschusses.

Zr-Komplex **57** die höchsten Ausbeuten. Wie bei den PE-Ergebnissen ist Katalysator **54** wegen seiner größeren Elektrophilie aktiver. Eine Verdopplung des MAO-Komplex-Verhältnisses auf Al : M = 2000 führt zu Aktivitätssteigerungen. Schmelztemperaturen um 220 °C, WAXS-Analysen und NMR-Daten bestätigen eindeutig die Bildung von isotaktischem Polystyrol in allen Fällen. Die Aufnahme von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren liefert im Vergleich zu denen von kommerziell erhältlichem iPS deckungsgleiche Spektren.

Verantwortlich für die Isotaktizität der Polymere dürfte die C_2 -Symmetrie der Katalysatoren sein. Ähnlich wie bei C_2 -symmetrischen Metallocenen nähern sich die prochiralen

Monomermoleküle dem Metallzentrum bevorzugt in der für sie energetisch günstigeren Position an. Dabei versucht der Phenylrest des Monomers dem Ligandgerüst auszuweichen, sodass nach der 1,2-Koordination ein stereoselektiver Einbau in die Polymerkette bevorzugt erfolgt. In Abbildung 51 wird ein möglicher Mechanismus vorgeschlagen. Ähnliche Befunde konnten Kol et al. mit ihren ebenfalls C_2 -symmetrischen 2,5-Diazahexan-verbrückten Bis(phenolato)-Komplexen nachweisen^{188, 189}. Sie berichteten von lebenden isospezifischen 1-Hexenpolymerisationen mit mäßigen Ausbeuten sowie iPP-PE-Blockcopolymeren.

Des weiteren konnte Ebeling zeigen, dass durch die Zugabe von 1-Hexen zur Polymerisationslösung eine Einstellung des Molekulargewichtes bei gleichzeitig engen Polydispersitäten ($M_w / M_n < 1.8$) möglich ist (Tabelle 33). Ähnliche Effekte erzielte er durch die Zugabe von $ZnEt_2$ zur Polymerisationslösung, wodurch sich auch die Möglichkeit bietet, Kettenendfunktionalisierungen vorzunehmen oder Blockstrukturen aufzubauen.

Tabelle 33. Molekulargewichtsregelung für die isotaktische Polymerisation von Styrol mit **54** / MAO durch Zugabe von 1-Hexen.

c_{Kat} [$\mu\text{mol/l}$]	c_{Styrol} [mol/l]	$c_{1-Hexen}$ [mmol/l]	T [$^{\circ}\text{C}$]	Ausbeute [g]	Aktivität [$\text{kg/mol}\cdot\text{h}$]	M_n [g/mol]	M_w/M_n	T_g [$^{\circ}\text{C}$]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]
100	3,5	0	40	5,6	1.550	860.000	1,5	91	221
50	1,8	260	40	2,9	415	17.000	1,8	86	222
50	3,5	52	40	4,3	618	118.000	1,7	90	223
100	3,5	26	40	15,7	2250	164.000	1,6	93	222

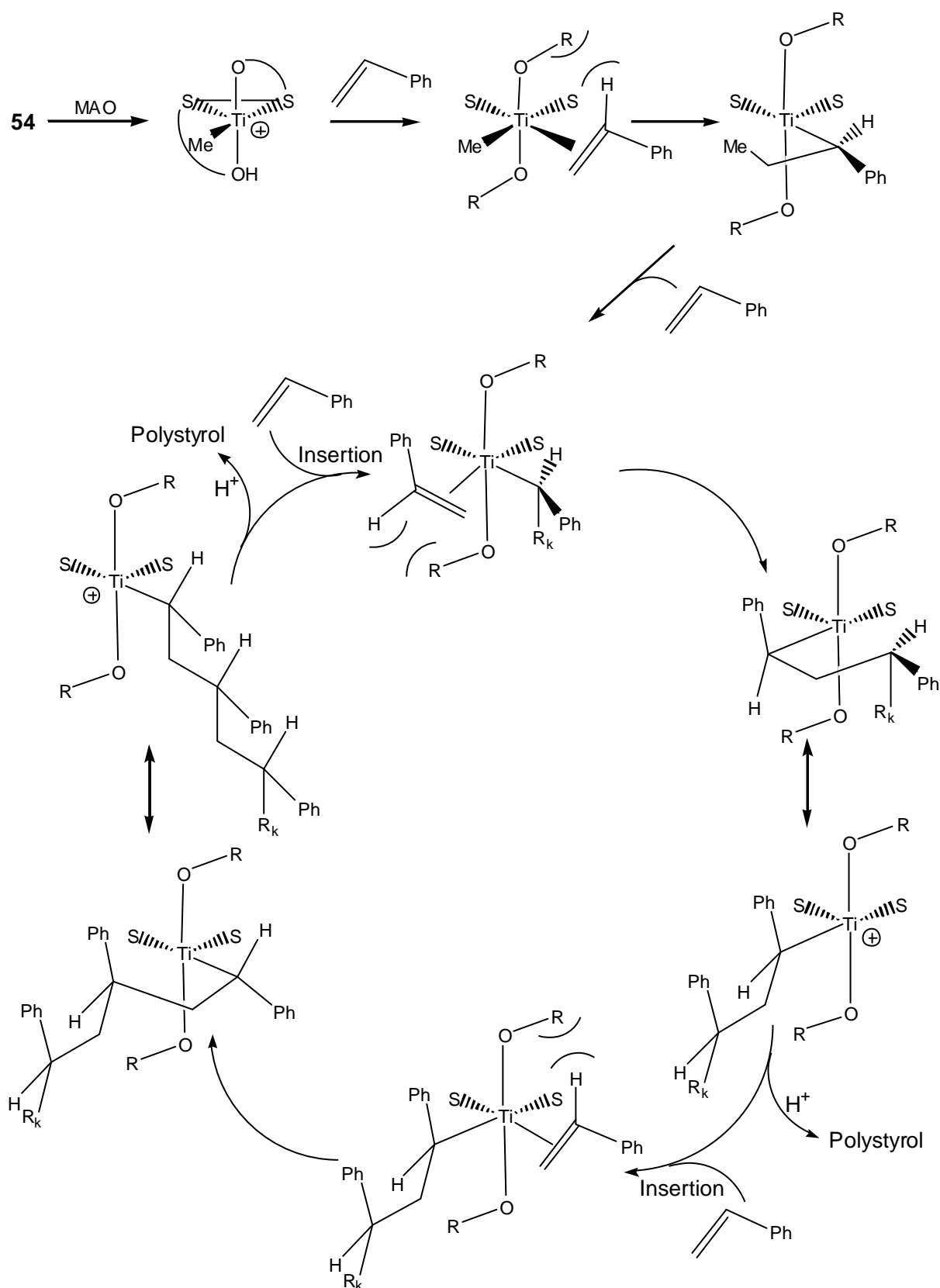
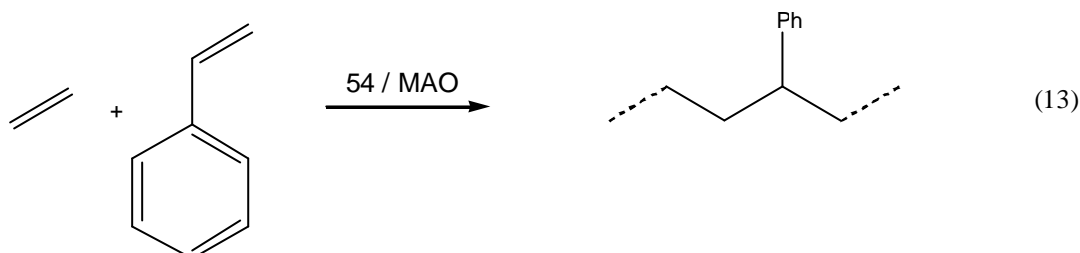


Abb. 51. Postulierter Mechanismus der isotaktischen Polymerisation von Styrol mit Katalysator **54**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf eine detaillierte Zeichnung des Liganden verzichtet. R_k bezeichnet die wachsende Polymerkette.

5.4.3 Ethen-Styrol-Copolymerisation

Wegen der erfolgreich verlaufenen Polymerisationstests mit Katalysator **54** wurden auch die katalytischen Copolymerisationseigenschaften von Ethylen und Styrol untersucht. Nach der



Aktivierung durch MAO konnten in Abhängigkeit der MAO-Konzentration verschiedene Ausbeuten an Ethen-Styrol-Copolymeren erhalten werden (Abb. 52). Optimale Ausbeuten wurden für Al:Ti-Verhältnisse zwischen 500 und 1500 erzielt. Geringere und auch höhere Konzentrationen führen zu Aktivitäts- und Ausbeuteverlusten. Unter diesen

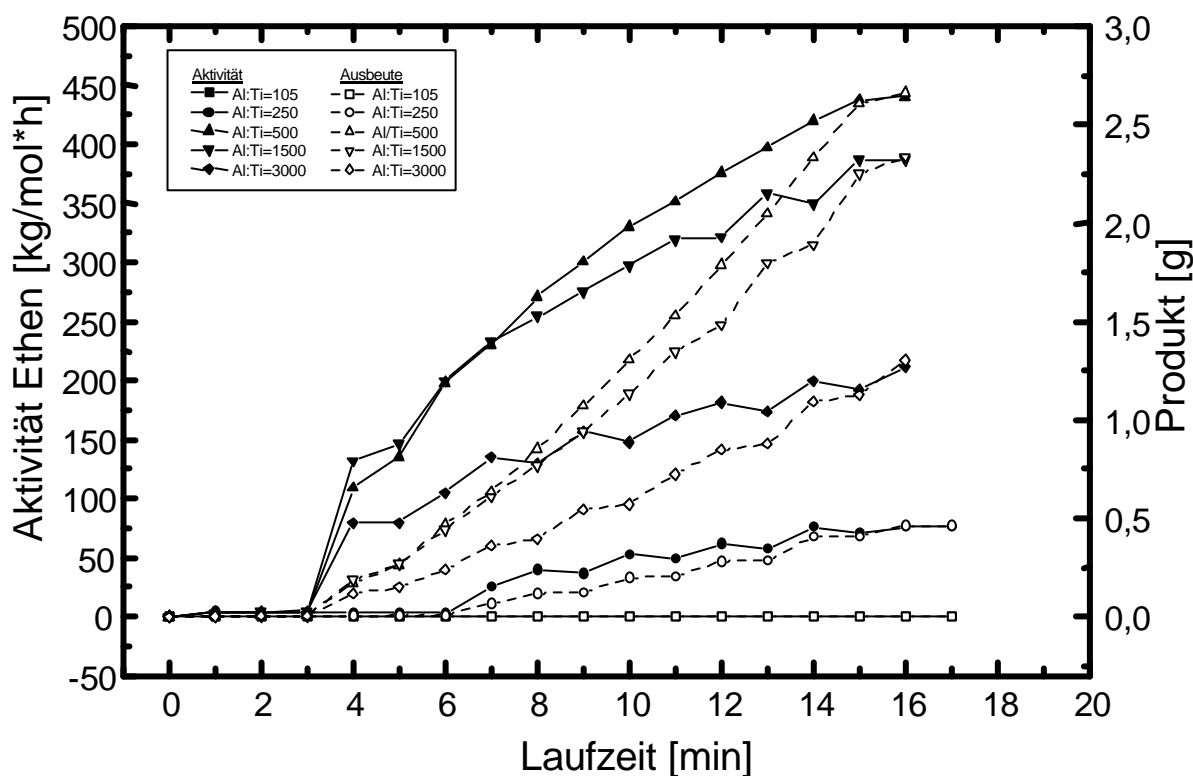


Abb. 52. Ethen-Styrol-Copolymerisation mit Katalysator **54**.
Reaktionsbedingungen: $C_{[54]} = 80 \mu\text{mol}$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 2 \text{ bar}$, Toluol.

Reaktionsbedingungen bewegt sich der prozentuale Styroleinbau im Copolymer in einem Intervall zwischen 41.3 % und 44.6 %. Steuerbar ist der Einbau von Styrol über die Variation der Styrolkonzentration in der Polymerisationslösung. Danach steigen die Einbauraten mit steigender Styrolkonzentration im Ansatz stetig bis auf 68.4 mol% Styrol im Polymer an. Maximale Aktivitätswerte belaufen sich auf 490 kg/mol·h. Tabelle 34 gibt eine Übersicht über die einzelnen Analyseergebnisse der Copolymeren.

Tabelle 34. Analyseergebnisse der Ethylen-Styrol-Copolymere.

c_{Styrol} [mol/l]	c_{Ethylen} [mol/l]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg/mol·h]	M_n [g/mol]	M_w/M_n	T_g [°C]	T_m [°C]	Styroleinbau [mol%]
7.9	0.2	1.6	200	9750	3.5	36.9	-	68.4
4	0.2	7	360	12600	2.8	31.5	-	59.5
2	0.2	17.6	440	15700	2.3	23.6	-	49.5
1	0.2	10.8	390	13400	2.3	10.9	-	42.1
1	0.2	40.1	490	10300	2.9	3.7	-	38.1
0.5	0.2	5.6	280	10600	2.3	-0.3	-	34.8
0.25	0.2	3.4	300	8600	2.4	-22.5	-	22.9
0.25	0.4	4.9	700	6100	2.5	-	75.7	9.7
0.25	0.9	43.5	5850	6200	2.5	-	104.4	5.1
0.21	0.9	43.6	5400	9200	2.1	-	108.2	5.1
0.16	0.9	44.3	5700	6500	1.8	-	109.9	3.6
0.13	0.9	40.3	5630	5500	2.4	-	112.3	2.3
0.07	0.9	31.2	3800	6100	1.8	-	116.3	0.7
0.07	1.2	40.6	5800	7300	1.8	-	116.8	1.4

Reaktionsbedingungen: Kat **54**, $c_{54} = 80 \mu\text{mol/l}$ in Toluol, $T = 40 \text{ °C}$, Al : Ti = 1500

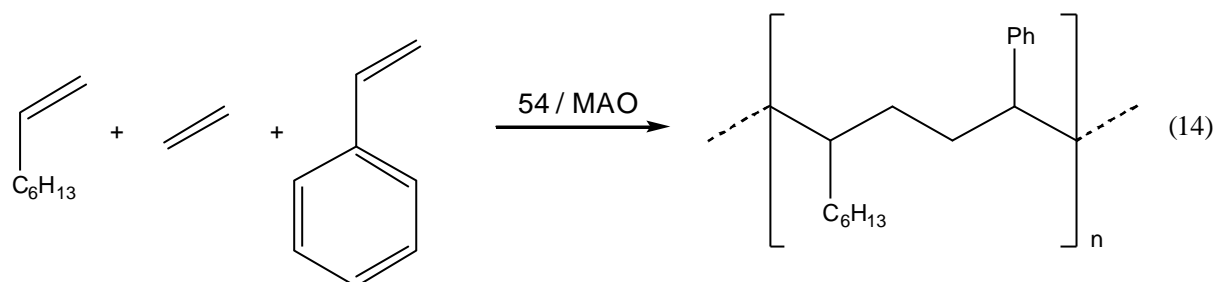
Stellt man Molekulargewichte und Styrol-Einbauraten einander gegenüber, wird ein stetiger Anstieg der Molekulargewichte bis zu einer Einbauraten von 49.5 % beobachtet ($M_n = 15700 \text{ g/mol}$). Mit höheren Styrol-Einbauraten sinkt auch das Molekulargewicht wieder. Die Mikrostruktur der Copolymere ist alternierend ab einem Styroleinbau von etwa 20 mol%, wie ^{13}C -NMR-Analysen belegen. Damit handelt es sich neben den Ti-Fluorenylamido-Systemen von Xu²⁰⁰ und den Ti-Bis(phenolato)-Katalysatoren von Kakugo et al.²⁰¹ um eines der wenigen Katalysatorsysteme, die zu alternierenden Ethen-Styrol-Copolymeren führen. Mit Kakugos Katalysatoren konnte die alternierende Mikrostruktur durch Sernetz et al. jedoch nicht reproduziert werden, sodass die vorliegende neue Generation von Bis(phenolato)-Ti-Katalysatoren hier eine wesentliche Fortentwicklung darstellt.

5.4.4 Ethen-Styrol-Octen-Terpolymere

Terpolymere wurden in der Vergangenheit mit Hilfe von Metallocenen²⁰² oder Vanadium-Komplexen²⁰³ erzeugt. Dabei kamen neben Ethylen Monomere wie Propylen, Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylcyclohexen oder Cyclooctatrien zum Einsatz. Die ersten und bislang einzigen Terpolymere, in die Styrol eingebaut werden konnte, wurden von Mülhaupt et al.²⁰⁴

vorgestellt. Sie setzten $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N-tert-Butyl})\text{TiCl}_2$ als Katalysator zur Terpolymerisation von Ethylen-Styrol-1-Octen-Monomerkombinationen ein. Neben Styrol führten sie auch Terpolymerisationstest mit weiteren Monomeren durch.

Mit MAO-aktiviertem **54** gelang zum zweiten Mal die Terpolymerisation von Ethylen-Styrol-1-Octen-Monomerkombinationen. Die bisher erhaltenen Analysedaten der von Ebeling



erhaltenen Terpolymere sind in Tabelle 35 aufgeführt. Dabei findet der 1-Octeneinbau bei konstanter katalytische Aktivität statt. Die Einstellung des Molekulargewichts kann über die Anfangskonzentration des 1-Octens in der Polymerisationslösung gesteuert werden. Mit steigender Octenkonzentration verkleinern sich die Molekulargewichte bei durchgehend engen Polydispersitäten ($M_w/M_n < 2.7$). Mit **54** konnten im Vergleich zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N-tert-Butyl})\text{TiCl}_2$ Terpolymere mit signifikant höheren Molekulargewichten erhalten werden. Weitere Analysedaten für Vergleiche der beiden Katalysatorsysteme liegen noch nicht vor.

Tabelle 35. Analyseergebnisse der Ethylen-Styrol-1-Octen-Terpolymere.

$\text{C}_{1\text{-Octen}}$ [mol/l]	S : E : O	Ausbeute [g]	Aktivität [kg/mol·h]	M_n [g/mol]	M_w/M_n	T_g [°C]	Styroleinbau [mol%]
-	2.5:1:0	5.6	280	10600	2.3	-0.3	34.8
0.04	2.5:1:0.2	1.6	228	5900	2.4	-8	n.b.
0.1	2.5:1:0.5	3.9	344	3000	2.7	-25.8	n.b.
0.2	2.5:1:1	3.6	245	2100	2.5	-31.5	n.b.

Katalysator **54**, $c_{54} = 80 \mu\text{mol/l}$, Al : Ti = 1500 : 1, $c_{\text{Styrol}} = 0.5 \text{ mol/l}$, $c_{\text{Ethylen}} = 0.2 \text{ mol/l}$

Weiter Co- und Terpolymerisationsexperimente sind in Freiburg geplant. Die hohe Monomerakzeptanz lässt vermuten, dass andere Monomerkombinationen zu weiteren oder neuen (Co- und Ter-)Polymeren führen.

5.5 Zusammenfassung

Mit den [OSSO]-Verbindungen ist es gelungen, zu den Liganden der *ansa*-Metallocene isoelektronische Liganden zu synthetisieren. Sie reagieren mit unterschiedlichen Gruppe 4-Metall-Precursoren wie $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, MCl_4 oder MBz_4 durchgehend in nahezu quantitativen Ausbeuten. Die entsprechenden Komplexe sind alle C_2 -symmetrisch, was durch NMR-spektroskopische Messungen und mehrere Kristallstrukturen belegt werden konnte. Ferner bringen alle diese Komplexe eine große Stabilität bei hohen Temperaturen mit. Sogar die Dibenzyl-Komplexe sind in Lösung in ihrer Konfiguration über 100° stabil. Die Dichloro- und die Di(isopropoxy)-Katalysatoren sind zudem luftbeständig, was für Polymerisations-Katalysatoren früher Übergangsmetalle ungewöhnlich ist, aber Vorteile in der Handhabbarkeit mit sich bringt.

Nach der Aktivierung durch MAO polymerisieren die Dichlorokatalysatoren Ethylen und Styrol. Bei der Ethylenpolymerisation zeigt **54** eine deutlich höhere Aktivität als Komplex **55**. Die Hf- und Zr-Katalysatoren bleiben mit Aktivitätswerten gleichmäßig weit hinter denen ihrer Ti-Vertreter zurück. Des weiteren konnte durch ein High Throughput Screening gezeigt werden, dass die [OSSO]-Komplexe die isotaktische Polymerisation von Styrol katalysieren, was bislang mit Postmetallocenen nicht gelang. Auch hier ist der Ti-Komplex **54** deutlich aktiver als die anderen getesteten Komplexe. Der Ti-Katalysatoren **54** gehört zudem zu den wenigen Katalysatoren, die alternierende Ethen-Styrol-Copolymere mit Styrol-Einbauraten bis zu 68 mol% erzeugen, wobei die Einbauraten über die Styrolkonzentration steuerbar bleibt. Ferner lassen sich mit **54** zum zweiten mal Terpolymere aus Ethen, Styrol und 1-Octen mit vergleichsweise hohen Molekulargewichten synthetisieren. Dabei bleibt die katalytische Aktivität trotz des Einbaus des 1-Octens konstant. Bei fast allen Polymerisationen zeigen die *para*-Methyl-substituierten Katalysatoren höhere Aktivitäten als die mit *para*-Methoxy-Substituenten. Vermutlich lassen sich durch die Einführung elektronenziehender Substituenten am Ring weitere Aktivitätssteigerungen erzielen.

Dieses System eignet sich für viele Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Automaten-synthese. Zum einen bietet sich wegen der hervorragenden Ausbeuten bei der Komplexsynthese ein breit gestreutes Screening mit anderen Metallsalzen an. Ferner könnten aufgrund der hohen Reaktivität vor allem der Ti-Katalysatoren (Co)Polymerisationstests gegenüber diversen Monomeren durchgeführt werden. Auch durch Variationen der Ligands-substituenten - etwa durch die Einführung elektronenziehender Gruppen oder sterisch anspruchsvollerer Substituenten in *ortho*-Position - sind Aktivitätssteigerungen zu erwarten.

5.6 Experimenteller Teil

5.6.1 [OSSO]-Ligandsynthese

2,2'-Dithiobis(6-*tert*-Butyl-4-methylphenol) (46)

Zu einer Lösung von 164 g (1 mol) 2-*tert*-Butyl-4-methylphenol und 1.98 g (10 mmol) Titan(IV)chlorid in 700 ml Toluol wurde bei 5 °C langsam 67.52 g (0.5 mol) Schwefelmonochlorid getropft. Nach dem „Anspringen“ der Reaktion wurde unter weiterem Zutropfen auf -5 bis -10 °C gekühlt. Nach beendeter HCl-Entwicklung wurde bei Raumtemperatur zwei weitere Tage gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann zweimal mit je 500 ml halb konzentrierter HCl gewaschen. Anschließend wurde je einmal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Danach wurde zweimal in Acetonitril umkristallisiert und man erhielt 76.1 g (36 %) rotgelbes Pulver, das nicht weiter gereinigt wurde, da es nur noch 2,2'-Trithiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) und 2,2'-Dithiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) enthielt.

NMR-Spektren wurden in CDCl₃ aufgenommen. Aufgrund der unterschiedlich langen S_x-Brücken mit x = 2, 3, 4 konnte eine eindeutige Signalzuordnung nicht vorgenommen werden.

3-*tert*-Butyl-5-methyl-2-hydroxybenzothiol (48)

Zu einer Mischung von 80 g 2,2'-Dithiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol), 4 l 3 N HCl, 1 l Toluol und 0.5 l Ethanol wurden in kleinen Portionen über zwei Tage verteilt 157 g Zinkpulver zugesetzt. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wurde mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man destillierte den Rückstand bei 0.03 torr und erhielt bei 58-59 °C 51 g (72 %) 3-*tert*-Butyl-5-methyl-2-hydroxybenzothiol als farblosen, kristallinen Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.5 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 2.03 (s, 3 H, CH₃), 2.14 (s, 1 H, SH), 6.45 (s, 1 H, OH), 7.03 (s, 1 H, Ring), 7.05 (s, 1 H, Ring)

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 20.9 (CH₃), 29.7 (C(CH₃)₃), 35.1 (C(CH₃)₃), 111.8 (ortho-C (S)), 138.3 (para-C), 129.4 (meta-C), 134.4 (meta-C), 136 (ortho-C (*t*-Butyl)), 153.5 (ipso-C)

EI-MS:

m/z (%) = 196 (51) [M⁺], 181 (100) [M⁺-CH₃], 153 (24) [M⁺-C₃H₇]

1,4-Dithiabutandiyl-[2,2'-bis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol)] (OSSO) (50)

46 g (0.234 mol) 3-*tert*-Butyl-5-methyl-2-hydroxybenzothiol wurden in 750 ml Methanol gelöst und 9.39 g (0.234 mol) Natriumhydroxid zugesetzt. Anschließend wurde die Suspension auf 50-60 °C erwärmt bis alles NaOH gelöst war. Bei gleicher Temperatur wurden 22.06 g (10.32 ml / 0.117 mol) 1,2-Dibromethan zugetropft und für eine Stunde refluxiert. Nach dem Abkühlen der zähen Suspension wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, in heißem Toluol wieder aufgenommen und das verbleibende NaBr von der überstehenden warmen Lösung filtriert. Das Lösungsmittel wurde erneut im Vakuum entfernt, und man erhielt 46.2 g (94 %) farblose Schuppen, die ohne weitere Reinigung eingesetzt werden konnten.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.38 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.23 (s, 6 H, CH₃), 2.78 (s, 4 H, CH₂), 7.04 (s, 2 H, OH), 7.06 (d, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 2 H, meta-CH), 7.11 (d, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 2 H, meta-CH)

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 20.6 (CH₃), 29.4 (C(CH₃)₃), 34.9 (C(CH₃)₃), 36.1 (CH₂), 117.8 (ortho-C (S)), 128.9 (ortho-C (*t*-Bu)), 129.7 (meta-C), 133.6 (meta-C), 135.9 (para-C), 153.3 (ipso-C)

EI-MS:

m/z (%) = 418 (23) [M⁺], 223 (59) [C₁₃H₁₉OS⁺], 195 (100) [C₁₁H₁₅OS⁺], 57 (3) [C₄H₉⁺]

C₂₄H₃₂O₂S₂ (418) ber: C: 68.85 H: 8.19 S: 15.32

gef: C: 68.70 H: 7.98 S: 15.33

2,2'-Dithiobis(6-*tert*-butyl-4-methoxyphenol) (47)

Die Synthese von 2,2'-Dithiobis(6-*tert*-butyl-4-methoxyphenol) erfolgte analog der Vorschrift der Verbindung **46**. Man erhielt ein orangenes Pulver in 54 % Ausbeute.

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 1.39 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 3.22 (s, 6 H, CH₃), 6.39 (s, 2 H, OH), 6.46 (d, ⁴J_{H,H} = 2.9 Hz, 2 H, meta-CH), 7.09 (d, ⁴J_{H,H} = 2.9 Hz, 2 H, meta-CH)

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 29 (C(CH₃)₃), 35.1 (C(CH₃)₃), 54.7 (CH₃), 115.7 (meta-C), 119.3 (meta-C), 120.1 (ortho-C (S)), 137.9 (ortho-C (*t*-Bu)), 150 (para-C), 152.5 (ipso-C)

EI-MS:

M/z (%) = 422 (38) [M⁺], 390 (5) [M⁺-CH₃OH], 211 (100) [C₁₁H₁₅O₂S⁺], 178 (41) [211-SH], 91 (22) [C₇H₈⁺]

3-tert-Butyl-5-methoxy-2-hydroxybenzothiol (49)

Die Synthese von 3-tert-Butyl-5-methoxy-2-hydroxybenzothiol erfolgte analog der Vorschrift der Verbindung **48**. Man erhielt nach Destillation bei 0.03 torr und 71 °C eine farblose Kristallmasse in 79 % Ausbeute.

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 1.46 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 2.21 (s, 1 H, SH) 3.28 (s, 3 H, OCH₃), 6.19 (s, 1 H, OH), 6.81 (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 2 H, meta-CH), 7.06 (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 2 H, meta-CH)

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 29.5 (C(CH₃)₃), 35.3 (C(CH₃)₃), 55.2 (OCH₃), 112 (ortho-C (S)), 116.85 (meta-C), 116.92 (meta-C), 137.5 (meta-C), 149.9 (para-C), 153 (ipso-C)

EI-MS:

M/z (%) = 212 (79) [M⁺], 197 (100) [M⁺-CH₃], 178 (9) [M⁺-H₂S], 169 (31) [M⁺-C₃H₇], 91 (11) [C₇H₈⁺]

C ₁₁ H ₁₆ O ₂ S (212)	ber:	C: 62.23	H: 7.60	S: 15.10
	gef:	C: 62.15	H: 7.61	S: 15.17

2,2'-Dithiabutandiyl-[2,2'-bis(6-tert-butyl-4-methoxyphenyl)] (OSSO2) (51)

Die Synthese von OSSO2 erfolgte analog der Vorschrift der Verbindung **50**. Man erhielt ein hellbeiges Pulver in 61 % Ausbeute.

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 1.46 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.42 (s, 4 H, CH₂), 3.32 (s, 6 H, OCH₃), 6.82 (d, ⁴J_{H,H} = 3 Hz, 2 H, meta-CH), 6.85 (s, 2 H, OH) 7.06 (d, ⁴J_{H,H} = 3 Hz, 2 H, meta-CH)

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 29.5 (C(CH₃)₃), 35.4 (C(CH₃)₃), 36.1 (CH₂), 55.3 (OCH₃), 116.6 (meta-C), 117.4 (meta-C), 118.4 (ortho-C (S)), 137.6 (ortho-C (t-Bu)), 150.4 (para-C), 153.1 (ipso-C)

EI-MS:

M/z (%) = 450 (26) [M⁺], 239 (27) [M⁺-C₁₁H₁₅O₂S], 211 (100) [C₁₁H₁₅O₂S⁺], 178 (27)

C ₂₄ H ₃₂ O ₄ S ₂ (450)	ber:	C: 63.96	H: 7.60	S: 14.23
	gef:	C: 64.04	H: 7.58	S: 14.74

5.6.2 [OSSO]-Komplexsynthese**Ti(OSSO1)(OCHMe₂)₂ (52)**

724 mg (2.55 mmol / 755 μl) Titanetraisopropoxid wurden in 10 ml Toluol gelöst und bei -25 °C in eine Suspension von 1.065 g (2.55 mmol) OSSO1 in 40 ml Toluol gegeben. Die

Lösung wurde sofort zitronengelb. Anschließend wurde noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und in 7 ml Hexan wieder aufgenommen. Nachdem die Lösung filtriert wurde, wurde über Nacht bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgefroren. Die überstehende Lösung wurde abfiltriert und restliches Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt 1.17 g (79 %) eines zitronengelben Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 1.27 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2\text{ Hz}$, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.65 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.10 (s, 6 H, CH_3), 2.17 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 10.4\text{ Hz}$, 2 H, CH_2CH_2), 2.43 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 10.4\text{ Hz}$, 2 H, CH_2CH_2), 4.85 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2\text{ Hz}$, 2 H, CHMe_2), 6.87 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2\text{ Hz}$, 2 H, C_5H), 7.14 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2\text{ Hz}$, 2 H, C_3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 20.8 (CH_3), 26.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.5 (CH_2), 79.9 (CHMe_2), 117.4 (ortho-C (S)), 127.4 (para-C), 130.1 (C_5), 131.2 (C_3), 137.5 (ortho-C (*t*-Bu)), 167.8 (ipso-C)

EI-MS:

M/z (%) = 582 (100) [M^+], 523 (36) [$\text{M}^+ - \text{OC}_3\text{H}_7$], 57 (24) [C_4H_9^+]

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{S}_2\text{Ti}$ (582)	ber:	C: 61.84	H: 7.96	S: 11.01
	gef:	C: 62.03	H: 8.50	S: 11.04

Ti(OSSO1)Cl₂ (54)

1 g (2.4 mmol) OSSO1 wurde in 20 ml Toluol gelöst und auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dazu wurde eine Lösung aus 455 mg (2.4 mmol / 263 μl) Titan-tetrachlorid in wenig Toluol getropft. Nach 15minütigem Rühren bei dieser Temperatur wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere zwei Stunden gerührt. Dann wurde über Nacht auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurde das ausgefallene bordeauxrote Pulver durch Filtration von der überstehenden Lösung getrennt. Man erhielt 1.04 g (81 %) Ausbeute eines bordeauxroten Pulvers.

Dunkelrote, kristalline Nadeln wurden durch langsames Abdampfen einer benzolischen Lösung im Handschuhkasten erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

δ = 1.58 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.03 (s, 6 H, CH_3), 2.15 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 10.3\text{ Hz}$, 2 H, CH_2CH_2), 2.35 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 10.3\text{ Hz}$, 2 H, CH_2CH_2), 6.60 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3\text{ Hz}$, 2 H, C_5), 7.07 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3\text{ Hz}$, 2 H, C_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6):

$\delta = 20.8$ (CH₃), 29.7 (C(CH₃)₃), 35.4 (C(CH₃)₃), 40.1 (CH₂), 120.3 (ortho-C (S)), 130.4 (C5), 130.6 (C3), 132.3 (para-C), 137.5 (ortho-C (*t*-Bu)), 167.5 (ipso-C)

EI-MS:

M/z (%) = 535 (100) [M⁺], 499 (4) [M⁺-Cl], 483 (89), 419 (30) [LigandH⁺], 57 (20) [(CH₃)C⁺]

C ₂₄ H ₃₂ Cl ₂ O ₂ S ₂ Ti x ½ C ₇ H ₈ (535)	ber:	C: 56.45	H: 6.14	S: 11.16
	gef:	C: 56.08	H: 6.09	S: 11.43

Zr(OSSO1)Cl₂ (56)

1 g (2.4 mmol) OSSO1 wurde in 20 ml Toluol suspendiert und auf -20 °C abgekühlt. 559 mg (2.4 mmol) Zirkoniumtetrachlorid wurden in 20 ml Toluol suspendiert und per Spritze quantitativ in die Ligandsuspension überführt. Nach 15minütigem Rühren bei dieser Temperatur wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere zwei Stunden gerührt. Nach etwa 10 min wurde die Lösung fast klar und leicht gelb. Anschließend wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt ein weißgelbes Pulver in 98 % Ausbeute.

¹H-NMR (C₆D₆):

$\delta = 1.53$ (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.02 (s, 6 H, CH₃), 2.09 (d, ²J_{H,H} = 10.5 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 2.3 (d, ²J_{H,H} = 10.5 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 6.58 (d, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 2 H, C5), 7.08 (d, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 2 H, C3)

¹³C-NMR (C₆D₆):

$\delta = 20.7$ (CH₃), 29.5 (C(CH₃)₃), 35.3 (C(CH₃)₃), 38.7 (CH₂), 118.7 (C2), 130.5 (C3), 131.1 (C5), 130.9 (C4), 138.9 (C6), 164.6 (C1)

EI-MS:

M/z (%) = 578 (50) [M⁺], 527 (32) [M⁺-CH₃], 447 (11), 405 (14), 207 (19), 146 (23) [C₁₁H₁₂⁺], 91 (29) [C₇H₈⁺], 57 (100) [C₄H₉⁺]

C ₂₄ H ₃₂ Cl ₂ ZrO ₂ S ₂ (578)	ber:	C: 49.80	H: 5.57	S: 11.08
	gef:	C: 49,79	H: 5.61	S: 11.09

Hf(OSSO1)Cl₂ (58)

Bei der Synthese von Hf(OSSO)Cl₂ wurde analog der Synthese von Zr(OSSO)Cl₂ vorgegangen. Man erhielt nahezu quantitativ den gewünschten Komplex. Bernsteinfarbene Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden im Handschuhkasten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus benzolischer Lösung erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 1.53 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.04 (s, 6 H, CH₃), 2.07 (d, ²J_{H,H} = 10.8 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 2.37 (d, ²J_{H,H} = 10.8 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 6.59 (d, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 2 H, C5), 7.10 (d, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 2 H, C3)

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 20.3 (CH₃), 29.1 (C(CH₃)₃), 34.8 (C(CH₃)₃), 38.2 (CH₂), 117.4 (C2), 130.2 (C5), 130.4 (C4), 130.8 (C3), 139.5 (C6), 164.4 (C1)

EI-MS:

M/z (%) = 666 (100) [M⁺], 651 (4) [M⁺-CH₃], 615 (48) [M⁺-CH₃Cl], 146 (22) [C₁₁H₁₄⁺], 91 (64) [C₇H₈⁺]

C ₂₄ H ₃₂ Cl ₂ HfO ₂ S ₂ (666)	ber:	C: 43.28	H: 4.84	S: 9.63
	gef:	C: 43.22	H: 4.83	S: 9.58

Ti(OSSO₂)(OiPr)₂ (53)

631 mg (2.16 mmol) Titan-tetraisopropoxid wurden in 10 ml Toluol gelöst und bei -25 °C in eine Lösung von 970 mg (2.16 mmol) OSSO₂ in 40 ml Toluol gegeben. Die Lösung wurde sofort orange. Dann wurde 15 Minuten bei -25 °C und anschließend noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, die Lösung auf wenige ml eingedunstet und das Produkt bei -30 °C über Nacht ausgefroren. Anschließend wurde die überstehende Lösung abfiltriert und man erhielt 924 mg (71 %) orangener, mikrokristalliner Nadeln.

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 1.300 (d, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.301 (d, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.62 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.22 (d, ²J_{H,H} = 10.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 2.53 (d, ²J_{H,H} = 10.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 3.34 (OCH₃), 4.87 (sept, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 2 H, CHMe₂), 6.69 (d, ⁴J_{H,H} = 3 Hz, 2 H, C5H), 7.13 (d, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 2 H, C3H)

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 26.2 (CH(CH₃)₂), 29.5 (C(CH₃)₃), 35.6 (C(CH₃)₃), 37.4 (CH₂), 55.4 (OCH₃), 79.8 (CHMe₂), 113.9 (C5), 116.9 (ortho-C (S)), 117.5 (C3), 138.8 (ortho-C (t-Bu)), 152.5 (para-C), 167.8 (ipso-C)

EI-MS:

M/z (%) = 614 (22) [M⁺], 555 (4) [M⁺-OC₃H₇], 238 (50) [C₁₃H₁₉O₂S⁺], 91 (100) [C₇H₈⁺]

C ₃₀ H ₄₆ O ₆ S ₂ Ti x 0.5 C ₇ H ₈ (614)	ber:	C: 60.89	H: 7.63	S: 9.71
	gef:	C: 60.20	H: 7.87	S: 9.88

Ti(OSSO₂)Cl₂ (55)

2.339 g (5.2 mmol) OSSO₂ wurden analog der Vorschrift von **54** mit 987 mg (5.2 mmol) umgesetzt. Man erhielt 2.94 g (88 %) Ausbeute eines dunkelroten Pulvers.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.46 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.61 (d, ²J_{H,H} = 10.4 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 3.2 (d, ²J_{H,H} = 10.4 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 3.73 (s, 6 H, OCH₃), 6.72 (d, ⁴J_{H,H} = 2.9 Hz, 2 H, C5), 6.93 (d, ⁴J_{H,H} = 2.9 Hz, 2 H, C3)

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 29.2 (C(CH₃)₃), 35.4 (C(CH₃)₃), 40.2 (CH₂), 55.8 (OCH₃), 112.9 (C5), 117.1 (C3), 120 (ortho-C (S)), 138.8 (ortho-C (*t*-Bu)), 154.9 (para-C), 163.4 (ipso-C)

EI-MS:

M/z (%) = 566 (100) [M⁺], 538 (5) [M⁺-CO], 515 (43) [M⁺-CH₃Cl], 238 (72) [C₁₃H₁₈O₂S⁺], 57 (53) [(CH₃)C⁺]

C ₂₄ H ₃₂ Cl ₂ O ₂ S ₂ Ti (567) x C ₇ H ₈	ber:	C: 56.45	H: 6.11	S: 11.30
	gef:	C: 56.37	H: 6.18	S: 11.30

Zr(OSSO₂)Cl₂ (57)

Eine Lösung von 1.04 g (2.31 mmol) OSSO₂ in 35 ml Toluol wurde zu einer -30 °C kalten Suspension von 538 mg (2.31 mmol) ZrCl₄ in 10 ml Toluol gegeben und für 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde 2 weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und bei -30 °C über Nacht ausgefroren. Nach erneuter Filtration erhielt man 1.38 g (98 %) eines blass gelben Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 55 °C):

δ = 1.46 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.58 (d, ²J_{H,H} = 10.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 3.17 (d, ²J_{H,H} = 10.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 3.75 (s, 6 H, OCH₃), 6.72 (d, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, 2 H, C5), 6.97 (d, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, 2 H, C3)

¹³C-NMR (CDCl₃, 55 °C):

δ = 29.3 (C(CH₃)₃), 35.4 (C(CH₃)₃), 38.8 (CH₂), 56 (OCH₃), 113.4 (C5), 117.7 (C3), 118.2 (ortho-C (S)), 140.3 (ortho-C (*t*-Bu)), 154.2 (para-C), 160.1 (ipso-C)

EI-MS:

M/z (%) = 610 (100) [M⁺], 582 (10) [M⁺-CO], 559 (24) [M⁺-CH₃Cl], 239 (5) [C₁₃H₁₈O₂S⁺], 57 (20) [(CH₃)C⁺]

C ₂₄ H ₃₂ Cl ₂ O ₂ S ₂ Zr x ¼ C ₇ H ₈ (610)	ber:	C: 48.80	H: 5.41	S: 10.12
	gef:	C: 48.32	H: 5.61	S: 10.53

Hf(OSSO2)Cl₂ (59)

1.004 g (2.23 mmol) OSSO2 wurden analog der Vorschrift für **57** mit 715 mg (2.23 mmol) HfCl₄ umgesetzt. Man erhielt 1.464 g (94 %) eines orangegelben Feststoffs.

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 1.51 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.06 (d, ²J_{H,H} = 10.8 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 2.33 (d, ²J_{H,H} = 10.8 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 3.26 (s, 6 H, OCH₃), 6.39 (d, ⁴J_{H,H} = 3 Hz, 2 H, C5), 7.04 (d, ⁴J_{H,H} = 3 Hz, 2 H, C3)

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 29.3 (C(CH₃)₃), 35.5 (C(CH₃)₃), 38.5 (CH₂), 55.5 (OCH₃), 113.5 (C5), 117.6 (ortho-C (S)), 118.2 (C3), 141.3 (ortho-C (*t*-Bu)), 154 (para-C), 161.3 (ipso-C)

EI-MS:

M/z (%) = 698 (100) [M⁺], 670 (130) [M⁺-CO], 647 (25) [M⁺-CH₃Cl], 619 (28), 179 (4) [C₁₁H₁₅O₂⁺], 57 (24) [(CH₃)C⁺]

C ₂₄ H ₃₂ Cl ₂ O ₂ S ₂ Hf (698)	ber:	C: 41.30	H: 4.62	S: 9.19
	gef:	C: 41.64	H: 4.77	S: 9.39

5.6.3 [OSSO]-Dibenzylkomplexe**Zr(OSSO1)Bz₂ (60)**

Eine Suspension von 650 mg (1.556 mmol) OSSO1 wurde in 10 ml Toluol auf -80 °C gekühlt. Dazu tropfte man eine Lösung von 707.5 mg (1.556 mmol) Zirkoniumtetrabenzyl in 15 ml Toluol. Anschließend wurde weitere 15 min bei dieser Temperatur und 1.5 weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die eingedampfte Lösung wurde über Nacht bei -30 °C gelagert und anschließend filtriert. Man erhielt 878 mg (82 %) eines hellgelben Pulvers.

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 1.5 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.95 (d, ²J_{H,H} = 10.3 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 2.01 (d, ²J_{H,H} = 9.3 Hz, 2 H, CH₂Ph), 2.05 (s, 3 H, CH₃), 2.31 (d, ²J_{H,H} = 9.3 Hz, 2 H, CH₂Ph), 2.43 (d, ²J_{H,H} = 10.3 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 6.69 (d, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 2 H, C5), 6.9 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2 H, para-CH (Benzyl)), 6.97 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4 H, ortho-CH (Bz)), 7.05 (d, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 2 H, C3), 7.08 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 4 H, meta-CH (Bz))

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 20.7 (CH₃), 29.6 (C(CH₃)₃), 35.1 (C(CH₃)₃), 37.6 (CH₂CH₂), 59.7 (CH₂Ph), 120.4 (ortho-C (S)), 123.1 (para-C (Bz)), 128.3 (meta-C (Bz)), 128.9 (ipso-C (Bz)), 129.9 (C5), 130.4 (ortho-C (Bz)), 130.8 (C3), 137.8 (para-C (Me)), 143.7 (ortho-C (*t*-Bu)), 164.6 (ipso-C)

$C_{38}H_{46}O_2S_2Zr$ (689)	ber:	C: 66.13	H: 6.72	S: 9.29
	gef:	C: 64.37	H: 6.95	S: 9.33

Hf(OSSO1)Bz₂ (62)

Dieser Benzylkomplex wurde analog der Vorschrift der Verbindung **60** dargestellt. Es wurden bei äquimolarem Ansatz 1.026 g (85 %) eines blassgelben Pulvers erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆):

? = 1.57 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.82 (d, ²J_{H,H} = 10.4 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 2.05 (s, 3 H, CH₃), 2.33 (d, ²J_{H,H} = 10.4 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 2.43 (d, ²J_{H,H} = 11 Hz, 2 H, CH₂Ph), 2.59 (d, ²J_{H,H} = 11 Hz, 2 H, CH₂Ph), 6.66 (d, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 2 H, C5), 6.86 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 2 H, para-CH (Benzyl)), 7.03 – 7.13 (m, 6 H, meta-CH (Benzyl), C3)

¹³C-NMR (C₆D₆):

? = 20.7 (CH₃), 29.7 (C(CH₃)₃), 35.2 (C(CH₃)₃), 37.7 (CH₂CH₂), 67.4 (CH₂Ph), 119.4 (ortho-C (S)), 122.9 (para-C (Bz)), 128.8 (meta-C (Bz)), 129.2 (ipso-C (Bz)), 129.3 (ortho-C (Bz)), 130.2 (C5), 130.8 (C3), 139.1 (para-C (Me)), 143.1 (ortho-C (t-Bu)), 165 (ipso-C)

$C_{38}H_{46}HfO_2S_2$ (776.5)	ber:	C: 58.71	H: 5.96	S: 8.25
	gef:	C: 57.32	H: 5.93	S: 8.14

Zr(OSSO2)Bz₂ (61)

Eine Suspension von 500 mg (1.111 mmol) OSSO2 in 10 ml Toluol wurde auf –80 °C abgekühlt. Dazu wurde eine Lösung von 505.5 mg (1.111 mmol) Zirkoniumtetrabenzyl in 15 ml Toluol getropft. Anschließend wurde weitere 15 min bei dieser Temperatur und 1.5 weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und mit wenig kaltem Pentan gewaschen. Man erhielt 768 mg (96 %) eines hellgelbes Pulvers.

¹H-NMR (C₆D₆):

? = 1.47 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.96 (d, ²J_{H,H} = 10.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 1.98 (d, ²J_{H,H} = 9.2 Hz, 2 H, CH₂Ph), 2.32 (d, ²J_{H,H} = 9.2 Hz, 2 H, CH₂Ph), 2.47 (d, ²J_{H,H} = 10.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 3.31 (s, 3 H, OCH₃), 6.52 (d, ⁴J_{H,H} = 3 Hz, 2 H, C5), 6.91 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2 H, para-CH (Benzyl)), 6.9-7.14 (m, 10 H, C3, ortho-C (Bz), meta C (Bz))

¹³C-NMR (C₆D₆):

? = 29 (C(CH₃)₃), 34.9 (C(CH₃)₃), 37.1 (CH₂CH₂), 55 (OCH₃), 59.7 (CH₂Ph), 113.5 (ortho-C (S)), 116.4 (C5), 119.8 (C3), 122.7 (para-C (Bz)), 127.8 (meta-C (Bz)), 129.9 (ortho-C (Bz)), 138.6 (ipso-C (Bz)), 137.8 (ortho-C (t-Bu)), 143.7 (para-C (OMe)), 160.7 (ipso-C)

C ₃₈ H ₄₆ O ₄ S ₂ Zr (720)	ber:	C: 63.23	H: 6.42	S: 8.88
	gef:	C: 63.10	H: 6.41	S: 8.87

Hf(OSSO₂)Bz₂ (63)

Dieser Benzylkomplex wurde analog der Vorschrift der Verbindung **61** dargestellt. Man erhielt bei äquimolarem Ansatz 408 mg (94 %) eines blassgelben Pulvers.

¹H-NMR (C₆D₆):

? = 1.54 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.85 (d, ²J_{H,H} = 10.3 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 2.37 (d, ²J_{H,H} = 10.3 Hz, 2 H, CH₂CH₂), 2.42 (d, ²J_{H,H} = 11 Hz, 2 H, CH₂Ph), 2.59 (d, ²J_{H,H} = 11 Hz, 2 H, CH₂Ph), 3.31 (s, 6 H, OCH₃), 6.49 (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 2 H, C5), 6.86 (t, ³J_{H,H} = 7 Hz, 2 H, para-CH (Benzyl)), 6.9-7.14 (m, 10 H, C3, ortho-C (Bz), meta C (Bz))

¹³C-NMR (C₆D₆):

? = 29.5 (C(CH₃)₃), 35.4 (C(CH₃)₃), 37.6 (CH₂CH₂), 55.4 (OCH₃), 69.3 (CH₂Ph), 113.9 (ortho-C (S)), 117.1 (C5), 119.2 (C3), 122.9 (para-C (Bz)), 128.8 (meta-C (Bz)), 129.3 (ortho-C (Bz)), 140.3 (ipso-C (Bz)), 143.1 (ortho-C (t-Bu)), 153.3 (para-C (OMe)), 161.5 (ipso-C)

C ₃₈ H ₄₆ O ₄ S ₂ Zr (810)	ber:	C: 56.39	H: 5.73	S: 7.92
	gef:	C: 56.43	H: 5.77	S: 7.83

5.7 Literaturverzeichnis

- [159] a) Miyatake, T.; Mizumuma, K.; Kakugo, M. *Makromol. Chemie., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 203. b) Miyatake, T.; Mizumuma, K.; Seki, Y.; Kakugo, M. *Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **1989**, *10*, 349.
- [160] van der Linden, A.; Schaverien, C. J.; Meijboom, N.; Ganter, C.; Orpen, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3008.
- [161] a) Corazza, F.; Floiani, C.; Chiesi-Villa, A.; Gustiani, C. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 145. b) Okuda, J.; Fokken, S.; Kang, H.-C.; Massa, W. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 221. c) Chisholm, M. H.; Huang, J.-H.; Huffmann, J. C.; Streib, W. E.; Tiedtke, D. *Polyhedron* **1997**, *17*, 2941. d) Froese, R. D. J.; Musaev, D. J.; Matsubara, T.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7190. e) Takeuchi, D.; Aida, T.; Endo, T. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 182. f) Takeuchi, D.; Aida, T.; Endo, T. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 646. g) Floriani, C.; Corazza, F.; Lesueur, M.; Chiesa-Villa, A.; Guastine, C. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 93.
- [162] Fokken, S.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; Sernetz, F. G.; Mühlhaupt, R. **1997**, *16*, 4240.
- [163] Reimer, V.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; Ebeling, H.; Tuchbreiter, A.; Mühlhaupt, R. *Inorg. Chem. Acta* **2003**, *345*, 221.
- [164] a) Fokken, S.; Reichwald, F.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 158. b) Amor, F.; Fokken, S.; Kleinhenn, T.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 3. c) Porri, L.; Ripa, A.; Colombo, P.; Miano, E. Capelli, S.; Meille, S. V. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 213. d) Fokken, S.; Spaniol, T. P.; Kang, H.-C.; Massa, W.; Okuda, J. *Organometallics* **1996**, *15*, 5069. e) Miyatake, T.; Mizunuma, K.; Kagugo, M. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 203. f) Miyatake, T.; Mizunuma, K.; Seki, Y.; Kagugo, M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1989**, *10*, 349. g) *Chemistry Express* **1987**, *2*, 445.
- [165] Nakayama, Y.; Watanabe, A.; Ueyama, N.; Nakamura, A.; Harada, A.; Okuda, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 2498.
- [166] Okuda, J.; Fokken, S.; Kang, H.-C.; Massa, W. *Polyhedron* **1998**, *5*, 943.
- [167] Tshuva, E. Y.; Versano, M.; Goldberg, I.; Kol, M.; Weitmann, H.; Goldschmidt, Z. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 371.
- [168] a) Siefert, R.; Weyhermüller, T.; Chaudhuri, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4656. b) Cavell, R. G.; Hilt, R. W.; Luo, H.; McDonald, R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 897.
- [169] Okuda, J.; Masoud, E. *Macromol. Chem. Phys* **1998**, *199*, 543.
- [170] Sernetz, F.; Mühlhaupt, R.; Fokken, S.; Okuda, J. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 1562.
- [171] Miyatake, T.; Mizunuma, K.; Kagugo, M. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 203.
- [172] a) Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; Kol, M.; Weitmann, H.; Goldschmidt, Z. *Chem. Commun.* **2000**, 379. b) Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; Kol, M.; Goldschmidt, Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 611. c) Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; Kol, M.; Goldschmidt, Z. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 379.
- [173] Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; Kol, M.; Goldschmidt, Z. *Chem. Commun.* **2001**, 2120.
- [174] Tshuva, E. Y.; Groysmann, S.; Goldberg, I.; Kol, M.; Weitmann, H.; Goldschmidt, Z. *Organometallics*. **2002**, *21*, 662.
- [175] a) Toupance, T.; Dubberley, S. R.; Rees, N. H.; Tyrell, B.; Mountfort, P. *Organometallics* **2002**, *21*, 1367. b) Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; Kol, M.; Goldschmidt, Z. *Organometallics* **2001**, *20*, 379.
- [176] Groysmann, S.; Goldberg, I.; Kol, M.; Genizi, E.; Goldschmidt, Z. *Organometallics*. **2003**, *22*, 3013.

- [177] a) Baumann, R.; Stumpf, R.; Davis, W. M.; Liang, L.-C.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7822. b) Schrock, R. R.; Baumann, R.; Raid, S. M.; Goodman, J. T.; Stumpf, R.; Davis, W. M. *Organometallics* **1999**, *18*, 3649. c) Schrock, R. R.; Liang, L.-C.; Baumann, R.; Davis, W. M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 163. d) Baumann, R.; Schrock, R. R. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 75. e) Graf, D. D.; Schrock, R. R.; Davis, W. M.; Stumpf, R. *Organometallics* **1999**, *18*, 843. f) Baumann, R.; Davis, W. M.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3830. g) Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 9.
- [178] a) Aizenberg, M.; Turculet, L.; Davis, W. M.; Schattenmann, F.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1998**, *17*, 4795. b) Schrock, R. R.; Seidel, S. W.; Schrodi, Y.; Davis, W. M. *Organometallics* **1999**, *18*, 428. c) Liang, L.-C.; Schrock, R. R.; Davis, W. M.; McConville, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5797. d) Liang, L.-C.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. *Organometallics*. **2000**, *19*, 2526.
- [179] Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127.
- [180] Okuda, J.; Kleinhenn, T.; Fokken, S.; Spaniol, T. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1321.
- [181] a) O'Shaughnessy, P. N.; Gillespie, K. M.; Morton, C.; Westmoreland, I.; Scott, P. *Organometallics* **2002**, *21*, 4496. b) Woodmann, P. R.; Alcock, N. W.; Sanders, C. J.; Scott, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3340. c) Fachinetti, G.; Floriani, C.; Mellini, M.; Merlino, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 300. d) Ballsells, J.; Carroll, P. J.; Walsh, P. J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5568.
- [182] Repo, T.; Leskelä, M.; Uusitalo, A.-M.; Pakkanen, T.; Hakala, K.; Löfgren, B. *Macromolekules* **1997**, *30*, 171.
- [183] Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; Kol, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10706.
- [184] Busico, V.; Cipullo, R.; Friedrichs, N.; Ronca, S.; Togrou *Macromolecules* **2003**, *36*, 3806.
- [185] a) Kruse, T.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *331*, 81. b) Wada, M.; Temna, K.; Takemoto, Y.; Tsukihara, T. *Chemistry Express* **1991**, *6*, 301.
- [186] Greenwood, D.; Stevenson, H. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 1514.
- [187] Cabiddu, S.; Maccioni, A.; Piras, P. P.; Secci, M. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 139.
- [188] a) Snell, A. H. *Doktorarbeit* Universität Münster: Münster **2003**. b) Snell, A.; Kehr, G.; Wibbeling, B.; Frohlich, R.; Erker, G. *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 838.
- [189] Kuliev, A. M.; Aliev, S. R.; Mamedov, F. N.; Movsum-zade, M. *J. Org. Chem. USSR* **1976**, *12*, 419.
- [190] a) Akhundova, M. M.; Farzaliev, V. M.; Solyanikov V. M.; Denisov, E. T.; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chim. Sci.* **1980**, *29*, 1887. b) Kuliev, A. M.; Farzaliev, V. M.; Allakhverdiev, M. A.; Mamedov, Ch. I. *J. Gen. Chem. USSR* **1982**, *52*, 1889.
- [191] vergl. Pastot, S. D.; Denney, D. Z. *J. Heterocyclic Chem.* **1988**, *25*, 681.
- [192] Vollhardt, K. P. C. *Organische Chemie* 1. Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, Basel, Cambridge, New York **1990**, 342.
- [193] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* 5. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1995**, 107.
- [194] in THF-d₈.
- [195] http://www.uniterra.de/rutherford/tab_ior.htm.
- [196] unveröffentlichte Ergebnisse des AK Okuda.
- [197] Capacchione, C.; Proto, A.; Ebeling, H.; Mülhaupt, R.; Möller, K.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4964.
- [198] Koch, T.; Blaurock, S.; Somoza, F. B.; Voigt, A.; Kirmse, R.; Hey-Hawkins, E. *Organometallics* **2000**, *19*, 2556.
- [199] Tian, G.; Wang, B.; Dai, X.; Zhou, X.; Sun, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 145.

- [200] a) Yu, Z.; Marques, M.; Rausch, M.D.; Chien, J. C. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 2795. b) Yu, Z.; Marques, M.; Rausch, M.D.; Chien, J. C. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 979. c) Chien, J. C. W. ; He, D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 2795. d) Chien, J. C. W. ; Xu, B. *Macromol. Rapid. Commun.* **1993**, *14*, 109. e) Yu, Z.; Marques, M.; Rausch, M.D.; Chien, J. C. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 2787. f) Seppälä, J. V. *Macromolecules* **1994**, *18*, 2409. g) Koivumäki, J.; Seppälä, J. V. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2008.
- [201] Xu, G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2395.
- [202] Kakugo, M.; Miyatake, T.; Mizunuma, K. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *56*, 517.
- [203] Arnold, M.; Reussner, J.; Utschick, H.; Fischer, H. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 2653.
- [204] Sernetz, F. G.; Mülhaupt, R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 2549.
- [205] Kuhn, N; Stubenrauch, S *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 289.
- [206] Pomet, J.; Miginiac, L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 994.
- [205] a) Ishihara, N.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules* **1988**, *21*, 3356. b) Zambelli, A.; Oliva, L.; Pelleccina, C. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2129.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten vier neue Ligandsysteme für Polymerisationskatalysatoren entwickelt werden, die isoelektronisch zu Cp (L_2X -Ligand) oder zwei verbrückten Cp-Ringen (L_4X_2 -Ligand) sind. Dazu zählen substituierte Azacyclopentadiene (**a** und andere), 2-(Aminomethyl)thiophene (**b**), donorfunktionalisierte Amidine (**c**, **d**) und 1,4-Dithiabutanverbrückte Bis(phenole) (**e**) (Abbildung 53).

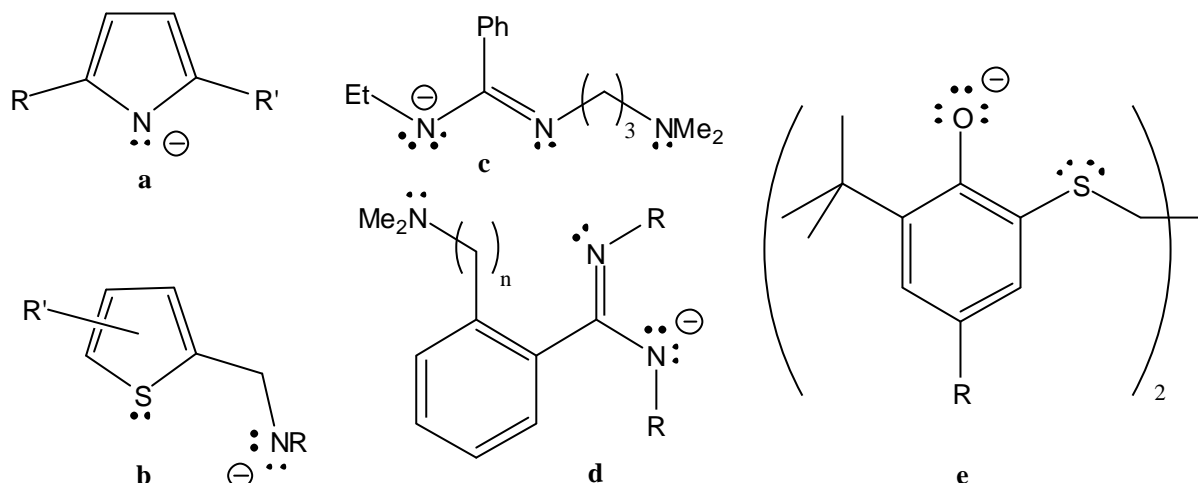


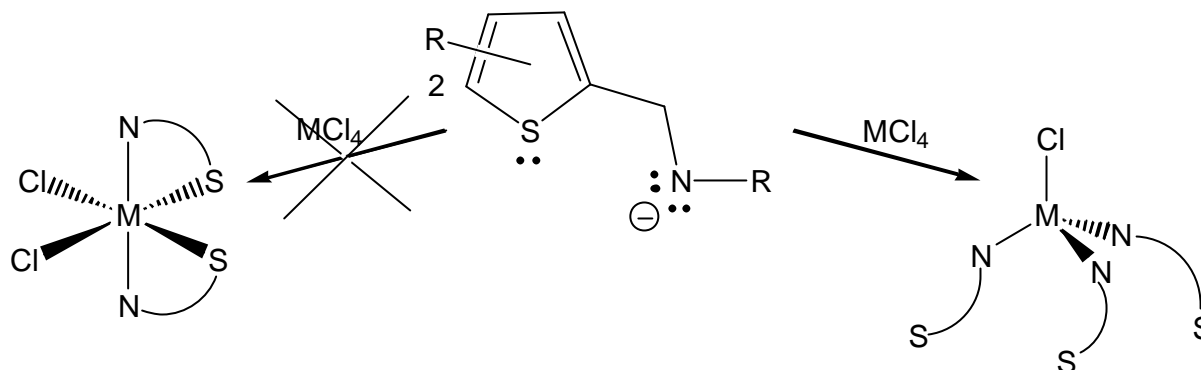
Abb. 53. Synthetisierte neue Cp-isoelektronische Liganden.

a) Obwohl viel Zeit und Aufwand in die Synthese neuer Pyrrolderivate investiert wurde, gestaltete sich deren Darstellung als schwierig, weil sie unter Einfluss von Säuren oder starken Lewis-Basen zu Nebenreaktionen neigen. So kommt es bei vielen Ligand- und Komplexsynthesen zu erheblichen Mengen an polymeren Nebenprodukten. Damit einher gehen zum Teil geringe Ausbeuten. Vier Pyrrolliganden konnten dargestellt werden.

Lithiiertes 2,5-Bis(trimethylsilyl)pyrrol **10** reagiert mit $FeCl_2$ und unter Bildung zahlreicher Nebenprodukte zum entsprechenden Diazaferrocen **11**. Trotz der Bildung vieler schwarzer Nebenprodukte verlaufen äquimolare Umsetzungen von **10** mit $TiCl_4$ zu dem Mono(azacyclopentadienyl)-Ti-Komplex **12** erfolgreich. Eine katalytische Polymerisation von 1-Olefinen mit **12** ist nicht möglich, da sich der Komplex bei Zugabe des Cokatalysators zersetzt. Folglich eröffneten Pyrrolderivate kein Anwendungspotenzial für automatengesteuerte Hochdurchsatzverfahren.

b) Die Synthese der 2-(Aminomethyl)-thiophene **b** gelingt in zwei Stufen, wobei beide Stufen hinsichtlich der Ausbeuten signifikant optimiert wurden. Die in guten Ausbeuten dargestellten Li-Salze der aminofunktionalisierten Thiophene sind isoelektronisch zum Cp-Anion. Sie reagieren mit Zr- und Hf-Chloroprecursoren via Salzmetathese. Umsetzungen mit Ti-

Vorläufern führten zur Zersetzung der Liganden. Anders als erwartet bilden sich an Stelle der oktaedrischen Komplexe des Typs ML_2Cl_2 tetraedrische Komplexe des Typs $M(NRR')_3Cl$



Schema 14. Reaktionen der aminofunktionalisierten Thiophene mit Gruppe 4-Metall-Precursoren.

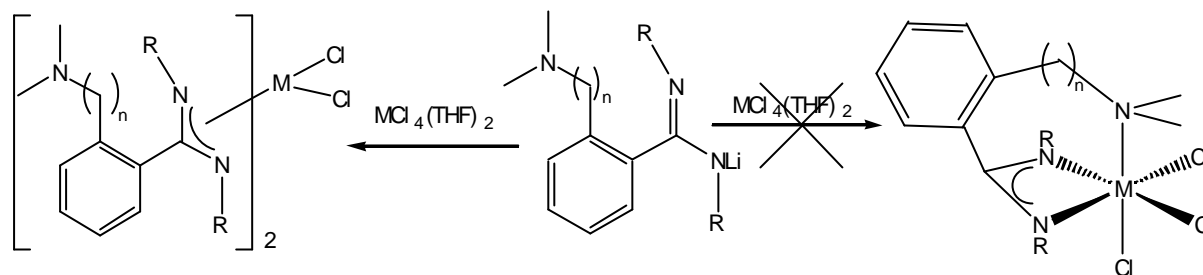
mit drei Amido-Liganden. Kristallstrukturen der Komplexe **22**, **24** und **25** belegen eine Koordination der Amid-N-Atome. Die S-Atome liegen derart weit weg vom Metallzentrum, dass eine Koordination ausgeschlossen werden kann. Vermutlich ist Thiophen ein zu schwacher Donor, sodass die Substitution eines dritten Chloroliganden durch ein Amid im Vergleich zu der Chelatisierung bevorzugt abläuft. Technisch sind automatengestützte Anwendungen für diese Komplexe möglich, aber wegen der unterschiedlichen Komplexausbeuten nur bedingt geeignet.

Die Zr-Komplexe polymerisieren Ethylen zu Polyethylenen mit sehr breiten Molmassenverteilungen. Für diese breiten Verteilungen dürfte die Vielzahl aktiver Spezies verantwortlich sein, die sich nach der Aktivierung durch MAO bildet. Wegen der undefinierten aktiven Spezies wurde von automatengestützten Polymerisationstests Abstand genommen. Die Hf-Komplexe polymerisieren Ethylen kaum.

c) + d) Zwei weitere neue, Cp-isoelektronische Ligandsysteme konnten mit Hilfe von donorfunktionalisierten Amidinaten (**c**, **d**) erhalten werden. Unsere Bemühungen konzentrierten sich zunächst auf die Synthese rückgrat-funktionalisierter Amidinate **d**. Im Gegensatz zur Synthese anderer Amidine wird von diversen Carbodiimiden ausgegangen, die mit Li-Arylen in sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden konnten. Eine vorteilhafte Eintopfsynthese liefert in sehr guten Ausbeuten lithiierte Liganden für Komplexierungsreaktionen.

Bei äquimolaren Umsetzungen der lithiierten, rückgrat-funktionalisierten Amidinate mit $MCl_4(THF)_2$ -Precursoren ($M = Zr, Hf$) koordinierten die Heteroatome des Henkels unabhängig von der Henkellänge ($n = 1; 2$) nicht (Schema 15). Gleiches gilt für Umsetzungen der freien Liganden mit $M(NMe_2)_4$ -Precursoren ($M = Zr, Hf$). Vermutlich ist dies eine

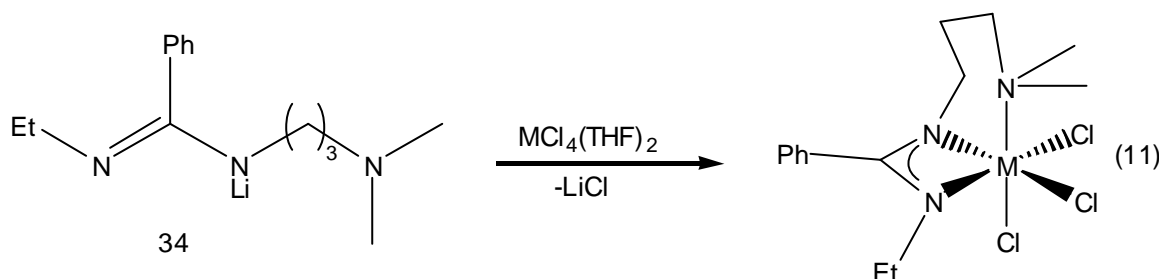
Konsequenz aus der Geometrie der Liganden, denn ausgehend vom Metall zeigen zunächst drei Bindungen vom Metallzentrum weg. Der Rest des Henkels scheint diese Distanz nicht



Schema 15. Unerwartete Reaktionsweise der rückgrat-funktionalisierten Amidinate.

mehr zu überbrücken, obwohl Molekülmodelle dieser Verbindungen eine Koordination des Henkel-N-Atoms ohne große Spannung zulassen. Zwei Äquivalente der Li-Salze reagieren unter gleichen Bedingungen in guten Ausbeuten zu 2:1-Komplexen. Auch die freien Liganden reagieren mit $M(\text{NMe}_2)_4$ -Precursoren ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) im Verhältnis 2:1 in guten Ausbeuten. Kristallstrukturen (**35**, **40**, **41**) belegen, dass die Heteroatome des Henkels nicht koordinieren. Da die Ausbeuten sowohl bei der Ligand- als auch bei der Komplexsynthese durchgehend gut sind, wurde ein High Throughput Screening durchgeführt. Dabei wurde das Li-Salz **30** mit verschiedenen Gruppe 4-Metall-Precursoren im Verhältnis 1:1 und 2:1 umgesetzt, und die erhaltenen Komplexe auf ihre Aktivität gegenüber Ethylen getestet. Das Ergebnis dieses Screenings deckte sich mit den zuvor im Labor erhaltenen Resultaten. Nur die 2:1-Komplexe **35** und **39** polymerisierten Ethylen.

Das seitenketten-funktionalisierte Amidin **33** (L_2X -Ligand) konnte durch Umsetzen des entsprechenden Carbodiimids mit PhLi in guten Ausbeuten erhalten werden. Durch Salzmetathese des Li-Salzes **34** mit $M\text{Cl}_4(\text{THF})_2$ -Vorläufern bilden sich oktaedrische

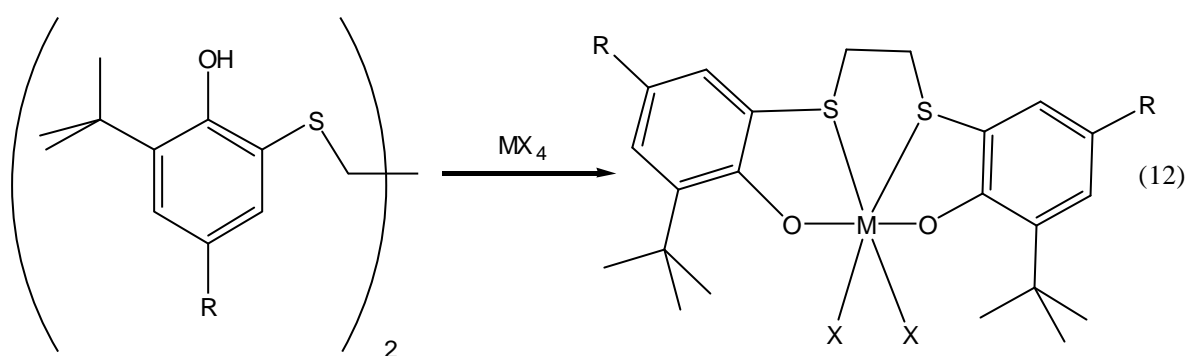


Komplexe mit drei facial angeordneten Chloroliganden. Auch diese Komplexe katalysieren die Polymerisation von Ethylen, wenngleich andere, isoelektronische 10-Elektronenspezies aktiver sind²⁰⁵. Scheinbar reichen geometrische und sterische Unterschiede aus, um die Aktivitätseinbußen zu verursachen.

e) Die Einführung eines neuen, zu den Liganden der *ansa*-Metallocene isoelektronischen Ligandensystems gelang durch die 1,4-Dithiabutan-Verbrückung verschiedener Phenole (**e**). Die

Darstellung erfolgt über einen dreistufigen Syntheseweg. Die beiden ersten Stufen lassen sich nicht in den Automaten übertragen. Einerseits sind die Ausbeuten der ersten Stufe zu gering, und andererseits scheitert die Reduktion der 1,2-Dithioethan-Brücken an der Dosierung des festen Reduktionsmittels Zink-Staub. Die dritte Reaktionsstufe bietet wegen der hohen Ausbeuten Potenzial für eine automatengestützte Synthese.

Die [OSSO]-Liganden reagieren mit unterschiedlichen Gruppe 4-Metall-Precursoren wie $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, MCl_4 oder MBz_4 durchgehend in nahezu quantitativen Ausbeuten zu verzerrt oktaedrischen, C_2 -symmetrischen Komplexen. Die Dichloro- und die Di(isopropoxy)-



Katalysatoren zeigen große Stabilität bei hohen Temperaturen und sind luftstabil, was für Polymerisations-Katalysatoren früher Übergangsmetalle ungewöhnlich ist, aber Vorteile in der Handhabbarkeit mit sich bringt.

Alle Dichlorokomplexe polymerisieren nach der Aktivierung durch MAO Ethylen und Styrol. In beiden Fällen stellten sich die Ti-Katalysatoren **54** und **55** als die aktivsten heraus. Dabei ist es zum ersten Mal gelungen, mit Hilfe von Single-Site-Katalysatoren isotaktisches Polystyrol zu erhalten, wobei die Molekulargewichte durch die Zugabe von 1-Hexen oder ZnEt_2 zur Polymerisationslösung steuerbar sind. Des weiteren lassen sich mit dem Ti-Katalysatoren **54** Ethen-Styrol-Copolymere mit alternierender Mikrostruktur synthetisieren. Damit handelt es sich bei **54** um einen der wenigen Katalysatoren, mit dessen Hilfe man alternierende Ethen-Styrol-Copolymere synthetisieren kann. Ferner polymerisiert **54** Ethen-, Styrol-, 1-Octen-Gemische zu entsprechenden Terpolymeren.

Wie geplant konnten die meisten Syntheseschritte so ausgearbeitet werden, dass High Throughput Experimente im Automaten möglich sind. Eine Übersicht bietet Tabelle 36. Die neu entwickelten Katalysatoren **b** - **e** haben sich trotz ihrer Cp-isoelektronischen Ligandsysteme höchst unterschiedlich bezüglich ihrer Eignung als Polymerisations-Katalysatoren gezeigt. Vor diesem Hintergrund wird deutlich, dass neben den elektronischen Gegebenheiten ebenso sterische wie geometrische Einflüsse von Bedeutung sind. Für die

Zukunft wird das Aufklären der Struktur-Wirkungs-Beziehung eine wichtige Herausforderung bleiben.

Tabelle 36. Übersicht über die in den *Chemspeed*-Automaten übertragbaren Experimente.

Kat¹	Ligandsynthese	Komplexsynthese	Polymerisationsexperimente
a	nein	nein	nein
b	nein	bedingt ²	bedingt ³
c	ja	ja	ja
d	ja	ja	ja
e	ab der 3. Stufe	ja	ja

1) Nummerierung wie in Abb. 53 2) technisch möglich, aber bei unterschiedlichen Komplexausbeuten kann eine Beeinflussung der sich anschließenden Polymerisationsexperimente durch Nebenprodukte nicht ausgeschlossen werden. 3) absoluter Luftausschluss erforderlich

7 Ausblick

Sicher steht die Entwicklung von Syntheseautomaten für die metallorganische Forschung erst am Anfang. Doch schon jetzt wird das große Potenzial deutlich, das High Throughput Ansätze bieten. Zwar sind die Automaten keine „Maschinen der unbegrenzten Möglichkeiten“, aber trotz breiter gestreuter Ansätze helfen sie, Ressourcen, Zeit und Arbeit einzusparen und beschleunigen die Suche nach neuen Katalysatoren deutlich. Wünschenswert für zukünftige Arbeiten wäre ein Aufstocken der Automaten mit neuen Funktionen, die das Dosieren von Feststoffen oder eine höhere Druck- und Vakuumbeständigkeit der einzelnen Reaktoren ermöglichen.

Vor allem die [OSSO]-Katalysatoren sollten in Zukunft breit angelegten Hochdurchsatz-Tests unterzogen werden. Zum einen wäre die Durchführung weiterer Copolymerisationstests interessant und zum anderen sind von Änderungen am Ligandgerüst Aktivitätssteigerungen zu erwarten. Da sich die in ortho-Position *tert*-Butyl-substituierten Katalysatoren im Vergleich zu den unsubstituierten Komplexen als deutlich aktiver herausgestellt haben, bietet sich die Einführung sterisch anspruchsvollerer Substituenten an, um Aktivitätssteigerungen zu erzielen. Ähnliche Effekte sind von einer Variation der para-Substituenten zu erwarten. Die Einführung elektronenziehender Substituenten in para-Position (z.B. F, CF₃) verringert die Elektronendichte im Komplex und führt zu einer größeren Elektrophilie des Metallzentrums sowie veränderten Polymerisationsbedingungen. Ferner können Vorläufer andere Übergangsmetalle zur Komplexbildung eingesetzt werden.

8 Anhang

Tabelle A1. Kristallographische und röntgenographische Daten zur Strukturbestimmung von $C_{42}H_{48}ClHfN_3S_3$ (**25**).

Summenformel	$C_{42}H_{48}ClHfN_3S_3$
Raumgruppe	$R\ 3$ (Nr. 146)
Formelmasse	905 g/mol
Kristallsystem	trigonal
Zellkonstanten	$a = 20.557(1)\ \text{\AA}$ $\beta = 90^\circ$ $b = 20.557(1)\ \text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $c = 8.5610(8)\ \text{\AA}$ $\delta = 120^\circ$
Zellvolumen	$3133.1(4)\ \text{\AA}^3$
Moleküle pro Zelle	3
Messtemperatur	293 K
ρ_{calc}	$1.439\ \text{Mg/m}^3$
Wellenlänge	$2.743\ \text{\AA}$ (Mo K_α)
Monochromator	Graphit
Linearer Absorptionskoeffizient	$0.622\ \text{mm}^{-1}$
Aussehen, Farbe	hellgelb
Kristallgröße	$410 \times 350 \times 140\ \mu\text{m}$
Scantyp	ω -Scans
Scanbereich	$3.30^\circ \leq 2\theta \leq 29.94^\circ$
Indicesbereich	$-28 \leq h \leq 28, -28 \leq k \leq 28, -12 \leq l \leq 12$
Anzahl der gemessenen Reflexe	12091
unabhängige Reflexe	4036
beobachtete Reflexe	3588
Anzahl der verfeinerten Parameter	215
R [$I < 2s(I)$]	$R_1 = 0.0302, wR_2 = 0.0463$
R (alle Daten)	$R_1 = 0.0440, wR_2 = 0.0498$
Goodness of Fit	1.016
Max. Restelektronendichte	0.585 und $-0.636\ \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle A2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{ClHfN}_3\text{S}_3$. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors. (25).

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
S	2068(1)	1887(1)	-2285(2)	88(1)
N	1085(2)	499(2)	664(3)	49(1)
Hf	0	0	-2(1)	39(1)
Cl	0	0	-2772(2)	61(1)
C(1)	3292(7)	2479(8)	-4345(16)	135(4)
C(2)	2986(5)	2164(5)	-2746(11)	94(2)
C(3)	3339(3)	2104(3)	-1503(8)	91(2)
C(4)	2888(3)	1818(3)	-155(7)	75(1)
C(5)	2176(3)	1670(3)	-414(6)	64(1)
C(6)	1533(3)	1329(3)	709(7)	65(1)
C(7)	1501(2)	148(2)	1176(4)	50(1)
C(8)	1597(2)	90(3)	2794(4)	66(1)
C(9)	2001(3)	-260(4)	3252(9)	92(2)
C(10)	2295(5)	-529(5)	2226(11)	95(2)
C(11)	2195(3)	-481(3)	628(7)	80(1)
C(12)	1802(3)	-141(3)	85(5)	55(1)
C(13)	1264(5)	376(6)	3978(7)	105(2)
C(14)	1727(4)	-89(4)	-1640(6)	69(2)

Tabelle A3. Kristallographische und röntgenographische Daten zur Strukturbestimmung von $C_{39}H_{42}ClZrN_3S_3 \cdot x Et_2O$ (**22**).

Summenformel	$C_{39}H_{44}ClHfN_3S_3$
Raumgruppe	$P 1 2_1/n 1$
Formelmasse	812.67 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Zellkonstanten	$a = 12.4904(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $b = 16.3492(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 93.015(1)^\circ$ $c = 21.2771(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
Zellvolumen	$4338.94(11) \text{ \AA}^3$
Moleküle pro Zelle	4
Messtemperatur	203(2) K
ρ_{calc}	1.244 Mg/m^3
Wellenlänge	0.71073 \AA (Mo K_α)
Monochromator	Graphit
Linearer Absorptionskoeffizient	0.490 mm^{-1}
Aussehen, Farbe	orangene Quader
Kristallgröße	$0.45 \times 0.29 \times 0.22 \text{ \mu m}$
Scantyp	ω -Scans
Scanbereich	$2.23^\circ \leq 2\theta \leq 28.28^\circ$
Indicesbereich	$-15 \leq h \leq 16, -21 \leq k \leq 21, -28 \leq l \leq 28$
Anzahl der gemessenen Reflexe	45496
unabhängige Reflexe	10742
beobachtete Reflexe	7779
Anzahl der verfeinerten Parameter	477
R [$I < 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0581, wR2 = 0.1821$
R (alle Daten)	$R1 = 0.0855, wR2 = 0.2056$
Goodness of Fit	1.082
Max. Restelektronendichte	1.590 und $-1.072 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle A4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{ClHfN}_3\text{S}_3$. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors. (22).

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
S1	4576.3(10)	2681.7(8)	4317.7(6)	49.4(3)
S2	6693(12)	1721.9(10)	1764.1(8)	64.5(4)
S3	73012(10)	316.4(8)	1077.3(6)	50.3(3)
N1	5825(3)	1787.2(19)	2966.0(14)	28.9(6)
N2	3418(2)	2010.5(19)	2204.8(15)	29.1(6)
N3	5654(3)	2040(2)	1383.1(14)	30.7(7)
Zr	4939.0(3)	1595.6(2)	2151.64(15)	24.85(12)
Cl	4819.8(9)	128.8(6)	2023.0(6)	44.4(3)
C1	5383(5)	3103(4)	4910(2)	56.8(13)
C2	6352(5)	2761(4)	4947(2)	56.7(13)
C3	6477(4)	2135(3)	4488.8(19)	42.2(10)
C4	5563(3)	2019(3)	4109.5(18)	34.2(8)
C5	5422(3)	1447(2)	3558.9(18)	34.5(8)
C6	6898(3)	2094(3)	3004.6(16)	31.2(8)
C7	7078(3)	2947(3)	3016.6(17)	36.0(9)
C8	8125(4)	3236(4)	2999(2)	52.5(13)
C9	8976(4)	2711(4)	2991(2)	62.9(16)
C10	8807(4)	1871(4)	2999(2)	57.3(15)
C11	7779(4)	1551(3)	3005.2(18)	41.5(10)
C12	6176(4)	3543(3)	3069(2)	46.8(11)
C13	7609(5)	639(4)	2993(3)	60.2(14)
C14	104(4)	838(4)	1578(3)	66.8(17)
C15	780(5)	302(4)	1339(3)	61.9(15)
C16	1868(2)	618.2(16)	1268.8(12)	12.1(5)
C17	1869(3)	1471(3)	1532.3(18)	34.6(8)
C18	2814(3)	2033(3)	1587.4(19)	36.1(9)
C19	2839(3)	2317(2)	2720.9(18)	30.4(8)
C20	2723(4)	3162(3)	2800(2)	42.4(10)
C21	2133(4)	3447(3)	3301(3)	56.0(14)
C22	1695(4)	2916(4)	3715(3)	61.1(16)
C23	1827(4)	2075(3)	3640(2)	47.8(11)
C24	2386(3)	1765(3)	3144.0(19)	34.5(8)
C25	3202(5)	3765(3)	2361(3)	59.2(14)
C26	2435(4)	858(3)	3058(2)	43.8(10)
C27	7787(4)	128(3)	353(3)	53.3(12)
C28	7883(4)	813(3)	23(3)	54.2(13)
C29	7581(4)	1534(3)	339(2)	41.0(10)
C30	7239(3)	1347(3)	9385(19)	35.0(8)
C31	6834(3)	1936(3)	1407.3(19)	37.5(9)
C32	5242(3)	2447(2)	823.8(18)	31.8(8)
C33	4788(3)	1994(3)	3178(18)	37.8(9)
C34	4385(4)	2427(4)	-217(2)	51.3(12)
C35	4464(5)	3253(4)	-258(3)	61.5(15)

C36	4912(5)	3690(4)	243(3)	58.9(13)
C37	5311(4)	3303(3)	784(2)	44.4(10)
C38	4709(4)	1075(3)	327(2)	47.7(11)
C39	5807(5)	3808(3)	1320(3)	62.4(15)
C40	7541(10)	4944(7)	-69(5)	62(3)
C41	8266(13)	4324(9)	130(8)	95(6)
O	8739(6)	4412(4)	695(4)	57.4(19)
C42	9412(13)	3791(9)	928(12)	122(8)
C43	131(14)	3992(7)	1418(7)	88(5)

Tabelle A5 Kristallographische und röntgenographische Daten zur Strukturbestimmung von $C_{39}H_{42}ClHfN_3S_3 \times E.t_2O$ (**24**).

Summenformel	$C_{39}H_{42}ClHfN_3S_3 \times Et_2O$
Raumgruppe	$P 2_1/n$ (Nr. 14)
Formelmasse	658 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Zellkonstanten	$a = 12.4814(2) \text{ \AA}$ $? = 90^\circ$ $b = 16.3593(3) \text{ \AA}$ $? = 93.070(1)^\circ$ $c = 21.2478(4) \text{ \AA}$ $? = 90^\circ$
Zellvolumen	$4332.30(13) \text{ \AA}^3$
Moleküle pro Zelle	4
Messtemperatur	203 K
$?_{calc}$	1.38 Mg/m^3
Wellenlänge	0.71070 \AA (Mo K_α)
Monochromator	Graphit
Linearer Absorbtionskoeffizient	2.645 mm^{-1}
Aussehen, Farbe	hellorangene Nadel
Kristallgröße	$1140 \times 270 \times 80 \text{ \mu m}$
Scantyp	? -Scans
Scanbereich	$1.57^\circ ? ? ? 28.34^\circ$
Indicesbereich	$-16 ? h ? 16, -21 ? k ? 16, -28 ? l ? 28$
Anzahl der gemessenen Reflexe	49829
unabhängige Reflexe	10790
beobachtete Reflexe	8506
Anzahl der verfeinerten Parameter	478
R [$I < 2s(I)$]	$R1 = 0.0397, wR2 = 0.1141$
R (alle Daten)	$R1 = 0.0555, wR2 = 0.1243$
Goodness of Fit	1.083
Max. Restelektronendichte	$2.217 \text{ und } -1.107 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle A6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{ClHfN}_3\text{S}_3 \times \text{Et}_2\text{O}$. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors. (24)

Atom	x	y	z	U(eq)
S(1)	4579(1)	2675(1)	4313(1)	52(1)
S(2)	680(1)	1736(1)	1763(1)	66(1)
S(3)	7322(1)	308(1)	1065(1)	52(1)
N(1)	5823(3)	1789(2)	2954(2)	31(1)
N(2)	3446(3)	2012(2)	2187(2)	31(1)
N(3)	5677(3)	2035(2)	1384(2)	32(1)
Hf	4952(1)	1587(1)	2142(1)	26(1)
Cl	4829(1)	139(1)	2018(1)	45(1)
C(1)	5383(5)	3091(4)	4905(3)	59(2)
C(2)	6357(5)	2753(5)	4936(3)	61(2)
C(3)	6489(4)	2131(4)	4483(2)	43(1)
C(4)	5568(4)	2015(3)	4101(2)	36(1)
C(5)	5411(4)	1454(3)	3546(2)	37(1)
C(6)	6902(3)	2110(3)	2997(2)	32(1)
C(7)	7071(4)	2956(3)	3009(2)	37(1)
C(8)	8107(5)	3259(4)	2997(3)	52(1)
C(9)	8979(5)	2743(5)	2992(3)	67(2)
C(10)	8820(4)	1902(5)	2998(3)	56(2)
C(11)	7785(4)	1564(3)	2997(2)	42(1)
C(12)	6157(5)	3547(3)	3061(3)	48(1)
C(13)	7625(5)	649(4)	2979(3)	61(2)
C(14)	115(5)	858(5)	1589(3)	71(2)
C(15)	767(6)	313(5)	1345(3)	66(2)
C(16)	1864(3)	628(2)	1271(2)	15(1)
C(17)	1881(4)	1476(3)	1527(2)	37(1)
C(18)	2823(4)	2029(3)	1573(2)	38(1)
C(19)	2869(3)	2327(3)	2705(2)	33(1)
C(20)	2758(4)	3177(3)	2773(3)	46(1)
C(21)	2163(5)	3471(4)	3273(4)	62(2)
C(22)	1724(5)	2951(5)	3686(3)	63(2)
C(23)	1843(4)	2118(4)	3620(3)	54(2)
C(24)	2405(4)	1793(3)	3131(2)	38(1)
C(25)	3242(5)	3772(3)	2322(4)	64(2)
C(26)	2453(5)	882(3)	3059(3)	47(1)
C(27)	7795(5)	123(4)	340(3)	55(2)
C(28)	7891(5)	807(4)	8(3)	58(2)
C(29)	7584(4)	1533(3)	328(2)	42(1)
C(30)	7253(4)	1343(3)	926(2)	37(1)
C(31)	6855(4)	1921(3)	1405(2)	39(1)
C(32)	5265(3)	2446(3)	824(2)	33(1)
C(33)	4792(4)	1999(3)	313(2)	37(1)
C(34)	4403(4)	2426(4)	-219(2)	49(1)
C(35)	4486(6)	3258(5)	-251(3)	63(2)

C(36)	4948(5)	3691(4)	244(3)	60(2)
C(37)	5339(5)	3301(3)	786(3)	45(1)
C(38)	4708(4)	1078(4)	320(3)	49(1)
C(39)	5842(6)	3806(4)	1325(3)	62(2)
C(40)	7566(12)	4940(9)	-82(6)	66(4)
C(41)	8266(15)	4335(11)	118(10)	103(7)
O	8735(6)	4416(5)	694(5)	56(2)
C(42)	9447(12)	3803(9)	899(11)	98(6)
C(43)	10041(19)	3996(8)	1420(8)	104(7)

Tabelle A7. Kristallographische und röntgenographische Daten zur Strukturbestimmung von $C_{44}H_{68}Cl_2N_6Zr \times \frac{1}{2} Et_2O$ (**35**).

Summenformel	$C_{44}H_{68}Cl_2N_6Zr \times \frac{1}{2} Et_2O$	
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (Nr. 2)	
Formelmasse	880.22 g/mol	
Kristallsystem	triklin	
Zellkonstanten	$a = 9.9951(6) \text{ \AA}$	$\beta = 89.318(1)^\circ$
	$b = 13.6363(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 81.318(1)^\circ$
	$c = 17.8345(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 82.937(1)^\circ$
Zellvolumen	2384.6 \AA^3	
Moleküle pro Zelle	2	
Meßtemperatur	293 K	
ρ_{calc}	1.226 Mg / m^3	
Wellenlänge	0.71073 \AA (Mo K_α)	
Monochromator	Graphit	
Linearer Absorbtionskoeffizient	$0,380 \text{ mm}^{-1}$	
Aussehen, Farbe	unregelmäßig, leicht gelb	
Scantyp	ω -Scans	
Scanbereich	$2.54^\circ \leq 2\theta \leq 28.29^\circ$	
Indicesbereich	$-13 \leq h \leq 13, -18 \leq k \leq 15, -23 \leq l \leq 23$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18005	
unabhängige Reflexe	10885	
beobachtete Reflexe	9196	
Anzahl der verfeinerten Parameter	797	
R [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0306, wR2 = 0.0817$	
R (alle Daten)	$R1 = 0.0388, wR2 = 0.0855$	
Goodness of Fit	1.034	
Max. Restelektronendichte	0.638 und $-0.35 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle A8. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Zr} \times \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O}$. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors. (35).

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zr	3421(1)	2564(1)	7243(1)	26(1)
O	5250(20)	4966(19)	22(16)	117(4)
N(1)	2016(1)	5877(1)	5071(1)	37(1)
N(2)	1444(1)	3057(1)	6842(1)	29(1)
N(3)	2551(1)	4122(1)	7367(1)	29(1)
N(4)	-327(2)	-821(2)	8438(1)	76(1)
N(5)	2331(1)	1979(1)	8307(1)	34(1)
N(6)	3296(1)	962(1)	7360(1)	29(1)
Cl(1)	4634(1)	2443(1)	5966(1)	42(1)
Cl(2)	5406(1)	2742(1)	7828(1)	53(1)
C(1)	2846(2)	5506(2)	4366(1)	52(1)
C(2)	2759(2)	6523(2)	5455(1)	49(1)
C(3)	1620(2)	5056(1)	5551(1)	36(1)
C(4)	526(2)	5370(1)	6216(1)	30(1)
C(5)	-424(2)	6199(1)	6167(1)	38(1)
C(6)	-1448(2)	6479(1)	6765(1)	45(1)
C(7)	-1557(2)	5936(2)	7422(1)	45(1)
C(8)	-619(2)	5114(1)	7484(1)	38(1)
C(9)	425(2)	4834(1)	6891(1)	29(1)
C(10)	1477(1)	3988(1)	7022(1)	28(1)
C(11)	393(2)	2715(1)	6454(1)	31(1)
C(12)	1062(2)	2147(2)	5740(1)	39(1)
C(13)	34(2)	1694(2)	5341(1)	50(1)
C(14)	-800(3)	1049(2)	5875(1)	58(1)
C(15)	-1499(2)	1625(2)	6574(1)	58(1)
C(16)	-466(2)	2072(2)	6979(1)	50(1)
C(17)	2860(2)	5117(1)	7525(1)	31(1)
C(18)	4291(2)	5275(1)	7153(1)	37(1)
C(19)	4565(2)	6327(2)	7277(1)	47(1)
C(20)	4381(3)	6580(2)	8111(1)	58(1)
C(21)	2984(3)	6387(2)	8507(2)	65(1)
C(22)	2691(2)	5336(2)	8368(1)	49(1)
C(23)	373(5)	-1314(3)	7753(3)	110(1)
C(24)	-1760(4)	-495(4)	8381(3)	115(2)
C(25)	353(3)	19(2)	8601(2)	65(1)
C(26)	1694(2)	-275(1)	8877(1)	47(1)
C(27)	1799(3)	-1036(2)	9406(1)	67(1)
C(28)	2995(3)	-1301(2)	9690(1)	72(1)
C(29)	4106(3)	-825(2)	9466(1)	63(1)
C(30)	4041(2)	-59(1)	8943(1)	45(1)
C(31)	2838(2)	212(1)	8650(1)	35(1)
C(32)	2798(2)	1053(1)	8098(1)	30(1)
C(33)	1801(2)	2254(1)	9101(1)	44(1)

C(34)	2878(3)	2571(2)	9518(1)	63(1)
C(35)	2308(5)	2880(3)	10337(1)	96(1)
C(36)	1144(4)	3699(2)	10354(1)	81(1)
C(37)	49(3)	3410(2)	9939(2)	75(1)
C(38)	610(2)	3067(2)	9124(1)	50(1)
C(39)	3977(2)	11(1)	7027(1)	31(1)
C(40)	3534(2)	-160(1)	6265(1)	37(1)
C(41)	4249(3)	-1140(2)	5909(1)	51(1)
C(42)	5781(3)	-1197(2)	5840(1)	59(1)
C(43)	6229(2)	-1013(2)	6597(1)	50(1)
C(44)	5519(2)	-31(1)	6940(1)	39(1)
C(45)	3439(17)	5899(9)	823(7)	114(4)
C(46)	3982(13)	5014(14)	380(11)	209(8)
C(47)	5702(9)	4067(8)	-420(6)	101(3)
C(48)	6974(18)	4041(19)	-948(13)	244(12)

Tabelle A9 Kristallographische und röntgenographische Daten zur Strukturbestimmung von $C_{48}H_{80}N_8Zr_x \cdot Et_2O$ (**40**)

Summenformel	$C_{48.5}H_{77.25}N_8O_{0.13}Zr$
Raumgruppe	$P 2_1/n$ (Nr. 14)
Formelmasse	865.65 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Zellkonstanten	$a = 19.031(1) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $b = 20.699(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 112.864(3)^\circ$ $c = 26.6000(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
Zellvolumen	$9944(1) \text{ \AA}^3$
Moleküle pro Zelle	8
Meßtemperatur	195 K
ρ_{calc}	1.156 Mg/m^3
Wellenlänge	0.71073 \AA (Mo K_α)
Monochromator	Graphit
Linearer Absorptionskoeffizient	0.260 mm^{-1}
Aussehen, Farbe	farblose Prismen
Kristallgröße [mm]	224 x 96 x 80
Scantyp	ω -Scans
Scanbereich	$2.27^\circ \leq 2\theta \leq 28.34^\circ$
Indicesbereich	$-25 \leq h \leq 25, -27 \leq k \leq 26, -36 \leq l \leq 36$
Anzahl der gemessenen Reflexe	92398
Unabhängige Reflexe	24743
beobachtete Reflexe	7919
Anzahl der verfeinerten Parameter	1055
R [$I < 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0717, wR2 = 0.1561$
R (alle Daten)	$R1 = 0.2592, wR2 = 0.2318$
Goodness of Fit	0.887
Max. Restelektronendichte	1.637 und $-1.459 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle A10. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{Zr} \times \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O}$. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors. (40).

Atom	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	1126(1)	-1145(1)	2417(1)	25(1)
Zr(2)	6202(1)	-1031(1)	2462(1)	27(1)
N(1)	492(3)	-1423(2)	2961(2)	24(1)
N(2)	1248(3)	-552(2)	3146(2)	27(1)
N(3)	2382(4)	-1865(4)	4721(3)	84(2)
N(4)	-88(3)	-851(2)	1830(2)	29(1)
N(5)	443(3)	-1759(2)	1703(2)	26(1)
N(6A)	85(7)	-968(6)	36(5)	46(3)
N(6B)	204(11)	-1298(10)	278(8)	102(6)
N(7)	1650(3)	-521(2)	2081(2)	32(1)
N(8)	2001(3)	-1780(3)	2775(2)	37(1)
N(9)	6272(3)	-1713(2)	3122(2)	27(1)
N(10)	5643(3)	-784(2)	3066(2)	26(1)
N(11)	7724(3)	-1048(3)	4864(2)	60(2)
N(12)	4929(3)	-1237(2)	1891(2)	29(1)
N(13)	5537(3)	-327(2)	1836(2)	27(1)
N(14)	4904(3)	-1135(3)	88(2)	39(1)
N(15)	6619(3)	-1627(3)	2030(2)	35(1)
N(16)	7171(3)	-494(3)	2862(2)	39(1)
C(1)	-62(3)	-1858(3)	3053(2)	31(2)
C(2)	-666(3)	-2051(3)	2518(2)	34(2)
C(3)	-1243(4)	-2528(3)	2568(3)	44(2)
C(4)	-859(4)	-3120(3)	2877(3)	43(2)
C(5)	-248(4)	-2940(3)	3408(3)	50(2)
C(6)	326(4)	-2472(3)	3347(3)	42(2)
C(7)	823(3)	-946(3)	3300(2)	24(1)
C(8)	728(3)	-881(3)	3817(2)	28(1)
C(9)	1246(4)	-1150(3)	4272(3)	36(2)
C(10)	1120(4)	-1098(3)	4742(3)	44(2)
C(11)	492(5)	-778(4)	4749(3)	54(2)
C(12)	-24(4)	-501(3)	4297(3)	48(2)
C(13)	101(3)	-539(3)	3832(2)	34(2)
C(14)	1969(4)	-1467(4)	4265(3)	52(2)
C(15)	1965(7)	-2493(5)	4698(4)	108(4)
C(16)	3144(5)	-2010(6)	4739(4)	132(5)
C(17)	1667(3)	-18(3)	3484(2)	30(2)
C(18)	2471(3)	20(3)	3490(2)	33(2)
C(19)	2914(4)	597(3)	3821(3)	40(2)
C(20)	2490(4)	1222(3)	3612(3)	44(2)
C(21)	1691(4)	1193(3)	3612(3)	45(2)
C(22)	1252(4)	623(3)	3285(2)	35(2)
C(23)	-728(3)	-396(3)	1732(2)	32(2)
C(24)	-735(4)	145(3)	1355(3)	46(2)

C(25)	-1372(4)	636(3)	1285(3)	51(2)
C(26)	-1284(4)	914(3)	1817(3)	49(2)
C(27)	-1277(4)	388(3)	2195(3)	42(2)
C(28)	-660(3)	-114(3)	2259(2)	35(2)
C(29)	-152(3)	-1348(3)	1519(2)	28(1)
C(30)	-818(4)	-1437(3)	1013(2)	32(2)
C(31)	-817(5)	-1215(3)	536(3)	51(2)
C(32)	-1490(7)	-1261(5)	88(3)	85(3)
C(33)	-2120(6)	-1506(5)	105(4)	91(4)
C(34)	-2129(4)	-1758(4)	570(3)	70(3)
C(35)	-1472(4)	-1719(3)	1017(3)	47(2)
C(36)	-97(6)	-917(4)	523(3)	79(3)
C(37A)	208(12)	-1613(10)	-82(10)	74(6)
C(38A)	749(10)	-603(9)	73(8)	66(5)
C(37B)	-115(12)	-1738(11)	-141(10)	81(7)
C(38B)	858(17)	-915(14)	233(11)	142(12)
C(39)	476(3)	-2309(3)	1372(3)	33(2)
C(40)	1302(3)	-2386(3)	1395(2)	34(2)
C(41)	1355(4)	-2962(3)	1076(3)	44(2)
C(42)	1113(4)	-3586(3)	1262(3)	51(2)
C(43)	314(4)	-3522(3)	1242(3)	53(2)
C(44)	234(4)	-2943(3)	1562(3)	42(2)
C(45)	1458(4)	157(3)	1963(3)	46(2)
C(46)	2236(4)	-716(3)	1888(3)	50(2)
C(47)	2805(4)	-1595(3)	3026(3)	46(2)
C(48)	1932(4)	-2465(3)	2866(3)	43(2)
C(49)	6654(3)	-2291(3)	3408(2)	27(1)
C(50)	6180(3)	-2890(3)	3160(3)	37(2)
C(51)	6579(4)	-3505(3)	3444(3)	46(2)
C(52)	7373(4)	-3566(3)	3445(3)	51(2)
C(53)	7837(4)	-2967(3)	3676(3)	43(2)
C(54)	7436(3)	-2360(3)	3392(2)	32(2)
C(55)	5909(3)	-1315(3)	3336(2)	26(1)
C(56)	5822(3)	-1478(3)	3841(2)	28(1)
C(57)	6388(4)	-1343(3)	4328(2)	35(2)
C(58)	6274(4)	-1512(3)	4780(3)	49(2)
C(59)	5602(5)	-1800(4)	4752(3)	57(2)
C(60)	5038(4)	-1926(3)	4271(3)	51(2)
C(61)	5143(4)	-1773(3)	3812(3)	37(2)
C(62)	7110(4)	-1006(4)	4369(3)	53(2)
C(63)	8059(6)	-1725(5)	4870(4)	107(4)
C(64)	8342(5)	-616(4)	4947(3)	81(3)
C(65)	5151(3)	-334(3)	3214(2)	30(2)
C(66)	5588(4)	270(4)	3477(3)	62(2)
C(67)	5067(4)	731(4)	3618(3)	66(2)
C(68)	4387(4)	922(4)	3137(3)	57(2)
C(69)	3957(4)	339(4)	2854(3)	57(2)
C(70)	4477(4)	-138(4)	2723(3)	51(2)
C(71)	4268(3)	-1673(3)	1742(2)	32(2)
C(72)	4259(3)	-1989(3)	2237(2)	40(2)
C(73)	3595(4)	-2463(3)	2105(3)	46(2)

C(74)	3620(4)	-2967(3)	1722(3)	51(2)
C(75)	3629(4)	-2655(4)	1223(3)	63(2)
C(76)	4286(4)	-2181(4)	1353(3)	57(2)
C(77)	4911(3)	-700(3)	1628(2)	29(2)
C(78)	4235(3)	-511(3)	1124(2)	28(1)
C(79)	4273(3)	-610(3)	631(2)	33(2)
C(80)	3640(4)	-440(3)	178(3)	44(2)
C(81)	2988(4)	-189(3)	218(3)	47(2)
C(82)	2967(4)	-92(3)	707(3)	43(2)
C(83)	3588(3)	-245(3)	1163(3)	34(2)
C(84)	5008(4)	-845(3)	588(3)	44(2)
C(85)	4521(4)	-1752(3)	36(3)	57(2)
C(86)	5635(4)	-1233(4)	48(3)	64(2)
C(87)	5604(3)	281(3)	1573(2)	27(1)
C(88)	6392(3)	325(3)	1551(2)	31(2)
C(89)	6469(3)	951(3)	1282(3)	39(2)
C(90)	6333(4)	1536(3)	1569(3)	43(2)
C(91)	5556(4)	1496(3)	1611(3)	40(2)
C(92)	5474(4)	869(3)	1865(3)	38(2)
C(93)	6417(4)	-2284(3)	1870(3)	47(2)
C(94)	7129(4)	-1379(3)	1785(3)	47(2)
C(95)	7214(4)	160(4)	3072(3)	54(2)
C(96)	7942(4)	-757(4)	3028(3)	59(2)
O	5360(10)	66(10)	4990(8)	127(7)
C(97)	5360(10)	66(10)	4990(8)	127(7)
C(98)	5855(12)	503(11)	5048(9)	118(8)
C(99)	6610(15)	503(15)	4914(12)	65(9)

Tabelle A11. Kristallographische und röntgenographische Daten von zur Strukturbestimmung $C_{48}H_{80}HfN_8 \cdot x \cdot Et_2O$ (**41**).

Summenformel	$C_{48}H_{80}HfN_8 \cdot x \cdot Et_2O$
Raumgruppe	$P 1 2_1/n 1$ (Nr. 14)
Formelmasse	957 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Zellkonstanten	$a = 19.0626(7) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $b = 20.7195(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 108.364(1)^\circ$ $c = 26.5625(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
Zellvolumen	$9957.0(6) \text{ \AA}^3$
Moleküle pro Zelle	8
Meßtemperatur	293 K
ρ_{calc}	1.277 Mg/m^3
Wellenlänge	0.71073 \AA (Mo K_α)
Monochromator	Graphit
Linearer Absorptionskoeffizient	2.135 mm^{-1}
Aussehen, Farbe	farbloses Prisma
Kristallgröße [μm]	440 x 240 x 231
Scantyp	ω -Scans
Scanbereich	$1.27^\circ \leq 2\theta \leq 27.98^\circ$
Indicesbereich	$-25 \leq h \leq 24, -27 \leq k \leq 19, -35 \leq l \leq 33$
Anzahl der gemessenen Reflexe	69303
unabhängige Reflexe	24625
beobachtete Reflexe	17479
Anzahl der verfeinerten Parameter	1071
R [$I < 2s(I)$]	$R1 = 0.0332, wR2 = 0.0737$
R (alle Daten)	$R1 = 0.0608, wR2 = 0.0892$
Goodness of Fit	1.027
Max. Restelektronendichte	1.486 und $-0.734 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle A12. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{HfN}_8 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors. (41).

Atom	x	y	z	U(eq)
Hf(1)	1301(1)	1147(1)	2428(1)	24(1)
Hf(2)	-3729(1)	1034(1)	2466(1)	26(1)
N(1)	2471(2)	1432(1)	2969(1)	26(1)
N(2)	1895(2)	557(1)	3142(1)	27(1)
N(3)	2323(3)	1846(3)	4732(2)	83(2)
N(4)	1927(2)	847(1)	1848(1)	28(1)
N(5)	1267(2)	1761(1)	1721(1)	27(1)
N(6A)	57(11)	1285(9)	225(7)	155(6)
N(6B)	-38(4)	965(3)	60(3)	38(2)
N(7)	436(2)	538(1)	2089(1)	32(1)
N(8)	771(2)	1777(1)	2783(1)	33(1)
N(9)	-3154(2)	1709(1)	3117(1)	29(1)
N(10)	-2580(2)	781(1)	3064(1)	29(1)
N(11)	-2864(2)	1056(2)	4868(1)	63(1)
N(12)	-3041(2)	1241(1)	1897(1)	29(1)
N(13)	-3698(2)	333(1)	1843(1)	27(1)
N(14)	-4811(2)	1139(2)	94(1)	42(1)
N(15)	-4585(2)	1613(1)	2039(1)	35(1)
N(16)	-4305(2)	501(1)	2863(1)	36(1)
C(1)	3098(2)	1874(2)	3053(1)	29(1)
C(2)	3179(2)	2060(2)	2520(1)	36(1)
C(3)	3814(2)	2535(2)	2581(2)	43(1)
C(4)	3729(2)	3125(2)	2884(2)	46(1)
C(5)	3659(2)	2940(2)	3418(2)	49(1)
C(6)	3020(2)	2477(2)	3356(2)	43(1)
C(7)	2481(2)	952(2)	3304(1)	26(1)
C(8)	3092(2)	876(2)	3821(1)	29(1)
C(9)	3022(2)	1153(2)	4285(1)	36(1)
C(10)	3619(2)	1104(2)	4753(2)	45(1)
C(11)	4259(2)	792(2)	4755(2)	51(1)
C(12)	4314(2)	510(2)	4302(2)	47(1)
C(13)	3729(2)	548(2)	3836(1)	35(1)
C(14)	2298(2)	1464(2)	4275(2)	50(1)
C(15)	2714(4)	2468(3)	4705(2)	114(3)
C(16)	1588(4)	1962(4)	4759(2)	124(3)
C(17)	1810(2)	17(2)	3481(1)	29(1)
C(18)	1015(2)	-17(2)	3492(1)	33(1)
C(19)	909(2)	-587(2)	3823(2)	43(1)
C(20)	1118(2)	-1219(2)	3620(2)	47(1)
C(21)	1913(2)	-1189(2)	3617(2)	45(1)
C(22)	2037(2)	-623(2)	3290(1)	36(1)
C(23)	2463(2)	389(2)	1752(1)	30(1)
C(24)	2101(2)	-156(2)	1373(2)	45(1)

C(25)	2667(3)	-641(2)	1308(2)	52(1)
C(26)	3124(2)	-917(2)	1840(2)	46(1)
C(27)	3501(2)	-381(2)	2217(2)	43(1)
C(28)	2939(2)	112(2)	2277(1)	36(1)
C(29)	1674(2)	1352(2)	1537(1)	27(1)
C(30)	1835(2)	1443(2)	1022(1)	35(1)
C(31)	1332(3)	1210(2)	547(2)	49(1)
C(32)	1539(4)	1249(2)	91(2)	77(2)
C(33)	2203(4)	1508(3)	101(2)	81(2)
C(34)	2684(3)	1755(3)	563(2)	72(2)
C(35)	2496(2)	1719(2)	1029(2)	47(1)
C(36)	601(3)	925(2)	545(2)	66(2)
C(37A)	-8(8)	1744(6)	-134(6)	92(4)
C(38A)	-589(13)	926(9)	177(8)	170(9)
C(37B)	-284(6)	1655(5)	-59(4)	56(3)
C(38B)	-687(6)	608(5)	106(4)	51(2)
C(39)	901(2)	2316(2)	1402(1)	29(1)
C(40)	113(2)	2384(2)	1411(1)	35(1)
C(41)	-275(2)	2963(2)	1085(2)	46(1)
C(42)	157(2)	3583(2)	1279(2)	52(1)
C(43)	936(3)	3522(2)	1254(2)	54(1)
C(44)	1329(2)	2942(2)	1576(2)	42(1)
C(45)	512(2)	-140(2)	1972(2)	45(1)
C(46)	-338(2)	729(2)	1895(2)	49(1)
C(47)	226(2)	1595(2)	3035(2)	46(1)
C(48)	957(2)	2455(2)	2879(2)	43(1)
C(49)	-3259(2)	2298(2)	3390(1)	29(1)
C(50)	-3028(2)	2902(2)	3151(2)	37(1)
C(51)	-3141(2)	3510(2)	3440(2)	47(1)
C(52)	-3930(2)	3567(2)	3447(2)	50(1)
C(53)	-4160(2)	2964(2)	3682(2)	42(1)
C(54)	-4054(2)	2357(2)	3387(1)	35(1)
C(55)	-2576(2)	1317(2)	3332(1)	26(1)
C(56)	-1973(2)	1482(2)	3840(1)	29(1)
C(57)	-2061(2)	1344(2)	4332(1)	35(1)
C(58)	-1485(2)	1507(2)	4787(2)	50(1)
C(59)	-848(3)	1789(2)	4755(2)	57(1)
C(60)	-763(2)	1915(2)	4269(2)	51(1)
C(61)	-1332(2)	1767(2)	3813(1)	35(1)
C(62)	-2742(3)	1007(2)	4372(2)	50(1)
C(63)	-3174(4)	1730(3)	4881(2)	95(2)
C(64)	-3396(3)	628(3)	4949(2)	82(2)
C(65)	-1954(2)	332(2)	3207(1)	32(1)
C(66)	-2101(3)	-269(2)	3485(2)	61(1)
C(67)	-1435(3)	-720(2)	3630(2)	65(1)
C(68)	-1236(3)	-916(2)	3145(2)	58(1)
C(69)	-1104(2)	-334(2)	2853(2)	52(1)
C(70)	-1758(2)	132(2)	2719(2)	45(1)
C(71)	-2531(2)	1678(2)	1751(1)	31(1)
C(72)	-2013(2)	1991(2)	2246(1)	39(1)
C(73)	-1477(2)	2469(2)	2115(2)	43(1)

C(74)	-1892(2)	2979(2)	1731(2)	49(1)
C(75)	-2389(3)	2670(2)	1232(2)	62(1)
C(76)	-2930(3)	2198(2)	1362(2)	57(1)
C(77)	-3273(2)	702(2)	1636(1)	28(1)
C(78)	-3107(2)	515(2)	1134(1)	29(1)
C(79)	-3637(2)	608(2)	638(1)	34(1)
C(80)	-3449(2)	443(2)	186(1)	45(1)
C(81)	-2766(3)	195(2)	223(2)	49(1)
C(82)	-2252(2)	96(2)	713(2)	43(1)
C(83)	-2421(2)	256(2)	1169(1)	35(1)
C(84)	-4408(2)	842(2)	598(2)	44(1)
C(85)	-4473(3)	1760(2)	40(2)	56(1)
C(86)	-5579(3)	1240(2)	56(2)	67(1)
C(87)	-4026(2)	-276(2)	1594(1)	28(1)
C(88)	-4836(2)	-319(2)	1559(1)	32(1)
C(89)	-5181(2)	-946(2)	1285(2)	38(1)
C(90)	-4757(2)	-1531(2)	1568(2)	42(1)
C(91)	-3948(2)	-1489(2)	1607(2)	42(1)
C(92)	-3604(2)	-863(2)	1873(1)	37(1)
C(93)	-4538(2)	2275(2)	1873(2)	48(1)
C(94)	-5341(2)	1372(2)	1798(2)	50(1)
C(95)	-4128(3)	-152(2)	3069(2)	52(1)
C(96)	-4902(2)	756(2)	3033(2)	52(1)
C(97)	-1736(12)	-485(10)	4921(8)	75(6)
C(98)	-908(11)	-543(9)	5039(8)	55(5)
O	-584(9)	-78(8)	4928(6)	74(4)
C(99)	124(15)	-155(10)	4987(10)	70(6)
C(100)	424(17)	381(13)	4851(11)	93(8)

Tabelle A13. Kristallographische und röntgenographische Daten zur Strukturbestimmung von $C_{14}H_{22}Cl_3N_3Ti$ (**43**).

Summenformel	$C_{14}H_{22}Cl_3N_3Ti$
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Formelmasse	386.60 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Zellkonstanten	$a = 7.773(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $b = 12.589(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 99.88(4)^\circ$ $c = 18.711(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
Zellvolumen	$1804.0(18) \text{ \AA}^3$
Moleküle pro Zelle	4
Messtemperatur	216(2) K
ρ_{calc}	1.423 Mg/m^3
Wellenlänge	0.71073 \AA (Mo K_α)
Monochromator	Graphit
Linearer Absorptionskoeffizient	0.915 mm^{-1}
Aussehen, Farbe	bordeauxrote Quader
Kristallgröße	$0.60 \times 0.30 \times 0.30 \text{ \mu m}$
Scantyp	ω -Scans
Scanbereich	$3.11^\circ \leq 2\theta \leq 27.45^\circ$
Indicesbereich	$-10 \leq h \leq 3, -16 \leq k \leq 16, -24 \leq l \leq 24$
Anzahl der gemessenen Reflexe	11842
unabhängige Reflexe	4111
beobachtete Reflexe	2876
Anzahl der verfeinerten Parameter	193
R [$I < 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0469, wR2 = 0.1023$
R (alle Daten)	$R1 = 0.0857, wR2 = 0.1274$
Goodness of Fit	1.053
Max. Restelektronendichte	0.6097 und $-0.770811842 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle A14. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Ti}$. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors. (43).

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti1	-97.2(7)	2498.5(4)	1225.6(3)	29.61(15)
Cl1	-467.9(12)	4174.1(6)	750.5(5)	44.7(2)
Cl2	-1760.2(12)	1340.5(8)	458.8(6)	54.5(3)
Cl3	-2226.5(11)	2706.8(8)	1920.1(6)	52.4(3)
N1	1360(3)	13591(19)	1791.3(14)	32.3(6)
N2	1636(3)	3011(2)	2115.9(14)	31.3(5)
N3	2007(3)	2291(2)	475.7(14)	35.0(6)
C1	2169(4)	2034(2)	2291.0(16)	28.8(6)
C2	1700(5)	3903(3)	2622(2)	43.7(8)
C3	2667(6)	4846(3)	2396(3)	67.8(12)
C4	3437(4)	1725(2)	2941.7(16)	31.1(6)
C5	4929(4)	2320(3)	3145.2(18)	42.3(8)
C6	6113(5)	2035(4)	3754(2)	56.0(10)
C7	5813(5)	1153(4)	4146(2)	56.2(11)
C8	4329(5)	553(3)	39451(19)	49.0(9)
C9	3138(4)	835(3)	3342.4(18)	37.7(7)
C10	2120(4)	372(3)	1588.8(18)	40.9(8)
C11	3397(5)	598(3)	1086(2)	47.5(9)
C12	2609(5)	1167(3)	399.1(19)	45.0(8)
C13	1324(5)	2638(3)	-282.7(18)	51.9(9)
C14	3540(4)	2969(3)	748(2)	46.8(9)

Tabelle A15. Kristallographische und röntgenographische Daten zur Strukturbestimmung von $C_{24}H_{32}Cl_2O_2S_2Ti \times \frac{1}{2} C_6D_6$ (**54**).

Summenformel	$C_{24}H_{32}Cl_2O_2S_2Ti \times \frac{1}{2} C_6D_6$	
Raumgruppe	$P 1 2_1/c 1$	
Formelmasse	574.48 g/mol	
Kristallsystem	monoklin	
Zellkonstanten	$a = 15.774(3) \text{ \AA}$	$? = 90^\circ$
	$b = 22.616(3) \text{ \AA}$	$? = 102.70(1)^\circ$
	$c = 17.275(2) \text{ \AA}$	$? = 90^\circ$
Zellvolumen	6012.0 \AA^3	
Moleküle pro Zelle	8	
Messtemperatur	296 K	
$?_{\text{calc}}$	1.269 Mg/m^3	
Wellenlänge	0.71070 \AA (Mo K_α)	
Monochromator	Graphit	
Linearer Absorptionskoeffizient	0.622 mm^{-1}	
Aussehen, Farbe	dunkelrote Nadel	
Kristallgröße	$700 \times 200 \times 160 \text{ \mu m}$	
Scantyp	? -Scans	
Scanbereich	$3^\circ ? ? ? 27.96^\circ$	
Indicesbereich	$0 ? h ? 19, 0 ? k ? 29, -22 ? l ? 22$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	13393	
unabhängige Reflexe	12890	
beobachtete Reflexe	4871	
Anzahl der verfeinerten Parameter	797	
R [$I < 2s(I)$]	R1 = 0.0821, wR2 = 0.1521	
R (alle Daten)	R1 = 0.2369, wR2 = 0.2072	
Goodness of Fit	0.968	
Max. Restelektronendichte	0.487 und $-0.432 \text{ e} \cdot \text{\AA}^3$	

Tabelle A16. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Ti} \times \frac{1}{2} \text{C}_6\text{D}_6$. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors. (54).

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ti(1)	2850(1)	-1017(1)	-1901(1)	53(1)
Cl(1)	3931(1)	-339(1)	-1706(1)	71(1)
Cl(2)	3364(2)	-1750(1)	-2554(1)	85(1)
S(1)	1913(1)	-217(1)	-1344(1)	68(1)
S(2)	1460(1)	-1638(1)	-1792(1)	68(1)
O(1)	2164(3)	-677(2)	-2802(3)	61(1)
O(2)	3108(3)	-1326(2)	-886(3)	54(1)
C(1)	1714(5)	-166(3)	-2929(5)	54(2)
C(2)	1517(5)	124(4)	-2280(5)	58(2)
C(3)	1082(6)	671(4)	-2370(7)	70(3)
C(4)	816(5)	909(4)	-3103(7)	73(3)
C(5)	1006(5)	608(4)	-3739(6)	70(3)
C(6)	1438(5)	73(3)	-3707(5)	56(2)
C(7)	341(7)	1498(4)	-3201(7)	118(4)
C(8)	1658(6)	-233(4)	-4417(5)	71(2)
C(9)	1290(11)	94(10)	-5183(10)	115(5)
C(10)	1336(9)	-862(5)	-4500(7)	84(3)
C(11)	2665(6)	-215(5)	-4313(5)	100(3)
C(12)	943(6)	-586(5)	-1184(6)	73(3)
C(13)	626(6)	-1080(5)	-1756(6)	74(3)
C(14)	1822(5)	-1793(3)	-766(4)	58(2)
C(15)	2657(5)	-1599(3)	-400(4)	48(2)
C(16)	3003(5)	-1690(3)	405(4)	52(2)
C(17)	2449(6)	-1975(4)	809(5)	59(2)
C(18)	1615(6)	-2168(4)	477(6)	69(2)
C(19)	1307(6)	-2082(4)	-324(6)	69(3)
C(20)	1067(6)	-2453(4)	989(6)	100(3)
C(21)	3926(5)	-1482(4)	789(4)	57(2)
C(22)	4582(6)	-1797(6)	404(6)	72(3)
C(23)	4152(6)	-1623(4)	1681(4)	90(3)
C(24)	4007(8)	-820(5)	698(7)	74(3)
Ti(2)	1875(1)	1402(1)	792(1)	44(1)
S(3)	2893(1)	802(1)	33(1)	50(1)
S(4)	3439(1)	1583(1)	1710(1)	48(1)
O(3)	2195(3)	1950(2)	125(3)	49(1)
O(4)	2032(3)	786(2)	1513(2)	44(1)
Cl(3)	1238(1)	2066(1)	1456(1)	63(1)
Cl(4)	741(1)	999(1)	-75(1)	70(1)
C(25)	2509(4)	1899(3)	-542(4)	44(2)
C(26)	2850(4)	1360(3)	-692(4)	47(2)
C(27)	3108(5)	1255(4)	-1401(4)	54(2)
C(28)	3057(5)	1709(4)	-1930(4)	62(2)
C(29)	2770(5)	2252(4)	-1752(5)	60(2)

C(30)	2502(5)	2379(3)	-1055(4)	51(2)
C(31)	3285(6)	1595(4)	-2743(4)	93(3)
C(32)	2168(5)	2986(3)	-877(4)	59(2)
C(33)	1172(6)	2958(4)	-948(6)	102(3)
C(34)	2610(10)	3194(6)	-33(7)	86(3)
C(35)	2341(10)	3470(5)	-1443(7)	91(4)
C(36)	4006(5)	891(4)	609(5)	51(2)
C(37)	4176(5)	1450(4)	1052(4)	50(2)
C(38)	3486(4)	896(3)	2197(4)	45(2)
C(39)	2729(5)	558(3)	2035(4)	46(2)
C(40)	2681(4)	8(3)	2392(4)	41(2)
C(41)	3433(6)	-176(4)	2911(4)	59(2)
C(42)	4205(5)	146(4)	3083(5)	65(2)
C(43)	4213(5)	689(4)	2717(5)	57(2)
C(44)	5003(9)	-85(8)	3628(11)	109(5)
C(45)	1838(5)	-347(4)	2224(5)	61(2)
C(46)	1952(7)	-932(5)	2683(8)	87(3)
C(47)	1561(9)	-502(6)	1331(7)	85(3)
C(48)	1137(7)	9(5)	2498(7)	81(3)
C(49A)	4110(30)	6557(18)	10410(30)	133(18)
C(50A)	3450(20)	6689(12)	10079(17)	94(8)
C(51A)	3250(20)	6882(13)	9340(20)	100(10)
C(52A)	3840(20)	6925(11)	8863(15)	86(7)
C(53A)	4640(30)	6720(20)	9170(30)	150(20)
C(54A)	4858(19)	6474(12)	9840(20)	99(9)
C(49B)	4060(30)	6475(18)	10200(30)	126(17)
C(50B)	3254(19)	6802(12)	9680(20)	85(8)
C(51B)	3393(17)	7015(9)	8973(14)	73(6)
C(52B)	4280(20)	6960(11)	8823(15)	88(8)
C(53B)	4900(20)	6712(14)	9360(20)	90(10)
C(54B)	4760(20)	6494(11)	10159(16)	87(8)

Tabelle A17. Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von $C_{24}H_{32}Cl_2O_2S_2Zr$ (isotyp zu $C_{24}H_{32}Cl_2HfO_2S_2$, s. Tab. A18) (**56**).

Summenformel	$C_{24}H_{32}Cl_2ZrO_2S_2$	
Raumgruppe	$P 2_12_12_1$	
Formelmasse	578	
Kristallsystem	orthorombisch	
Zellkonstanten	$a = 10.1411(22) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$b = 13.5609(47) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$c = 19.8709(40) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
Zellvolumen	$2732.9(12) \text{ \AA}^3$	
Moleküle pro Zelle	4	
Messtemperatur	293 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA (Mo K_α)	
Monochromator	Graphit	
Farbe	hellgelb	
Scantyp	ω -Scans	
Scanbereich	26.422° ω 30.274°	

Tabelle A18. Kristallographische und röntgenographische Daten zur Strukturbestimmung von $C_{24}H_{32}Cl_2HfO_2S_2$ (**58**).

Summenformel	$C_{24}H_{32}Cl_2HfO_2S_2$	
Raumgruppe	$P 2_1 2_1 2_1$	
Formelmasse	666	
Kristallsystem	orthorombisch	
Zellkonstanten	$a = 10.1602(8) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$b = 13.601(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$c = 19.938(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
Zellvolumen	2755.2 \AA^3	
Moleküle pro Zelle	4	
Meßtemperatur	293 K	
ρ_{calc}	1.606 Mg/m^3	
Wellenlänge	0.71073 \AA (Mo K_α)	
Monochromator	Graphit	
Linearer Absorptionskoeffizient	4.149 mm^{-1}	
Farbe	hellgelb	
Kristallgröße	$620 \times 480 \times 140 \text{ \mu m}$	
Scantyp	ω -Scans	
Scanbereich	$3.17^\circ \leq 2\theta \leq 27.98^\circ$	
Indicesbereich	$-10 \leq h \leq 13, -17 \leq k \leq 14, -20 \leq l \leq 26$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	7858	
unabhängige Reflexe	5580	
beobachtete Reflexe	4959	
Anzahl der verfeinerten Parameter	409	
R [$I < 2s(I)$]	$R1 = 0.0338, wR2 = 0.0725$	
R (alle Daten)	$R1 = 0.0435, wR2 = 0.0764$	
Goodness of Fit	1.003	
Max. Restelektronendichte	$0.931 \text{ und } -0.846 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle A19. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{HfO}_2\text{S}_2$. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors. (58).

Atom	x	y	z	U(eq)
Hf	324(1)	556(1)	8353(1)	37(1)
Cl(1)	1526(2)	-562(2)	9029(1)	57(1)
Cl(2)	921(3)	2102(2)	8793(1)	74(1)
O(1)	-1448(4)	405(4)	8747(2)	44(1)
O(2)	1437(4)	477(4)	7536(2)	43(1)
S(1)	-906(2)	-951(1)	7689(1)	41(1)
S(2)	-948(2)	1579(1)	7351(1)	47(1)
C(1)	-2488(6)	-199(5)	8659(3)	37(1)
C(2)	-3655(6)	-118(5)	9043(3)	38(1)
C(3)	-4625(8)	-796(5)	8898(3)	45(2)
C(4)	-4539(7)	-1532(5)	8413(3)	44(1)
C(5)	-3386(7)	-1588(5)	8051(3)	43(2)
C(6)	-2382(6)	-928(5)	8167(3)	36(1)
C(7)	-5681(9)	-2202(7)	8282(5)	61(2)
C(8)	-3818(7)	682(6)	9567(3)	47(2)
C(9)	-3751(13)	1684(7)	9223(5)	71(3)
C(10)	-5135(11)	618(9)	9930(6)	80(3)
C(11)	-2733(10)	588(10)	10106(4)	71(3)
C(12)	-1441(8)	-359(6)	6915(3)	49(2)
C(13)	-2036(7)	643(7)	7010(4)	50(2)
C(14)	378(7)	1536(4)	6772(3)	39(1)
C(15)	1426(7)	909(5)	6929(3)	38(1)
C(16)	2431(6)	765(5)	6459(3)	40(2)
C(17)	2375(8)	1336(6)	5877(3)	50(2)
C(18)	1393(8)	2002(5)	5738(3)	47(2)
C(19)	349(9)	2065(5)	6184(3)	49(2)
C(20)	1446(15)	2630(8)	5115(5)	73(3)
C(21)	3492(7)	-16(6)	6567(4)	54(2)
C(22)	4262(9)	208(9)	7214(6)	69(3)
C(23)	4484(14)	-58(11)	5983(6)	97(4)
C(24)	2801(11)	-1021(7)	6647(7)	74(3)

Tabelle A20. Kristallographische und röntgenographische Daten zur Strukturbestimmung von $C_{24}H_{32}Cl_2HfO_4S_2$ (**59**).

Summenformel	$C_{24}H_{32}Cl_2HfO_4S_2$	
Raumgruppe	$P 2_1 2_1 2_1$ (Nr. 18)	
Formelmasse	695.5 g/mol	
Kristallsystem	orthorombisch	
Zellkonstanten	$a = 24.3087(5) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$b = 14.7609(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$c = 15.8976(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
Zellvolumen	$5704.3(2) \text{ \AA}^3$	
Moleküle pro Zelle	4	
Messtemperatur	203 K	
ρ_{calc}	1.626 Mg/m^3	
Wellenlänge	4.017 \AA (Mo K_α)	
Monochromator	Graphit	
Linearer Absorptionskoeffizient	0.622 mm^{-1}	
Aussehen, Farbe	dunkelrote Nadel	
Kristallgröße	$470 \times 60 \times 40 \text{ \mu m}$	
Scantyp	ω -Scans	
Scanbereich	$2.17^\circ \leq 2\theta \leq 28.29^\circ$	
Indicesbereich	$-32 \leq h \leq 29, -19 \leq k \leq 19, -11 \leq l \leq 21$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	32841	
unabhängige Reflexe	13970	
beobachtete Reflexe	7891	
Anzahl der verfeinerten Parameter	612	
R [$I < 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0459, wR2 = 0.0749$	
R (alle Daten)	$R1 = 0.1107, wR2 = 0.0898$	
Goodness of Fit	0.88	
Max. Restelektronendichte	1.254 und $-0.976 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle A21. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{HfO}_4\text{S}_2$. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors. (59).

Atom	x	y	z	U(eq)
S(1)	421(1)	5944(2)	3272(1)	35(1)
S(2)	1798(1)	5479(2)	2856(2)	36(1)
O(1)	1316(2)	4640(3)	4296(4)	36(1)
O(2)	1271(2)	7174(3)	3791(3)	33(1)
O(3)	2041(2)	2121(4)	1976(4)	42(2)
O(4)	-230(2)	8846(4)	1725(4)	44(2)
Hf(1)	1325(1)	5972(1)	4342(1)	30(1)
Cl(1)	2191(1)	6147(2)	5013(2)	54(1)
Cl(2)	692(1)	6171(2)	5465(2)	48(1)
C(1)	1494(3)	3992(6)	3737(5)	27(2)
C(2)	1726(3)	4298(6)	2980(6)	32(2)
C(3)	1914(3)	3688(6)	2359(5)	34(2)
C(4)	1872(3)	2777(6)	2510(6)	31(2)
C(5)	1645(3)	2480(6)	3265(6)	35(2)
C(6)	1448(4)	3054(6)	3876(5)	34(2)
C(7)	2281(4)	2395(7)	1204(6)	54(3)
C(8)	1221(4)	2681(6)	4751(5)	38(2)
C(9)	1631(4)	2980(6)	5427(5)	48(3)
C(10)	644(4)	3094(7)	4904(7)	59(3)
C(11)	1178(4)	1657(6)	4720(6)	52(3)
C(12)	1266(4)	5740(5)	2073(6)	39(2)
C(13)	703(3)	5422(6)	2319(5)	35(2)
C(14)	467(3)	7107(5)	2980(5)	26(2)
C(15)	920(3)	7589(6)	3259(5)	29(2)
C(16)	1005(3)	8473(6)	2958(6)	33(2)
C(17)	598(3)	8853(6)	2468(5)	32(2)
C(18)	130(3)	8379(6)	2221(5)	31(2)
C(19)	62(3)	7490(6)	2468(5)	35(2)
C(20)	-715(4)	8402(7)	1498(6)	47(3)
C(21)	1522(3)	9013(6)	3189(6)	37(2)
C(22)	1545(4)	9945(6)	2761(7)	57(3)
C(23)	1545(4)	9165(7)	4143(6)	62(3)
C(24)	2041(3)	8498(6)	2887(7)	57(3)
S(3)	493(1)	4196(2)	8161(2)	40(1)
S(4)	1790(1)	5106(2)	7819(2)	39(1)
O(5)	1190(2)	5747(4)	9240(4)	40(2)
O(6)	1411(2)	3222(4)	8815(3)	36(1)
O(7)	1583(2)	8490(4)	6975(4)	48(2)
O(8)	244(3)	1129(5)	6550(4)	59(2)
Hf(2)	1362(1)	4443(1)	9304(1)	35(1)
Cl(3)	2264(1)	4506(2)	9867(2)	62(1)
Cl(4)	814(1)	4134(2)	10505(2)	50(1)
C(25)	1275(4)	6431(6)	8694(5)	32(2)

C(26)	1559(3)	6246(6)	7952(6)	34(2)
C(27)	1666(3)	6910(6)	7341(5)	36(2)
C(28)	1496(3)	7756(6)	7484(5)	34(2)
C(29)	1219(3)	7970(6)	8244(5)	35(2)
C(30)	1112(3)	7345(6)	8845(5)	33(2)
C(31)	1859(4)	8319(7)	6205(6)	58(3)
C(32)	840(4)	7590(6)	9696(6)	35(2)
C(33)	345(4)	7049(8)	9881(7)	66(3)
C(34)	681(4)	8613(6)	9704(7)	62(3)
C(35)	1265(4)	7465(7)	10378(5)	55(3)
C(36)	1329(4)	4666(6)	7014(5)	44(2)
C(37)	714(4)	4806(7)	7218(6)	44(2)
C(38)	666(4)	3065(6)	7881(6)	39(2)
C(39)	1120(3)	2689(7)	8283(6)	38(2)
C(40)	1264(3)	1791(6)	8104(5)	30(2)
C(41)	953(4)	1326(6)	7528(6)	40(2)
C(42)	502(4)	1711(7)	7126(6)	43(3)
C(43)	340(3)	2561(7)	7316(6)	40(2)
C(44)	-284(4)	1376(8)	6293(7)	70(4)
C(45)	1722(3)	1301(6)	8606(6)	39(2)
C(46)	1527(4)	1236(6)	9512(5)	50(3)
C(47)	2269(3)	1813(6)	8571(6)	49(3)
C(48)	1839(4)	347(5)	8277(7)	53(3)

Veröffentlichung:

“Ancillary Ligand Effect on Single-Site Styrene Polymerization: Isospecificity of Group 4 Metal Bis(phenolate) Catalyst” Capacchione, C.; Proto, A.; Ebeling, H.; Mülhaupt, R.; Möller, K.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4964-4965.