

Synthese und Reaktivität von
Cyclopentadienyl(Cp^R)-funktionalisierten
polycyclischen Metallasiloxanen

Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Universität Bielefeld

vorgelegt von Hans Martin Lindemann – Bielefeld, 2003

Die experimentellen Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation erfolgten in der Zeit von September 1999 bis Juli 2002 im Arbeitskreis Prof. Dr. P. Jutzi, Fakultät für Chemie an der Universität Bielefeld.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Peter Jutzi bin ich für die interessante Themenstellung, fruchtbare Diskussionen und stets gewährte ideelle und finanzielle Unterstützung dankbar.

Mein Dank gilt auch allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit und das nette Arbeitsklima.

Insbesondere bedanke ich mich bei denjenigen, die direkt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Peter Mester für die Messung zahlreicher NMR-Spektren, Beate Neumann, Hans-Georg und Anja Stammler für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und Frau Niermann für die freundliche und zuverlässige Übernahme aller organisatorischen Angelegenheiten.

Weiterhin danke ich mich B. Michel für die Durchführung von CHN-Analysen, Thomas Tak für die Messung von Raman-Spektren, Sonja Heitmann für die XRD-Untersuchungen, Daniela Sudfeld und Klaus Wojezykowski für EDX und REM-Messungen, sowie U. Stuphorn für die UV-Vis Messungen.

Mein Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich stets unterstützend und ermutigend durch die Zeit des Studiums und der Arbeiten an der Dissertation begleitet haben.

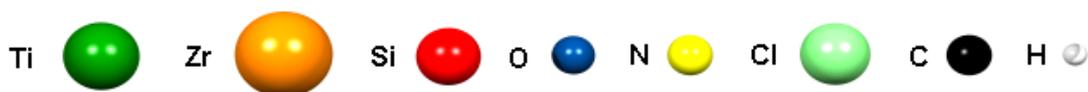
Teile des Inhalts der vorliegenden Dissertation sind bereits veröffentlicht oder zur Publikation angenommen worden:

1. "Synthesis and Reactivity of Core-Functionalized Polyhedral Titanasiloxanes", H. M. Lindemann, M. Schneider, B. Neumann, H.-G. Stammler, A. Stammler, P. Jutzi, *Organometallics* **2002**, 21, 3009.
2. "Synthesis and Reactivity of Group IV Metallasiloxanes", H. M. Lindemann, M. Schneider, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, Poster 62 auf den 1st European Silicon Days, München, **2001**.
3. "Synthesis of Cyclopentadienyl Substituted Polyhedral Zirconasiloxanes", H. M. Lindemann, B. Neumann, H.-G. Stammler, A. Stammler, P. Jutzi, in *Organosilicon Chemistry - From Molecules to Materials V* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, im Druck.
4. "Synthesis and Reactivity of Group IV Metallasilsesquioxanes", H. M. Lindemann, M. Schneider, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, Poster und "Flash Report" F 24 auf der 9th International Conference on Inorganic Ring Systems, Saarbrücken, **2000**.
5. „Synthese und Reaktionen funktionalisierter Metallasilsesquioxane“, H. M. Lindemann, M. Schneider, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, Poster auf dem Symposium „Silicium-Chemie“, Werfenweng, **2000**.
6. "Synthesis, Structure and Reactivity of Novel Oligomeric Titanasiloxanes", P. Jutzi, H. M. Lindemann, J-O Nolte, M. Schneider, VCH, Weinheim, im Druck.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

Abb.	Abbildung	Kat.	Katalysator
Äquiv.	Äquivalent	Kp.	Siedepunkt
Ac	Acetyl	KZ	Koordinationszahl
acac	Acetylacetonato (2,4-Pentandionato)	L	Ligand
acac*	Allylacetoacetato	M	Metall
Ber.	Berechnet	[M]	Metallkomplexfragment
BET	Brunauer-Emmett- Teller	Me	Methyl
Bu	Butyl	MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
^c Hex	Cyclohexyl	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Cp	Spez. Cyclopentadienyl (C ₅ H ₅)	Nu	Nukleophil
Cp ^R	Allg. Cyclopentadienyl (C ₅ R _{5-n} H _n)	Ph	Phenyl
Cp*	Pentamethylcyclo- pentadienyl (C ₅ Me ₅)	PXRD	Powder X-Ray Diffraction
D	Donor	R	Organische Gruppe, H
d	Tage	RT	Raumtemperatur
Diox	1,4-Dioxan	Σ	Summe
DME	1,2-Dimethoxyethan	SBU	Secondary Building Unit
E	Elektrophil	S	Solvent
EDX	Energy Dispersive X- Ray Analysis	Tab.	Tabelle
El	Element	^t Bu	tertiär-Butyl
Et	Ethyl	TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
ether.	Etherische Lösung	THF	Tetrahydrofuran
ex.	Überschuß	TMF	Tetramethylfulven
Fl	Fluorenyl	TOF	Turnover frequency
Fp.	Schmelzpunkt	TS	Titan Silicalit
η	Haptizität	UV/VIS	Ultraviolett/Sichtbar
Gef.	gefunden	vdW	van der Waals
ⁱ Bu	<i>iso</i> -Butyl	wäss.	Wässrige Lösung
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl	X, Y, Z	Allg. Gruppe
IR	Infrarot	XRD	X-Ray Diffraction
i.V.	im Vakuum	Zers.	Zersetzung
Kap.	Kapitel		

Farbcode der Elemente in Kugel-Stab Modellen von Festkörperstrukturen:



Inhaltsverzeichnis

	Einleitung	1
1	Cp^R-funktionalisierte Titanasiloxane	13
1.1	Einleitung	13
1.2	Kenntnisstand: Synthese und Strukturen polycyclischer Titanasiloxane	14
1.3	Synthese und Strukturen polycyclischer Cp ^R -substituierter Titanasiloxane	20
1.4	Fazit	30
1.5	Experimentalteil	35
1.6	Literatur und Anmerkungen	38
2	Selektive Titan-Funktionalisierung von Cp^R-substituierten, polycyclischen Titanasiloxanen	41
2.1	Einleitung	41
2.2	Kenntnisstand: Substitutionsreaktionen an polycyclischen Titanasiloxanen	42
2.3	Ergebnisse und Diskussion: Substitutionsreaktionen an Titanzentren Cp ^R -substituierter polycyclischer Titanasiloxane	44
2.3.1	Funktionalisierung von Cp ^R -substituierten Titanasiloxanen mit Triphenylsilanol	47
2.3.2	Funktionalisierung von Cp ^R -Titanasiloxanen mit N,N-Dimethylhydroxylamin	49
2.3.3	Funktionalisierung von Cp ^R -Titanasiloxanen mit Acetylacetonatoliganden	55
2.3.4	Funktionalisierung von Cp ^R -Titanasiloxanen mit Allylacetoacetat	60
2.4	Exkurs: Heterogene Epoxidierungskatalysatoren auf Titanasilikatbasis	65
2.4.1	Mechanismus der Titan ^{IV} -katalysierten Epoxidierung von Olefinen	66

2.5	Polycyclische Titanasiloxane als Modellsubstanzen für die Ti(IV)/SiO ₂ -katalysierte Epoxidierung von Olefinen	69
2.6	Fazit	74
2.7	Experimentalteil	75
2.8	Literatur und Anmerkungen	86
3	Substitution von Si-gebundenen Cp^R-Gruppen an Titanasilsesquioxanen und kubische Titanasiloxane als molekulare Vorstufen für homogene TiO₂·SiO₂-Materialien	90
3.1	Einleitung	90
3.2	Kenntnisstand	91
3.3	Ergebnisse und Diskussion: Substitution der peripheren Funktionen von Cp ^R -substituierten Titanasilsesquioxanen	93
3.4	Thermische und photochemische Behandlung von Cp ^R -substituierten Titanasilsesquioxanen	98
3.5	Analyse der TiO ₂ ·SiO ₂ -Materialien	102
3.6	Photolytische Spaltung von Si-Cp ^R -Bindungen	104
3.7	Fazit	105
3.8	Experimentalteil	106
3.9	Literatur und Anmerkungen	114
4.	Cp^R-substituierte Zirkonasiloxane	117
4.1	Einleitung	117
4.2	Kenntnisstand	117
4.3	Ergebnisse und Diskussion: Synthese und Strukturen von Cp ^R -substituierten polycyclischen Zirkonasiloxanen	120
4.3.1	Umsetzung von Cp ^R -substituierten Silantriolen mit Zirkoniumalkoxiden	120
4.3.2	Umsetzung von Cp ^R -substituierten Silantriolen mit Zirkoniumhalogeniden	139
4.3.3	Vergleich der Cp ^R -substituierten Zirkonasiloxane mit polycyclischen Titanasiloxanen	142
4.4	Fazit	146
4.5	Experimentalteil	147

4.6	Literatur und Anmerkungen	155
	Zusammenfassung	157
	Anhang	162

Einleitung

Die Entwicklung von neuen Materialien mit spezifischen Eigenschaften richtet sich immer mehr auf die Synthese von maßgeschneiderten dreidimensionalen Netzwerkstrukturen aus. Diese können komplexe Stöchiometrien (z. B. in keramischen Supraleitern wie $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$) oder Architekturen (z. B. in zeolithischen Materialien) aufweisen. Synthesen, die eine gezielte Kontrolle beim Aufbau von Festkörperstrukturen auf atomarer Ebene ermöglichen, sind deshalb ein wichtiges Ziel der Materialforschung. Eine Strategie geht von molekularen Vorstufen (Precursoren) aus, die eine Kontrolle der Stöchiometrie, den Einbau von grundlegenden Baueinheiten (Building Blocks) und den Zugang zu metastabilen Strukturen unter kinetischer Kontrolle bei tiefen Temperaturen ermöglichen.¹

Besonderes Interesse gilt Metalloxiden und deren Synthese durch den Sol-Gel-Prozess.² Diese sehr vielseitige Methode, die auf der Hydrolyse und Kondensation von Metallalkoxiden beruht, ermöglicht einen Zugang zu reinen Metalloxiden sowie Kompositmaterialien, die in einer Vielfalt von Formen (dünne Filme, Fasern, poröse Materialien etc.) erhalten werden können.

Die Grenzen dieses Verfahrens liegen in der Beschränkung auf polare Reaktionsmedien, wie z.B. wäßrige oder alkoholische Lösungen. Probleme bereiten auch Synthesen von homogenen, gemischten Oxiden, da verschiedene Metallalkoxid-Precursoren oft sehr unterschiedliche Hydrolysegeschwindigkeiten aufweisen. Daraus folgt die Entwicklung von Metalloxid-Mikrodomänen und damit die Bildung von heterogenen Mischungen von Metalloxiden.^{2,3}

In dieser Arbeit werden alternative Wege zur Synthese von gemischten Metalloxid-Materialien auf der Grundlage von "single-source" Precursoren, die vorgefertigte, strukturell definierte Baueinheiten (building blocks) darstellen, untersucht. Ziel ist der gezielte Aufbau von komplexen Strukturen nach dem Baukastenprinzip. Die dazu verfolgte Strategie basiert auf den folgenden grundlegenden Überlegungen:

- **Silantrirole** stellen auf Grund ihrer Geometrie und der hohen Reaktivität der Si-OH-Funktion vielseitige Ausgangsverbindungen für Cokondensationen zu Si-O-M-Polyedern dar.

- In den so erhaltenen polycyclischen **Metallasiloxanen** ist ein Si-O-M-Polyeder im anorganischen Kern vorgeformt und durch eine organische Peripherie kinetisch stabilisiert.
- **Cyclopentadienyl-Liganden** (Cp^{R}) am Silicium weisen ebenso wie Metallgebundene Alkoxy-Gruppen einen ausgezeichneten Fluchtgruppencharakter auf.

Zum besseren Verständnis werden die Stoffklassen der Metallasiloxane und Silantriole kurz vorgestellt und anschließend die Bedeutung der Cyclopentadienyl-Liganden in der Silicium-Chemie beschrieben:

Metallasiloxane

Die Metallasiloxan-Einheit **Si-O-M** stellt ein bedeutendes Strukturprinzip der Lithosphäre dar. Mineralische Metallasilikate liegen in einer beispiellosen morphologischen Vielfalt vor.⁴

Das erste synthetische Metallasiloxan stellte Ladenburg 1871 in Form eines Natriumsilanolats dar.⁵ In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts begann schließlich die systematische Erforschung dieser Verbindungsklasse.⁶ Mitte der 80er Jahre gewannen Metallasiloxane in Zusammenhang mit einem verstärkten Interesse an Heterogenkatalysatoren und maßgeschneiderten High-Tech-Materialien an Bedeutung. Oligomere Metallasiloxane können als Modellsubstanzen entscheidend zum Verständnis und zur Verbesserung heterogener Katalysatorsysteme beitragen. So können diese als lösliche Modellsysteme z.B. mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Außerdem weisen sie ein großes Potential als Bausteine für das Design von Festkörperstrukturen auf. Die Substitution eines Siliciumatoms der Siloxan (Si-O-Si)-Einheit gegen ein Metall führt zu einer Modifikation der Elektronendichteverteilung, die die chemischen und physikalischen Eigenschaften des resultierenden Metallasiloxans bestimmt. Diese Eigenschaften stehen in direktem Zusammenhang mit der Elektronegativität, dem Radius und der Ligandensphäre des Metalls.⁷ Beispielsweise nimmt die Hydrolysebeständigkeit der Metallasiloxane $\text{M}(\text{OSiEt}_3)_n$ in der Reihe $\text{Ti}_{n=4} > \text{Al}_{n=3} > \text{Sn}_{n=4}$ im Verhältnis 2220 : 27.2 : 1 ab.^{6b}

Die Stoffklasse der Metallasiloxane beinhaltet monomere, oligomere und polymere Systeme (Abb. 1). Die polymeren Metallasiloxane lassen sich in reguläre Systeme mit alternierender Si-O-M-O-Sequenz und irreguläre Systeme unterteilen. Im Fall

von oligomeren Metallasiloxanen unterscheidet man Metalloxysiloxane, die Siloxangerüste mit terminalen M-O-Einheiten aufweisen und Siloxymetalloxane, deren Metalloxangerüste terminale Si-O-Einheiten tragen.

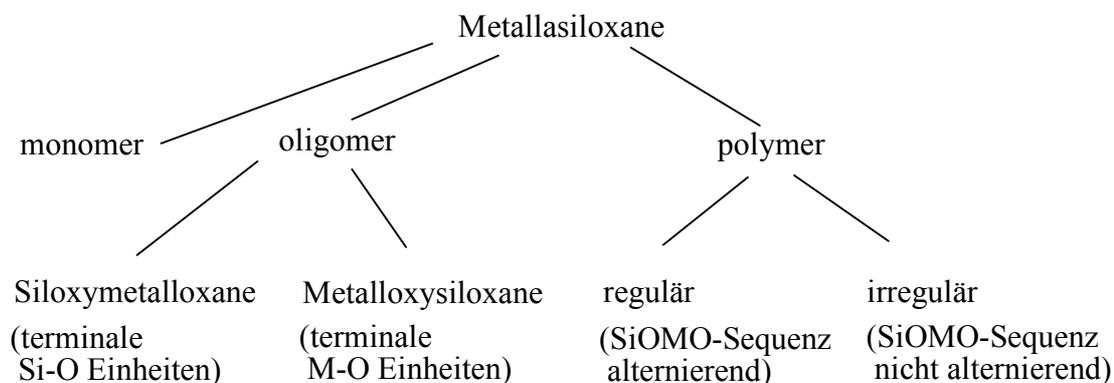


Abb. 1: Klassifizierung von Metallasiloxanen.

Methoden zur Synthese von Metallasiloxanen beinhalten heterofunktionelle Cokondensationen oder Insertionen in Si-O-Si-Bindungen. Während Schmidbauer hauptsächlich einfache Metallasiloxane synthetisierte,⁶ werden in neuerer Zeit ausgehend von bi- und trifunktionellen Silanen bzw. Siloxanen vermehrt oligomere Systeme betrachtet. Sullivan et al. setzen zweizählige Disiloxandisilanolat-Liganden zur Synthese von cyclischen Metallasiloxanen mit einem Si-M-Verhältnis größer als eins ein (Abb. 2).⁸ Das difunktionelle Siloxanolat kann in einem chelatisierenden sowie einem verbrückenden Koordinationsmodus auftreten, woraus die strukturelle Vielfalt der Produkte resultiert. Als Metalle fanden Elemente der Gruppen 2, 4 und 14 Verwendung.

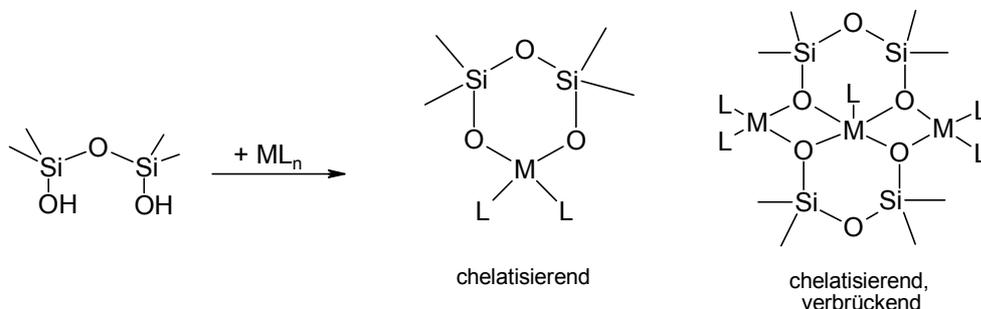


Abb. 2: Synthese cyclischer und Spiro-Metallasiloxane.

Feher et al. erhalten ausgehend von trifunktionellen, unvollständig kondensierten Oligosilsesquioxanen⁹ des Typs $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ in sogenannten "corner-capping"-

Reaktionen hauptsächlich kubusförmige Metallasilsesquioxane (Abb. 3).¹⁰ In diese Systeme wurden bislang Metalle der Gruppen 2, 4-6, 10 und 13-15 mit einem Si-M-Verhältnis von 7:1 eingebaut.

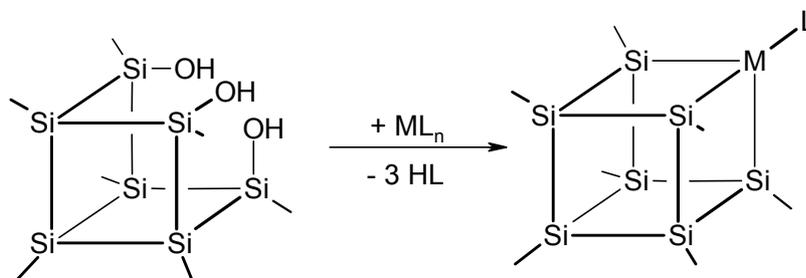


Abb. 3: Synthese von kubischen Metallasilsesquioxanen nach Feher. (Auf den Kantenmitten befinden sich O-Atome.)

Roesky et al. verwendeten mit Silantriolel erstmals einfache, trifunktionelle Silane zum Aufbau polyedrischer Metallasiloxane (Abb. 4).¹¹ Bislang sind derartige Systeme mit Elementen der Gruppe 4, 13 und 14 bekannt. Mit einem Si-M-Verhältnis von 1:1 weisen sie sämtlich einen hohen Metallgehalt auf.

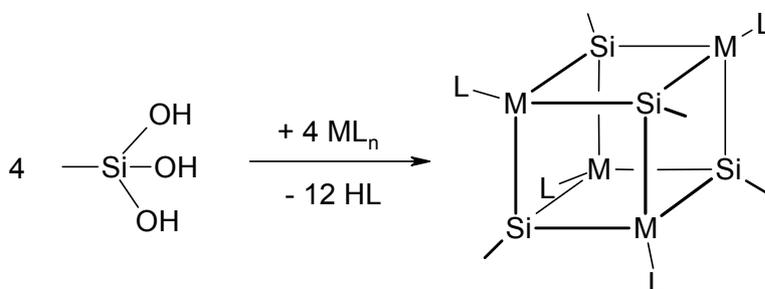


Abb. 4: Synthese von kubischen Metallasilsesquioxanen nach Roesky. (Auf den Kantenmitten befinden sich O-Atome.)

Struchkov et al. spalten polymere Organosilsesquioxane mit Alkalimetallhydroxiden in oligofunktionelle, cyclische Alkalimetallorganosiloxanolate, die anschließend mit Metallhalogeniden zu Polymetallaorganosilanolaten umgesetzt werden (Abb. 5).¹² Diese komplexen Gebilde sind mit den Metallen Mn, Co, Ni, Cu sowie Lanthanoiden bekannt. Sie besitzen entweder eine Taschen- oder Sandwich-Geometrie der Oligosiloxanolat-Liganden, die durch den Templateffekt des Metalls bestimmt wird.

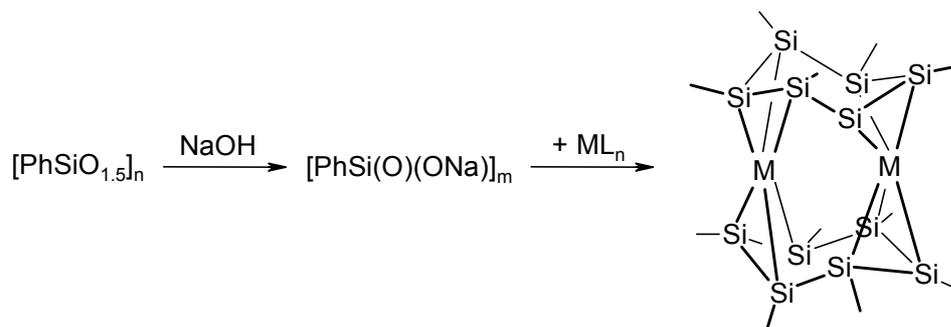


Abb. 5: Synthese von Polymetallaorganosilanolaten nach Struchkov. (Auf den Kantenmitten befinden sich O-Atome.)

Die Verbindungsklasse der oligomeren Metallasiloxane zeichnet sich durch eine außergewöhnliche Vielfalt in Zusammensetzung und Struktur aus. Als Modellsysteme und Bausteine sind Metallasiloxane vom Feher'schen und Roesky'schen Typ aufgrund ihres symmetrischen und übersichtlichen Aufbaus von besonderem Interesse. Unter diesen sind, aufgrund der außergewöhnlichen Stabilität der Ti-O-Si-Einheiten⁶ in Verbindung mit interessanten katalytischen Eigenschaften, polyedrische Titanasiloxane besonders vielversprechende Modellverbindungen.

Silantriole

Während geminale Alkohole spontan intramolekular unter Bildung von Carbonylgruppen reagieren, zeigen Silanole mit steigender Anzahl von Hydroxygruppen eine zunehmende Instabilität in Bezug auf intermolekulare Kondensationsprozesse unter Bildung stabiler Siloxaneinheiten und Wasser. Deshalb sind trotz der Häufigkeit und Bedeutung, mit denen Silanolgruppen intermediär oder als Oberflächenfunktionen in Erscheinung treten, bislang nur wenige molekulare Spezies mit mehreren Si-OH-Funktionen isoliert worden. Die Synthese des ersten Silantriois $\text{RSi}(\text{OH})_3$ wurde erst im Jahr 1955 von Tyler¹³ am Beispiel der phenylsubstituierten Verbindung beschrieben.

Die Isolierung von Silantrioien stellt hohe Anforderungen an sterische und elektronische Eigenschaften des organischen Substituenten. Außerdem ist bei der Synthese von Silantrioien die Beachtung einiger genereller Aspekte erforderlich:

- Auf Grund der bimolekularen Kinetik der Kondensationsreaktionen ist die Anwendung des Verdünnungsprinzips notwendig.
- Sowohl Säuren als auch Basen katalysieren die Homokondensation von Silanolen. Deshalb ist eine Reaktionsführung unter möglichst neutralen Bedingungen von Vorteil.
- Zur Vermeidung thermisch induzierter Homokondensationen sollte bei möglichst tiefen Temperaturen gearbeitet werden.

Die wichtigste Methode zur Darstellung von Silantriolen ist die kontrollierte Hydrolyse von Halogensilanen, insbesondere der gut zugänglichen Chlorsilane, wobei der entstehende Chlorwasserstoff mittels einer Hilfsbase abgefangen wird.¹⁴ Die nach Takiguchi¹⁵ benannte Variante zur Synthese von Silantriolen unter Verwendung von Anilin als basischem Reagenz hat sich bewährt:

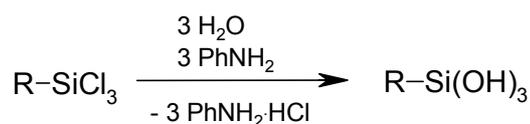


Abb. 6: Darstellung von Silantriolen nach Takiguchi.

Erst in den letzten Jahrzehnten wurde die Bedeutung der Silantriolen als potentielle Bausteine für die Konstruktion von Silsesquioxanen und Metallasilsesquioxanen erkannt. Mittlerweile sind verschiedenste Silantriolen zugänglich.¹⁶

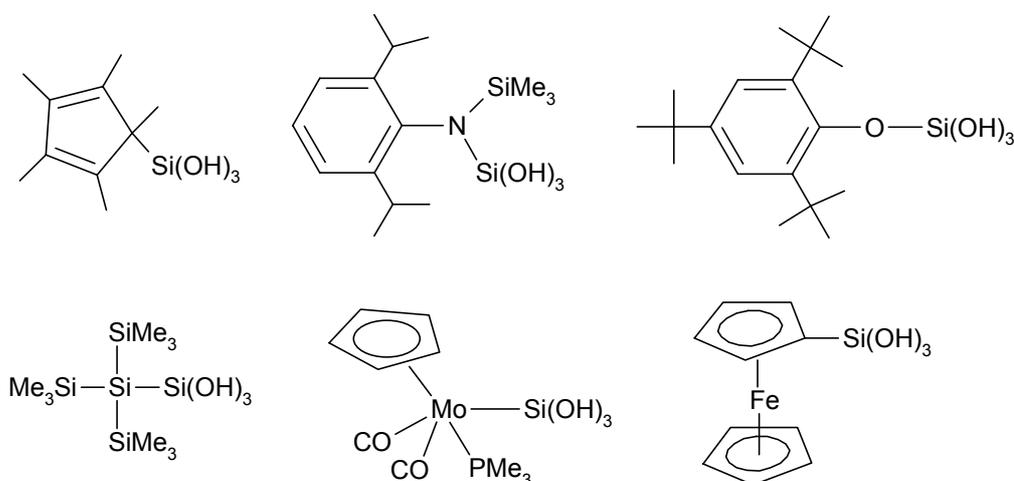


Abb. 7: Ausgewählte Silantriolen.

Die Kombination von Cp^R- und Silanol-Chemie begann mit der Synthese des Cp*-substituierten Silandiols Cp*₂Si(OH)₂ durch Jutzi et al. im Jahre 1990.¹⁷ Einige Jahre später konnte mit Cp*Si(OH)₃ das erste Cp^R-funktionalisierte Silantriol dargestellt werden.¹⁸

Cyclopentadienyl-Liganden in der Silicium-Chemie

Das Cyclopentadienylfragment (Cp^R) stellt das gebräuchlichste und vielseitigste Ligandensystem der metallorganischen Chemie dar. Die unterschiedlichen Bindungsmodi sowie die Möglichkeit, verschiedene Substituenten am Cp-Ring einzuführen, haben enorme Variationsmöglichkeiten bezüglich Struktur und Reaktivität der entsprechenden Verbindungen zur Folge.

Cp^R-Ligandensysteme spielen deshalb auch eine bedeutende Rolle in der Silicium-Chemie. Hier dominieren Silicium-Verbindungen mit η¹-gebundenen Cp^R-Liganden¹⁹. Es sind jedoch auch Systeme bekannt, in denen der Cp^R-Ring mit der Haptizität fünf an ein Silylfragment gebunden ist.²⁰ Die leicht zugänglichen η¹-Cp^R-Silane weisen ein beträchtliches Synthesepotential für eine Vielzahl von Verbindungen auf.

Die Moleküldynamik von Silicium-Verbindungen mit η¹-gebundenen Cp^R-Liganden, welche auf silatropen Umlagerungen basiert, impliziert eine Labilität der Cp^R-Si-σ-Bindung.

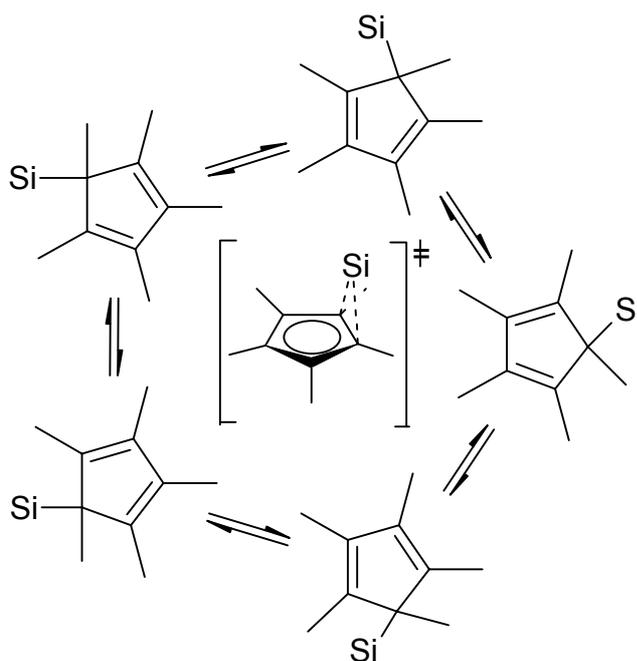


Abb. 8: Entartete sigmatrope Umlagerungen in Cp*-Silicium Verbindungen.

Man versteht solche Prozesse als Ergebnis der σ - π -Wechselwirkung geeigneter Orbitale der Cp^{R} -Si- σ -Bindung mit dem Dien-System des Cp^{R} -Liganden²¹. Der Cp^{R} -Ring in η^1 - Cp^{R} -Silanen repräsentiert ein doppelt allylisches System, das sich aromatisch stabilisieren kann.

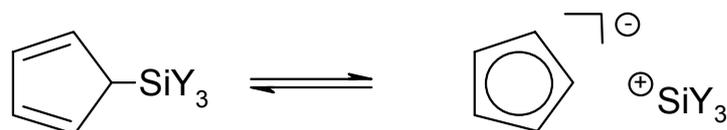


Abb. 9: Aromatische Stabilisierung des doppelt allylischen Cp-Systems.

Dieses Verhalten begründet die leichte Spaltbarkeit der Cp^{R} -Si- σ -Bindung, die anhand zahlreicher Experimente dokumentiert ist.²²

Fazit

Silantrirole sind vielversprechende Ausgangssubstanzen für die Synthese von polyedrischen Si-O-M-Nanobausteinen durch gezielte Cokondensationsreaktionen. Durch Kombination von Silantriol- und Cp^{R} -Fragmenten zu Cp^{R} -substituierten Silantriolen wird die Cp^{R} -Funktionalität als Sollbruchstelle in die oligomeren Bausteine eingefügt.

Auf Grund ihrer Kubus-Struktur, die das Fundament zeolithartiger Gerüste bildet, weisen Cp^{R} -funktionalisierte Metallasilsesquioxane ein besonderes Potential als vorgeformte Baueinheiten auf. Durch selektive Abspaltung der organischen Peripherie sollen unter milden Bedingungen homogene Si-O-M-Materialien erhalten werden:

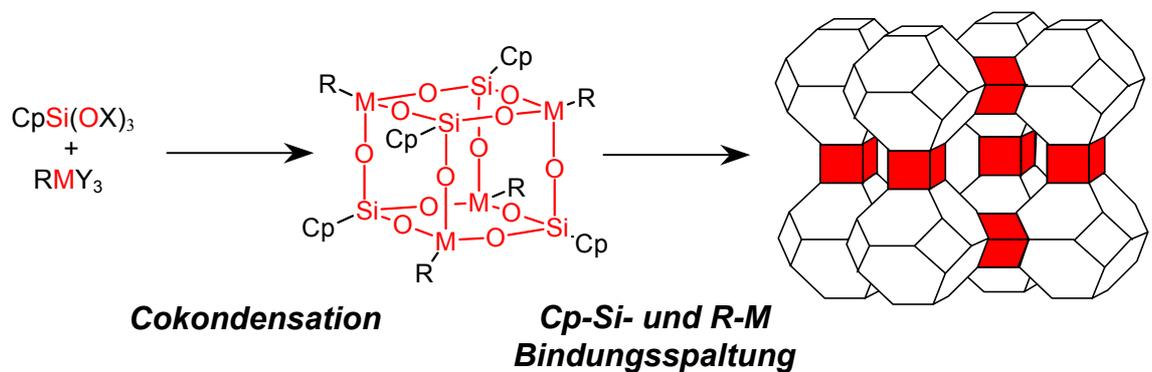


Abb. 10: Strategie zum Aufbau komplexer Materialien.

Folgende zentrale Fragestellungen werden in dieser Arbeit untersucht:

- Kap. 1 geht der Frage nach, welche Strategien den Aufbau Cp^{R} -funktionalisierter, polyedrischer Titanasiloxane aus Cp^{R} -Silantriolen erlauben.
- In Kap. 2 und Kap. 3 wird untersucht, ob selektive Funktionalisierungen von Cp^{R} -substituierten Titanasiloxanen unter Erhalt der Gerüststruktur möglich sind.
- Kap. 3 beschäftigt sich mit der Frage, inwieweit sich Cp^{R} -funktionalisierte polyedrische Titanasiloxane in definierte, homogene Materialien überführen lassen.
- In Kap. 4 wird untersucht, ob Strategien zum Aufbau Cp^{R} -funktionalisierter polyedrischer Titanasiloxane auf die Synthese von analogen Zirkonasiloxanen übertragen werden können.

Literatur und Anmerkungen

- 1
 - a) M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunogues, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1443.
 - b) J. Bill, F. Aldinger, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 775.
 - c) H.-P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 328.
 - d) C. A. Fyfe, G. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9709.
 - e) G. Fu, C. A. Fyfe, W. Schwieger, G. T. Kokotailo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1499.
 - f) M. Tiemann, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2002**, 406.
- 2
 - a) H. K. Schmidt, *Chemie in unserer Zeit*, **2001**, 3, 176.
 - b) U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
 - c) C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*; Academic Press: Boston, **1990**.
 - d) L. C. Klein, *Sol-Gel Technologie for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes*, Noyes: Park Ridge, NJ, **1988**.
 - e) R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1421.
 - f) L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33.
- 3
 - a) U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010.
 - b) U. Schubert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3343.
 - c) X. Gao, I. E. Wachs, *Catalysis Today*, **1999**, 51, 233.
- 4 F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer-Verlag, Berlin, **1985**.
- 5 A. Ladenburg, *Chem. Ber.* **1871**, 4, 91.
- 6
 - a) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 206.
 - b) F. Schindler, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 697.
 - c) V. Lorenz, A. Fischer, S. Gießmann, J. W. Gilje, Y. Gun'ko, K. Jakob, F. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 321.
- 7
 - a) M.G. Voronkov, E.A. Maletina, V.K. Roman, *Heterosiloxanes* Vol. 1, Harwood Academic Publishers, Chur, **1988**.
 - b) H. Schmidbaur in *Tailor-made Silicon-Oxygen Compounds - From Molecules to Materials* (Hrsg.: R. Corriu, P. Jutzi), Vieweg Verlag, Wiesbaden **1996**, 13.

- 8 a) M. Motevalli, D. Shah, S. A. A. Shah, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2427.
b) I. Abrahams, M. Motevalli, S. A. A. Shah, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 492, 99.
c) M. Lazell, M. Motevalli, S. A. A. Shah, C. K. S. Simon, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1449.
d) L. King, A. C. Sullivan, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 189, 19.
- 9 Der Begriff "Silsesquioxan" bezeichnet eine große Substanzfamilie polycyclischer Cluster und Polymere mit der idealisierten, empirischen Formel (RSiO_{3/2}); der Begriff wird aber meist allgemein für Kondensationsprodukte von RSi(OH)₃ benutzt. Hierbei unterscheidet man "vollständig kondensierte" Siloxankäfige und "unvollständig kondensierte" SiO-Netzwerke mit reaktiven Si-OH-Gruppen.
- 10 F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, 14, 3239.
- 11 a) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2205.
b) R. Murugavel, M. Bhattacharjee, H. W. Roesky, *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, 13, 227.
- 12 a) Y. T. Struchkov, S. V. Lindeman, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, 9.
b) O. I. Shchegolikhina, I. V. Blagodaskhikh, A. A. Zhdanov in *Tailor-made Silicon-Oxygen Compounds - From Molecules to Materials* (Hrsg.: R. Corriu, P. Jutzi), Vieweg Verlag, Wiesbaden **1996**, 177.
c) Y. A. Molodtsova, Y. A. Pozdniakova, K. A. Lyssenko, I. V. Blagodaskhikh, D. E. Katsoulis, O. I. Shchegolikhina, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 571, 31.
d) O. I. Shchegolikhina, Y. Pozdniakova, M. Antipin, *Organometallics*, **2000**, 19, 1077.
- 13 D. J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 770.
- 14 P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 42, 147.
- 15 T. J. Takiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2359.
- 16 a) P. Jutzi, G. Strassburger, M. Schneider, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Organometallics*, **1996**, 15, 2842.

- b) R. Murugavel, V. Chandrasekhar, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5298.
- c) N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H. W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1414.
- d) R. I. Damja, C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 267.
- e) W. Malisch, S. Möller, R. Lankat, J. Reising, S. Schmitzer, O. Fey in *Organosilicon Compounds – From Molecules to Materials II* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis) VCH, Weinheim **1996**, 575.
- f) E. Reyes-García, K. H. Pannel, 31st Organosilicon Symposium, Abstracts of Papers, New Orleans (Louisiana), **1998**.
- 17 S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, A. Möhrke, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, 33.
- 18 P. Jutzi, G. Strassburger, M. Schneider, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1996**, *15*, 2842.
- 19 Verschiedene Übersichtsartikel geben einen Überblick über diese Thematik:
- a) P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2237.
- b) P. Jutzi in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol.2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, 2129.
- c) P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983.
- d) E. W. Abel, M. Dunster, A. Waters, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 287.
- 20 a) P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163.
- b) P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1629.
- 21 S. Cradock, H. Findlay, M. H. Palmer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1650.
- 22 a) A. Klipp, Diplomarbeit, Bielefeld, **1996**.
- b) C. H. Winter, S. Pirzard, D. D. Graf, D. H. Cao, M. J. Hag, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3654.
- c) A. P. Hagen, P. J. Russo, *Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *6*, 507.
- d) M. Schneider, Diplomarbeit, Bielefeld, **1996**.
- e) S. McLean, G. W. B. Reed, *Canad. J. Chem.* **1970**, *48*, 3110.
- f) F. R. Lemke, R. S. Simons, W. J. Youngs, *Organometallics*, **1996**, *15*, 216.
- g) J. Dahlhaus, P. Jutzi, H. J. Frenck, W. Kulisch, *Adv. Mat.* **1993**, *5*, 321.

1. Cp^R-funktionalisierte Titanasiloxane

1.1 Einleitung

Verbindungen mit Si-O-Ti-Einheiten haben in letzter Zeit aus unterschiedlichen Gründen an Bedeutung gewonnen.¹ Insbesondere die Entdeckung von Titan-Silicalit-1 (TS-1)² im Jahre 1983 führte zu großen Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Synthese titanhaltiger Heterogenkatalysatoren mit Titanzentren in der formalen Oxidationsstufe IV. Inzwischen sind synthetische Titanasilikate als heterogene Katalysatoren in industriellen Prozessen weit verbreitet. Sie katalysieren die Epoxidierung von Olefinen³ und andere Oxidationsreaktionen diverser Substrate, wie Alkane, Aromaten und Amine.⁴ Beispielsweise werden durch die Titanasilikat-katalysierte Epoxidierung von Propen jährlich mehr als 1 Mio t Propylenoxid hergestellt.⁵ Es handelt sich hierbei um einen wichtigen Ausgangsstoff für die industrielle Produktion einer Vielzahl an Fein- und Massensubstanzen. Titanasilikate wie TS-2, Ti-MCM-41, Titan-β-Zeolith, ETS-4 und ETS-10 weisen unterschiedliche Katalyseaktivitäten, sowie verschiedene Größen- und Formselektivitäten auf.⁶ Anders als im TS-1, in dem die Titanzentren vierfach von Sauerstoffatomen umgeben sind, liegt in ETS-4 und ETS-10 eine sechsfache Sauerstoffkoordination vor. Das Titanasilikat JDF-L1, das von Thomas et al. synthetisiert wurde,⁷ besitzt eine Schichtstruktur mit fünffach koordinierten Titanzentren, ein unter natürlich vorkommenden und synthetischen Zeolithen seltener Fall. SiO₂ ist auch mehrfach erfolgreich als Trägermaterial für Titanzentren und in dieser Form als Oxidationskatalysator für größere Substrate verwendet worden. Die Aktivität dieser Katalysatoren scheint aber durch die Hydrophilie des Trägermaterials und die Zersetzung des Oxidans (H₂O₂) an TiO₂-Partikeln, die bei der Synthese entstehen, beeinträchtigt zu werden.⁸

Im Hinblick auf die eindrucksvollen katalytischen Eigenschaften sowie die Strukturvielfalt dieser Materialien ist es von großem Interesse, lösliche Titanasiloxane als Modellsubstanzen für Titanasilikate und SiO-Oberflächen-gebundene Titankomplexe zu synthetisieren.

1.2 Kenntnisstand: Synthese und Strukturen polycyclischer Titanasiloxane

Polycyclische Titanasiloxane weisen eine vielversprechende Kombination von anorganischem Kern und organischer Peripherie mit nützlichen Funktionalitäten auf. Unter diesen sind wiederum Strukturen mit kubischer Geometrie von besonderem Interesse. Ausgehend von trifunktionellen, unvollständig kondensierten Oligosilsesquioxanen synthetisierten Feher et al. kubische Titanasilsesquioxane mit einem Metall-Silicium Verhältnis von 1:7 durch „corner capping“ (Abb. 1.1, Abb. 1.2).⁹ Diese speziellen Siloxanolat-Liganden zeichnen sich dadurch aus, daß sie die elektronischen Eigenschaften und die Koordinationsgeometrie eines SiO₂-Trägermaterials besser simulieren als einfache Siloxid-Fragmente.¹⁰

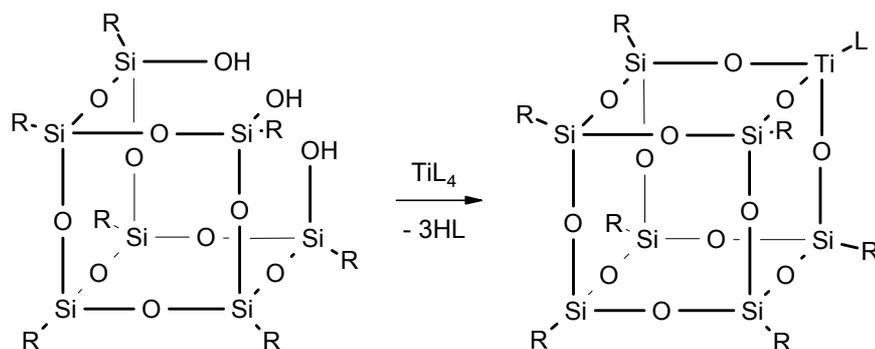


Abb. 1.1: Synthese von kubischen Titanasilsesquioxanen durch „corner capping“.

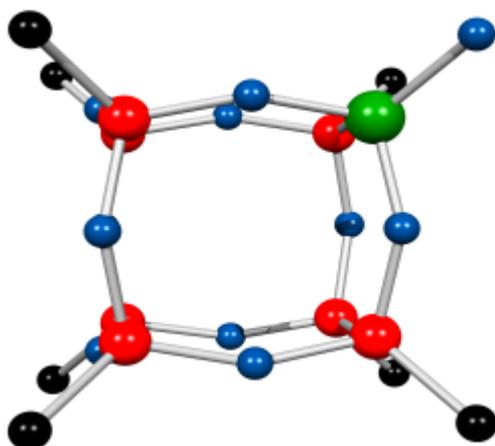


Abb. 1.2: Kugel-Stab Modell eines kubischen Titanasiloxans vom Feher-Typ.⁹

Roesky et al. nutzten die Cokondensation von Silantriolen mit Titan(IV)-alkoxiden zur Synthese von kubischen Titanasiloxanen mit einem Metall-Silicium Verhältnis von 4:4 (Abb. 1.3, Abb. 1.4).¹¹ Obwohl viele Silantriolen literaturbekannt sind,¹² wurden bisher hauptsächlich (Arylamino)-Silantriolen vom Typ [Aryl(Me₃Si)N]Si(OH)₃, (Aryl z.B. 2,4,6-Me₃-Phenyl)¹¹ für Cokondensationsreaktionen eingesetzt.

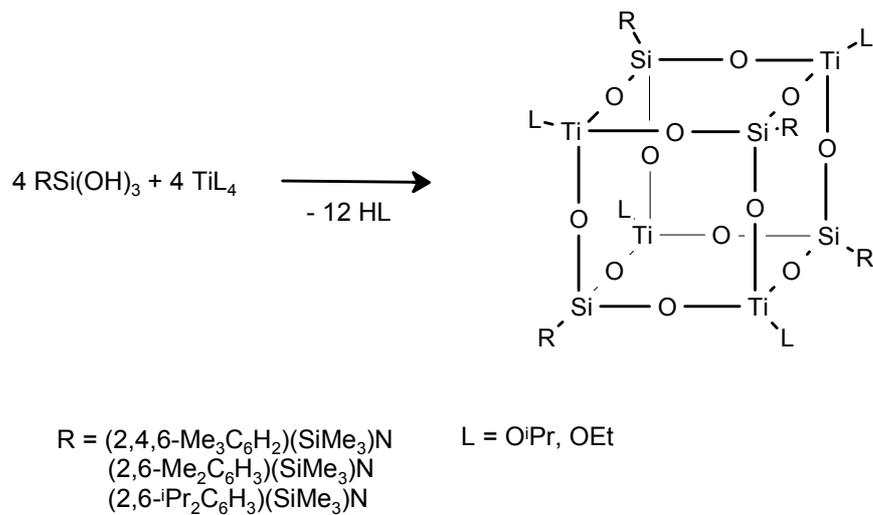


Abb. 1.3: Synthese von kubischen Titanasilsesquioxanen durch Cokondensation.

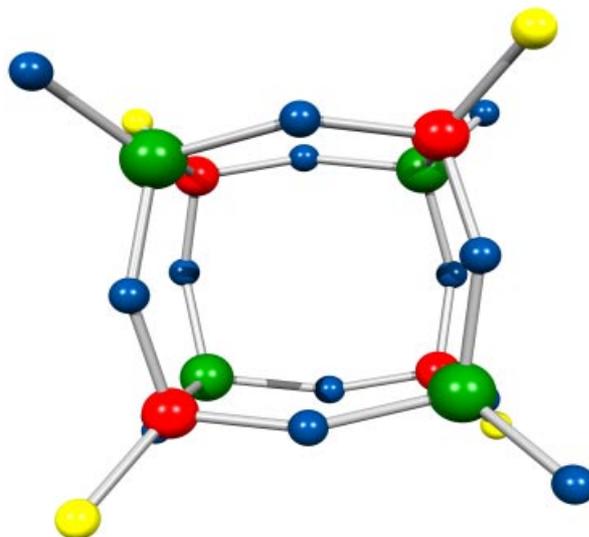


Abb. 1.4: Ti-O-Si-Gerüst eines kubischen Titanasiloxans vom Roesky-Typ.¹³

Die zentrale Struktureinheit eines kubischen Titanasiloxans besteht aus einem Si₄O₁₂Ti₄-Polyeder (Abb. 1.4) dessen Ecken alternierend von vier Silicium- und vier Titanatomen besetzt sind. An die Siliciumatome sind Arylamidoliganden gebunden, während die Titanatome Alkoxygruppen als exocyclische Liganden tragen. Alle zwölf Ti-Si-Kanten sind durch Sauerstoffatome μ_2 -verbrückt. Die sechs Würfel­flächen werden von achgliedrigen Si₂Ti₂O₄-Ringen kronenförmiger Konformation gebildet. Der anorganische Si₄O₁₂Ti₄-Polyeder ist vollständig in eine hydrophobe Hülle von alkylsubstituierten Aryl-, SiMe₃- und Alkoxygruppen eingeschlossen. Daher ist diese Verbindungsklasse auch in unpolaren Solvenzien wie z.B. Pentan gut löslich.

Bei weiteren Cokondensationen wurden auch andere, komplexere Strukturtypen erhalten (Abb. 1.5).¹¹ Die Siliciumzentren sind immer vierfach koordiniert, während Titanatome vier-, fünf- oder sechsfach koordiniert vorliegen. Die Anwesenheit von Ti-O-Ti-Einheiten deutet auf konkurrierende Ti-OR- oder Ti-OH-Homokondensationen hin. Ti-OH-Gruppen entstehen durch Hydrolyse von Ti-OR-Einheiten. Das notwendige Wasser stammt aus der Homokondensation von Si-OH-Gruppen oder aus der Reaktion von Si-OH-Funktionen mit Alkoholen.

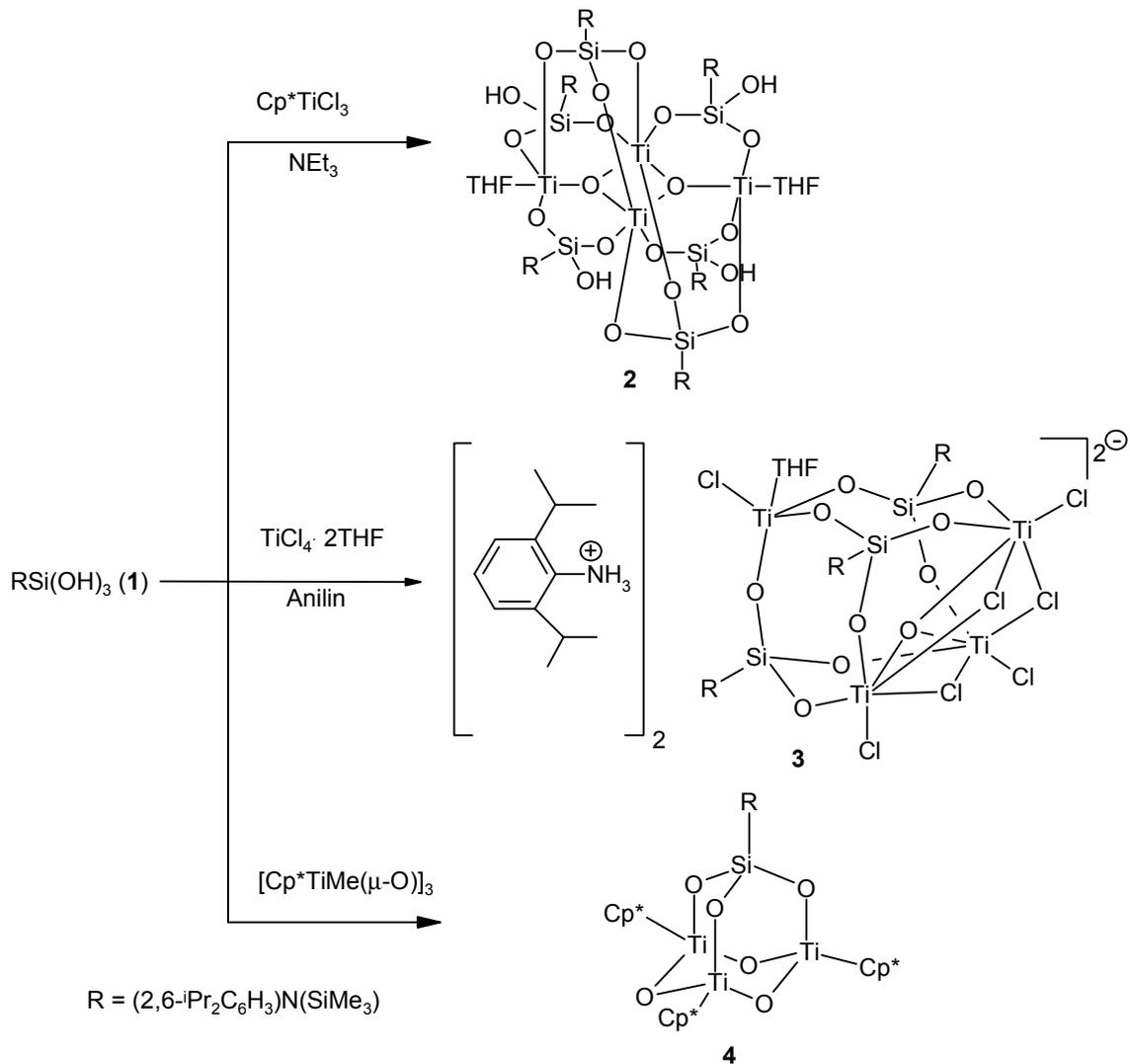


Abb. 1.5: Synthesen oligomerer Titanasiloxane.

Die Reaktion des Aminosilanetriols $[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{H}_3\text{C}_6)\text{N(SiMe}_3)]\text{Si(OH)}_3$ (**1**) mit Cp^*TiCl_3 in Anwesenheit von NEt_3 als H^+ -Akzeptor führt zur Bildung des oligomeren Titanasiloxans $(\text{RSi(OH)O}_2)_6\text{Ti}_4(\mu_3\text{-O})_2$ (**2**), das frei von Cl- und Cp^* -Liganden ist. (Abb. 1.6) Verbindung **2** enthält vier Titanzentren, die von sechs RSi(OH)O_2 -Silanolat-Liganden, zwei $\mu_3\text{-O}$ -Zentren und zwei koordinierten THF-Molekülen umgeben sind. Die zentrale Einheit des Moleküls besteht aus einem planaren viergliedrigen Ti_2O_2 -Ring. Jede der vier Seiten dieses Rings ist auch Teil eines sechsgliedrigen Ti_2SiO_3 -Rings. Sieht man den zentralen Ti_2O_2 - und die vier umgebenden Ti_2SiO_3 -Ringe als coplanar an, so befindet sich auf jeder Seite dieser Ebene eine RSi(OH)O_2 -Einheit, die als jeweils drei Titanzentren verbrückender Ligand fungiert. In **2** liegen zwei unterschiedliche Typen von Titanzentren vor. Die

beiden peripheren Titanatome sind in einer verzerrten trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre von je fünf, die beiden zentralen Titanatome verzerrt oktaedrisch von jeweils sechs Sauerstoffatomen umgeben.

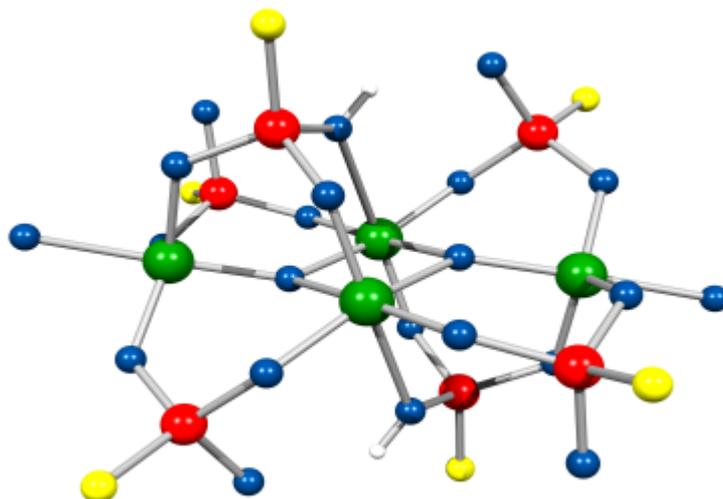


Abb. 1.6: Darstellung der zentralen Struktureinheit von **2** im Kristall.¹³

Durch Cokondensation des Aminosilantriols (**1**) mit $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ wurde die ionische Spezies $[\text{2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_3]_2[(\text{RSiO}_3)_3\text{Ti}_4\text{Cl}_7(\mu_3\text{-O})] \cdot \text{THF}$ (**3**) erhalten (Abb. 1.7). Der aus vier Titanzentren und drei SiO_3 -Einheiten bestehende Polyeder kann als offener Würfel angesehen werden. Der freie Raum um die fehlende achte Ecke des kubischen Polyeders wird von einer $\mu_3\text{-O}$ -Einheit eingenommen. Jedes der Titanzentren trägt ein nichtverbrückendes Chloratom. Die drei Titanzentren an der offenen Ecke des Würfels werden symmetrisch von μ_2 -Chloratomen verbrückt. Daraus resultiert eine zweifach negative Ladung des gesamten Titanasiloxankäfigs, die durch zwei 2,6-Diisopropylanilinium-Kationen kompensiert wird. Von den vier Titanzentren ist eines trigonal-bipyramidal koordiniert, die anderen befinden sich in einer oktaedrischen Koordinationssphäre.

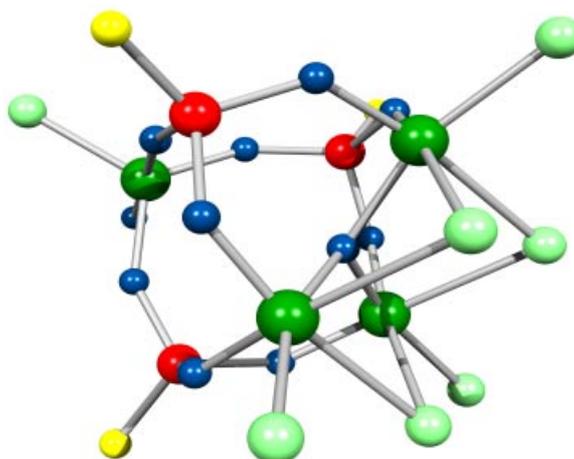


Abb. 1.7: Kugel-Stab Modell der zentralen Struktureinheit des anionischen TiOSi-Polyeders von **3**.¹³

Die Reaktion des Aminosilantriols (**1**) mit der cyclischen Titanspezies [Cp*TiMe(μ^3 -O)]₃ durch Roesky et al. führte zur Bildung des Titanasiloxans **4**. Dieses weist eine adamantanartige Kernstruktur mit drei sechsfach koordinierten Titanzentren auf, die aus einer Ti₃SiO₆-Struktureinheit resultiert (Abb. 1.8).

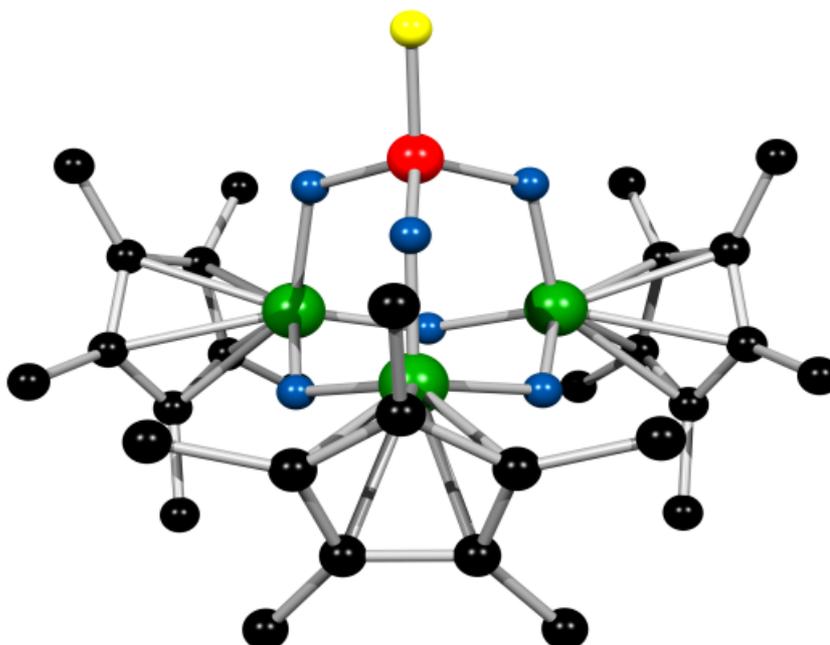


Abb. 1.8: Kugel-Stab Modell der Festkörperstruktur von **4**.¹³

1.3 Synthese und Strukturen polycyclischer Cp^R-substituierter Titanasiloxane

Wichtige Zielmoleküle sind in dieser Arbeit insbesondere Titanasiloxane kubischer Struktur, die acht potentielle Abgangsgruppen an den Ecken des Ti-O-Si-Grundgerüsts tragen. Substitutionen am Kern ermöglichen den Zugang zu neuen Dendrimeren¹⁴ und Hybridmaterialien auf Si-O-Ti Basis.¹⁵ Durch Substitutionen unter Eliminierung der organischen Peripherie könnten maßgeschneiderte Si-O-Ti-Phasen erhalten werden, in denen die kubischen Precursoren als “secondary building blocks“ (SBU) agieren.

In der Titan (IV) Chemie werden Alkoxyfunktionen als gute Abgangsgruppen häufig eingesetzt. In der Siliciumchemie ist das Potential von Cyclopentadienylliganden als Fluchtgruppen dokumentiert.¹⁶ Das Ziel ist dementsprechend die Synthese von polycyclischen Titanasiloxanen mit Alkoxygruppen am Titan und mit Cp^R-Gruppen an den Siliciumzentren. Ferner erlauben Variationen der Alkoxygruppen wie auch an den Cp^R-Gruppen eine Feinabstimmung der sterischen Eigenschaften und damit einen Einfluss auf die Struktur und Reaktivität des entsprechend substituierten Titanasiloxans.

Die ersten Cp^R-substituierten Titanasiloxane wurden 1999 von M. Schneider im Rahmen einer Dissertation synthetisiert.¹⁷ Diese Verbindungen stellen für die vorliegende Arbeit wichtige Ausgangssubstanzen dar. Daher werden Synthese und Strukturen dieser polyedrischen Titanasiloxane in diesem Kapitel beschrieben.

Kondensationsreaktionen von Cp^R-funktionalisierten Silantriole mit Titanalkoxiden führten zu neuartigen oligomeren Titanasiloxanen. Die verwendeten Silantriole^{17, 18} sind in (Abb. 1.9) dargestellt:

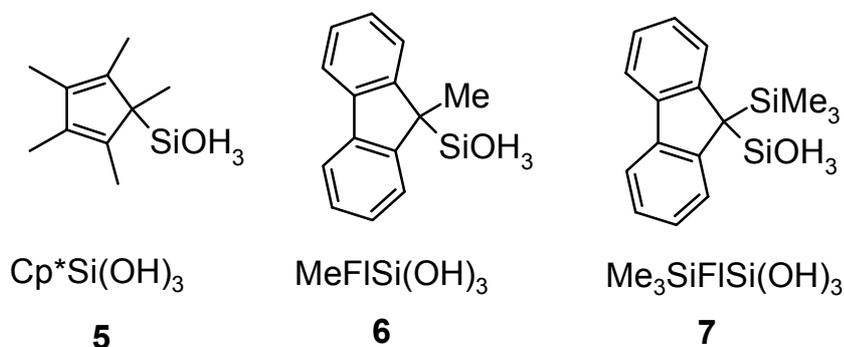


Abb. 1.9: Cp^R-funktionalisierte Silantriole als Vorstufen für oligomere Cp^R-Titanasiloxane.

Bei einem Verhältnis der Reaktanden von 1:1 wurden nur in einigen wenigen Fällen die erwarteten kubischen Titanasiloxane der Zusammensetzung [Cp^RSi]₄O₁₂[TiOR]₄ mit terminalen Cp^R- und OR-Gruppen sowie verbrückenden Si-(μ₂-O)-Ti-Einheiten erhalten. Häufig lieferten die Umsetzungen ein Produktgemisch, aus dem nur die kristallinen Komponenten isoliert und charakterisiert werden konnten. Diese Verbindungen konnten allerdings durch den stöchiometrischen Einsatz der Reaktanden (inklusive Wasser und Anilin) in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten werden. Die erhaltenen oligomeren Titanasiloxane fallen in Form farbloser bis gelblicher Feststoffe an. Sie lösen sich ausnahmslos sehr gut in polaren Solventien sowie chlorierten Kohlenwasserstoffen und mäßig bis sehr gut in unpolaren Lösungsmitteln. In der Regel können sie kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden.

Anhand IR- und NMR-spektroskopischer Charakteristika von Titanasiloxanen können die Produkte identifiziert und klassifiziert werden: Die IR-Spektren von Titanasiloxanen werden durch die typische, intensive Bande der ν_{as}(Si-O-Ti)-Schwingung im Bereich von 900-1000 cm⁻¹ dominiert.¹⁹ Im allgemeinen weisen die ²⁹Si-Resonanzen der Titanasiloxane im Vergleich zu den Silantriolen einen Hochfeldshift auf.^{20,19}

Die Reaktionsgleichungen zur Synthese der Cp^R-substituierten Titanasiloxane **8** – **14** sind in Abb. 1.10 dargestellt. In Abb. 1.11 sind die verschiedenen Grundkörper **I** - **V** der resultierenden Titanasiloxane **8** – **14** als Kugel-Stab Modelle abgebildet.

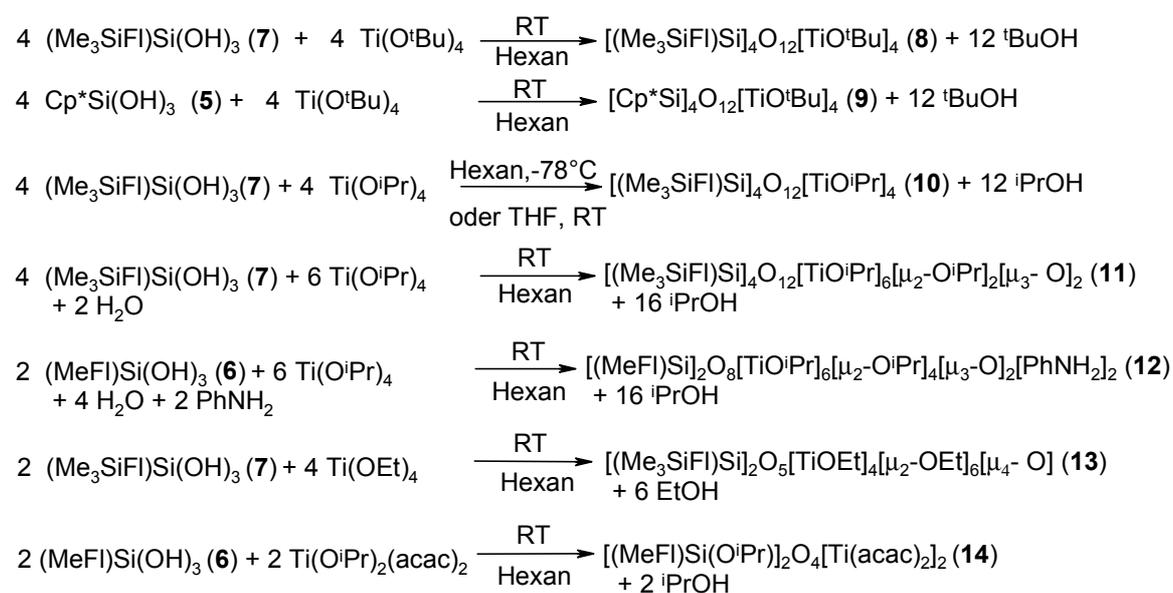


Abb. 1.10: Synthese von oligomeren Cp^R-Titanasiloxanen.^{17, 21}

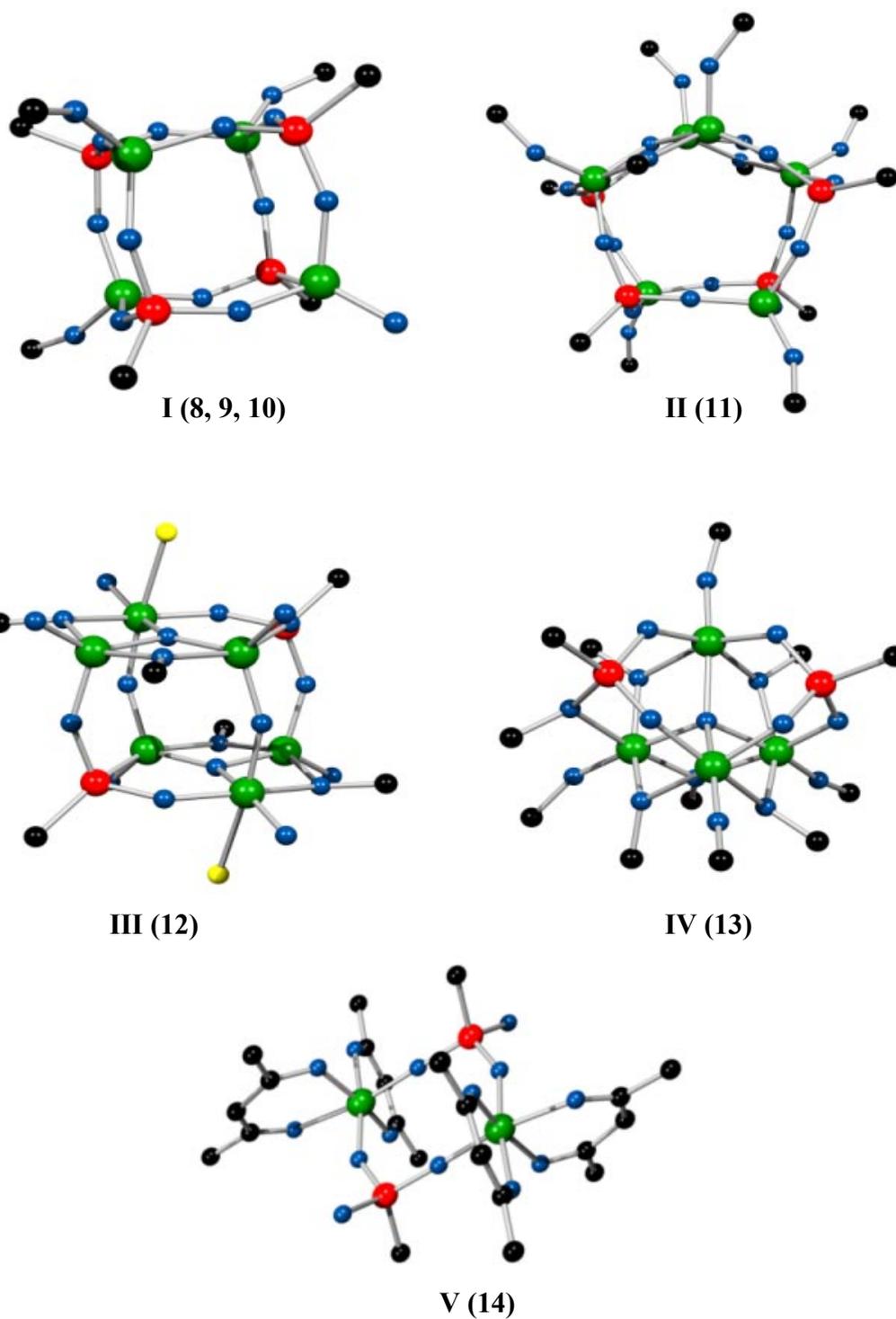


Abb. 1.11: Kugel-Stab Modelle der Grundkörper der Titanasiloxane 8 –14.²²

Auf den ersten Blick erscheinen die formal aus sechs gewellten, achteckigen Ringen zusammengesetzte Kuben der Verbindungen des Strukturtyps **I** hochsymmetrisch. Ein zweiter, genauere Blick läßt jedoch die starke Verzerrung der Käfige erkennen. Die Verzerrung des Titanasilsesquioxan-Skelettes spiegelt sich in den Si-O-Ti-Bindungswinkeln wider und äußert sich in dem Fehlen jeglicher Symmetrieelemente. Die Käfigverzerrung steht offensichtlich in einem Zusammenhang mit der Anordnung der Cp^R-Liganden und ist vermutlich auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß für alle Verbindungen in Lösung nur jeweils eine ²⁹Si-Resonanz beobachtet wird.^{23, 24} Ein zweites Indiz für diese Annahme zeigen IR-Spektren von **10**: Im Festkörper-Spektrum beobachtet man eine verbreiterte Bande für die asymmetrische Si-O-Ti-Streckschwingung, die im entsprechenden Lösungsspektrum deutlich schmaler ist.¹⁷

Die Ti₄Si₄O₁₂-Polyeder sind vollständig in eine Hülle organischer Liganden eingebettet, wodurch sich die ausgezeichnete Löslichkeit auch in unpolaren Solventien erklärt (Abb. 1.12).

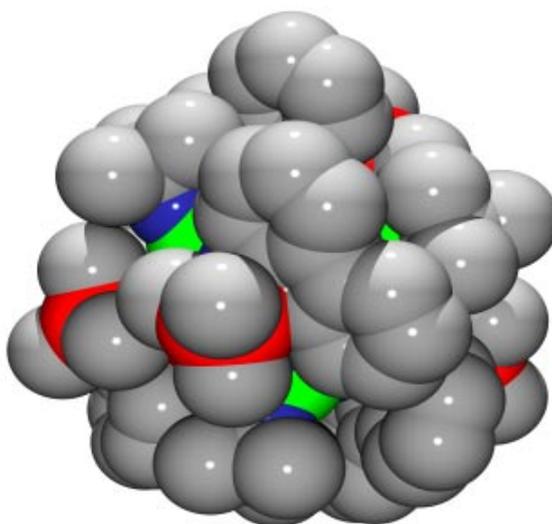


Abb. 1.12: Kalottenmodell von **10**.²⁵

Im Rahmen dieser Arbeit konnte Verbindung **9** erstmals durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Hexanlösung in kristalliner Form erhalten werden. Die Festkörperstruktur von (**9**) wurde durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt, und auf diese Weise die bereits anhand von NMR- und IR-Daten postulierte¹⁷ Kubus-Struktur **I** dieser Verbindung bestätigt (Abb. 1.13):

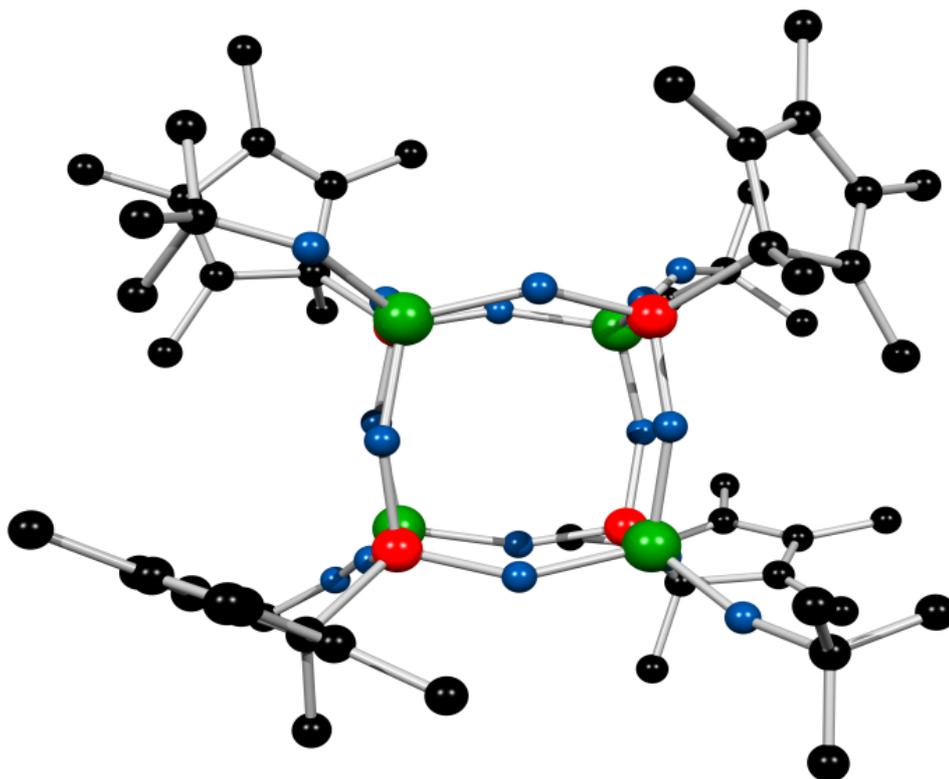


Abb. 1.13: Kugel-Stab Modell der Festkörperstruktur von **5**.

Die Struktur von **5** unterscheidet sich nur geringfügig von den anderen kubischen Strukturen des Strukturtyps **I**. An den Siliciumatomen befinden sich η^1 -gebundene Cp*-Ringe, während die Titanatome *tert*-Butoxygruppen als exocyclische Liganden tragen. Die endohedralen Ti-O-Bindungslängen sind mit 1.806 Å im Durchschnitt etwas länger als die exohedralen (1.765 Å). Die durchschnittliche Si-O-Bindung (1.631 Å) ist deutlich kürzer als die Ti-O-Bindungen. Der Mittelwert über die Raumdiagonalen von **5** beträgt 5.74 Å. Alle charakteristischen Strukturparameter, die mit ihren minimalen und maximalen Werten in Tab. 1.1 aufgelistet sind, liegen in der gleichen Größenordnung wie die der bekannten Kubus-Strukturen.

d(Si-O)	1.623(3)-1.640(3)
∠(O-Si-O)	107.50(16)-109.46(17)
d(Ti-O)	1.797(3)-1.823(3) <i>endocyclisch</i> 1.756(3)-1.771(3) <i>exocyclisch</i>
∠(Si-O-Ti)	136.92(18)-158.31(19)
∠(O-Ti-O)	105.72(15)-112.22(15)
d(O₃Si-C_{CpR})	1.873(4)-1.881(4)

Tab. 1.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **5**.

Die Struktur der Verbindung **11** kann anschaulich als ein Kubus-Fragment mit einem zusätzlichen „Dach“ beschrieben werden (Abb. 1.14). Das „Dach“ wird durch Insertion eines Ti-(μ₃-O)₂-Ti-Strukturelementes in zwei Ti-O-Si Würfelkanten gebildet. Ein Vergleich der Ti-O-Bindungslängen in den μ₃-O- und μ₂-OⁱPr-Strukturelementen mit der Summe der Kovalenzradien von Sauerstoff und Titan impliziert, daß die μ₃-O- Einheit durch zwei kovalente und eine koordinative und die μ₂-OⁱPr-Einheit durch je eine koordinative und kovalente Bindung aufgebaut wird. Die μ₃-O-Fragmente sind nahezu planar, wie sich aus den Bindungswinkelsummen ableiten läßt (354.5 ° und 354.0 °). Es handelt sich bei **11**

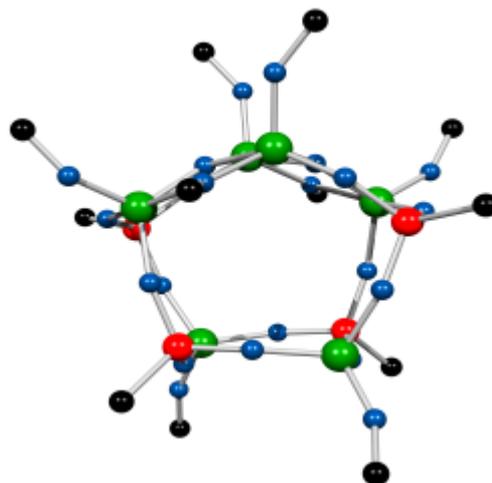


Abb. 1.14: Kugel Stab Modell von **11**.²²

um den einzigartigen Fall eines Titanasiloxans, welches Titanzentren mit tetraedrischer, verzerrt trigonal-bipyramidaler und verzerrt quadratisch-pyramidaler Geometrie enthält.

Die Festkörperstruktur von **12** weist ein Inversionszentrum in der Käfig-Mitte auf (Abb. 1.15). Der Aufbau dieser Struktur läßt sich folgendermaßen veranschaulichen: Ein (Ti-O-Ti-O)₂-Achtring bildet das zentrale Element, auf dessen beiden Seiten sich jeweils eine Si-O-Ti-Kante befindet. Dabei sind die Titanatome über μ₂-OⁱPr- und μ₃-O-Brücken verbunden. In **12** finden sich verzerrt oktaedrisch und quadratisch-pyramidal koordinierte Titan-Zentren. Neben den Sauerstoff-gebundenen Liganden

enthalten die oktaedrisch umgebenen Ti-Atome auch Anilin in ihrer Koordinationssphäre. Die Ti-N-Bindungslänge liegt mit 2.38 Å zwischen der Summe der Kovalenz- (1.92 Å) und der Van-der-Waals-Radien (3.05 Å). Es handelt sich bei dieser Verbindung um das erste strukturell charakterisierte Ti-Anilin-Addukt. Pyridin-Addukte des Titans²⁶ sowie die koordinative Bindung in Titanatranen²⁷ weisen Ti-N-Abstände in der gleichen Größenordnung auf.

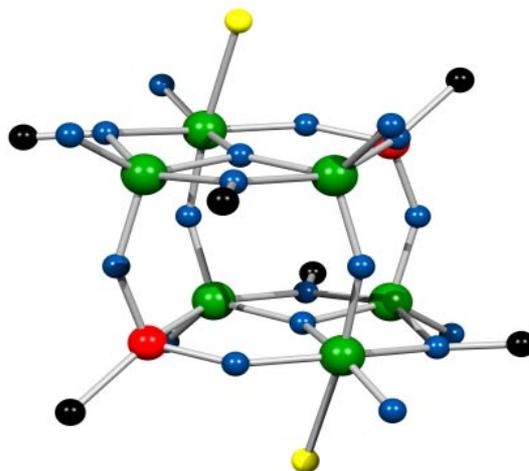


Abb. 1.15: Kugel-Stab Modell von 12.²²

Das Kernstück der Struktur von 13 bildet ein Ti₄O-Tetraeder, in dem die vier Titanatome über ein zentrales μ₄-O-Strukturelement miteinander verbunden sind. (Abb. 1.16) Dieses Brückenmotiv ist einzigartig in der molekularen Chemie von Ti-O-Si-Systemen. Titan-gebundene Ethoxygruppen fungieren in der Gestalt von μ₂-OEt-Einheiten als zusätzliche Brückenmotive und bilden dabei fünf von sechs möglichen Tetraederkanten. Neben verbrückenden μ₂-OEt-Gruppen verfügt jedes Titanzentrum über eine terminale OEt-Einheit. Als weitere Strukturelemente befinden sich in der Peripherie dieses reinen Titanoxoalkoxy-Strukturfragmentes RSiO₃- und RSi(OEt)O₂-Silanolat-Liganden, die durch fünf Si-O-Ti-Bindungen sowie durch die koordinative Wechselwirkung der Si-OEt-Einheit mit einem benachbarten Titanatom gebunden sind.

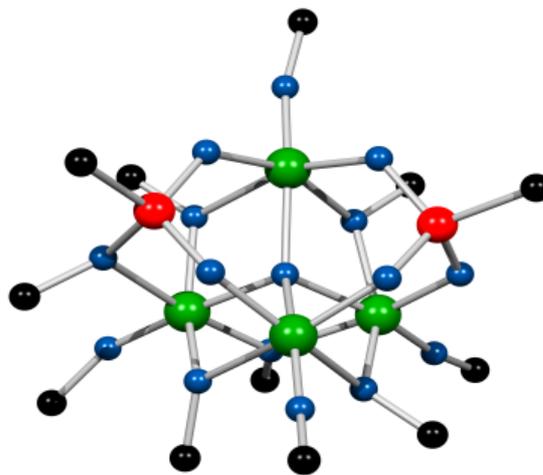


Abb. 1.16: Kugel-Stab Modell von 13.²²

Das Strukturfragment der Si-(μ₂-OEt)-Ti-Brücke tritt hier erstmalig in Erscheinung. Ein ähnliches Strukturmotiv ist im Falle des Si-(μ₂-OH)-Ti-Elementes in 2 beobachtet worden (Abb. 1.6). Die Funktion dieses außergewöhnlichen

Strukturfragments in **13**, das schließlich zu einer Erniedrigung der Symmetrie des Moleküls führt, steht in Zusammenhang mit der hier bevorzugten oktaedrischen Koordination der Titanatome, die rein formal durch zusätzliche Ausbildung von jeweils zwei koordinativen Bindungen erreicht wird.

Ein weiteres Produkt einer 1:1 Kondensationsreaktion ist der Achtring **14**, dessen zentrosymmetrische Struktur nur sechsfach koordinierte Titanzentren enthält (Abb. 1.17). Die Acetylacetonatoliganden sind nicht in Austauschreaktionen involviert und verhindern so die Bildung einer Polyederstruktur.

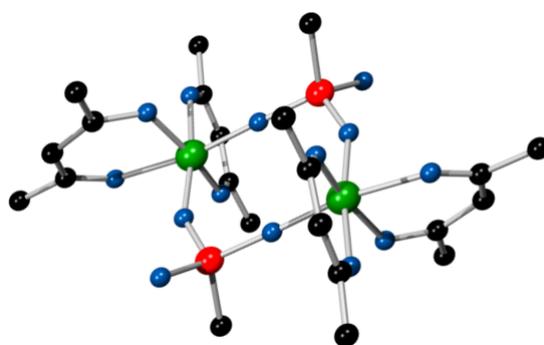


Abb. 1.17: Kugel-Stab Modell von **14**.²²

Die aufgrund von NMR-Daten postulierte Würfelstruktur¹⁷ (**I**) des Kondensationsproduktes aus dem Silantriol MeFlSi(OH)₃ (**6**) und Ti(O^tBu)₄ konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Stattdessen wurde durch Röntgenstrukturanalyse ein neuartiger würfelnähnlicher Strukturtyp (**15**) ermittelt:

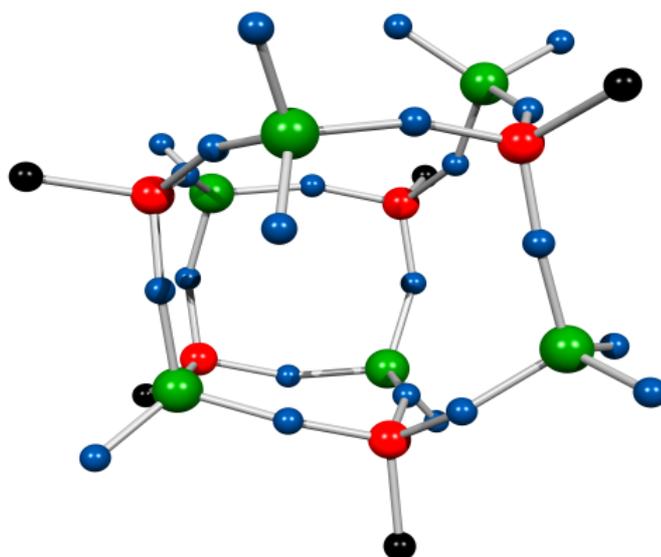


Abb. 1.18: Kugel-Stab Modell von **15**.²²

Die Festkörperstruktur von **15** leitet sich von einem Ti-O-Si-Kubus ab, in dem das Titanzentrum einer Würfecke durch eine MeFlSi[Ti(O^tBu)₂]₃-Einheit substituiert ist. Alle Titanatome sind vierfach koordiniert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde durch Reaktion des Silantriols (MeFl)Si(OH)₃ mit Cp*TiMe₃ das neuartige Titanasiloxan **16** erhalten:



Abb. 1.19: Synthese von Titanasiloxan **16**.

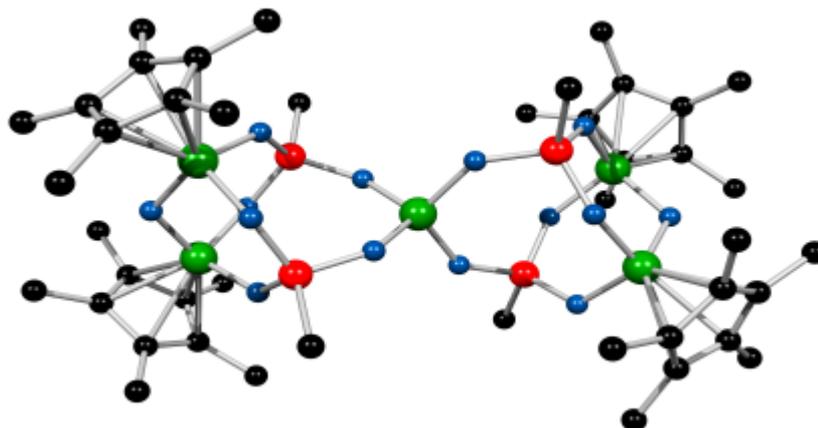


Abb. 1.20: Kugel-Stab Modell von **16**. Von den Substituenten am Silicium sind zur besseren Übersicht nur die *ipso*-Kohlenstoffatome dargestellt.

Das farblose Produkt wurde IR- und NMR-spektroskopisch, durch Elementaranalyse and durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die ²⁹Si-NMR-Spektren zeigen zwei scharfe Banden für die SiO₃-Einheiten (δ= -56.15 ppm, und -56.42 ppm), und die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren können in Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur interpretiert werden. Die IR-Spektren zeigen typische Si-O-Ti-Streckschwingungen bei 800 - 1094 cm⁻¹. Aus konzentrierten Lösungen in Diethylether wurden bei 0 °C geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturbestimmung erhalten. Verbindung **16** weist eine C₂-Symmetrie auf. Im Zentrum der Struktur befindet sich ein Titanatom, das von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch koordiniert

ist. Die zwei gegenüberliegende Tetraederkanten werden von den beiden zweizähligen, bicyclischen Liganden $[\text{MeFlSiO}]_2\text{O}_4[(\text{Cp}^*\text{Ti})_2\text{O}]$ gebildet. Diese können als $\text{Si}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ -Achtringe in Bootkonformation betrachtet werden, deren Titanzentren μ_2 -O-verbrückt sind. Die Ti-O-Abstände im zentralen Tetraeder $(\text{Ti-O})_Z$ sind mit 1.78 und 1.80 Å deutlich kürzer als die übrigen Ti-O-Abstände, die im Bereich von 1.84 bis 1.86 Å liegen. Die Streckung der peripheren Ti-O-Abstände ist wahrscheinlich eine Folge der starken sterischen Überfrachtung des Moleküls. Der Ti-Cp*-Zentroidabstand ist mit 2.03 Å beinahe identisch mit dem Ti-Cp*-Abstand in Verbindung **4** (2.04 Å). Weitere ausgewählte Bindungslängen sind mit ihren minimalen und maximalen Werten in Tab. 1.2 angegeben. Die Kombination der sperrigen MeFl- und Cp*-Liganden verhindert vermutlich die Bildung einer Würfelstruktur. Das Kalottenmodell von **16** (Abb. 1.21) zeigt den erheblichen sterischen Anspruch der organischen Substituenten um das Molekül:

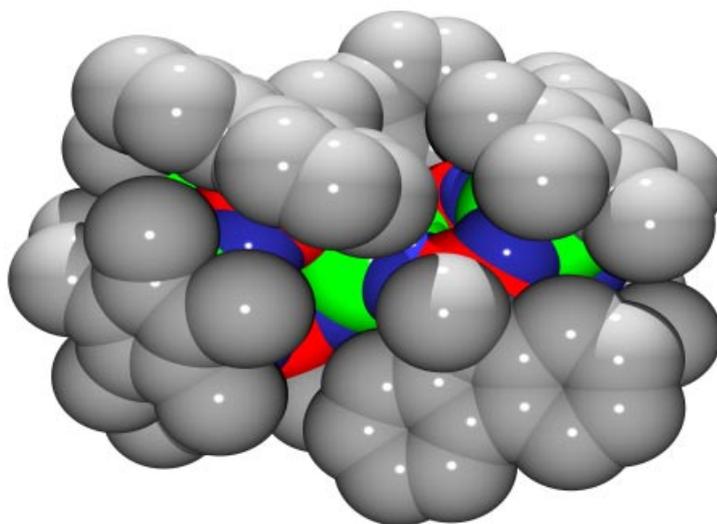


Abb. 1.21: Kalottenmodell von **16**.²⁵

d(Ti-O)_Z	1.780(17), 1.795(17)
d(Ti-O)	1.835(13) – 1.863(16)
∠(O-Ti-O)	99.25(7) – 104.48(8)
∠(O-Ti-O)_Z	108.59(8), 109.40(8)
d(Si-O)	1.626(18) – 1.633(18)
∠(O-Si-O)	108.22(10) – 109.77(10)
∠(Si-O-Ti)	125.41(9) – 135.88(10)
∠(Si-O-Ti)_Z	141.37(12), 143.46(11)
d(O₃Si-C_{CpR})	1.886(3) – 1.890(2)
d(O₃Ti-Cp*)	2.030(3), 2.030(3)

Tab. 1.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **16**.

1.4 Fazit

Ein Vergleich der hier vorgestellten Strukturen läßt einige prinzipielle Aspekte im Hinblick auf das Zusammenspiel von Titanasiloxan- und Titanoxoalkoxy-Chemie in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern erkennen:

Wird bei den Umsetzungen eines bestimmten Silantriols der sterische Anspruch des Titanalkoxids von ^tBu > ⁱPr > Et verringert, werden Verbindungen gebildet in denen Titanoxoalkoxy-Elemente dominieren (Abb. 1.22):

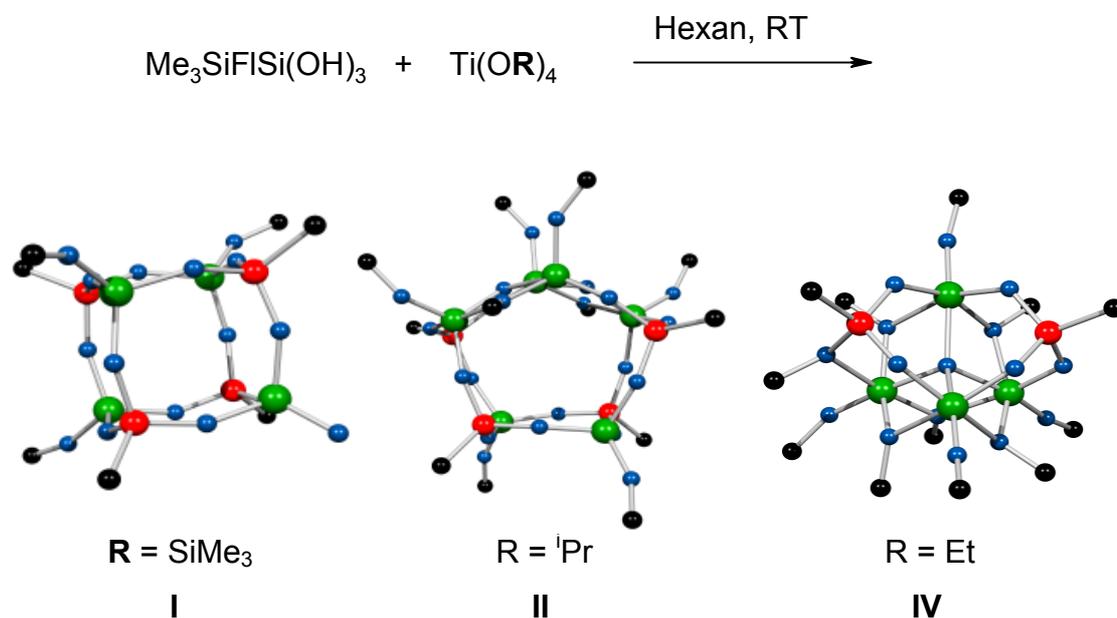


Abb. 1.22: Strukturen von Titanasiloxanen in Abhängigkeit von Alkoxyliganden am Titan.

Die Verringerung des sterischen Drucks des Cp^R-Liganden von Me₃SiFl nach MeFl führt ebenfalls zu einem größeren Anteil an Titanoxoalkoxy-Elementen. So verfügt **II** bis auf zwei fehlende Kanten über ein Kubus-Gerüst und weist mit 4:6 ein größeres Si-Ti-Verhältnis auf als **III** (2:6):

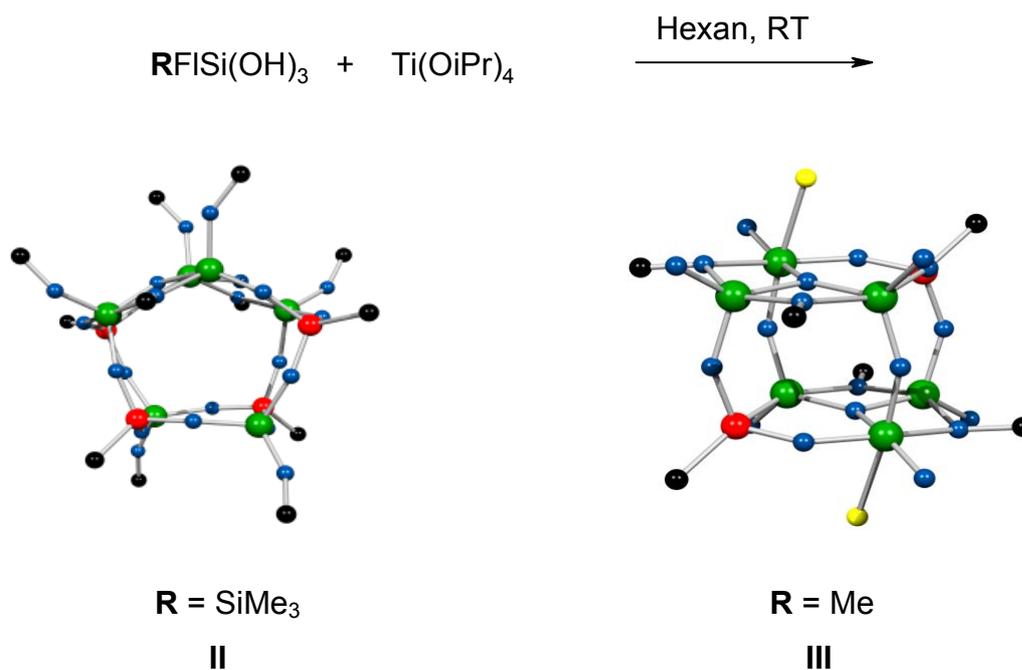


Abb. 1.23: Strukturen von Titanasiloxanen in Abhängigkeit von Cp^R-Liganden.

Wird dagegen der sterische Anspruch der Substituenten am Titan durch die Einführung eines Cp*-Liganden stark erhöht, so wird keine kubusartige Struktur mehr ausgebildet.

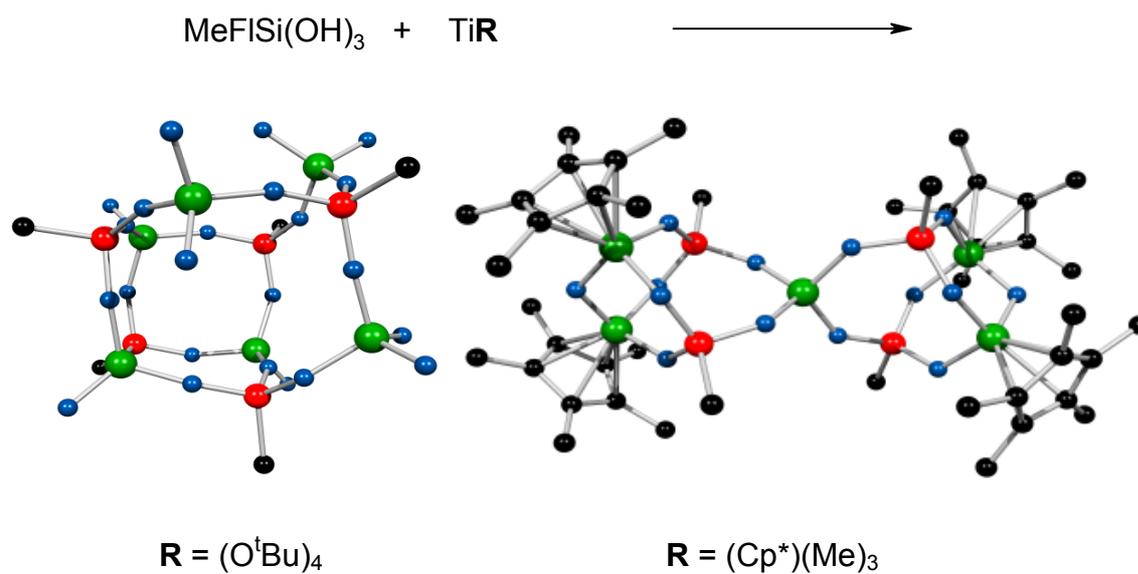


Abb. 1.24: Strukturänderung durch Austausch von O^tBu gegen Cp*.

Der Wechsel des Solvens von Hexan zu einem donorfähigen Lösungsmittel wie THF führt zur Bildung der Würfel-Struktur **I** anstelle von **II**:

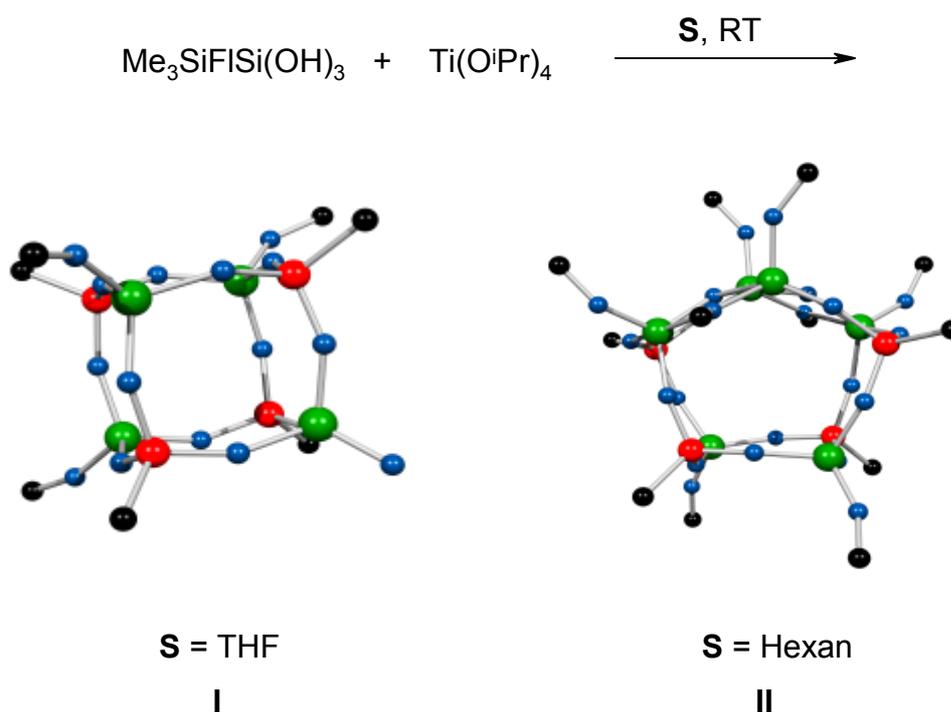


Abb. 1.25: Strukturen von Titanasiloxanen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

Die Modifizierung eines Titanalkoxids durch Anbindung inerte Chelat-Liganden unter Erhöhung der Koordinationszahl auf sechs resultiert in der Bildung eines achtgliedrigen Titanasiloxan-Zyklus **V** anstelle eines polyedrischen Systems **III**:

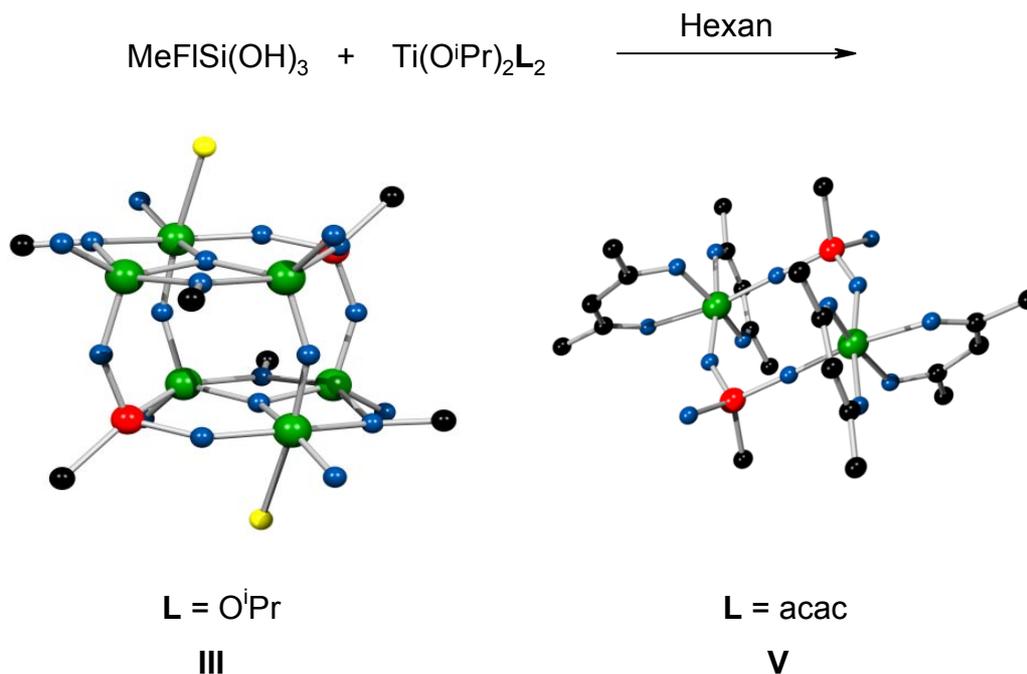


Abb. 1.26: Strukturänderung durch Austausch von OⁱPr gegen acac.

Diese Tendenzen werden in der Sol-Gel-Synthese binärer Ti-Si-Oxide angewendet, um die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von Titan- und Silicium-Precursoren anzugleichen und damit eine Homogenität der Materialien zu erreichen. Die hier vorgestellten strukturell außergewöhnlichen Cp^R-Titanasilsesquioxane **8-16** repräsentieren somit relevante Modellsysteme für das Verständnis komplexer Prozesse im Rahmen der Sol-Gel-Synthese binärer Ti-Si-Oxide.

Die selektiv vorgebildeten polyedrischen Titanasiloxane stellen weiterhin potentielle Ausgangsstoffe für die gezielte Synthese von Ti-O-Si-Materialien durch Kondensation der anorganischen Kernstrukturen nach Abspaltung der Alkoxy- und Cp^R-Gruppen dar.

1.5 Experimentalteil

Experimentelle Bedingungen

Arbeitstechnik

Sämtliche experimentellen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Inertgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte waren entsprechend vorbereitet und die Lösungsmittel nach Standardmethoden absolutiert. Sofern keine Literaturvorschriften zur Synthese der Edukte angegeben sind, waren die Chemikalien entweder im Arbeitskreis vorhanden oder wurden käuflich erworben.

Instrumentelle Analytik

Schmelzpunkte (n. korr.): Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungs-
apparatur (abgeschmolzene Kapillarröhrchen)

NMR-Spektren: Bruker Avance DRX 500

¹H-NMR 500.1 MHz, ext. TMS

¹³C{¹H}-NMR 125.8 MHz, ext. TMS

²⁹Si{¹H}-NMR 99.4 MHz, ext. TMS

Wenn nicht anders angegeben, sind sämtliche Kernresonanz-Spektren bei 300 K mit Tetramethylsilan als externem Standard gemessen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen δ erfolgt in ppm, die der Kopplungskonstanten J in Hz.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

br	breit
d	Dublett
dd	Doppel-Dublett
m	Multiplet
q	Quadruplett
sep	Septett
s	Singulett
t	Triplet

IR-Spektren: Bruker Vector 22

Die Angabe der Banden erfolgt in cm⁻¹.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

br	breit
m	mittel
s	stark
sh	Schulter
vs	sehr stark
w	schwach

CHN-Analysen: Perkin-Elmer-240-Elementanalysator, Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

Abweichungen von berechneten Werten kommen, wie bei vergleichbaren Systemen beschrieben,²⁸ durch die Bildung von Metallcarbiden sowie durch den Einschluß von Lösungsmittelmolekülen im Kristall zustande.

Röntgenstrukturen: Siemens P2(1) Diffraktometer,
Nonius Kappa CCD

Folgende Ausgangsverbindung wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert:



[MeFlSi]₄O₁₀[Cp*Ti]₄[TiO₄] (16):

Eine Lösung von 0.40 g (1.55 mmol) MeFlSi(OH)₃ in 20 ml THF wird bei – 78 °C unter starkem Rühren tropfenweise mit 0.35 g (1.55 mmol) Cp*TiMe₃ in 5 ml THF versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch 16 h rühren, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen. Der Rückstand wird mit 70 ml Hexan extrahiert; die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel i.V abgezogen. Der Rückstand wird in 20 ml Ether aufgenommen. Bei 0 °C erhält man farblose Kristalle. Ausbeute: 0.4 g (0.22 mmol, 56 %),

Fp.: < 250°C.

¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.53, 1.61, 1.62, 1.69 (4 s, 60 H, Cp*), 2.26 (s, 12 H, Me), 7.27 – 7.36, (m, 16 H, *aromat-H*), 7.73-7.82 (m, 16H, *aromat-H*).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 11.1, 11.3, 11.4, 12.0 (Cp*), 22.2, 22.4 (Me), 42.8 (*Fl-allyl-C*), 125.5, 125.7, 126.0, 126.1, 126.4 (Cp*), 119.4, 119.5, 124.7, 124.8, 124.9, 125.3 (*Fl-aromat-C*), 140.0, 140.5, 150.7, 150.9 (*Fl-vinyl-C*).

²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = -56.15, -56.42 (*SiO₃*).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 401 (w), 486 (w), 556 (w), 601 (w), 659 (w), 704 (w), 730 (w), 745 (w), 800 (s), 1094 (vs), 1262 (s), 1446 (m), 2963 (s), 3432 (m).

Elementaranalyse: Berechnet für C₉₆H₁₀₄O₁₄Si₄Ti₅ (1833.61): C, 62.88; H, 5.72.

Gefunden: C, 55.43; H, 5.82.

1.6 Literatur und Anmerkungen

- 1 a) X. Gao, I. E. Wachs, *Catal. Today* **1999**, 51, 233.
b) A. Voigt, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1020.
c) M. C. Kunduk, T. Maschmeyer, J. M. Thomas, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1481.
- 2 a) M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Pat. 4410501, **1983**.
b) B. Notari, *Catal. Today* **1993**, 18, 163.
- 3 a) B. Notari, *Adv. Catal.* **1996**, 41, 253.
b) J. M. Thomas, G. Sankar, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 571.
- 4 P. J. Saxton, W. Chester, J. G. Zajacek, G. L. Crocco, K. S. Wijesekera, *US Pat.* 5621122, **1997**.
- 5 M.G. Clerici, M. Guisnet (Hrsg.) *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, Elsevier, Amsterdam **1993**.
- 6 a) J. S. Reddy, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Appl. Catal.* **1990**, 58, L1.
b) C. T. Kresge, M. E. Leonwicz, W. C. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710.
c) M. A. Camblor, M. Constantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 1339.
d) T. K. Das, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *Chem. Commun.* **1996**, 1105.
e) X. Liu, J. K. Thomas, *Chem. Commun.* **1996**, 1435.
f) P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature*, **1994**, 368, 321.
- 7 M. A. Robert, G. Sankar, J. M. Thomas, R. H. Jones, H. Du, J. Chen, W. Pang, R. Xu, *Nature*, **1996**, 381, 401.
- 8 E. Jorda, A. Tuel, R. Teissier, J. Kervenal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1775.
- 9 a) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, 14, 3239.
b) M. Crocker, R. H. M. Herold, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **1997**, 2411.
c) M. Crocker, R. H. M. Herold, A. G. Orpen, M. T. A. Overgaag, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3791.
- 10 F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1241.

-
- 11 a) A. Voigt, R. Murugavel, V. Chandrasekhar, N. Winkhofer, H. W. Roesky, H. -G. Schmid, I. Usón, *Organometallics* **1996**, *15*, 1610.
b) N. Winkhofer, A. Voigt, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1352.
c) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205.
d) R. Murugavel, M. Bhattacharjee, H. W. Roesky, *Appl. Organometal. Chem.* **1999**, *13*, 227.
e) A. Voigt, R. Murugavel, M. I. Montero, H. Wessel, F. Q. Liu, H. W. Roesky, I. Usón, T. Albers, E. Parisini, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1020.
- 12 P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 147.
- 13 Die organische Peripherie ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.
- 14 U. Dittmar, B. J. Hendan, U. Flörke, H. C. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, 185.
- 15 G. J. de A. A. Soler-Illia, E. Scolan, A. Louis, P. A. Albouy, C. Sanchez, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 156.
- 16 a) P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, *6*, 123.
b) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1.
c) P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2237.
- 17 M. Schneider, Dissertation, Univ. Bielefeld, **1999**.
- 18 P. Jutzi, G. Strassburger, M. Schneider, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics*, **1996**, *15*, 2842.
- 19 a) M. G. Voronkov, E. A. Maletina, V. K. Roman, *Heterosiloxanes* Vol. 1, Harwood Academic Publishers, Chur, **1988**.
b) A. Voigt, R. Murugavel, U. Ritter, H. W. Roesky. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 279.
- 20 Roesky beobachtet eine nahezu konstante Differenz von 30 ppm zwischen den Silantriolen RSi(OH)₃ und Kuben des Typs [RSi]₄O₁₂[Ti(OR')]₄.
- 21 a) H. M. Lindemann, M. Schneider, B. Neumann, H. G. Stammler, A. Stammler, P. Jutzi, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3009.

- b) M. Schneider, B. Neumann, H. G. Stammler, P. Jutzi, *Organosilicon Chemistry - From Molecules to Materials IV*, (editors: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **2000**.
- 22 Von den Substituenten am Silicium und Titan sind zur besseren Übersicht nur die *ipso*-Kohlenstoffatome dargestellt.
- 23 Es ist bekannt, daß ²⁹Si-NMR-Verschiebungen u.a. in hohem Maße von den Bindungswinkeln am Silicium beeinflusst werden.
- 24 E. A. Williams in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, **1989**, 511.
- 25 Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Kohlenstoff: grau, Silicium: rot, Titan: grün, Stickstoff: gelb, Sauerstoff: blau.
- 26 M. A. Hossain, M. B. Hursthouse, A. Ibrahim, M. Mazid, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2347.
- 27 Z. Duan, A. A. Naiini, J.-H. Lee, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5477.
- 28 M. Fujiwara, H. Wessel, P. Hyung-Suh, H. W. Roesky, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 239.
- 29 M. Mena, M. A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, *14*, 1118.

2. Selektive Titan-Funktionalisierung an Cp^R-substituierten polycyclischen Titanasiloxanen

2.1 Einleitung

Polycyclische Cp^R-substituierte Titanasiloxane lassen sich, wie in Kapitel 1 gezeigt, durch Co-Kondensation von Silantrien und Titanalkoxiden gezielt und in hohen Ausbeuten synthetisieren. Insbesondere die kubischen Käfigverbindungen sind im Hinblick auf Funktionalisierungen durch Substitutionen am Si₄O₁₂Ti₄-Kern von Interesse. Als hochsymmetrische, wohldefinierte Körper mit einer großen Dichte an Reaktionszentren in der Peripherie sind sie für die Anbindung von acht Funktionalitäten prädestiniert. Daraus ergibt sich ein hohes Anwendungspotential als Core-Einheit für Dendrimere,¹ Modelle für oberflächenmodifizierte Kieselgele,² Träger für Homogenkatalysatoren, Comonomere für Nanocomposit-Polymere, Flüssigkristalle, Tenside, Wirt-Gast-Strukturen, Hybridmaterialien³ etc.

Durch Substitutionen unter Eliminierung der organischen Peripherie könnten maßgeschneiderte Si-O-Ti-Phasen erhalten werden, in denen die kubischen Precursoren als “secondary building blocks“ (SBU) agieren. In der Titan(IV)-Chemie sind Alkoxygruppen als gute Abgangsgruppen weit verbreitet. In der Siliciumchemie ist das Potential von Cyclopentadienylliganden als Fluchtgruppen gut dokumentiert.⁴ Von Interesse ist dementsprechend das Reaktionsverhalten polycyclischer Titanasiloxane mit Alkoxygruppen am Titan und mit Cp^R-Gruppen an den Siliciumzentren. Variationen der Alkoxygruppen wie auch an den Cp^R-Gruppen ermöglichen eine Feinabstimmung der sterischen Eigenschaften und damit einen Einfluss auf die Struktur und Reaktivität des entsprechend substituierten Titanasiloxans.

Der Angriff von Elektrophilen und Nukleophilen auf kubische Titanasiloxane kann entweder zu Substitutionsreaktionen an den “Ecken“ oder Käfigöffnung durch Spaltung von Ti-O-Si-Bindungen führen. Käfigöffnung führt durch Folgereaktionen letztendlich zu Gemischen oligomerer Produkte. Deshalb müssen Reaktionsbedingungen gefunden werden, bei denen bevorzugt Substitutionen unter Erhalt der Käfigstruktur ablaufen. Brauchbare Substitutionsreaktionen an solchen

Systemen müssen außerdem in nahezu quantitativen Ausbeuten ablaufen, da andernfalls komplexe Mischungen unvollständig substituierter Produkte gebildet werden. Daher ist die Auswahl an Reagenzien zur selektiven Funktionalisierung unter Strukturerehalt sehr begrenzt.

2.2 Kenntnisstand: Substitutionsreaktionen an polycyclischen Titanasiloxanen

Substitutionen an einem Metallfragment, welches in einen Käfig eingebunden ist, sollten in Abhängigkeit vom Metall unterschiedlich gut verlaufen. Im Fall von Titan erwartet man, daß auf Grund des größeren Ionenradius (Ti⁴⁺: 56 pm, Si⁴⁺: 40 pm (KZ = 4)⁵) und der ausgeprägteren Tendenz zur Erweiterung der Koordinationssphäre Substitutionen einfacher stattfinden als an einem Siliciumatom. Wie bei den Silsesquioxanen⁶ werden auch bei den Titanasilsesquioxanen Substitutionsreaktionen an den Siliciumatomen von der starren Gerüststruktur des Käfigs beeinflusst. Bislang sind nur wenige Studien zu dieser Thematik veröffentlicht:

Aus Untersuchungen der Reaktivität der Ti-O-Si-Einheit von cyclischen Titanasiloxanen ist eine hohe Sensibilität dieser Verbindungen gegenüber hydrolytischer Ringöffnung bekannt.⁷ Außerdem besteht eine ausgeprägte Abhängigkeit der Hydrolyseempfindlichkeit von Si-O-Ti-Bindungen von den Hydrolysebedingungen (Konzentration von H₂O, H⁺) und dem Si/Ti-Verhältnis des eingesetzten Titanasiloxans. Aufgrund der Labilität der Ti-O-Si-Einheit gegenüber Bindungsspaltung sind bisher nur wenige Beispiele von selektiven Funktionalisierungsreaktionen an Titanasiloxanen bekannt.

Maschmeyer et al. berichten über eine Substitutionsreaktion an einem kubischen Titanasilsesquioxan unter Erhalt der Kernstruktur.⁸ Die *iso*-Propoxygruppe am Titanzentrum der Modellverbindung ^cHex₇Si₇O₁₂TiOⁱPr wurde in methanolischer Lösung durch eine Methoxygruppe ersetzt. Dabei wird neben der Substitution der *iso*-Propoxygruppe auch die Ausbildung eines Monomer-Dimer-Gleichgewichtes beobachtet. Die Festkörperstruktur des Dimers zeigt die Verknüpfung von Titanatomen der Monomer-Einheiten durch μ₂-OMe-Brücken, die ein typisches Strukturelement der Titanoxoalkoxy-Chemie repräsentieren (Abb. 2.1). Durch die koordinative Bindung von Methanol ändert sich die Koordinationsgeometrie an den Titanzentren von tetraedrisch zu oktaedrisch.

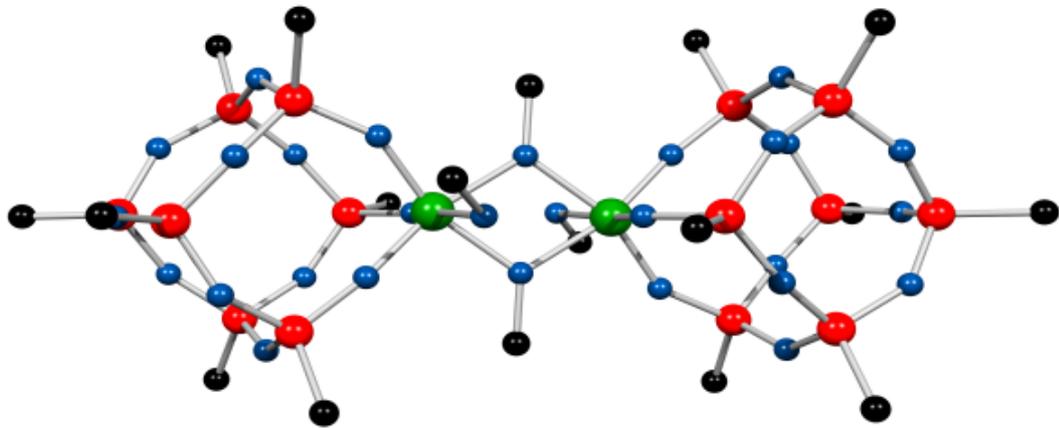


Abb. 2.1: Kugel-Stab Modell der Festkörperstruktur des Dimers von ${}^{\circ}\text{Hex}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Ti}(\text{OMe})$.⁹

Erst vor kurzem beobachteten Roesky et al. im Rahmen von Katalyseversuchen an dem kubischen Titanasilsesquioxan $[2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSi}]_4\text{O}_{12}[\text{TiOEt}]_4$ die Substitution von Ethoxy-Gruppen durch OO^tBu -, ${}^t\text{BuO}$ - und ${}^t\text{BuCH}_2\text{O}$ -Gruppen (Abb. 2.2):¹⁰

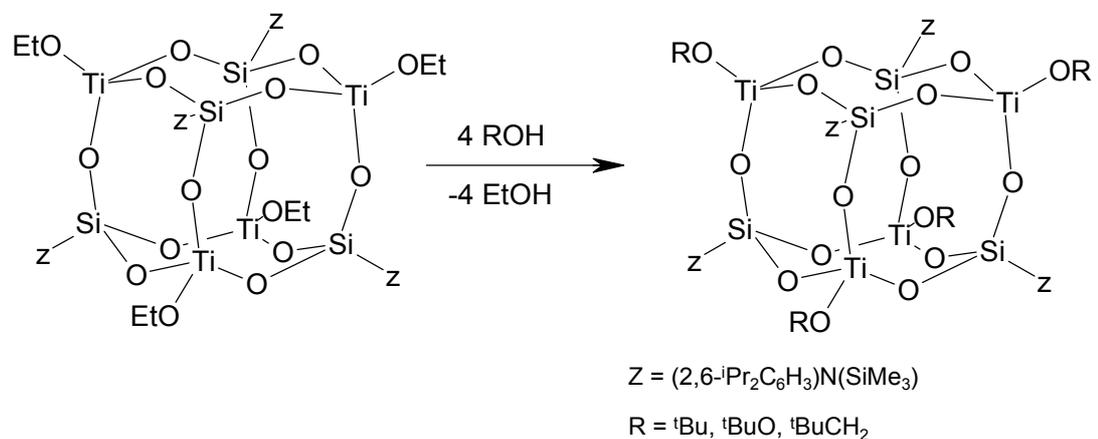


Abb. 2.2: Substitution von EtO-Gruppen an einem kubischen Titanasilsesquioxan.

2.3 Ergebnisse und Diskussion: Substitutionsreaktionen an Titanzentren Cp^R-substituierter polycyclischer Titanasiloxane

Erste Hinweise für selektive Substitutionsreaktionen an Cp^R-substituierten Titanasiloxanen wurden aus Experimenten mit [Me₃SiFlSi]₄O₁₂[TiO^tBu]₄ (**8**) und [Cp*Si]₄O₁₂[TiO^tBu]₄ (**9**) als Katalysatoren für die Epoxidierung von Cyclohexen mit TBHP erhalten.¹¹ Während des Katalysezyklus (Abb. 2.3) müssen die O^tBu-Gruppen durch OO^tBu-Gruppen ersetzt werden. Die gemessenen Umsatzzahlen deuten darauf hin, daß alle vier Titanzentren in den Katalysezyklus involviert sind. Die Möglichkeit der vollständigen Rückgewinnung des Katalysators spricht für eine Stabilität des Ti-O-Si-Polyeders über viele katalytische Zyklen.

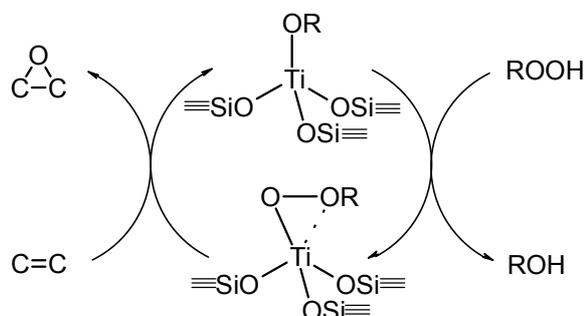
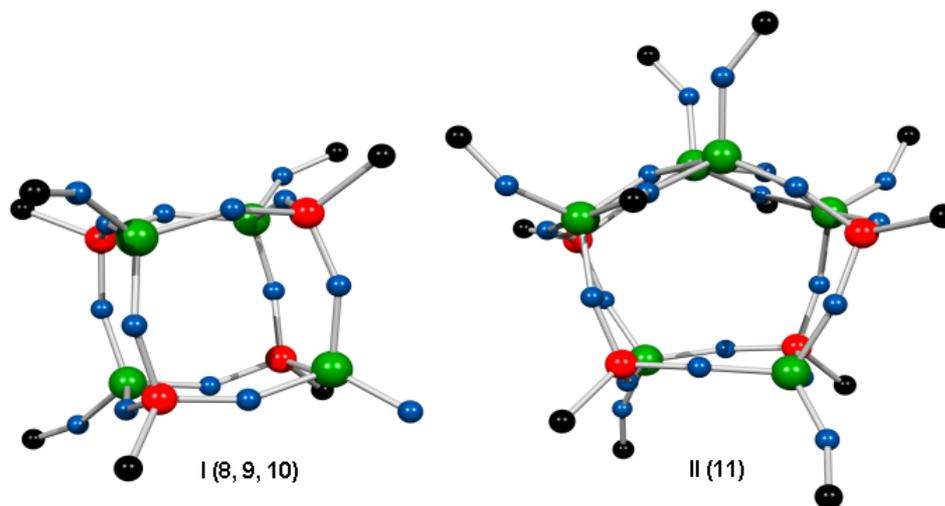


Abb. 2.3: Katalysezyklus der Epoxidierung von Olefinen durch kubische Titanasiloxane (als ≡TiOR schematisiert).

Diese Beobachtungen führten zu einer intensiveren Beschäftigung mit der Substitutionschemie an Cp^R-funktionalisierten Titanasiloxanen. Die Ausgangsverbindungen für Substitutionsversuche sind in Abb. 2.4 dargestellt.



	8	9	10	11
O ₃ SiR =	Me ₃ SiFI	Cp*	Me ₃ SiFI	Me ₃ SiFI
O ₃ TiR =	O ^t Bu	O ^t Bu	O ⁱ Pr	O ⁱ Pr

Abb. 2.4: Cp^R-substituierte Titanasiloxane als Ausgangsverbindungen für Funktionalisierungsreaktionen.⁹

Mit den Titanasiloxanen **8** – **11** wurden Reaktivitätsstudien durchgeführt. Aufgrund der Empfindlichkeit des zentralen Ti-O-Si-Polyeders gegenüber säure- und basenkatalysierten Oligomerisierungen ist die Auswahl von Reagenzien für selektive Funktionalisierungen des anorganischen Kerns streng limitiert. So führen Reaktionen der obigen Verbindungen mit Ethanol oder Methanol zu Ringöffnungen, gefolgt von Polykondensationsreaktionen (s. Kap. 3). Mögliche Reaktionswege für die Umsetzung von Titanasilsesquioxanen mit protischen Reagenzien sind in Abb. 2.5 dargestellt.

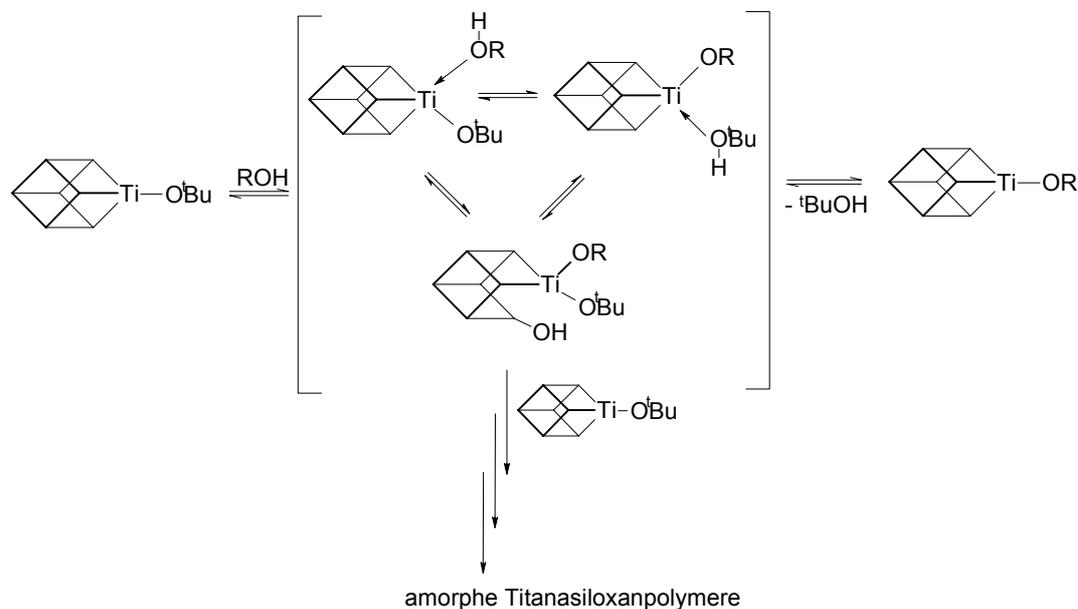


Abb. 2.5: Mögliche Reaktionswege für Substitutionen an Titanasilsesquioxanen. (Die $\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Ti}_4$ -Würfel sind der Übersichtlichkeit halber schematisch dargestellt: Ecken entsprechen alternierenden Si- und Ti-Atomen, auf den Kantenmitten befinden sich jeweils μ -O-Atome. Nur Reaktionen an einem der vier Titanzentren im Molekül sind explizit dargestellt.)

Der Ausgang der Reaktionen hängt von den Konzentrationen und damit von der Stabilität der zahlreichen reaktiven Zwischenprodukte, sowie von den Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Teilschritte ab. Diese Faktoren werden wiederum von sterischen und elektronischen Eigenschaften der entsprechenden Titanasiloxane und der Art der angreifenden Reagenzien bestimmt.

Trotz dieser problematischen Ausgangssituation wurden Bedingungen für selektive Substitutionsreaktionen an den Titanzentren gefunden, die unter Erhalt der Kernstruktur des entsprechenden Titanasiloxans ablaufen.

2.3.1 Funktionalisierung von Cp^R-substituierten Titanasiloxanen mit Triphenylsilanol

Am Beispiel von Triphenylsilanol demonstrierten erstmals West und Baney¹² die hohe Acidität der Si-OH-Gruppe. Zur Erklärung der effektiven Stabilisierung von R₃SiO⁻-Anionen wird sowohl mit dem Modell der p_π→d_π-Wechselwirkung nichtbindender Elektronenpaare des Sauerstoffatoms mit leeren 3d-Orbitalen am Siliciumatom¹³ als auch mit einer negativen Hyperkonjugation der Art p_π(O)→σ*(Si-X) für X-Si-O-Systeme argumentiert¹⁴. Während Silanole deutlich acider sind als die entsprechenden Alkohole, unterscheiden sie sich in ihren Basizitäten kaum.¹⁵ Im Triphenylsilanol ist weiterhin die SiOH-Funktion durch die Phenylgruppen gut abgeschirmt, so daß das Molekül gegenüber Homokondensation weitgehend stabil ist.

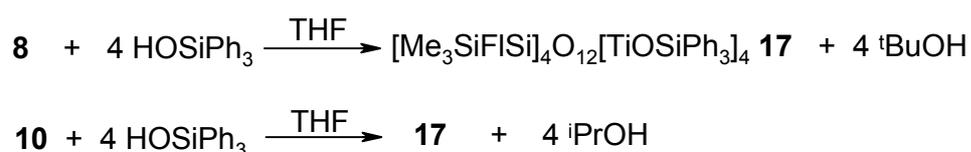


Abb. 2.6: Reaktionen der Titanasiloxane **8** und **10** mit Triphenylsilanol.

Die Reaktion von **8** oder **10** mit vier Äquivalenten Ph₃SiOH in THF bei Raumtemperatur lieferte, unter Freisetzung der entsprechenden Alkohole, das farblose Substitutionsprodukt **17** in nahezu quantitativer Ausbeute (Abb. 2.6). Verbindung **17** wurde IR- und NMR-spektroskopisch, durch Elementaranalyse und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt scharfe Resonanzen für die SiMe₃- (δ= 4.74 ppm), SiPh₃- (δ= -12.37 ppm) und die SiO₃-Gruppen (δ= -78.21 ppm). Dieses weist auf eine hohe Symmetrie der Käfigverbindungen in Lösung hin. Die chemischen Verschiebungen im ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum können ebenso in Übereinstimmung mit einer symmetrischen Struktur zugeordnet werden. Das IR-Spektrum wird von der Si-O-Ti-Streckfrequenz bei 917 cm⁻¹ dominiert. Aus einer konzentrierten Lösung in Hexan wurden röntgentaugliche Kristalle erhalten. Die zentrale Ti₄Si₄O₁₂-Struktureinheit von **17** ist vollständig von hydrophoben 9-(SiMe₃)Fluorenyl- und Triphenylsiloxy-Gruppen umschlossen, die eine propellerartige Konformation annehmen. Alle Bindungslängen

und Winkel liegen in den erwarteten Bereichen und sind mit denen der Ausgangsverbindungen **8** und **10** vergleichbar.

Abb. 2.7 zeigt die kubische zentrale Struktureinheit von **17** und die Anordnung der OSiPh₃-Gruppen an den Titanzentren. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tab. 2.1 angegeben.

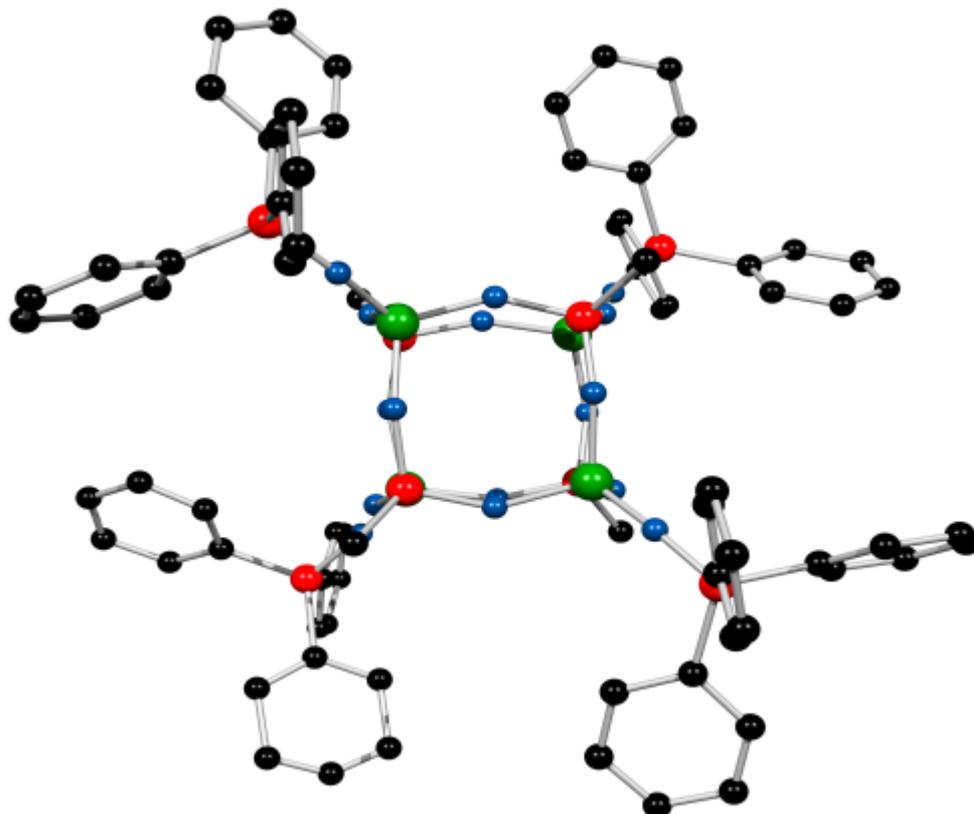


Abb. 2.7: Kugel-Stab Modell der Festkörperstruktur von **17**.¹⁶

d(Si-O)	1.626(2)-1.638(2) <i>endocyclisch</i> 1.643(1)-1.655(1) <i>exocyclisch</i>
∠(O-Si-O)	107.73(6)-109.20(6)
d(Ti-O)	1.784(1)-1.814(1) <i>endocyclisch</i> 1.789(1)-1.796(1) <i>exocyclisch</i>
∠(Si-O-Ti)	135.59(7)-158.93(8) <i>endocyclisch</i> 160.72(9)-172.60(9) <i>exocyclisch</i>
∠(O-Ti-O)	104.67(5)-114.61(6)
d(Si_O-C_{Fl})	1.855(2)-1.860(2)

Tab. 2.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **17**.

Die Umsetzung von **9** mit Triphenylsilanol führt zu Gemischen von Oligomerisierungsprodukten und Cp*H. Ph₃SiOH bewirkt bei dieser Verbindung Si-Cp*-Bindungsspaltungen und Käfigöffnungen.

2.3.2 Funktionalisierung von Cp^R-Titanasiloxanen mit N,N-Dimethylhydroxylamin

N,N-Dialkylhydroxylamine sind sehr oxidationsempfindliche starke Basen. Einige N,N-Dialkylhydroxylamido-Komplexe des Titans sind literaturbekannt.¹⁷ Die Festkörperstruktur des homoleptischen Ti(ONMe₂)₄ wurde von Mitzel et al. durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abb. 2.8).^{17 b)} In diesem symmetrischen Molekül bilden die Stickstoffatome β-Donorbindungen zum Titan aus. Dieses führt zur Achtfachkoordination der Titanzentren und so zur intramolekularen Sättigung der Koordinationssphäre. In der Siliciumchemie haben N,N-Dialkylhydroxylamine große Bedeutung als Katalysatoren, insbesondere zur Vernetzung von Siliconpolymeren, erlangt.¹⁸ Diese Eigenschaften werden auch auf die Bildung von β-Donorbindungen in intermediär gebildeten O-Hydroxylamidosilanen zurückgeführt.

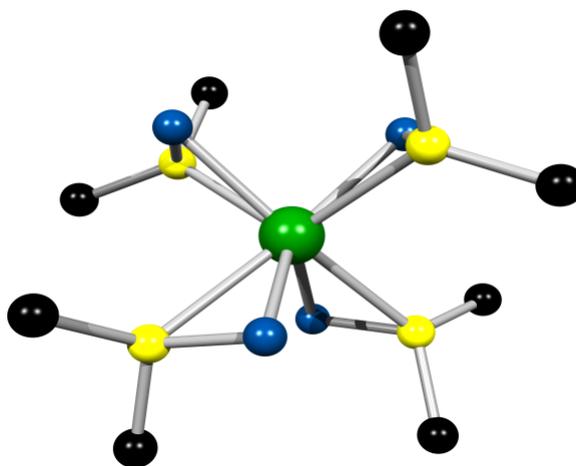


Abb. 2.8: Kugel-Stab Modell der Festkörperstruktur von Ti(ONMe₂)₄.

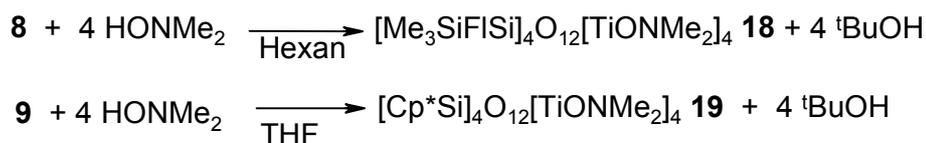


Abb. 2.9: Umsetzung von **8** und **9** mit N,N-Dimethylhydroxylamin.

Durch Umsetzung der kubischen Titanasiloxane **8** und **9** mit jeweils vier Äquivalenten Me₂NOH wurden die Verbindungen **18** und **19** in hohen Ausbeuten erhalten.¹⁹ Dabei wurde *tert*-Butanol freigesetzt (Abb. 2.9). Die farblosen Produkte wurden IR- und NMR-spektroskopisch, durch Elementaranalyse und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die ²⁹Si-NMR-Spektren zeigen eine scharfe Bande für die vier SiO₃-Einheiten (δ = -77.3 ppm, **18**, und δ = -73.9 ppm, **19**), und die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren weisen nur eine Bande für die Me₂NO-Liganden auf. Dieses weist auf eine hohe Symmetrie der Käfigverbindungen in Lösung hin. Die IR-Spektren zeigen typische Si-O-Ti-Streckschwingungen bei 950 cm⁻¹. Aus konzentrierten Lösungen in Dichlormethan/Hexan (**18**) oder Diethylether (**19**) wurden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten. Die Verbindungen **18** und **19** sind im Bezug auf ihre zentrale Ti₄Si₄O₁₂-Struktur und die Ti-O-NMe₂-Einheit vergleichbar. Kugel-Stab Modelle der Festkörperstrukturen von **18** und **19** sind in Abb. 2.10 dargestellt. Die Titanzentren der Ti₄Si₄O₁₂-Polyeder sind durch zweizählige Dimethylhydroxylamido-Liganden (ONMe₂) koordiniert, so daß Ti-O-Bindungen und zusätzliche Ti-N-β-Donorbindungen gebildet werden. Dieser Zustand führt zu einer Fünffachkoordination am Titan. Die durchschnittlichen N-Ti-Bindungslängen betragen 2.10 Å (**18**) und 2.12 Å (**19**) (Σr_{vdw}: 3.05Å). Die durchschnittlichen Ti-O-N-Winkel betragen 77.50 ° (**18**) und 78.05 ° (**19**). Alle Bindungslängen und Winkel liegen in den erwarteten Bereichen und sind mit denen der Ausgangsverbindungen **8** und **9** vergleichbar. Weitere ausgewählte Strukturparameter sind in Tab. 2.2 angegeben.

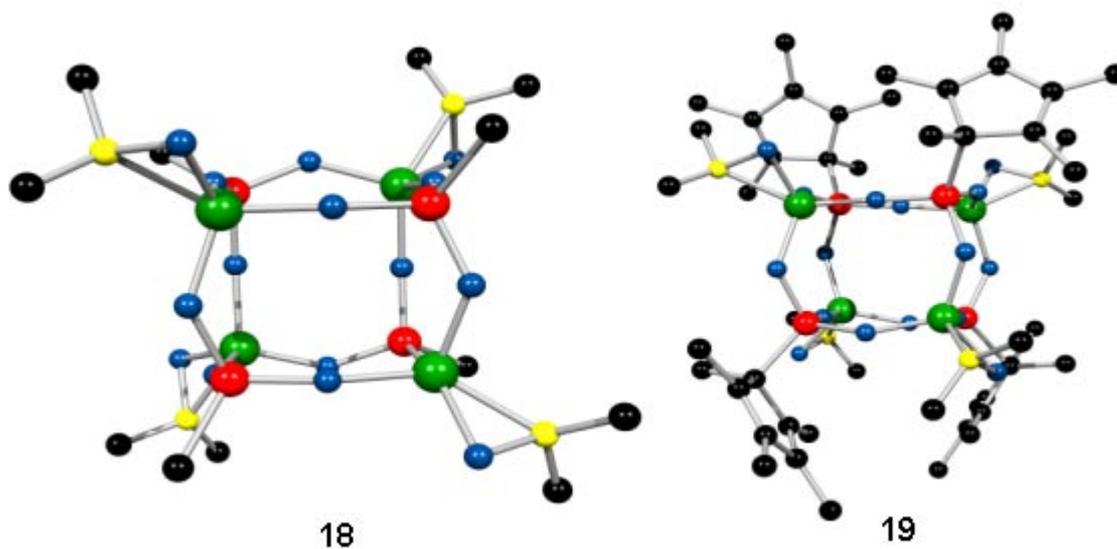


Abb. 2.10: Kugel-Stab Modelle der Festkörperstrukturen von **18** und **19**.¹⁶

	18	19
d(Si-O)	1.617(1)-1.637(1)	1.618(3)-1.648(3)
$\angle(\text{O-Si-O})$	108.65(6)-110.53(6)	106.09(13)-111.16(15)
d(Ti-O)	1.815(1)-1.827(1) <i>endocyclisch</i> 1.878(1) <i>exocyclisch</i>	1.807(2)-1.835(2) <i>endocyclisch</i> 1.872(2)-1.882(3) <i>exocyclisch</i>
d(Ti-N)	2.103(1)	2.108(3)-2.124(3)
$\angle(\text{N-O-Ti})$	77.50(8)	77.83(19)-78.26(17)
$\angle(\text{Si-O-Ti})$	132.61(8)-160.32(8)	130.18(14)-178.6(2)
$\angle(\text{O-Ti-O})$	97.31(5)-121.79(5)	99.26(12)-116.24(11)
d(Si_O- C_{CpR})	1.871(1)	1.885(3)-1.889(3)

Tab. 2.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **18** und **19**.

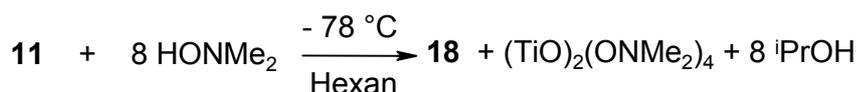


Abb. 2.11: Umsetzung von **11** mit N,N-Dimethylhydroxylamin.

Bei der Umsetzung des Titanasiloxans **11** mit acht Äquivalenten Me₂NOH wurde überraschenderweise Verbindung **18** und ein Titan-Dimethylhydroxylamido-Komplex erhalten. Außerdem wurde *iso*-Propanol freigesetzt (Abb. 2.11). Verbindung **18** wurde IR- und NMR-spektroskopisch, durch Elementaranalyse and durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Titanverbindung zeigt im ¹H-NMR-Spektrum ein scharfes Singulett bei 3.00 ppm. Ein Vergleich mit dem bekannten Hydroxylamidokomplex Ti(ONMe₂)₄, der ein Singulett bei 2.81 aufweist, legt eine symmetrische Struktur mit zusätzlichen elektronegativen Substituenten für den Titankomplex nahe. Eine derartige Struktur ließe sich auch mit folgendem möglichen Reaktionsmechanismus (Abb. 2.12) vereinbaren:

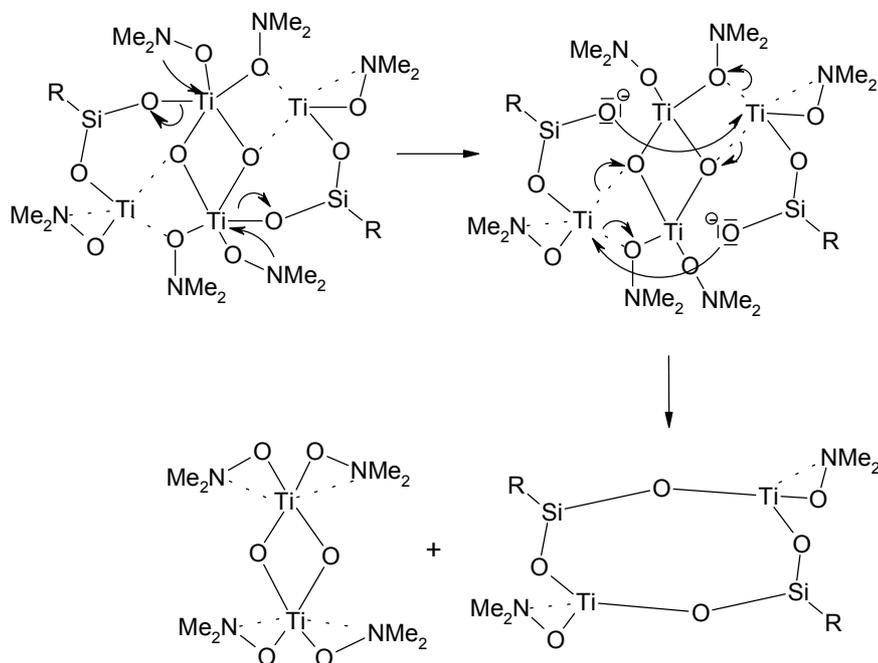


Abb. 2.12: Hypothetischer Mechanismus der Umlagerung zu **18** unter (TiO)₂(ONMe₂)₄-Abspaltung.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Aufsichten auf die oberen Hälften der kubusartigen Strukturen gezeigt.

Offenbar ist die intermediär gebildete, achtfach hydroxylamido-substituierte Verbindung nicht stabil, sondern lagert sich unter Abspaltung einer (TiO)₂(ONMe₂)₄-Einheit in die kubische Verbindung **18** um.

Lediglich bei einer Umsetzung von **11** mit acht Äquivalenten Me₂NOH konnte die achtfach hydroxylamido-substituierte Verbindung **20** durch Kristallisation isoliert werden (Abb. 2.13). Diese Reaktion konnte bislang nicht reproduziert werden:



Abb. 2.13: Umsetzung von **11** mit N,N-Dimethylhydroxylamin.

Das farblose Produkt wurde IR- und NMR-spektroskopisch, durch Elementaranalyse and durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt zwei scharfe Banden für die SiO₃-Einheiten (δ= -55.1 ppm, und -63.0 ppm), und die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren können in Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur interpretiert werden. Das IR-Spektrum zeigt typische Si-O-Ti-Streckschwingungen bei 949 cm⁻¹. Aus einer konzentrierten Lösung in Diethylether wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturbestimmung erhalten. Verbindung **20** ist im Bezug auf die Struktur des zentralen Polyeders mit der Ausgangssubstanz **11** vergleichbar, einem würfelartigen Polyeder mit einem zusätzlichen "Dach", welches durch die Insertion der Ti(4)-(μ₃-O)₂-Ti(5)-Einheit in eine Würfel­fläche aus Si(2), Ti(3), Si(4) and Ti(6) gebildet wird (Abb. 2.14). Alle sechs Titanatome tragen Dimethylhydroxylamido-Substituenten. Zusätzlich liegen zwei verbrückende μ₂-O-Dimethylhydroxylamido-Liganden zwischen den Titanatomen Ti(3) und Ti(4), und Ti(5) und Ti(6) vor. Alle Isopropoxygruppen der Ausgangsverbindung sind also durch Dimethylhydroxylamido-Liganden substituiert worden. Diese liegen in drei verschiedenen Koordinationsarten vor. An den Ti(4)- und Ti(5)-Atomen im "Dachfirst" befinden sich jeweils ein μ₂-O-Dimethylhydroxylamido-Ligand einer Ti-O-Ti-Brücke und ein einzähniger, nur über das Sauerstoffatom gebundener ONMe₂-Ligand. Diese Bindungssituation führt zu einer Fünffachkoordination an Ti(4) and Ti(5) mit quadratisch-pyramidaler Geometrie. Die Titanatome Ti(3) und Ti(6) tragen jeweils einen verbrückenden μ₂-O-Dimethylhydroxylamido-Liganden und einen zweizähnigen Dimethylhydroxylamido-Liganden mit Ti-O Bindung und zusätzlicher

Ti-N- β -Donorbindung. Diese Bindungssituation führt zu einer Fünffachkoordination am Metall. Die Titanatome Ti(1) und Ti(2) in der unteren Hälfte des Moleküls tragen jeweils einen zweizähligen Dimethylhydroxylamido-Liganden. Dies bewirkt wiederum eine Fünffachkoordination am Titan. Eine Aufsicht auf den oberen Teil des Moleküls ist in Abb. 2.15 dargestellt.

Bindungslängen und Bindungswinkel können aufgrund der unzureichenden Kristallqualität (zahlreiche Fehlernungen eingeschlossener Lösungsmittelmoleküle) nicht diskutiert werden, werden aber im Bereich derjenigen von **18** und **19** erwartet.

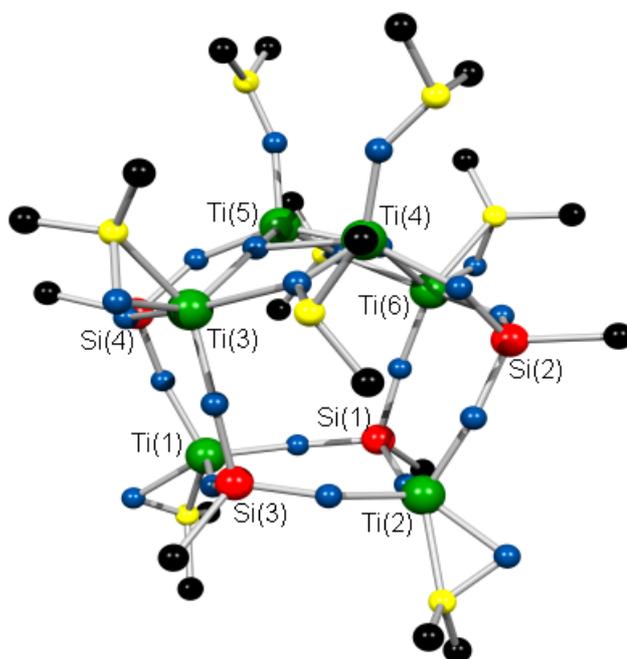


Abb. 2.14: Kugel-Stab Modell der Festkörperstruktur von **20**.¹⁶

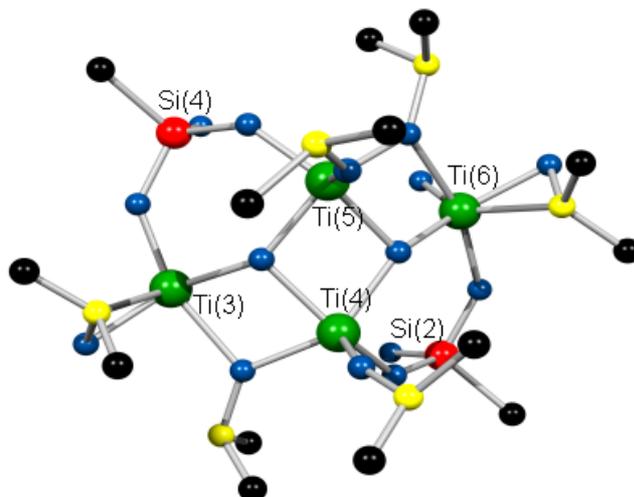


Abb. 2.15: Aufsicht auf die obere Hälfte von **20**.¹⁶

2.3.3 Funktionalisierung von Cp^R-Titanasiloxanen mit Acetylacetonatoliganden

In der Chemie von Titanalkoxiden werden β -Diketonatogruppen häufig eingesetzt. Die anionischen, zweizähligen Liganden werden z.B. im Sol-Gel Prozess oft dazu verwendet, die Reaktivität der Metallalkoxide gegenüber Hydrolysereaktionen zu reduzieren, da sie fester an das Metall gebunden werden als Alkoxygruppen und zusätzlich freie Koordinationstellen blockieren.

Durch Reaktion der Titanasiloxane **9**, **8** und **11** mit jeweils vier Äquivalenten Acetylaceton erhält man die Verbindungen **21**, **22** und **23**, wobei die entsprechenden Alkohole freigesetzt werden (Abb. 2.16):

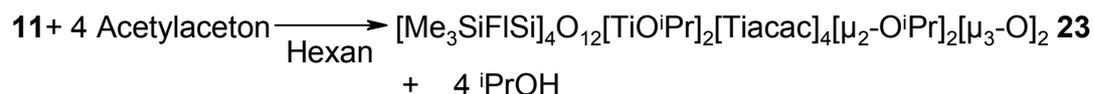
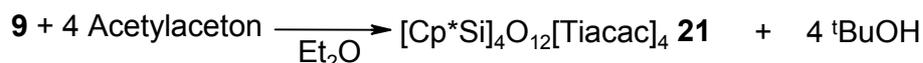


Abb. 2.16: Umsetzung von **9**, **8** und **11** mit Acetylaceton.

Die farblosen Produkte wurden IR- und NMR-spektroskopisch, durch Elementaranalyse und die Verbindungen **21** und **23** durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die im ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum beobachteten chemischen Verschiebungen können in Übereinstimmung mit der Struktur im Festkörper zugeordnet werden. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt für **21** und **22** jeweils eine scharfe Bande (**21**: SiO₃ δ= -80.43 ppm; **22**: SiO₃ δ= -78.64 ppm) und für **23** zwei Banden (δ= -61.87, -65.72 ppm) für die O₃Si-Einheit. Die IR-Spektren beider Verbindungen werden von Si-O-Ti-Streckschwingungen der Würfel zwischen 900 – 1000 cm⁻¹ dominiert. Einkristalle von [**21** · 4 Dioxan] konnten durch Umkristallisieren aus einer Diethylether/Dioxan-Mischung erhalten werden. Verbindung **22** kristallisiert aus verschiedenen Lösungsmitteln nur in Form von feinen Nadeln, die sich nicht für eine Röntgenstrukturbestimmung eignen. Einkristalle von **23** wurden aus einer konzentrierten Lösung in Diethylether gezüchtet. Zusätzlich zu vier Dioxanmolekülen aus dem Lösungsmittel sind vier Acetylacetonatoliganden an die Titanzentren von **21** gebunden (Abb. 2.17). Diese Bindungssituation führt zu einer sechsfach koordinierten, oktaedrischen Umgebung am Metall. Die durchschnittliche Ti-O_{acac}-Bindungslänge (2.05 Å) ist kürzer als der durchschnittliche Ti-O_{Dioxan}-Abstand (2.27 Å). Die Varianz und die Größenordnung der C-C- und C-O-Bindungslängen innerhalb der Acetylacetonatoliganden stimmen im Rahmen der Standardabweichungen mit ähnlichen Strukturen überein.²⁰

Die durchschnittliche Ti-O-Bindungslänge im Si₄O₁₂Ti₄ Käfig beträgt 1.81 Å. Die Ti-O-Si-Winkel im Gerüst liegen zwischen 148.06 ° und 162.95 °. Dies weist auf

eine Verzerrung des Käfigs hin. Weitere ausgewählte Strukturparameter sind in Tab. 2.3 angegeben.

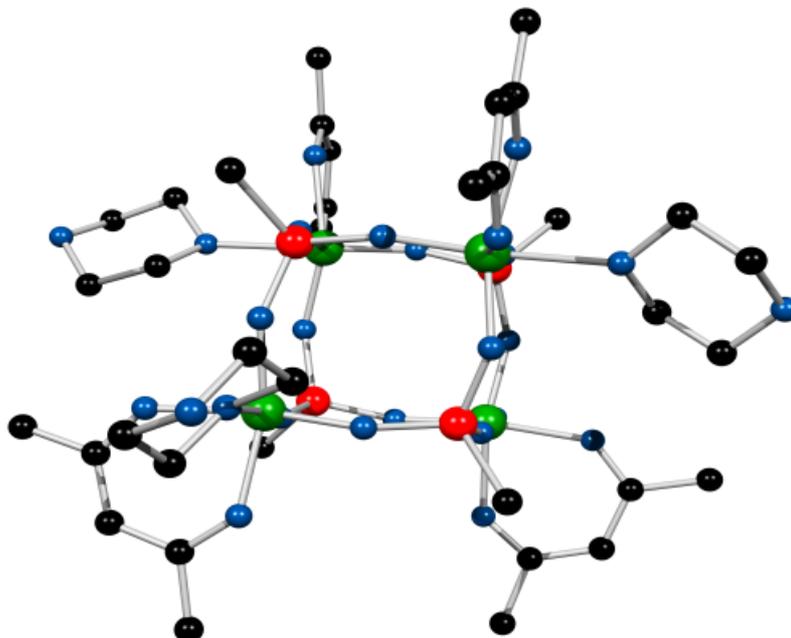


Abb. 2.17: Kugel-Stab Modell der Festkörperstruktur von **21**.¹⁶

$d(\text{Ti-O}_{\text{Si}})$	1.781(3)-1.833(3)
$d(\text{Ti-O}_{\text{acac}})$	2.038(3)-2.065(3)
$d(\text{Ti-O}_{\text{Dioxan}})$	2.237(3)-2.317(3)
$\angle(\text{O}_{\text{Si}}\text{-Ti-O}_{\text{Si}})$	99.25(11)-102.34(11)
$\angle(\text{O}_{\text{acac}}\text{-Ti-O}_{\text{acac}})$	80.15(10)-81.25(11)
$d(\text{Si-O})$	1.603(3)-1.634(2)
$\angle(\text{O-Si-O})$	107.82(14)-111.48(14)
$\angle(\text{Si-O-Ti})$	148.06(16)-162.93(16)
$d(\text{Si-C}_{\text{Cp}^*})$	1.884(4)-1.900(4)

Tab. 2.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **21**.

Die zentrale Struktureinheit von Verbindung **23** (Abb. 2.18 zeigt eine Seitenansicht) ist mit der der Ausgangsverbindung **11** vergleichbar, einem würfelfartigen Polyeder mit einem zusätzlichen "Dach", welches durch die Insertion der Ti(3)-(μ₃-O)₂-Ti(3a)-Einheit in eine Würfelfläche aus Si(1), Ti(2), Si(1a) and Ti(2a) gebildet wird. Vier Titanatome (Ti(1), Ti(1a), Ti(2) and Ti(2a)) tragen Acetylacetonatosubstituenten, während zwei Titanatome (Ti(3), Ti(3a)) noch an Isopropoxygruppen gebunden sind. Diese Bindungssituation führt zu einer Fünffachkoordination an Ti(1) and Ti(1a) mit trigonal bipyramidaler Geometrie, zu einer Sechsfachkoordination an Ti(2) and Ti(2a) mit oktaedrischer Geometrie und zu einer Fünffachkoordination an Ti(3) and Ti(3a) mit quadratisch pyramidaler Geometrie. Eine Aufsicht auf den oberen Teil des Moleküls ist in Abb. 2.19 dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tab. 2.4 angegeben.

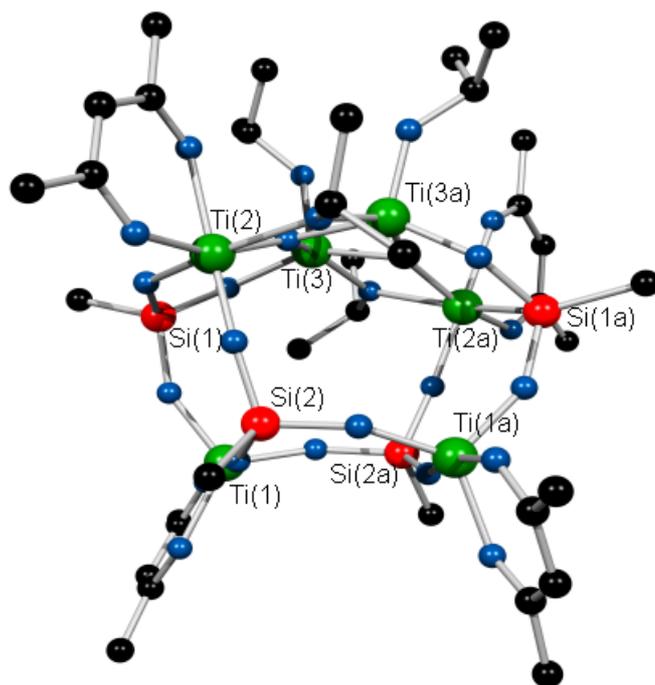


Abb. 2.18: Kugel-Stab Modell der Festkörperstruktur von **23**.¹⁶

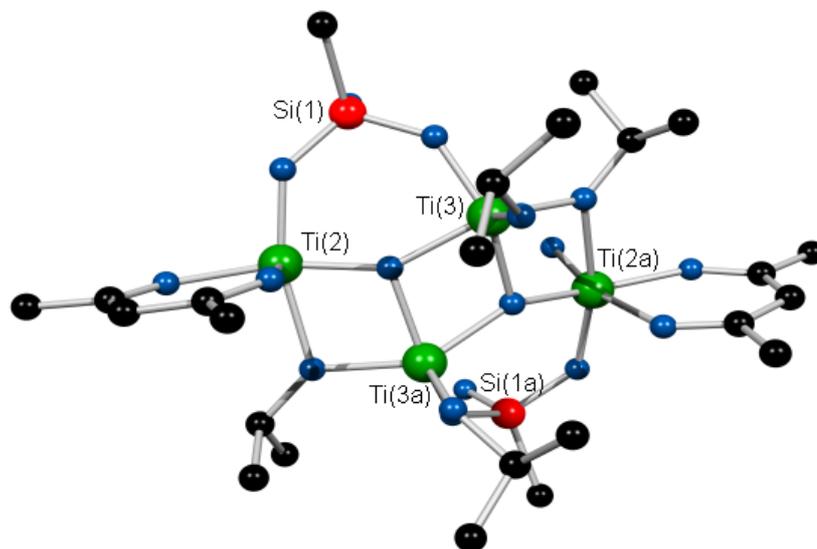


Abb. 2.19: Aufsicht auf die obere Hälfte von **23**.¹⁶

d(Ti-O_{Si})	1.790(1)-1.844(1) <i>endocyclisch</i> 1.817(1) <i>exocyclisch</i>
d(Ti-O_{acac})	1.960(1)-2.107(1)
∠(O_{Si}-Ti-O_{Si})	95.88(5)-113.00(5)
∠(O_{acac}-Ti-O_{acac})	80.10(5)-80.96(5)
d(Si-O)	1.613(1)-1.633(1)
∠(O-Si-O)	107.75(6)-111.87(6)
∠(Si-O-Ti)	134.74(7)-164.98(7)
<i>μ₂-O-Brückenmotiv</i>	
d(Ti-O)	1.942(1)-2.133(1)
∠(Ti-O_{iPr}-Ti)	100.54(5)
<i>μ₃-O-Brückenmotiv</i>	
d(Ti-O)	1.896(1)-1.968(1)
∠(Ti-O-Ti)	103.24(5)-147.17(6)

Tab. 2.4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **23**.

2.3.4 Funktionalisierung von Cp^R-Titanasiloxanen mit Allylacetacetat

Um reaktive Allylfunktionen in die Peripherie eines kubischen Titanasiloxans einzuführen, wurde Verbindung **8** mit Allylacetacetat umgesetzt (Abb. 2.20). Hierbei konnte jedoch kein funktionalisierter Käfig, sondern lediglich ein bicyclisches Spaltungsprodukt erhalten werden:

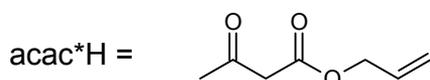


Abb. 2.20: Umsetzung von **8** mit Allylacetacetat.

Bei der Umsetzung von **8** mit vier Äquivalenten acac*H unter Abspaltung von *tert*-Butanol wurde die Verbindung **24** als Hauptprodukt aus einem Gemisch oligomerer Titanasiloxane durch fraktionierte Kristallisation erhalten (Abb. 2.20). Das farblose Produkt wurde IR- und NMR-spektroskopisch, durch Elementaranalyse und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt eine Bande für die SiO₃-Einheiten (δ = - 81.5 ppm) und die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren lassen sich in Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur interpretieren. Die IR-Spektren zeigen typische Si-O-Ti-Streckschwingungen bei 1021 cm⁻¹. Aus einer konzentrierten Lösung in Pentan wurden geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten. Die Struktur von **24** besteht aus zwei gegenüberliegenden RSiO₃-Einheiten, die durch drei (acac*)₂Ti-Einheiten verbrückt sind (Abb. 2.21). Die drei Titanzentren sind jeweils oktaedrisch mit Sauerstoffatomen koordiniert. Im Kristall sind ein acac*-Ligand und mehrere Allylgruppen fehlgeordnet. Die zwei sperrigen (Me₃Si)Fluorenyl-Reste stehen senkrecht zueinander. Die Ti-O-Si-Winkel (140.65 ° - 144.64 °) sind deutlich kleiner als die Ti-O-Si-Winkel in der kubischen, acetylacetonato-substituierten Verbindung **21** (148.06 ° - 162.93 °). Alle weiteren Bindungslängen und Winkel liegen in den für Cp^R-substituierte Titanasiloxane erwarteten Bereichen (Tab. 2.5).

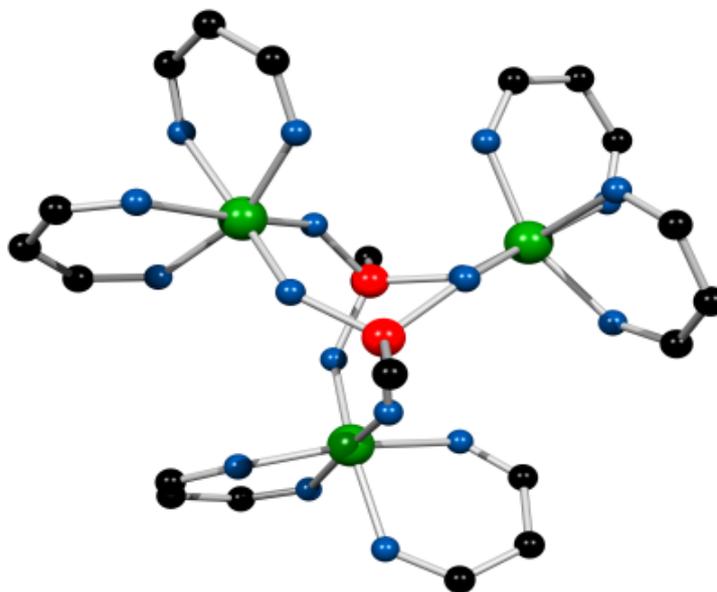


Abb. 2.21: Kugel-Stab Modell der Festkörperstruktur von **24**.¹⁶ Die Allylacetat-Liganden sind zur besseren Übersicht auf ihre C₃O₂-Einheiten reduziert.

$d(\text{Ti-O}_{\text{Si}})$	1.809(2) – 1.827(2)
$d(\text{Ti-O}_{\text{acac}})$	1.927(2) – 2.157(2)
$\angle(\text{O}_{\text{Si}}\text{-Ti-O}_{\text{Si}})$	97.26(11) – 99.17(12)
$\angle(\text{O}_{\text{acac}}\text{-Ti-O}_{\text{acac}})$	82.24(10) – 82.93(10)
$d(\text{Si-O})$	1.622(2) – 1.635(3)
$\angle(\text{O-Si-O})$	108.52(13) – 110.59(13)
$\angle(\text{Si-O-Ti})$	140.65(16) – 144.64(17)
$d(\text{Si-C}_{\text{Cp}^{\text{R}}})$	1.870(4), 1.874(4)

Tab. 2.5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **24**.

Das scheinbar einfache Si₂O₆Ti₃-Strukturelement in **24** ist bisher noch nicht beobachtet worden. Diese Tatsache kann durch den komplexen Mechanismus seiner Bildung durch die Spaltung und Umlagerung eines kubischen Ti-O-Si-Systems erklärt werden (Abb. 2.22):

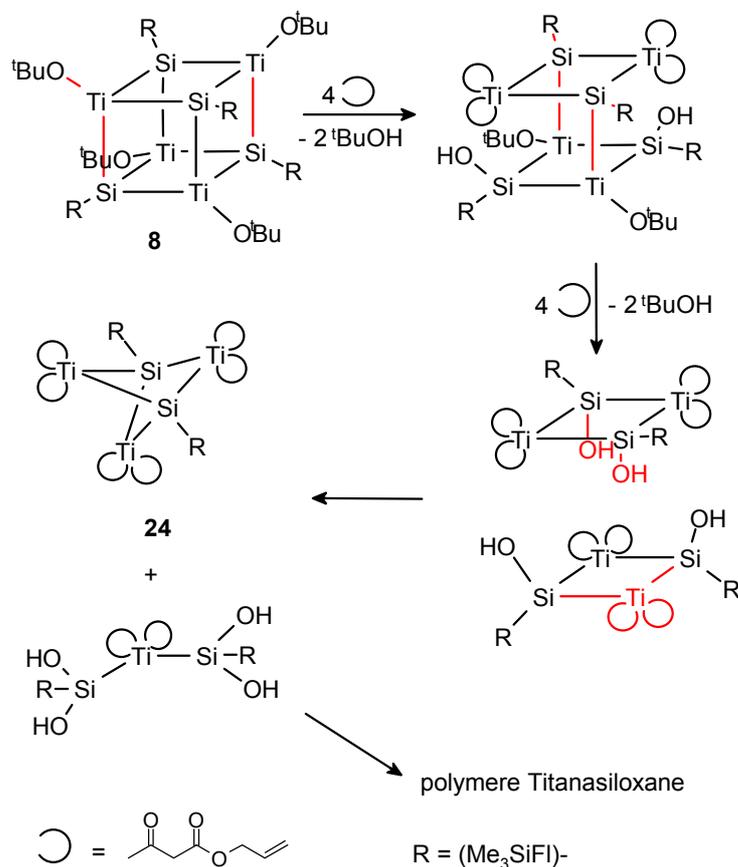


Abb. 2.22: Hypothetischer Reaktionsweg der Bildung von **24** unter Abbau des kubischen Titanasilsesquioxankäfigs von **8**. Die Moleküle sind zur besseren Übersicht schematisch dargestellt: Auf den Kantenmitten zwischen Si- bzw. Ti-Atomen befinden sich jeweils O-Atome.

Versuche, **24** gezielt aus zwei Äquivalenten RSi(OH)₃ und drei Äquivalenten Ti(acac*)₂(OⁱPr)₂ zu synthetisieren, waren erfolglos:

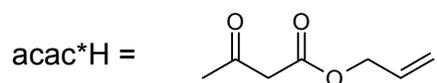
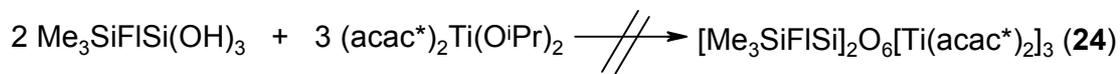


Abb. 2.23: Versuch einer alternativen Synthese von **24**.

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ergibt sich durch die Betrachtung der Reaktion von RSi(OH)₃ und Ti(acac)₂(OⁱPr)₂ (Abb. 2.24), die zu dem in Kap.1 beschriebenen Zyklus **14** (Abb. 2.25) führt:

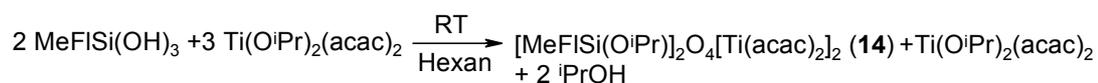


Abb. 2.24: Synthese des cyclischen Titanasiloxans **14**.

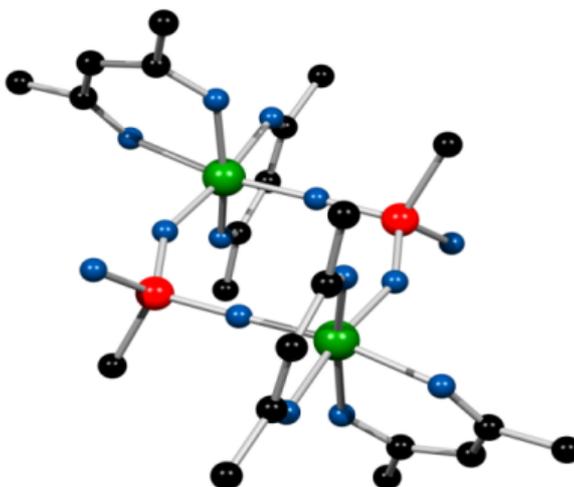


Abb. 2.25: Kugel-Stab Modell der Festkörperstruktur von **14**.¹⁶

Im ersten Schritt dieser Reaktion wird von zwei möglichen isomeren Strukturen der stabilere Achtring mit zwei transständigen Silanolgruppen gebildet, da so der

Abstand der voluminösen MeFl-Gruppen am größten ist. Dieser Si₂Ti₂O₄-Achtring kann aufgrund seiner trans-Geometrie nicht mit einer weiteren Titanspezies unter Ringschluß reagieren. Die Silanolgruppen reagieren mit dem im ersten Reaktionsschritt freiwerdenden Alkohol unter Bildung von zwei Si-O-R-Gruppen (Abb. 2.26).

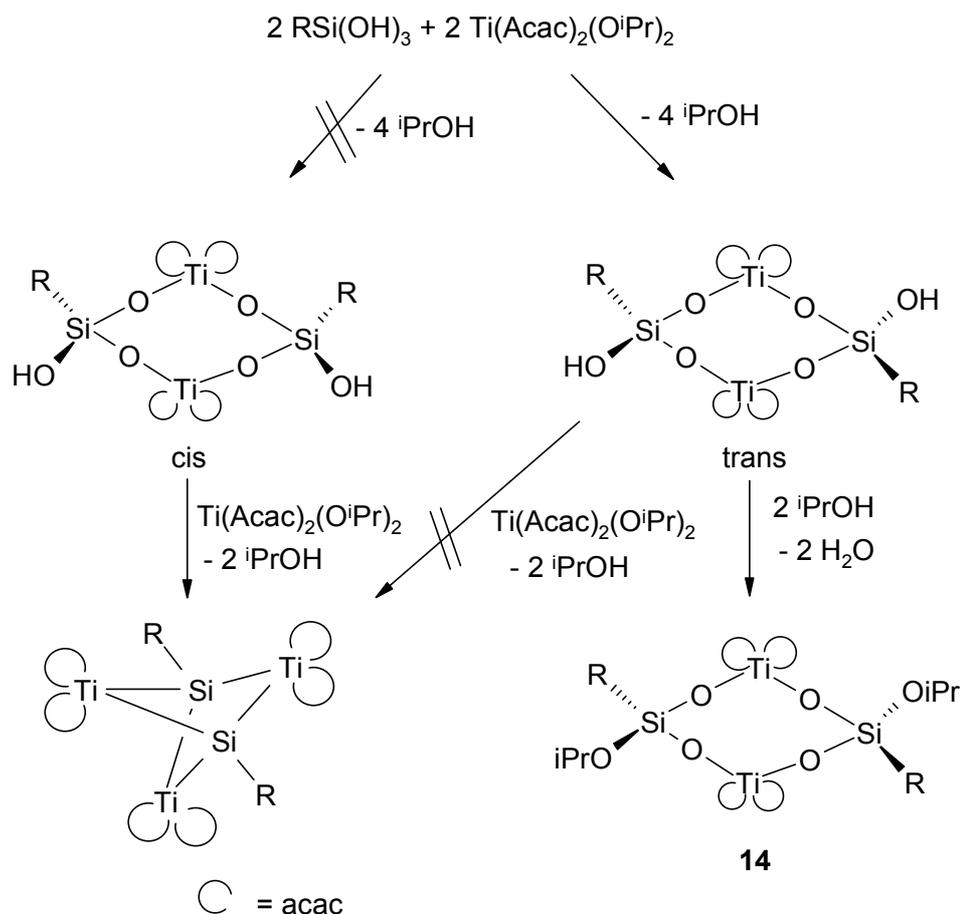


Abb. 2.26: Reaktionswege zur Bildung von **14**.

Diese Überlegungen zeigen, daß sowohl im Fall der Acetoacetyl- wie auch im Fall der Allylacetacetyl-substituierten Verbindung eine Bildung einer bicyclischen Verbindung durch Cokondensation aus sterischen Gründen unvorteilhaft ist. Dagegen ist die Spaltung von **8** eine Möglichkeit zur Synthese der bicyclischen Verbindung **24**.

2.4 Exkurs: Heterogene Epoxidierungskatalysatoren auf Titanasilikatbasis

Die katalytischen Eigenschaften des titanhaltigen Zeolits Titan-Silicalit-1 (TS-1)²¹ sind von beträchtlicher wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Bedeutung.²² Mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel ist TS-1 ein aktiver Katalysator für eine Reihe von Oxidationsreaktionen, wie z.B. der Epoxidierung von Alkenen zu Epoxiden, der Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden oder Ketonen, der Hydroxylierung von Aromaten und der Oxidation von Alkanen zu Alkohol-Keton Gemischen. Die limitierte Porengröße von TS-1 bereitet jedoch Probleme bei der Oxidation von sperrig substituierten Substraten. Diese Beobachtungen haben ein großes Interesse an katalytischen Eigenschaften von amorphen Si/Ti-Mischoxiden²³ und amorphen Formen von TiO₂ auf Siliciumdioxid als Trägermaterial²⁴ sowie an der Synthese von Zeolithen mit unterschiedlicher Porengröße,²⁵ in denen Titan in das SiO-Gerüst eingebaut ist, geweckt.

In letzter Zeit ist die Natur der Titanspezies im katalytischen Zentrum von Titanzeolithen, verbunden mit einem besseren Verständnis der katalytischen Eigenschaften, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.²⁶ Es wird allgemein akzeptiert, daß es sich bei den katalytisch aktiven Zentren in diesen Materialien um isolierte Titanatome auf Tetraederplätzen des Silikatgitters handelt.²²

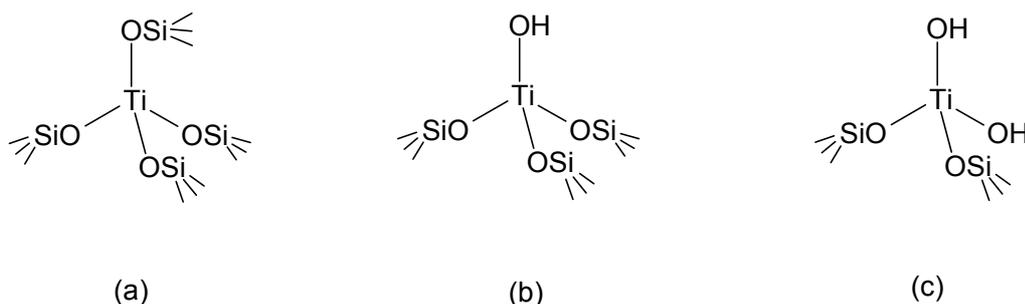


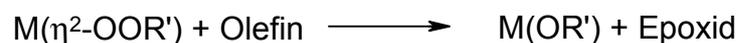
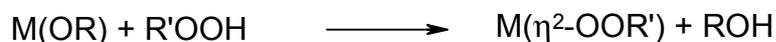
Abb. 2.27: Geometrien von Titanzentren im Gitter von Titanasilikaten: a) tetrapodal (geschlossener Gitterplatz), b) tripodal (offener Gitterplatz), c) bipodal

Titanzentren in offenen Gitterplätzen mit tripodaler Geometrie (Abb. 2.27, b) sind katalytisch besonders aktiv. Maschmeyer et al.²⁷ zeigten, daß tripodale Titanspezies, erzeugt durch das Einbringen geeigneter Titanverbindungen in die Poren von MCM-41, hohe katalytische Aktivität bei der Epoxidierung von Alkenen mit Alkylhydroperoxiden zeigen. Weitere Untersuchungen legten nahe, daß analoge

tripodale Zentren durch Hydrolyse von TiO₄-Einheiten in TS-1 entstehen.²⁸ Die treibende Kraft ist dabei der Abbau von Ringspannung um das Titanzentrum. Diese Hypothese wurde durch EXAFS- und Photoluminiszenz-Daten gestützt, die die Anwesenheit von geschlossenen Gitterstellen (tetrapodale Zentren, Abb. 2.27, a) und offenen Gitterstellen (tripodale Zentren, Abb. 2.27, b) in wasserfreien TS-1-Proben zeigen.²⁹ Zusätzlich zu geschlossenen und offenen Gitterstellen kann weiterhin auf die Anwesenheit von bipodalen Zentren (Abb. 2.27, c) geschlossen werden. In wasserfreien, kristallinen Titanasilikaten befindet sich Titan hauptsächlich in geschlossenen Gitterstellen mit zusätzlichen tri- und bipodalen Titanzentren als Defektstrukturen des Silikatgitters. In Anwesenheit von Wasser wird die sukzessive Bildung von zusätzlichen tripodalen und bipodalen Titanzentren durch Hydrolyse von Ti-O(Si) Bindungen geschlossener Titanzentren im Gitter erwartet.³⁰ Dieser Vorgang ist nach theoretischen Studien energetisch begünstigt.³¹ Trotz zahlreicher Arbeiten auf dem Gebiet der heterogenen Titanasilikat-Katalysatoren ist die Bedeutung der verschiedenen Geometrien von Titanzentren bei der Katalyse von selektiven Oxidationen noch nicht geklärt.

2.4.1 Mechanismus der Titan^{IV}-katalysierten Epoxidierung von Olefinen

Die ersten gezielten Untersuchungen des Reaktionsmechanismus der Titan^{IV}-katalysierten Epoxidierung von Olefinen mit Alkylhydroperoxiden wurden mit dem Sharpless-Katalysator durchgeführt.³²



Dabei spielt die Bildung einer Alkylperoxotitan-Verbindung Ti(OOR) durch Substitution eines Alkoxyliganden durch das Alkylhydroperoxid eine Schlüsselrolle. Die η^2 -Bindungssituation des Peroxoliganden wird von Ergebnissen quantenmechanischer Berechnungen³³ und durch die Struktur des von Boche et al.³⁴ publizierten Titankomplexes [TiN(EtO)₃OO^tBu]₂ mit Ti(η^2 -OOR)-Einheiten

bestätigt (Abb. 2.28). Dieser Peroxokomplex oxidiert Nucleophile, was den elektrophilen Charakter der Peroxogruppe demonstriert.

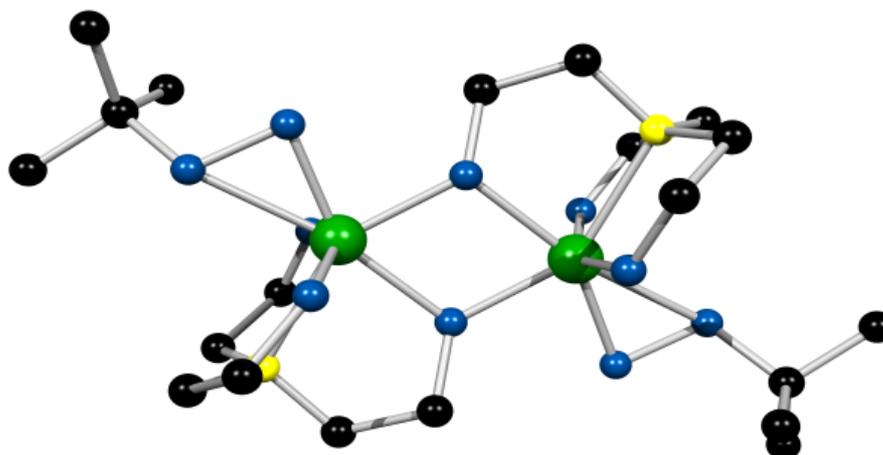


Abb. 2.28: Struktur des Titan-*tert*-Butylperoxokomplexes $[\text{TiN}(\text{EtO})_3\text{OO}^t\text{Bu}]_2$ mit $\text{Ti}(\eta^2\text{-OOR})$ -Einheiten.

Der Sauerstofftransfer vom Peroxid zum Olefin wird als Angriff der Doppelbindung auf das σ -gebundene Sauerstoffatom der $\text{Ti}(\eta^2\text{-OOR})$ -Einheit beschrieben und verläuft über einen spirocyclischen Übergangszustand zu einem labilen Epoxo-Alkoxo-Komplex (Abb. 2.29) DFT-Rechnungen von Sinclair und Catlow³⁵ unterstützen die Hauptpunkte des vorgeschlagenen Mechanismus:

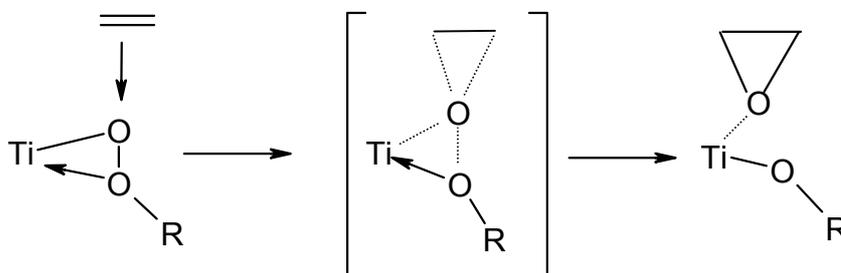


Abb. 2.29: Mechanismus der Sauerstoffübertragung von Peroxo-Titankomplexen auf Alkene.

Die Epoxidierung von Ethen mit H_2O_2 an heterogenen Titanasilikat-Katalysatoren verläuft ebenfalls über die Bildung einer $\text{Ti}(\eta^2\text{-OOR})$ -Spezies. Die

Sauerstoffübertragung wird von der Wechselwirkung des Ethen HOMO (π) zum LUMO des Katalysators (σ^*) bestimmt.

Im Fall von TS-1 ähnelt der gängigste Vorschlag des Mechanismus der Olefin-Epoxidierung mit H₂O₂ (in alkoholischer Lösung) dem oben diskutierten. Die größten Unterschiede treten beim Schritt der Sauerstoffübertragung auf. Aufgrund des ausgeprägten Lösungsmittel- und pH-Wert-Einflusses der TS-1 katalysierten Epoxidierung³⁶ wurde vorgeschlagen, daß eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen koordiniertem Lösungsmittel (ROH) und der terminalen OH-Gruppe des gebundenen Hydroperoxids die Stabilität der Zwischenstufe und des Übergangszustands erhöht (Abb. 2.30). Berechnete Übergangszustände (durch DFT und *ab initio* Methoden) unterstützen diesen Vorschlag,³⁷ obwohl die Koordination des protischen Lösungsmittels keine zwingende Voraussetzung zu sein scheint.³⁸

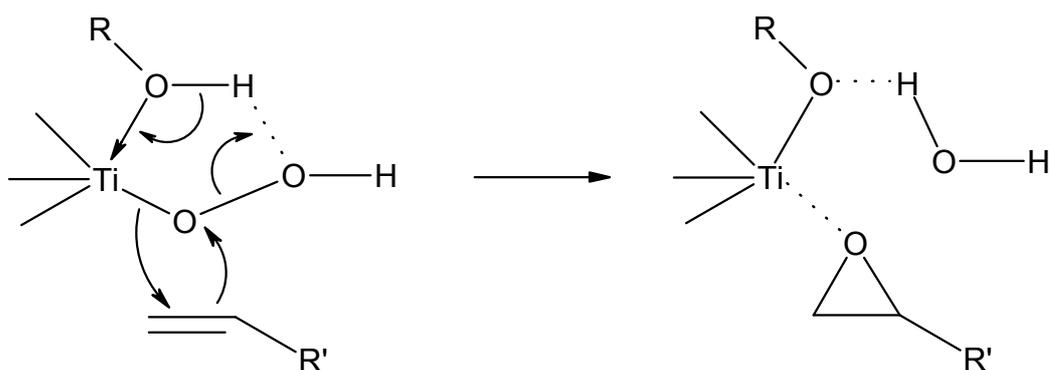


Abb. 2.30: Mechanismus der Sauerstoffübertragung von der Peroxotitaneinheit in TS-1 auf ein Alken.

Die Identifizierung des aktiven Zentrums in heterogenen Katalysatoren wird meist durch die Anwesenheit eines breiten Spektrums an chemisch nicht äquivalenten Struktureinheiten erschwert. Aus diesem Grund sind die Kenntnisse über Reaktionsmechanismen der meisten Heterogenkatalysatoren sehr begrenzt. Eine Methode dieses Problem zu umgehen ist die Synthese von strukturell definierten Modellkatalysatoren. Auf diese Weise kann die Geometrie eines bestimmten Metallzentrums direkt mit seinen katalytischen Eigenschaften korreliert werden.

2.5 Polycyclische Titanasiloxane als Modellsubstanzen für die Ti(IV)/SiO₂-katalysierte Epoxidierung von Olefinen

Angesichts der wachsenden Bedeutung, aber auch aufgrund des mangelnden mechanistischen Verständnisses der Ti(IV)/SiO₂-katalysierten Epoxidierung von Olefinen, beschäftigen sich verschiedene Forschergruppen mit der Untersuchung geeigneter molekularer Modellsysteme.³⁹ Bislang wurden dazu insbesondere kubische Titanasilsesquioxane betrachtet, die ein einzelnes Titanfragment in einem Siloxangerüst enthalten (Abb. 2.31).⁴⁰

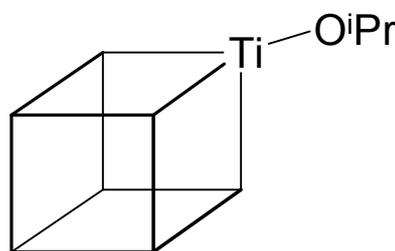


Abb. 2.31: Kubische Modellverbindung für die Ti(IV)/SiO₂-katalysierte Epoxidierung von Olefinen.

(Ecken entsprechen Si-^cHex-Einheiten, auf den Kantenmitten befinden sich jeweils μ-O-Atome).

Eine detaillierte Untersuchung der katalytischen Eigenschaften des kubischen Titanasilsesquioxans [2,6-ⁱPr₂C₆H₃)(Me₃Si)NSi]₄O₁₂[TiOEt]₄ wurde vor kurzem von Roesky et al. publiziert.¹⁰ Ein Titan-peroxokomplex, der durch Umsetzung dieser Verbindung mit vier Äquivalenten *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) entsteht, wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Dieser oxidiert Cyclohexen zum entsprechenden Epoxid (Abb. 2.32).

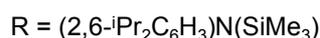
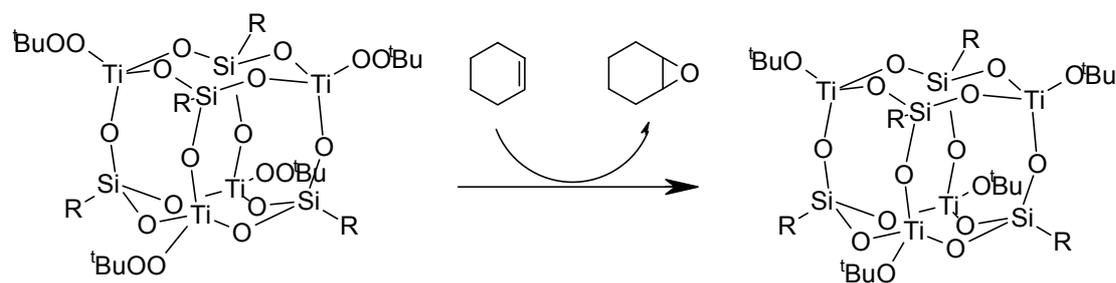


Abb. 2.32: Epoxidierung von Cyclohexen durch den Tetraperoxokomplex



Als Cp^R-substituierte Titanasilsesquioxane mit einem hohen Gehalt tripodaler, tetraedrischer Ti^(IV)-Zentren wurden die kubischen Verbindungen **8** und **9**, im Rahmen der Dissertation von M. Schneider,¹¹ auf ihre Katalyseaktivität in der Umsetzung von Cyclohexen mit TBHP getestet. In Anlehnung an literaturbeschriebene Katalyseversuche³⁹ wurden die Reaktionen mit einem Katalysator-Cyclohexen-TBHP-Verhältnis von 1 : 70 : 70 in CDCl₃ als NMR-Experiment durchgeführt. Die Reaktionsmischung wurde jeweils unter Schütteln für 1 h auf 50 °C erhitzt und im Anschluß sofort ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert. Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt, daß folgende Substanzen nebeneinander vorliegen: Cyclohexen, Cyclohexen-Epoxid, ^tBuOH, TBHP und der Katalysator.⁴¹ Es bildet sich also selektiv das Cyclohexen-Epoxid. Die Titanasilsesquioxan-Katalysatoren konnten unverändert aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen werden.

Der Cyclohexen-Umsatz und die Umsatzzahl (turnover frequency, TOF)⁴² lassen sich aus dem Integralverhältnis von Olefin- (5.59 ppm) und Epoxy-Wasserstoff (3.10 ppm) errechnen (Abb. 2.33) und sind in Tab. 2.6 aufgeführt.

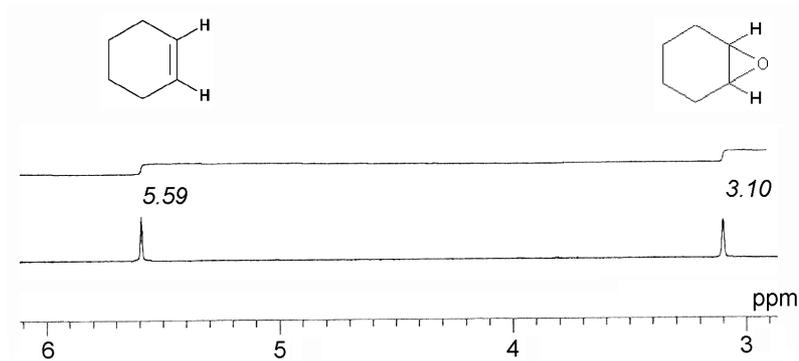


Abb. 2.33: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums des Reaktionsgemisches nach einstündigem Erhitzen auf 50 °C.

Zum Vergleich sind in Tab. 2.6 auch die entsprechenden Werte von (°Hexyl)₇Si₇O₁₂Ti(OⁱPr) angegeben. Die nahezu übereinstimmenden TOF-Daten deuten darauf hin, daß in **8** und **9** alle vier Titanzentren unabhängig voneinander katalytisch aktiv sind.

Katalysator	Cyclohexen-	
	Umsatz [%]	TOF [h ⁻¹]
8	50	319
9	69	338
°Hex ₇ Si ₇ O ₁₂ Ti(O ⁱ Pr)	48	324

Tab. 2.6: Ergebnisse der Katalyseversuche mit TBHP.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die katalytischen Eigenschaften der kubischen, am Titan funktionalisierten Cp^R-Titanasiloxane **17**, **18**, **19** und **21** untersucht. Um einen Vergleich mit den Ausgangsverbindungen **8** und **9** zu ermöglichen, wurden identische Katalysebedingungen gewählt. Die Reaktionen wurden mit einem Katalysator-Cyclohexen-TBHP-Verhältnis von 1 : 70 : 70 in CDCl₃ als NMR-Experiment durchgeführt. Die Reaktionsmischung wurde jeweils unter Schütteln für 1 h auf 50 °C erhitzt und im Anschluß sofort ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 2.7 dargestellt:

Katalysator	Cyclohexen-	
	Umsatz [%]	TOF [h ⁻¹]
17	20	204
18	0	0
19	0	0
21	0	0

Tab. 2.7: Ergebnisse der Katalyseversuche mit TBHP.

Die Untersuchungen zeigen, daß lediglich die Verbindung **17** eine nachweisbare Katalyseaktivität aufweist, die jedoch mit einer TOF von 204 [h⁻¹] deutlich geringer ist als diejenige der Stammverbindung **8** mit 319 [h⁻¹]. Diese Befunde können in Übereinstimmung mit dem Mechanismus der Katalyse erklärt werden:

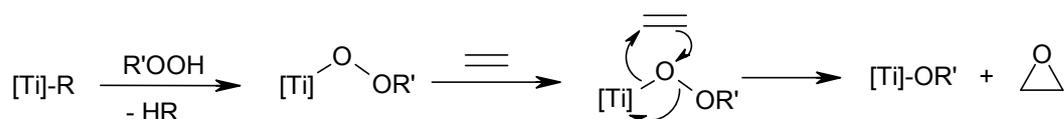


Abb. 2.34: Vorschlag des Reaktionsmechanismus von Sheldon et al.⁴³

Der erste Schritt der Katalyse erfordert die Substitution eines Liganden am Titanatom. Im Gegensatz zu den Alkoxygruppen in **8** und **9** weisen die Dimethylhydroxylamidoliganden in **18** und **19** eine zusätzliche Stabilisierung durch die β -Donor-Wechselwirkung des Stickstoffatoms zum Titan ähnlich der Ti(η^2 -OOR)-Einheit auf, so daß eine Substitution durch TBHP wesentlich erschwert ist. Auch die Acetylacetonatoliganden in **21** sind wesentlich fester an die Titanzentren gebunden als entsprechende Alkoxygruppen. Die Beobachtung einer katalytischen Aktivität bei der Ph₃SiO-substituierten Verbindung **17** zeigt, daß Ti-O(Si)-Bindungen in Titanasiloxanen ebenso wie Ti-OR-Bindungen durch TBHP gespalten werden können. Die geringere Katalyseaktivität von **17** deutet aber auf eine etwas größere Stabilität der Ti-O(Si)-Bindungen hin.

Bei der Umsetzung von **17** mit vier Äquivalenten TBHP bei RT wird NMR-spektroskopisch die Bildung von Ph₃SiOH, sowie eine Verbreiterung der (Me₃Si)Fluorenyl-Signale beobachtet, was als Indiz für den Abbau des Si-O-Ti-Käfigs gewertet wird. Exocyclische und endocyclische Ti-O(Si)-Bindungen werden also durch TBHP gleichermaßen gespalten.

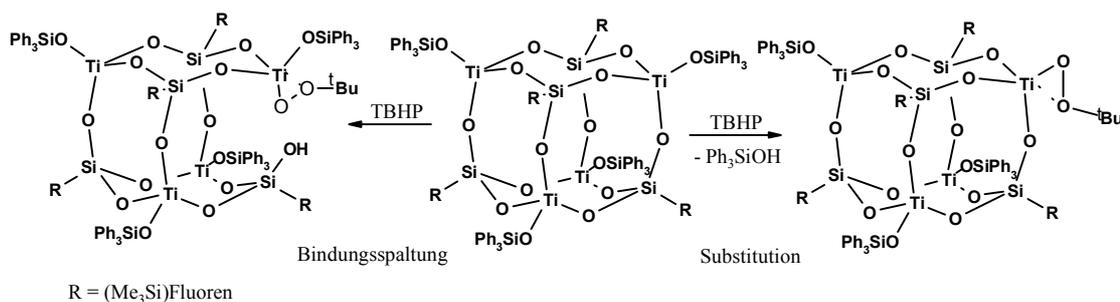


Abb. 2.35: Alternative Reaktionswege bei der Umsetzung von **17** mit TBHP.



Abb. 2.36: Umsetzung von **8** mit 4 Äquivalenten TBHP.

Der *tert*-Butylperoxokomplex (**25**) konnte durch Reaktion von **8** mit 4 Äquivalenten ^tBuOOH synthetisiert werden (Abb. 2.36) und läßt sich NMR-spektroskopisch charakterisieren. Im ¹H-NMR-Spektrum ist das Singulett der *tert*-Butylgruppe gegenüber der Ausgangsverbindung deutlich zu höherem Feld verschoben (0.70 ppm (**25**), 0.96 ppm (**8**)), noch signifikanter ist die Verschiebung im ¹³C-NMR-Spektrum (C(CH₃)₃: 25.2, 90.8 ppm (**25**), 32.2, 86.2 ppm (**8**)). Der Komplex zersetzt sich selbst bei tiefen Temperaturen innerhalb einiger Stunden zu unlöslichen amorphen Feststoffen.

2.6 Fazit

Polycyclische Cp^R-substituierte Titanasiloxane können durch Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen Triphenylsilanol, N,N-Dimethylhydroxylamin und Acetylaceton an ihren Titanzentren selektiv funktionalisiert werden, ohne daß ein Abbau der anorganischen Kernstruktur oder eine Si-Cp^R Bindungsspaltung erfolgt. Für quantitative Funktionalisierungsreaktionen sind chelatisierende Liganden, die die Koordinationszahl am Titan erhöhen, besonders günstig. Derartige Funktionalisierungen direkt am anorganischen Kern von Käfigmolekülen könnten zur Einführung polymerisierbarer organischer Substituenten wie z.B. Allylgruppen in polycyclische Titanasiloxane genutzt werden. Diese stellen dann potentielle strukturell definierte Baueinheiten für anorganisch-organische Hybridmaterialien⁴⁴ dar.

Die in den Verbindungen **20** und **24** nachgewiesenen Umlagerungen dokumentieren die Labilität der Ti-O-Si-Käfige gegenüber einer durch Elektrophile (H⁺) oder Nukleophile (RO⁻) induzierten Spaltung von Ti-O-Si-Bindungen. Aufgrund dieser Eigenschaft der Cp^R-substituierten Titanasiloxane muß bei allen Funktionalisierungsreaktionen mit geeigneten Reagenzien in exakt stöchiometrischen Anteilen gearbeitet werden, um Nebenreaktionen unter Käfigabbau zu vermeiden. Da Oligomerisierungen unter Käfigabbau durch Säuren und Basen katalysiert werden, muß unter möglichst neutralen Reaktionsbedingungen gearbeitet werden. Mit basischen oder sauren Reagenzien werden Substitutionen oft nur mit begleitendem Käfigabbau beobachtet (s. Kap. 3).

Kubische Cp^R-substituierte Titanasiloxane stellen geeignete Modellsubstanzen für industrielle Epoxidierungskatalysatoren dar. Im Verlauf des Katalysezyklus werden alle Alkoxygruppen an den vier Titanzentren der Modellverbindung durch Peroxoalkyl-Liganden substituiert. Mit Verbindung **25** konnte der Tetra-*tert*-Butylperoxokomplex eines kubischen Cp^R-Titanasiloxans dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Ein Vergleich der Katalyseraten von kubischen Cp^R-Titanasiloxanen mit unterschiedlichen Substituenten und unterschiedlichen Koordinationszahlen am Titan bestätigt den von Sheldon et al. aufgestellten Mechanismus der Epoxidierung.

2.7 Experimentaltteil

Arbeitstechnik

Sämtliche experimentellen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Inertgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte waren entsprechend vorbereitet und die Lösungsmittel nach Standardmethoden absolutiert. Sofern keine Literaturvorschriften zur Synthese der Edukte angegeben sind, waren die Chemikalien entweder im Arbeitskreis vorhanden oder wurden käuflich erworben.

Instrumentelle Analytik

Schmelzpunkte (n. korr.): Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparat (abgeschmolzene Kapillarröhrchen)

NMR-Spektren: Bruker Avance DRX 500

¹H-NMR 500.1 MHz, ext. TMS

¹³C{¹H}-NMR 125.8 MHz, ext. TMS

²⁹Si{¹H}-NMR 99.4 MHz, ext. TMS

Wenn nicht anders angegeben, sind sämtliche Kernresonanz-Spektren bei 300 K mit Tetramethylsilan als externem Standard gemessen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen δ erfolgt in ppm, die der Kopplungskonstanten J in Hz.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

br	breit
d	Dublett
dd	Doppel-Dublett
m	Multiplett
q	Quadruplett
sep	Septett
s	Singulett
t	Triplett

IR-Spektren: Bruker Vector 22

Die Angabe der Banden erfolgt in cm⁻¹.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

br	breit
m	mittel
s	stark
sh	Schulter
vs	sehr stark
w	schwach

CHN-Analysen: Perkin-Elmer-240-Elementanalysator,
Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie,
Universität Bielefeld.

Abweichungen von berechneten Werten kommen, wie bei vergleichbaren Systemen beschrieben,¹⁰ durch die Bildung von Metallcarbiden und Nitriden, sowie durch den Einschluß von Lösungsmittelmolekülen im Kristall zustande.

Röntgenstrukturen: Siemens P2(1) Diffraktometer,
Nonius KappaCCD

Folgende Ausgangsverbindung wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert:

N,N-Dimethylhydroxylamin (HONMe₂) wurde aus dem Hydrochlorid durch Umsetzung mit flüssigem NH₃ gewonnen.⁴⁵

[Me₃SiFlSi]₄O₁₂[TiOSiPh₃]₄ (17):

a) Bei 0° C werden 0.17 g (0.60 mmol) HOSiPh₃ in 5 ml THF unter starkem Rühren zu einer Lösung von 0.25 g (0.15 mmol) **8** in 20 ml THF getropft. Die Mischung wurde weitere 16 h gerührt. Nach der Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man einen farblosen Feststoff. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung in Hexan erhalten.

Ausbeute: (0.36 g, 0.14 mmol, 93 %).

b) Bei 0 °C werden 0.38 g (1.38 mmol) HOSiPh₃ in 10 ml THF unter starkem Rühren zu einer Lösung von 0.58 g (0.35 mmol) **10** in 40 ml THF getropft. Die Mischung wurde weitere 16 h gerührt, dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung in Hexan erhalten.

Ausbeute: (0.86 g, 0.34 mmol, 97 %),

Fp.: < 250°C (Zers.).

¹H NMR (CDCl₃): δ = - 0.60 (1s, 36H, *Me*), 6.79, 6.97 (2t, ³J_{H-H} = 7.2, 16H, *aromat-H*), 7.33 (m, 60H, *aromat-H*), 7.48, 7.62 (2d, ³J_{H-H} = 7.1, 6.8, 16H, *aromat-H*).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = - 2.0 (*Me*), 40.9 (*allyl-C*), 119.6, 124.2, 124.4, 125.6, 127.9, 129.8, 130.1, 135.1 (*aromat-C*), 139.8, 144.1 (*vinyl-C*).

²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 4.74 (*-SiMe₃*), - 12.37 (*-SiPh₃*), - 78.21 (*-SiO₃*).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 514 (s), 697 (m), 712 (m), 739 (w), 836 (sh), 855 (sh), 917 (vs), 998 (w), 1028 (w), 1119 (w), 1171 (vs), 1187 (w), 1262 (s), 1428 (s), 2924 (m), 2961 (m), 3023 (w), 3067 (m).

Elementaranalyse: Berechnet für C₁₃₆H₁₂₈Si₁₂O₁₆Ti₄ (2547.09): C, 63.44; H 5.16.
Gefunden: C, 63.48; H 5.46.

[Me₃SiFISi]₄O₁₂[TiONMe₂]₄ (18):

Bei 0 °C werden 38 µL (0.55 mmol) Me₂NOH unter starkem Rühren zu einer Lösung von 0.24 g (0.14 mmol) **8** in 20 ml Hexan getropft. Die Mischung wird bei Raumtemperatur weitere 16 h gerührt. Nach der Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man einen farblosen Feststoff. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung in Hexan/CH₂Cl₂ erhalten.

Ausbeute: (0.22 g, 0.13 mmol, 93 %),

Fp.: < 250°C (Zers.).

¹H NMR (CDCl₃): δ = - 0.25 (s, 36H, *Me*), 2.37 (s, 24H, *Me*), 7.22, 7.31 (2t, ³J_{H-H} = 7.2, 8H, *aromat-H*), 7.65, 7.80 (2d, ³J_{H-H} = 7.7, 7.6, 8H, *aromat-H*).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = - 1.8 (*Me*), 42.84 (*allyl-C*), 49.2 (*Me*), 119.0, 124.0, 125.4, 125.7 (*aromat-C*), 140.0, 146.5 (*vinyl-C*).

²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 5.0 (-*SiMe*₃), - 77.3 (-*SiO*₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 539 (w), 598 (w), 654 (s), 689 (w), 722 (sh), 739 (s), 838 (s), 889 (s), 962 (vs), 1048 (vs), 1172 (sh), 1248 (s), 1308 (w), 1434 (s), 1608 (m), 2928 (m), 2956 (m), 3060 (m).

Elementaranalyse: Berechnet für C₇₂H₉₂N₄O₁₆Si₈Ti₄ (1685.76): C, 51.31; H, 5.51; N, 3.32. Gefunden: C, 51.13; H, 5.51; N, 3.24.

[Me₃SiFlSi]₄O₁₂[TiONMe₂]₆[μ₂-ONMe₂]₂[μ₃-O]₂ (20):

Eine Lösung von 0.19 g (0.09 mmol) (11) in 20 ml Hexan wird bei 0 °C unter starkem Rühren mit 49 μl (0.72 mmol) HONMe₂ tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 h gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen. Der Rückstand wird in 20 ml Ether aufgenommen; die Lösung wird filtriert und bis zur Trübung eingeeengt. Bei RT werden aus einer konzentrierten Lösung in Diethylether farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0.17 g (0.1 mmol, 92 %),

Fp.: < 250°C (Zers.).

¹H NMR (CDCl₃): δ = - 0.10 (s, 18H, *Me*), - 0.15 (s, 18H, *Me*), 2.25 (s, 12H, *Me*), 2,32 (s, 12H, *Me*), 2.37(s, 12H, *Me*), 3.00 (s, 12H, *Me*), 7.17 - 7.33 (m, 16H, *aromat-H*), 7.65-7.83 (m, 16H, *aromat-H*).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = - 2.1, -1.8 (*Me*), 42.0, 44.3 (*allyl-C*), 49.2, 49.9, 50.5, 65.9 (*Me*), 118.9 - 119.6, 124.0 - 125.1, 125.4 - 125.7 (*aromat-C*), 139.0 - 140.0, 145.5 - 147.0 (*vinyl-C*).

²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 4.78, 4.08, (-*SiMe*₃), -55.1, -63.0 (-*SiO*₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 432 (w), 488 (w), 653 (m), 721 (w), 740 (m), 800 (s), 880 (w), 949 (m), 1046 (vs), 1080 (vs), 1172 (sh), 1262 (vs), 1332 (w), 1435 (s), 2360 (w), 2905 (m), 2963 (s).

Elementaranalyse: Berechnet für C₈₀H₁₁₆N₈O₂₂ Si₈Ti₆ (2053.81): C, 46.79; H, 5.69; N, 5.46. Gefunden: C, 40.20; H, 6.36; N, 2.84.

Umsetzung von 11 mit N,N-Dimethylhydroxylamin:

Eine Lösung von 1.03 g (0.48 mmol) (**11**) in 40 ml Hexan wird bei 0 °C unter starkem Rühren mit 266 µl (3.87 mmol) HONMe₂ tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 h gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen. Der Rückstand (1.01 g) wird in 20 ml Ether aufgenommen; die Lösung wird filtriert und bis zur Trübung eingeeengt. Bei RT werden aus einer konzentrierten Lösung in Diethylether farblose Kristalle erhalten, die NMR-spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalyse als Verbindung **18** identifiziert werden. In der Mutterlauge wird neben **18** eine Titan-Hydroxylamidospesies nachgewiesen.

¹H NMR (CDCl₃): δ = - 0.25 (s, 36H, *Me*), 2.37 (s, 24H, *Me*) 3.00 (s, 24H, *Me*), 7.22, 7.31 (2t, ³J_{H-H} = 7.2, 8H, *aromat-H*), 7.65, 7.80 (2d, ³J_{H-H} = 7.7, 7.6, 8H, *aromat-H*).

[Cp*Si]₄O₁₂[Tiacac]₄ (21):

Bei 0 °C werden 0.11 g (1.08 mmol) Acetylaceton unter starkem Rühren zu einer Lösung von 0.36 g (0.27 mmol) **9** in 40 ml Diethylether getropft. Es bildet sich eine gelbe Lösung, die weitere 16 h gerührt wird. Nach der Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man einen farblosen Feststoff. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von [**21** · 4 Dioxan] wurden aus einer Lösung in Diethylether/Dioxan erhalten.

Ausbeute: (0.45 g, 0.25 mmol, 93 %),

Fp.: < 250°C (Zers.).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (s, 12H, *Me*), 1.87, 1.94, 1.96 (3s, 72H, *Me*), 3.67–3.70 (b, 8H, *Dioxan*) 5.57 (s, 4H, *acac*).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.1, 11.5, 14.5 (*Me*), 24.6, 25.0 (*acac*), 51.4 (*allyl-C*), 68.3 (*Dioxan*), 103.9 (*acac*), 132.2, 139.7 (*vinyl-C*), 190.2, 191.9 (*acac*).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = - 80.43.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 430 (s), 530 (m), 657 (m), 665 (m), 875 (sh), 975 (vs), 1057 (sh), 1281 (m), 1365 (s), 1439 (m), 1526 (s), 1596 (s), 2857 (s), 2918 (s).

Elementaranalyse: Berechnet für C₆₀H₈₈O₂₀Si₄Ti₄ (1433.21): C, 50.28; H, 6.19. Gefunden: C, 53.25; H, 6.35.

[Me₃SiFISi]₄O₁₂[acacTi]₄ (22):

Eine Lösung von 0.65 g (0.37 mmol) (**8**) in 30 ml Ether wird bei 0 °C unter starkem Rühren mit 0.15 g (1.50 mmol) Acetylaceton tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 h gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen.

Ausbeute: (0.81 g, 0.37 mmol, 99 %),

Fp.: < 250°C (Zers.).

¹H NMR (CDCl₃): δ = - 0.34 (s, 36H, *Me*), 1.84 (s, 24H, *Me*), 5.54 (s, 4H, *acac*) 7.17, 7.21 (2t, ³J_{H-H} = 7.5, 16H, *aromat-H*), 7.72, 7.92 (2d, ³J_{H-H} = 7.4, 7.6, 16H, *aromat-H*).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = - 2.1 (*SiMe₃*), 25.8, (*acac*), 43.7 (*allyl-C*), 103.9 (*acac*), 118.8, 123.5, 124.9, 125.7, (*aromat-C*), 139.9, 147.7 (*vinyl-C*), 190.2 (*acac*).

²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 5.46, -78.64.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 447 (m), 492 (m), 543 (w), 567 (w), 627 (w), 667 (m), 741 (m), 855 (m), 878 (w), 960 (vs), 1026 (s), 1173 (sh), 1245 (m), 1261 (m), 1279 (m), 1358 (s), 1432 (m), 1524 (s), 1584 (m), 2922 (w), 2960 (m), 3060 (w).

Elementaranalyse: Berechnet für C₈₄H₉₆O₂₀Si₈Ti₄ (1841.90): C, 54.78; H, 5.25.

Gefunden: C, 47.18; H, 5.79.

[Me₃SiFlSi]₄O₁₂[TiOⁱPr]₂[TiAcac]₄[μ₂-ⁱPrO]₂[μ₃-O]₂ (23):

Bei 0 °C werden 145 μl (1.41 mmol) Acetylaceton unter starkem Rühren zu einer Lösung von 0.50 g (0.24 mmol) **11** in 30 ml Hexan getropft. Die Mischung wird weitere 16 h gerührt. Nach der Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man einen farblosen Feststoff. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden bei – 30 °C aus einer konzentrierten Lösung in Diethylether erhalten.

Ausbeute: (0.45 g, 0.20 mmol, 83 %),

Fp.: < 250°C (Zers.).

¹H NMR (CDCl₃): δ = -0.45 - -0.13 (m, 36H, *Me*), 0.90, 0.87, 0.83, 0.69 (d, ³J_{H-H} = 3.8, 12H, CH(CH₃)₂), 1.77 – 2.30 (m, 24 H, *Me*), 3.82 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 7.13 – 7.24, (m, 16H, *aromat-H*), 7.65-7.90 (m, 16H, *aromat-H*).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -2.2 (b, SiMe₃), 25.2, 25.7, 26.1(CH(CH₃)₂), 43.0 (*allyl-C*), 65.9 (CH(CH₃)₂), 118.7, 123.3, 124.9, 125.8 (*aromat-C*), 139.9, 147.3 (*vinyl-C*), 190.4 (*acac*).

²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 5.01, 4.73, 4.06, - 61.87, - 65.72.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 447 (m), 499 (w), 689 (w), 541 (w), 663 (m), 739 (m), 800 (s), 948 (m), 1021 (vs), 1102 (sh), 1172 (sh), 1262 (s), 1360 (s), 1433 (m), 1526 (s), 1594 (s), 2963 (m).

Elementaranalyse: Berechnet für C₉₆H₁₂₄Si₈O₂₆Ti₆ (2206.00): C, 52.27; H, 5.67.
Gefunden: C, 49.91; H, 5.67.

[Me₃SiFISi]₂O₆[Ti(Acac*)₂]₃ 24:

Eine Lösung von 0.63 g (0.36 mmol) (**8**) in 50 ml Hexan wird bei RT unter starkem Rühren mit 0.21 g (1.45 mmol) Allylacetacetat (Acetylessigsäureallylester) tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 h gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen. Der Rückstand wird in 30 ml Pentan aufgenommen und die Lösung wird filtriert. Aus dem Filtrat erhält man bei – 30 °C gelbe Kristalle von **24**.

Ausbeute: (0.32 g, 0.20 mmol, 55 %),

Fp.: < 250°C (Zers.).

¹H NMR (CDCl₃): δ = - 0.21 (s, 18H, *SiMe₃*), 2.26 (s, 9H, *Me*), 4.63 (d, ³J_{H-H} = 5.8, 6H, *allyl-H*), 5.13 – 5.29 (m, 12 H, *vinyl-H*), 7.11 – 7.30(m, 9H, *aromat-H*), 7.72-7.93 (m, 9H, *aromat-H*).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = - 2.0 (*SiMe₃*), 22.3, 24.5, 30.2 (*Me*) 50.0 (*allyl-C*), 65.2, 65.9, 66.0 (OCH₂-) 117.5 – 119.17, 123.7 – 125.4 (*aromat-C*), 131.5, 132.1, 132.2, 139.9, 146.4, 146.8 (*vinyl-C*), 172.5, 172.7, 184.0, 184.3 (*acac**).

²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 4.01, - 81.45.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 454 (w), 499 (w), 740 (sh), 800 (s), 1021 (s), 1099 (s), 1262 (s), 1446 (w), 1539 (m), 1614 (m), 2358 (w), 2963 (m).

Elementaranalyse: Berechnet für C₇₄H₈₈O₂₄Si₄Ti₃ (1617.49): C, 54.95; H, 5.48. Gefunden: C, 54.88; H, 5.55.

[Me₃SiFlSi]₄O₁₂[TiOO^tBu]₄ (25):

Eine Lösung von 0.47 g (0.27 mmol) (**8**) in 40 ml Ether wird bei 0 °C unter starkem Rühren mit 0.49 ml (2.70 mmol) *tert*-Butylhydroperoxid (5.5 M in Dekan) tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei 0 °C 16 h gerührt. Man erhält eine orange-braune Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile werden i.V. abgezogen.

Ausbeute: (0.60 g, 0.26 mmol, 96 %),

Fp.: (Zers. bei RT).

¹H NMR (CDCl₃): δ = - 0.24 (s, 36H, *Me*), 0.70 (s, 36H, *OOtBu*), 7.18, 7.25 (2t,

³J_{H-H} = 7.3, 8H, *aromat-H*), 7.71, 7.80 (2d, ³J_{H-H} = 7.8, 7.4, 8H, *aromat-H*).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = - 2.1 (*Me*), 25.2 (C(CH₃)₃), 41.6 (*allyl-C*), 90.8 (C(CH₃)₃),

119.3, 124.3, 125.1, 125.7, (*aromat-C*), 140.26, 145.34 (*vinyl-C*).

²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 5.0 (*SiMe₃*), - 78.2 (*SiO₃*).

2.8 Literatur und Anmerkungen

- 1 A. Mutluay, Dissertation, Bielefeld, **1998**.
- 2 U. Dittmar, B. J. Hendan, U. Flörke, H. C. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 489, 185.
- 3 G. J. de A. A. Soler-Illia, E. Scolan, A. Louis, P. A. Albouy, C. Sanchez, *New J. Chem.* **2001**, 25, 156.
- 4 a) P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, 6, 123.
b) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 1.
c) P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2237.
- 5 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, 32, **1976**, 751.
- 6 Der folgende Übersichtsartikel gibt einen guten Überblick über Synthese und Chemie von Silsesquioxanen: F. J. Feher, *Gelest Catalog, Si, Ge, Sn*, **1998**, 32.
- 7 D. Hoebbel, M. Nacken, H. Schmidt, V. Huch, M. Veith, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8 (1), 171.
- 8 T. Maschmeyer, M. C. Klunduk, C. M. Martin, D. S. Shephard, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* **1997**, 1874.
- 9 Zur besseren Übersicht sind die Substituenten am Silicium und den Titan-O-Atomen nur durch die *ipso*-C Atome repräsentiert.
- 10 M. Fujiwara, H. Wessel, P. Hyung-Suh, H. W. Roesky, *Tetrahedron*, 58, **2002**, 239.
- 11 M. Schneider, Dissertation, Universität Bielefeld, **1999**.
- 12 R. West, R.H. Baney, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 7, 297.
- 13 A. R. Bassindale in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* Vol.1, (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, **1989**, 812.
- 14 A. E. Reed, C. Schade, P. v. Ragüe Schleyer, P.V. Kamath, J. Chandrasekhar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 67.
- 15 R. West, R. H. Baney, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6145.
- 16 Von den Substituenten am Silicium sind zur besseren Übersicht nur die *ipso*-Kohlenstoffatome dargestellt.

- 17 a) K. Wieghardt, I. Tolksdorf, J. Weiss, W. Swiridoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 490, 182.
b) N. W. Mitzel, S. Parsons, A. J. Blake, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2089.
- 18 H. M. Lindemann, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **1999**.
- 19 Die Synthese von **19** wurde bereits in der Dissertation von M. Schneider beschrieben.¹¹ Die Verbindung konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden.
- 20 G. D. Smith, C. N. Caughlan, J. A. Campbell, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2989.
- 21 M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, U.S. Patent 4,410 510, **1983**.
- 22 a) G. Belussi, M. S. Rigutto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 177.
b) B. Notari, *Catal. Today*, **1993**, 18, 163.
- 23 a) J. Davis, Z. Liu, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2311.
b) R. Neumann, M. Levin-Elad, *J. Catal.* **1997**, 166, 206.
c) S. Klein, S. Thorimbert, W. F. Maier, *J. Catal.* **1996**, 163, 476.
d) R. Hutter, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* **1995**, 153, 177.
e) S. Imamura, T. Nakai, H. Kanai, T. Ito, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 1261.
- 24 a) J. M. Fraile, J. Garcia, J. A. Mayoral, M. G. Proietti, M. C. Sanchez, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1948.
b) E. Jorda, A. Tuel, R. Teissier, J. Kervennal, *J. Catal.* **1998**, 175, 93.
- 25 a) T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, J. M. Guil, A. Martinez, J. A. Perdigon-Melon, S. Valencia, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 75.
b) C. B. Dartt, M. E. Davis, *Appl. Catal. A*, **1996**, 143, 53.
c) A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, *Chem. Commun.* **1994**, 147.
d) W. Zhang, M. Fröba, J. Wang, P. T. Tanev, J. Wong, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9164.
e) A. Corma, Q. Khan, F. Rey, *Chem. Commun.* **1998**, 579.
- 26 J. M. Thomas, C. R. A. Catlow, G. Sankar, *Chem. Commun.* **2002**, 2921.
- 27 T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature*, **1995**, 378, 159.
- 28 S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti, L. Marchese, A. Zecchina, F. Boscherini, F. Buffa, F. Genoni, G. Leofanti, G. Petrini, G. Vlaic, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4125.

- 29 C. Lamberti, S. Bordiga, D. Arduino, A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Spano, F. Genoni, G. Petrini, A. Carati, F. Villain, G. Vlaic, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 6382.
- 30 G. Bellussi, A. Carati, M. G. Clerici, G. Maddinelli, R. Millini, *J. Catal.* **1992**, 133, 220.
- 31 P. E. Sinclair, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 4232.
- 32 K. B. Sharpless, S. S. Woodward, M. G. Finn, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 1823.
- 33 Y. D. Wu, D. K. W. Lai, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 673.
- 34 G. Boche, K. Möbus, K. Harms, M. Marsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2770.
- 35 P. E. Sinclair, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 1084.
- 36 J. K. van der Waal, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal.* **1997**, 124, 137.
b) A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, *J. Catal.* **1996**, 161, 11.
c) M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **1993**, 140, 71.
d) G. Bellussi, A. Carati, M. G. Clerici, G. Maddinelli, R. Millini, *J. Catal.* **1992**, 133, 220.
- 37 a) M. Neurock, L. E. Manzer, *Chem. Commun.* **1996**, 1133.
b) D. Tantanak, M. A. Vincent, I. H. Hillier, *Chem. Commun.* **1998**, 1031.
- 38 P. E. Sinclair, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 1084.
- 39 a) T. Maschmeyer, M.C. Klunduk, C M. Martin, D.S. Shephard, J. M. Thomas, B.F.G. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1847.
b) S. Krijnen, H.C.L. Abbenhuis, R.W. J.M. Hansen, J.H.C. van Hooff, R.A. van Santen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 374.
c) M. Crocker, R. H. M. Herold, A. G. Orpen, M. T. A. Overgaag, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3791.
- 40 R. Duchateau, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3525.
- 41 M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G.-Thieme-Verlag, Stuttgart **1987**.
- 42 TOF = n(Epoxid) [mol] / n(Kat) [mol] · t [h].
- 43 R. A. Sheldon, J. A. van Doorn, *J. Catal.* **1973**, 31, 427.
- 44 a) U. Schubert, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3487.

-
- b) C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3061.
- c) M. D. Skowronska-Ptasinska, M. L. W. Vorstenbosch, R. A. van Santen, H. C. L. Abbenhuis, *Angew. Chem*, **2002**, 114, 659.
- d) U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- 45 N. W. Mitzel, B. Smart, W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1996**, 2, 2727.

3. Substitution von Si-gebundenen Cp^R-Gruppen an Titanasilsesquioxanen und kubische Titanasiloxane als molekulare Vorstufen für homogene TiO₂·SiO₂-Materialien

3.1 Einleitung

Titanhaltige Silikate bilden eine wichtige Familie moderner Materialien, die in vielen Gebieten industrielle Anwendung finden. Amorphe Titanasilikate werden als heterogene Katalysatoren bei einer weiten Palette von Reaktionen, insbesondere bei Oxidationsreaktionen benutzt.¹ Außerdem können diese als Schutz- oder Antireflexschichten sowie als Gläser mit geringen Temperaturkoeffizienten und hohen Brechungsindices eingesetzt werden.¹ Die gebräuchlichste Methode zur Synthese dieser Titanasilikate ist der Sol-Gel Prozess.² Ein großer Nachteil dieser Methode ist die Bildung von TiO₂-Mikrodomänen mit Anatasstruktur aufgrund der großen Unterschiede der Kondensationsgeschwindigkeiten von Silicium- und Titanalkoxiden. In den amorphen Gelen befinden sich komplexe TiO₂/SiO₂ Gemische, deren Strukturen und Zusammensetzung von den Reaktionsbedingungen abhängt. Weiterhin können während der folgenden Alterungs-, Trocknungs- und Kalzinierungsschritte weitgehende Umlagerungsprozesse ablaufen.³ Homogene Titanasilikate können auf diese Weise nur mit geringem TiO₂-Gehalt synthetisiert werden, bei höheren Titangehalten werden TiO₂-Kristallite als separate Phasen gebildet. Mikro- und mesoporöse kristalline Titanasilikate wie Titansilikalit TS1 und der titanhaltige Zeolith Ti-MCM-41 repräsentieren eine weitere wichtige Familie moderner Materialien und finden vielseitige Anwendung als Oxidationskatalysatoren sterisch anspruchsvoller Substrate.⁴ Solche Materialien werden unter Hydrothermalbedingungen aus Titanetraalkoxiden, Tetraethylorthosilikat (TEOS) und einem Tetraalkylamoniumhydroxid als Templatmolekül gewonnen. Einige Studien deuten auf die Notwendigkeit einer tetraedrischen Geometrie des Titans für eine katalytische Aktivität hin.⁵

Oligomere Cp^R-substituierte Titanasiloxane können als definierte Modellsysteme für die ersten Kondensationsschritte im Sol-Gel Prozess zu TiO₂·SiO₂ Materialien betrachtet werden. Sie stellen somit auch interessante Ausgangsverbindungen für neuartige Materialien definierter Geometrie und Ti/Si-Zusammensetzung dar. Als

hochsymmetrische, wohldefinierte Gebilde mit einer großen Dichte an Reaktionszentren in der Peripherie sind sie für Substitutionsreaktionen von bis zu acht Funktionalitäten prädestiniert.

3.2 Kenntnisstand

In Kapitel 2 wurde gezeigt, daß Cp^R-substituierte, polycyclische Titanasiloxane selektiv und quantitativ an ihren Titanzentren funktionalisiert werden können. Diese Ergebnisse bestätigen die Annahme, daß Substitutionen am Titan aufgrund des größeren Ionenradius und der damit ausgeprägteren Tendenz zur Erweiterung der Koordinationssphäre einfacher stattfinden als an einem Käfig-Siliciumatom. Demnach erweist sich für Modifikationen an der Ligandensphäre eines Cp^R-funktionalisierten Titanasilsesquioxans die Substitution an den Siliciumatomen als Schlüsselproblem.

In der Dissertation von M. Schneider⁶ wurden bereits erste Untersuchungen zu dieser Thematik durchgeführt, die im folgenden Kapitel beschrieben und durch weitere Experimente ergänzt werden. Ansonsten wurden Untersuchungen zur Einführung von Funktionalitäten an Käfig-Siliciumatomen ausschließlich an Octasilsesquioxanen durchgeführt,⁷ wobei folgende Probleme zutage traten:

Substitutionsreaktionen am Käfig unter Erhalt der Gerüststruktur können nicht nach klassischen S_N2-Mechanismen unter Rückseitenangriff oder Pseudorotation ablaufen. Calzaferri und Hoffmann haben für derartige Substitutionen einen Mechanismus vorgeschlagen, der die primäre Ausbildung einer fünffach koordinierten Siliciumspezies gefolgt von konzertierten Umlagerungen beinhaltet:⁸

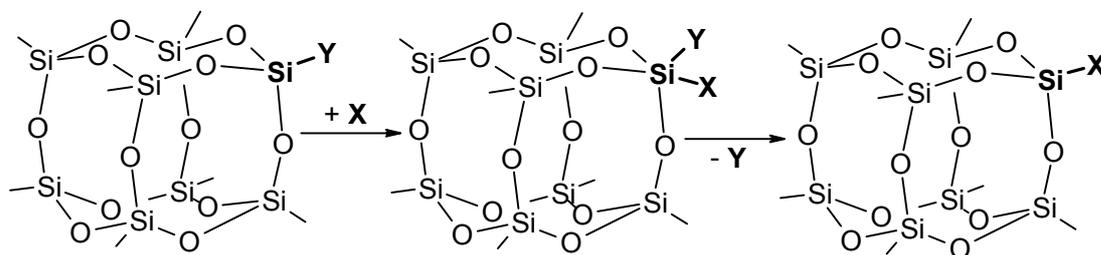


Abb. 3.1: Hypothetischer Mechanismus für Substitutionsreaktionen an den Siliciumatomen starrer Silsesquioxan-Gerüste.

Bei zunehmender Nukleophilie des angreifenden Agens konkurriert die Öffnung des Silsesquioxan-Gerüsts in steigendem Maße mit der Substitution an den Siliciumatomen. Die dabei gebildeten Silanolat-Spezies können durch nukleophilen Angriff weitere Käfigöffnungen und Umlagerungen initiieren, wodurch letztendlich unkontrolliert amorphe Siloxanpolymere entstehen.

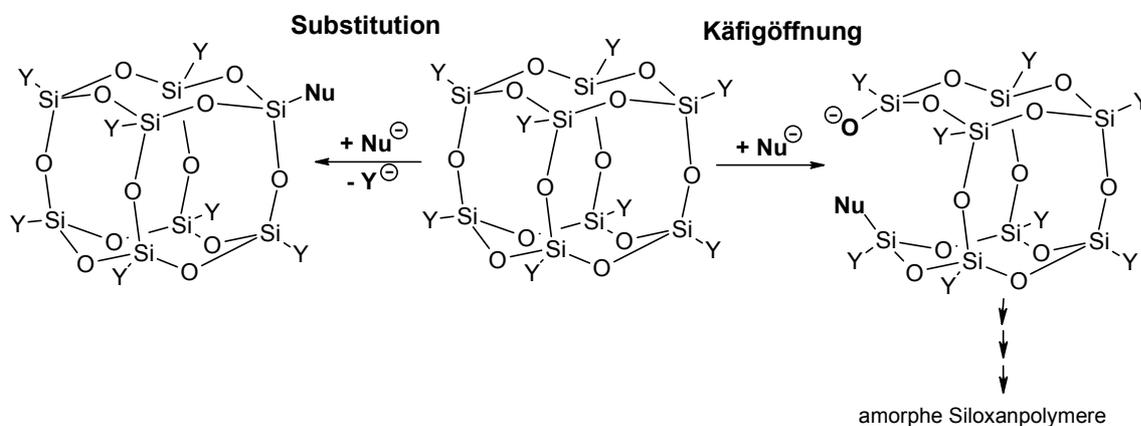


Abb. 3.2: Konkurrenz von Käfigöffnung und Substitution durch Nucleophile.

Für die im Vergleich zu einfachen Hydrido- und Chlorosilanen extrem eingeschränkte Reaktivität des Octahydrido- und Octachlorosilsesquioxans sind neben der starren Gerüststruktur auch die besonderen elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen verantwortlich. Basierend auf der Korrelation von ¹³C-NMR-Verschiebungen und Hammett-Substituenten-Parametern ordnen Feher et al. den

Elektronenzug des Si₈O₁₂-Gerüstedes in der Größenordnung einer CF₃-Gruppe ein.⁹ Während in einem Titanasilsesquioxan-Käfig Substitutionsreaktionen an den Siliciumatomen auch von der starren Gerüststruktur geprägt sind, können die Betrachtungen zu den elektronischen Effekten des Käfigs nicht von den Silsesquioxanen übertragen werden. Hier wird das zusätzlich eingebaute Metallzentrum einen entscheidenden Einfluß ausüben.

Der ausgezeichnete Fluchtgruppencharakter des Cp*-Liganden ist seit langem bekannt und hinreichend dokumentiert.¹⁰ Die Vermutung liegt nahe, daß Substitutionen an einem Cp*-funktionalisierten Silsesquioxan-Gerüst nach dem Mechanismus der elektrophilen Assistenz unter Retention am Siliciumatom und Erhalt des Silsesquioxan-Skelettes ablaufen könnten:¹¹

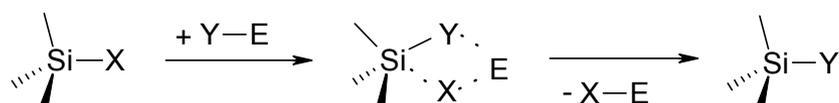


Abb. 3.3: Substitution am Siliciumatom unter elektrophiler Assistenz.

3.3 Ergebnisse und Diskussion: Substitution der peripheren Funktionen von Cp^R-substituierten Titanasilsesquioxanen

Untersuchungen zur Reaktivität der Cp^R-Si-Bindungen erfolgen exemplarisch an den kubischen Titanasilsesquioxanen **8** und **9**:

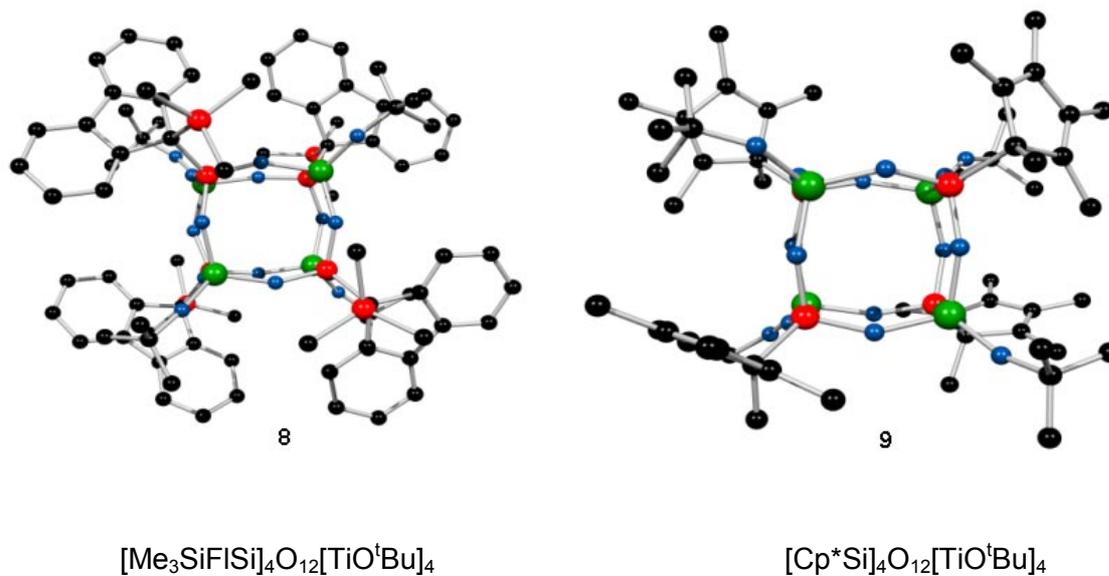


Abb. 3.4: Ausgangsverbindungen für Substitutionen der Cp^R-Gruppen.

Die Karlottenmodelle von **8** und **9** (Abb. 3.5) zeigen die deutlich stärkere Abschirmung der Siliciumzentren durch die Cp^R-Liganden im Vergleich zu den relativ gut zugänglichen Titanatomen. Der anorganische Kern des Titanasiloxans **8** ist durch die SiMe₃-Gruppen zusätzlich abgeschirmt, so daß man für **8** eine größere Stabilität erwarten kann:

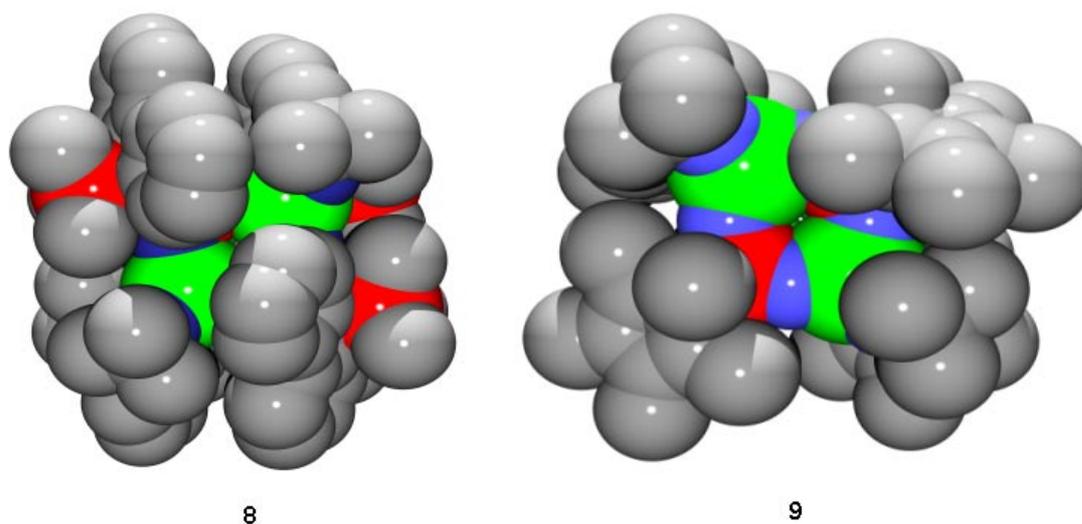


Abb. 3.5: Karlottenmodelle von **8** und **9**.¹²

Die Verbindungen **8** und **9** wurden mit Elektrophilen und Nucleophilen zur Reaktion gebracht sowie photochemisch und thermisch behandelt. Zur Detektion des Reaktionsverlaufs weisen **8** und **9** geeignete Sonden auf: Substitutionsreaktionen an den Siliciumzentren mit protischen Reagenzien sind stets von einer Bildung der protonierten Cp^R-Liganden begleitet. Diese lassen sich anhand charakteristischer Signale ¹H-NMR-spektroskopisch identifizieren (Cp*H¹³, Me₃SiFl¹⁴). Substitutionsreaktionen an den Titanfragmenten können leicht durch ¹³C-NMR-Spektroskopie verfolgt werden; die Resonanz des tertiären Kohlenstoffs in ^tBuOH (68.4 ppm)¹⁵ unterscheidet sich deutlich von dem entsprechenden Signal der ^tBuOTi-Einheit in **9** (84.8 ppm) und **8** (86.2 ppm).

3.3.1 Umsetzung von **9** mit Ethanol

Bei der Reaktion von **9** mit 4 Äquivalenten EtOH wird die Entstehung von Cp*H und EtOSi-Einheiten beobachtet. Es erfolgt keine nachweisbare Substitution der ^tBuO-Gruppen.

Die Behandlung von **9** mit Ethanol im Überschuß führt zur Substitution der Cp*- und der ^tBuO-Liganden. Die Reaktionslösung bleibt zunächst klar; nach dem Abdestillieren der flüchtigen Komponenten läßt sich der verbleibende Feststoff jedoch nicht mehr in Lösung bringen. Diese Befunde deuten darauf hin, daß hier die Bildung eines Polymers langsam oder bei der Konzentrierung des Reaktionsgemisches eintritt. Im IR-Spektrum des bei der Umsetzung erhaltenen Feststoffs erscheinen breite, intensive Banden bei ca. 1020 und 1095 cm⁻¹, die der asymmetrischen Deformationsschwingung von Si-O-Si-Einheiten in amorphen Systemen zuzuordnen sind.¹⁶ Der Feststoff wurde außerdem mittels ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektroskopie untersucht.^{6, 17} Das Spektrum des Ethanolysates zeigt neben Q₄- und T₃-Einheiten¹⁸ auch Q₃-Fragmente, die einer direkten Substitution von Cp*- gegen EtO-Gruppen entsprechen.

3.3.2 Umsetzung von **9** mit H₂O

Bei der Reaktion von **9** mit 4 Äquivalenten H₂O wird die Entstehung von Cp*H und ^tBuOH beobachtet. Eine Elementaranalyse des Produktes zeigt einen Gehalt an Kohlenstoff von 21.49 %; (**9**: 50.60 %), der auf nicht substituierte ^tBuO-Gruppen an den Titanzentren oder auf einen Einschluß von freigesetzten organischen Molekülen hindeutet. Das IR-Spektrum des bei der Umsetzung erhaltenen Feststoffs wird von einer breiten, intensiven Bande von 800 bis 1200 cm⁻¹ dominiert, die auf asymmetrische Deformationsschwingungen von Si-O-Si- und Si-O-Ti-Einheiten in amorphen Systemen zurückzuführen ist.¹⁶ Das durch eine EDX-Analyse bestimmte Ti/Si-Verhältnis liegt nahe der durch die Precursoren vorgegebenen Stöchiometrie. PXRD Messungen zeigen einen amorphen Aufbau des Hydrolyseprodukts.

Die Behandlung von **9** mit einem Überschuß an Wasser führt zur Substitution der Cp*- und ^tBuO-Liganden. Bei der Reaktion wird zusätzlich die Bildung eines Gels beobachtet. In den IR-Spektren des bei der Umsetzung erhaltenen Feststoffs erscheinen breite, intensive Banden bei ca. 1020 und 1095 cm⁻¹, die der asymmetrischen Deformationsschwingung von Si-O-Si-Einheiten in amorphen Systemen zuzuordnen sind.¹⁶ Der Feststoff wurde mittels ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektroskopie untersucht.^{6, 17} Aus dem Fehlen von T₃-Einheiten ergibt sich, daß die Cp*-Liganden quantitativ substituiert sind. Eine Elementaranalyse des Produktes zeigt einen Gehalt an Kohlenstoff von 35.13 %; (**9**: 50.60 %), der auf nicht substituierte ^tBuO-Gruppen an den Titanzentren oder auf einen Einschluß von freigesetzten organischen Molekülen hindeutet.

3.3.3 Umsetzung von **9** mit 4 Äquivalenten HCl_{ether}.

Wird Verbindung **9** mit 4 Äquivalenten einer Brönstedt-Säure zur Reaktion gebracht, ist neben der Entstehung eines unlöslichen Feststoffes die Freisetzung von Cp*H zu beobachten. In den IR-Spektren des bei der Umsetzung erhaltenen Feststoffs erscheinen breite, intensive Banden bei ca. 1020 und 1095 cm⁻¹, die der asymmetrischen Deformationsschwingung von Si-O-Si-Einheiten in amorphen Systemen zuzuordnen sind.¹⁶

3.3.4 Umsetzung von **9** mit 4 Äquivalenten TiCl₄ bzw. ZrCl₄

Es ist bekannt, daß Lewis-Säuren wie TiCl₄ oder ZrCl₄ bereits unter milden Bedingungen zur quantitativen Spaltung von Cp^R-Si-Bindungen führen.¹⁹ Unter analogen Bedingungen wird in der Reaktion von **9** mit 4 Äquivalenten TiCl₄ die Übertragung der Cp*-Liganden unter Bildung von Cp*TiCl₃ beobachtet. Die Produkte seitens des Titanasilsesquioxan-Gerüsts sind stark farbige und überwiegend unlösliche Feststoffe. In den IR-Spektren der bei den Reaktionen erhaltenen Feststoffe erscheinen breite, intensive Banden bei ca. 1020 und 1095 cm⁻¹, die der asymmetrischen Deformationsschwingung von Si-O-Si-Einheiten in amorphen Systemen zuzuordnen sind.¹⁶

3.3.5 Umsetzung von **9** mit 4 Äquivalenten I₂

Wird **9** mit 4 Äquivalenten I₂ zur Reaktion gebracht, ist neben der Entstehung eines unlöslichen, schwarzgrünen Feststoffes die Freisetzung von Cp*I²⁰ und seinen Zersetzungsprodukten zu beobachten. In den IR-Spektren des bei der Umsetzung erhaltenen Feststoffs erscheinen sehr breite, intensive Banden zwischen 1000 und 1600 cm⁻¹, die auf die Bildung von polymeren Si-O-Systemen zurückgeführt werden.

3.3.6 Umsetzung von **8** mit H₂O und EtOH

Bei der Umsetzung von **8** mit H₂O wird die Bildung von Me₃SiFlH als Indikator für Si-C Bindungsspaltungen nicht beobachtet. Durch schrittweise Zugabe von H₂O läßt sich eine sukzessive Substitution der ^tBuO-Gruppen an den Titanfragmenten gegen OH-Einheiten beobachten. Die Me₃SiFl-Liganden werden nicht substituiert; in den ¹H-NMR-Spektren ist lediglich eine Verbreiterung der entsprechenden Signale zu beobachten. Bei Zugabe eines Überschusses an Ethanol wird ebenfalls ausschließlich eine Substitution von ^tBuO-Einheiten an den Titanzentren beobachtet. Beide Reaktionen führen zur Bildung von Gelen, die nach Entfernung der Lösungsmittel unlösliche Feststoffe ergeben.

Die Untersuchungen an den kubischen Modellsubstanzen **8** und **9** zeigen, daß die Si-Cp* Bindung in **9** durch protische Reagenzien oder Lewis-Säuren unter milden Bedingungen gespalten werden kann. Die löslichen Produkte Cp*H oder Cp*MCl₃ (M = Ti, Zr) können eindeutig NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Spaltung der Si-Fluorenyl-Bindung in **8** wird dagegen unter vergleichbaren

Bedingungen nicht beobachtet. Stattdessen lassen sich Produkte des Ligandenaustauschs an Titanzentren detektieren. Dieser verläuft jedoch nicht wie bei den in Kap. 2 beschriebenen Umsetzungen quantitativ, sondern führt zu Produktgemischen.

Die Analyse der Reaktionsprodukte auf Seiten des Ti-O-Si-Käfigs ist problematisch, da die Spaltungsreaktionen Gele oder unlösliche Feststoffe produzieren. Die Ursache hierfür liegt in der großen Anzahl der möglichen Folge- und Nebenreaktionen einer Substitutionsreaktion an Titanasilsesquioxanen. In Kap. 2 wurde bereits bei der Bildung der bicyclischen Verbindung **24** eine Spaltung von Ti-O-Si-Einheiten an der Verbindung **8** nachgewiesen. Am Beispiel der Umsetzung von **8** mit Ethanol kann das Fortschreiten einer Oligomerisierung unter Würfelabbau mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur langsam, so daß man im Verlauf einiger Stunden die Verbreiterung der Fluorenylsignale beobachten kann, bis sich nach etwa zwei Tagen ein Gel bildet. Die vergleichbare Reaktion läuft bei der Verbindung **9** wesentlich schneller ab. Durch die Abspaltung der sperrigen Cp*-Liganden verliert der Würfel seine kinetische Stabilisierung und wird so leichter an den Ti-O-Si-Kanten angegriffen.

3.4 Thermische und photochemische Behandlung von Cp^R-substituierten Titanasilsesquioxanen

Die pyrolytische Umwandlung von Metallalkoxiden in Metalloxide ist seit langem bekannt und dient zur Herstellung von Metalloxid-Materialien hoher Reinheit.²¹ Durch Eliminierung von Isobuten aus Ti[OSi(O^tBu)₃]₄ erhielten Tilley et al. unter relativ milden Bedingungen (150–250 °C) TiO₂·4SiO₂-Materialien.²² Diese weisen eine hohe Konzentration an tetraedrischen, katalytisch aktiven Titanzentren auf. Diese Methode könnte sich zu einer vielversprechenden Alternative zum Sol-Gel-Verfahren bei der Synthese von neuen Ti-O-Si-Materialien entwickeln.

Die thermische und photochemische Labilität von Si-Cp^R-Bindungen war bereits Gegenstand von zahlreichen Untersuchungen,¹⁰ insbesondere bei der Suche nach neuen Precursoren für den MOCVD Prozess.²³ Das große wirtschaftliche Interesse an Materialien mit einer hohen Dichte von katalytisch aktiven Titanzentren gibt Anlass zur Untersuchung von Reaktionen zur Eliminierung der gesamten organischen

Peripherie von kubischen Cp^R-funktionalisierten Titanasiloxanen, da diese neben labilen Cp^R- und *tert*-Butoxygruppen einen vorgeformten, anorganischen Ti-O-Si-Kubus aufweisen.

Thermolyseexperimente wurden mit den Verbindungen **8** und **9** durchgeführt:

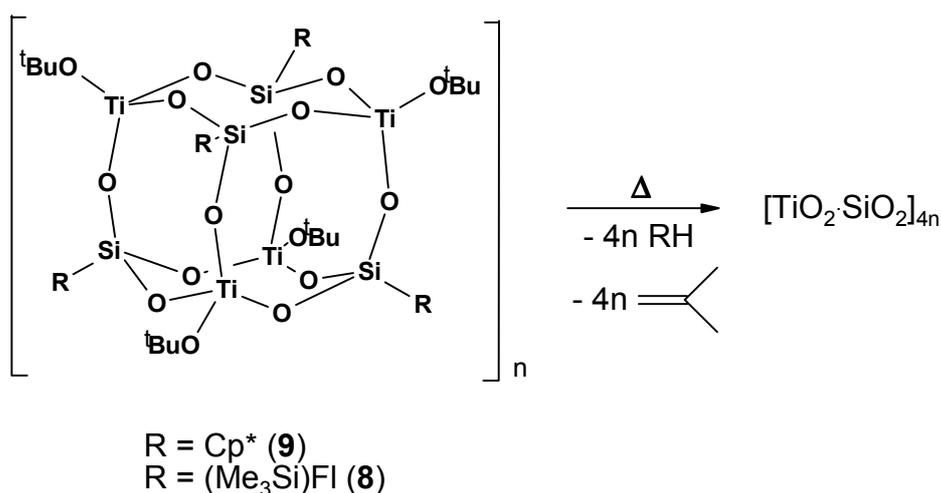


Abb. 3.6: Thermolysen von **8** und **9**.

3.4.1 Thermolyse von **9**

Verbindung **9** wird im Ölpumpenvakuum für 4 h auf 300 °C erhitzt; die flüchtigen Bestandteile werden in einer Kühlfalle gesammelt. Es können *tert*-Butanol,¹⁵ Isobuten,¹⁵ Cp*H¹³ und TMF²⁴ im ¹H-NMR-Spektrum der ausgefrorenen Produkte nachgewiesen werden. Zurück bleibt ein dunkelbrauner, poröser Feststoff.

Wird die Thermolyse von **9** in einer Lösung in Toluol bei ca. 100 °C durchgeführt, beobachtet man die Bildung von Cp*H, TMF und ¹BuOH. Isobuten kann nicht nachgewiesen werden. Nach ca. 3 d bei RT erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem Gel.

Die Entstehung von Cp*H und TMF ist auf die Disproportionierung der primär gebildeten Cp*-Radikale zurückzuführen.²⁴ Es handelt sich dabei um einen gängigen Prozeß bei der Gasphasenabscheidung von Cp*-Silanen.²⁵

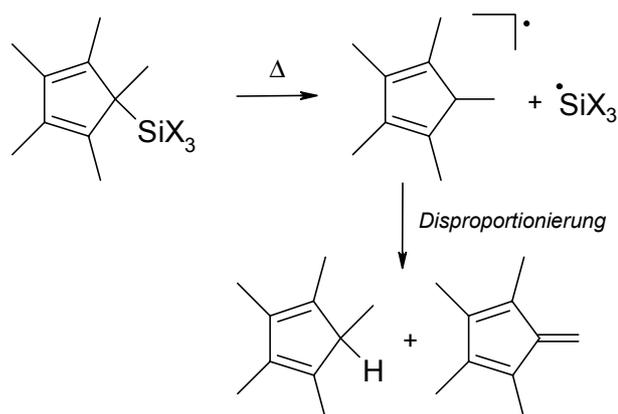


Abb. 3.7: Thermische Cp*-Si-Bindungsspaltung und Folgereaktion eines primär gebildeten Cp*-Radikals.

Durch die Detektion dieser Verbindungen ist neben der heterolytischen Spaltung der Si-Cp*-Bindung durch reaktive Ti-OH-Spezies oder andere protische Thermolyseprodukte auch eine radikalische, homolytische Bindungsspaltung nachgewiesen.

3.4.2 Thermolyse von **8**

Wird Verbindung **8** bei 300 °C für 4 h im Ölpumpenvakuum thermolysiert, können ^tBuOH,¹⁵ Isobuten¹⁵ und 9-(Me₃Si)Fluoren¹⁴ als flüchtige Produkte im ¹H-NMR-Spektrum der in der Kühlfalle ausgefrorenen Substanz nachgewiesen werden. Zurück bleibt ein schwarzer, poröser Feststoff.

Wird die Thermolyse von **8** in einer Lösung in Toluol bei ca. 100 °C durchgeführt, beobachtet man nach 20 h die Bildung von Isobuten. Die Me₃SiFl-Liganden werden nicht abgespalten; in den ¹H-NMR-Spektren ist lediglich eine Verbreiterung der entsprechenden Signale zu beobachten.

Einen Vorschlag für den Mechanismus der thermischen Eliminierung von Isobuten aus der *tert*-Butoxygruppe am Titan unter Bildung eines reaktiven Ti-OH-Zwischenprodukts ist in Abb. 3.8 dargestellt:

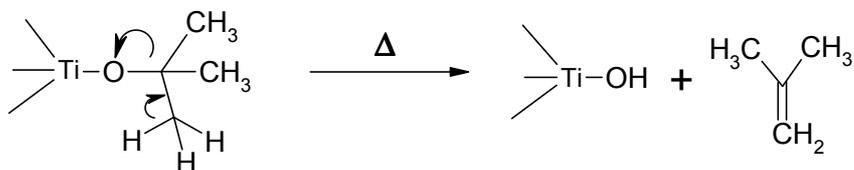


Abb. 3.8: Thermische Eliminierung von Isobuten aus einer *tert*-Butoxygruppe am Titan.

Das intermediär gebildete Titanol geht aufgrund seiner hohen Acidität und Kondensationsfähigkeit rasch Folgereaktionen ein (Abb. 3.9):

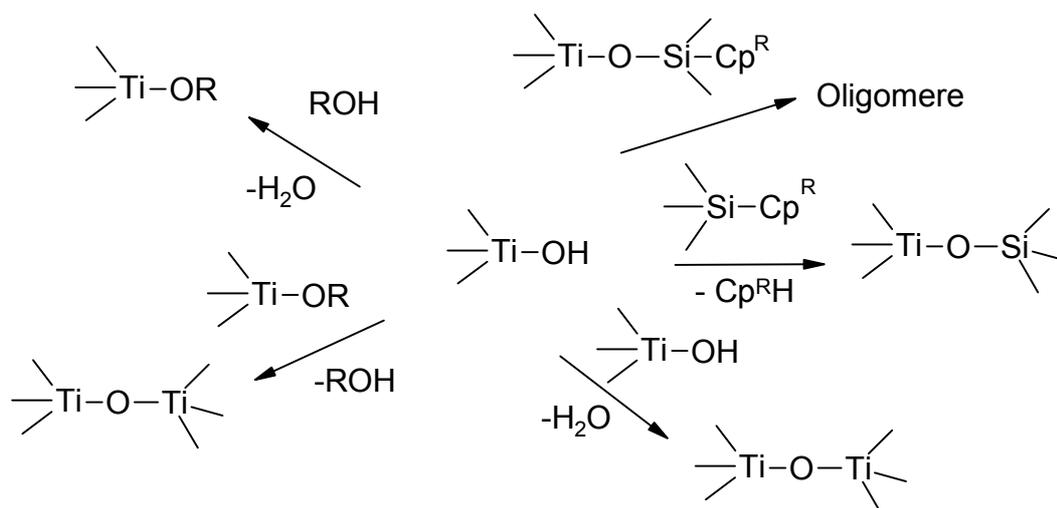


Abb. 3.9: Mögliche Folgereaktionen der reaktiven Ti-OH Gruppe.

Dabei kann es auch zur Spaltung der Si-Cp^R-Bindungen durch reaktive Ti-OH-Spezies oder andere protische Nebenprodukte wie ROH oder H₂O kommen, so daß die gesamte organische Peripherie des Moleküls auf diese Weise abgespalten werden kann.

3.5 Analyse der TiO₂·SiO₂-Materialien

Die TiO₂·SiO₂-Materialien **26** – **29** wurden durch Thermolyse von **8** und **9** im Röhrenofen bei 300 °C im N₂- bzw. O₂-Strom und anschließende Kalzinierung bei 600 °C gewonnen:

Thermolyse unter:	9	8
N ₂	26	28
O ₂	27	29

Tab. 3.1: TiO₂·SiO₂-Materialien durch Thermolyse von **8** und **9**.

EDX-Analysen zeigen, daß die in N₂ thermolysierten Proben **26** und **28** einen hohen Restkohlenstoffgehalt von 16 % (**26**) und 26 % (**28**) aufweisen (**9**: C = 50.60 %; **8**: C = 55.28 %). Diese Beobachtung kann durch die unvollständige Abspaltung der tert-Butoxy- oder Cp^R-Gruppen oder den Einschluß von Spaltprodukten im Feststoff erklärt werden. Bei der Thermolyse und Kalzinierung im Sauerstoffstrom liegt der Kohlenstoffgehalt mit 4.24 % (**27**) und 3.30 % (**29**) wesentlich niedriger.

Das Ti/Si-Verhältnis liegt nach einer Thermolyse in N₂ nahe der durch die Precursoren vorgegebenen Stöchiometrie. (Ti/Si: **26** = 1.10; **28** = 1.16). Bei den unter O₂ thermolysierten Proben liegen die Titanwerte merklich niedriger. (Ti/Si: **27** = 0.82; **29** = 0.75). Diese Beobachtung könnte auf das Auftreten eines "core-shell" Phänomens⁴ unter diesen Bedingungen hinweisen. Strukturelle Umlagerungen führen in Si-O-Ti-Partikeln zur Anreicherung von TiO₂ in den Kernen und zur Ausbildung einer umgebenden Silikathülle.²⁶

PXRD-Messungen zeigen einen amorphen Aufbau der Materialien.

IR-Spektren von **26** – **29** zeigen IR-Banden bei ca. 450, 800, 1100 und 1200 cm⁻¹. Diese werden auf Si-O-Si-Schwingungen zurückgeführt.²⁷ Die Absorptionsbande bei 920-960 cm⁻¹, die der Ti-O-Si-Einheit mit tetraedrisch koordiniertem Titan zugeordnet wird,^{1,28} wird für den semiquantitativen Nachweis von Ti-O-Si-Bindungen benutzt. Andere Untersuchungen schlagen für diese Bande eine

Kombination von Ti-O-Si- und Si-O⁻-Schwingungsmodi vor, die im Falle bei niedriger Temperatur kalzinierter Materialien auftritt.²⁹ Alle Proben zeigen neben den Si-O-Si-Banden intensive Absorptionen bei 930-950 cm⁻¹, die auf einen hohen Anteil von Ti-O-Si-Einheiten mit tetraedrisch koordiniertem Titan hinweisen.

Die Raman-Spektroskopie ist ein empfindlicher Indikator für die Präsenz von TiO₂-Kristalliten. Die Bildung von TiO₂ (Anatas) kann an einer scharfen Bande bei ca. 144 cm⁻¹ erkannt werden. Die Nachweisgrenze liegt bei 0.05 % TiO₂.³⁰ Nur bei einer der Proben (**27**) wurde eine Bande mittlerer Intensität bei 149 cm⁻¹ beobachtet, die auf die Bildung von TiO₂-Domänen in dieser Probe hinweist.

Auch die UV-Vis-Spektroskopie ist eine wichtige Methode zur Charakterisierung von TiO₂·SiO₂-Materialien.^{1,31} Die beobachtete elektronische Absorption wird einem Charge-Transfer-Übergang zwischen den Oxidionen des Gitters und einem leeren d-Orbital am Titan (IV) zugeschrieben. Das Maximum dieser breiten Bande wird für Ti(IV) in tetraedrischer Umgebung mit 220 nm angegeben, für Ti(IV) in oktaedrischer Umgebung mit 240 nm.³² In UV-Vis-Spektren von TiO₂·SiO₂-Materialien setzen deshalb die Absorptionskanten von oktaedrisch koordiniertem Titan bei niedrigeren Energien (ca. 400 nm) an, während Absorptionskanten für tetraedrisch koordiniertes Titan zu kürzeren Wellenlängen verschoben sind.

UV-Vis-Spektren mit den Absorptionskanten der Proben **26** – **29** sind in Abb. 3.10 dargestellt:

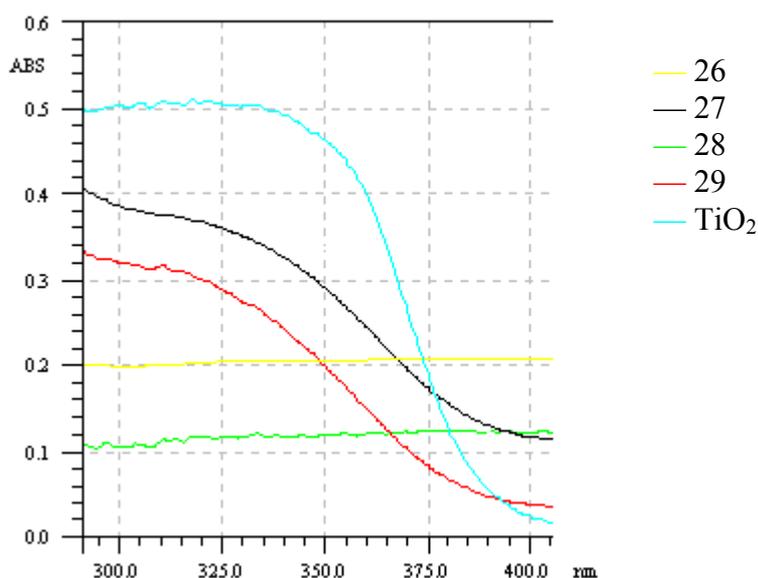


Abb. 3.10: Ausschnitt aus dem UV-Vis-Spektrum der Proben **26** – **29** und von TiO₂.

Die Absorptionen von **26** und **28** sind wegen des hohen Kohlenstoffanteils nicht detektierbar. Die Schultern der Banden der Proben **29** und **27** sind im Vergleich zu reinem TiO₂ zu niedrigeren Wellenlängen verschoben, was auf einen signifikanten Anteil von tetraedrischen Titanzentren schließen läßt. Diese Banden liegen jedoch bei höheren Wellenlängen als die im Spektrum von TS1 (220 –290 nm, ausschließlich tetraedrisch koordiniertes Ti³⁺), ein Indiz für die Anwesenheit von oktaedrischen Titanzentren. Oktaedrisch koordiniertes Titan kann durch Koordination von H₂O Molekülen sowie durch das Auftreten von Nanodomänen von TiO₂ (< 5 nm; nicht im PXR D zu detektieren) entstehen. Allerdings sind auch oktaedrische Strukturelemente in der Silikatmatrix zu erwarten, da oft beobachtet wurde, daß in titanhaltigen Silikaten mit einem Titangehalt größer als ca. 8 mol % oktaedrische Titanzentren auftreten.^{1,34}

Die Proben **26-29** wurden auf ihre katalytische Aktivität bei der Epoxidierung von Cyclohexen mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) getestet. Hierbei konnte jedoch bei keiner der Proben eine nachweisbare Katalyseaktivität festgestellt werden. Dieses Verhalten ist vermutlich auf das Fehlen von geeigneten Titanzentren tripodaler Geometrie auf der Oberfläche der Si-O-Ti-Materialien zurückzuführen. Wie in Kap.2 beschrieben, befindet sich Titan in wasserfreien Titanasilikaten hauptsächlich in geschlossenen Gitterstellen mit zusätzlichen tri- und bipodalen Titanzentren als Defektstrukturen des Silikatgitters.

Weiterführende Studien der TiOSi-Materialien **26-29**, darunter DTA-MS- und weitere PXR D-Messungen sowie die Bestimmung von Oberflächen und Porositäten nach der BET-Methode, werden zur Zeit in einer Kooperation³⁵ durchgeführt.

3.6 Photolytische Spaltung von Si-Cp^R-Bindungen

Die photochemische Behandlung³⁶ einer CDCl₃-Lösung von **9** bei ca. 20 °C für 4½ h führt zur Spaltung der Si-Cp*-Bindung. ¹H-NMR-spektroskopisch werden ausschließlich Cp*H und TMF nachgewiesen.

Die Bestrahlung³⁶ einer CDCl₃-Lösung von **8** führte zu keiner Bindungsspaltung; nach 5 h wurde die Ausgangsverbindung unverändert zurückerhalten.

3.7. Fazit

Die kubischen Titanasilsesquioxane **8** und **9** stellen aufgrund ihres Aufbaus geeignete Studienobjekte für die gezielte Substitution der Ligandensphäre dar. Es wurde gezeigt, daß man Cp*-Substituenten an den Siliciumatomen von **9** durch verschiedene Reagenzien selektiv substituieren kann, während (Me₃Si)Fluorenyl-Gruppen unter vergleichbaren Bedingungen nicht abgespalten werden. Darüber hinaus wurde demonstriert, daß unter bestimmten Bedingungen auch die gesamte Ligandensphäre von **8** substituiert werden kann. Als Produkte dieser Spaltungsreaktionen wurden auf Seiten der TiOSi-Würfel Substanzen erhalten, die als Gele oder unlösliche Feststoffe anfallen. Die Ursache dafür ist die Spaltung von TiOSi-Würfelkanten, die insbesondere nach Abspaltung von kinetisch stabilisierenden Cp*-Liganden mit einer Vielfalt von möglichen Oligomerisierungsreaktionen verbunden ist. Die Thermolyse der Verbindungen bei ca. 300 °C führte zur Isobuten-Eliminierung aus den *tert*-Butoxyliganden und zur Freisetzung der protonierten Cp^R-Liganden. Im Fall der Verbindung **9** wurde außerdem die Abspaltung von Cp*-Radikalen nachgewiesen. Die resultierenden TiO₂·SiO₂-Materialien wurden mittels EDX-Analysen, PXRD, IR-, Raman- und UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Die UV-Vis-Spektren deuten auf die Präsenz von oktaedrisch koordinierten Titanzentren oder TiO₂-Nanodomänen hin, die mit einer Größe > 5 nm nicht im PXRD detektierbar sind. Die IR-Spektren zeigen die Anwesenheit von TiOSi-Bindungen bei allen Thermolyseprodukten.

Es wurde gezeigt, daß der Abgangsgruppencharakter der Substituenten am Silicium und am Titan zur Synthese von TiOSi-Materialien durch Thermolyse- und Photolyse der Precursor-Moleküle genutzt werden kann. Die Kondensation der selektiv vorgeformten Kerneinheiten der kubischen Titanasiloxane zu Materialien mit definiertem, durch die Precursoren vorgegebenen Ti/Si-Verhältnis, stellt eine neue Strategie in der Herstellung von TiOSi-Materialien dar.

3.8 Experimentalteil

Arbeitstechnik

Sämtliche experimentellen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Inertgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte waren entsprechend vorbereitet und die Lösungsmittel nach Standardmethoden absolutiert. Sofern keine Literaturvorschriften zur Synthese der Edukte angegeben sind, waren die Chemikalien entweder im Arbeitskreis vorhanden oder wurden käuflich erworben.

Instrumentelle Analytik

Schmelzpunkte (n. korr.): Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungs-
apparatur (abgeschmolzene Kapillarröhrchen)

NMR-Spektren: Bruker Avance DRX 500

¹H-NMR 500.1 MHz, ext. TMS

¹³C{¹H}-NMR 125.8 MHz, ext. TMS

²⁹Si{¹H}-NMR 99.4 MHz, ext. TMS

Wenn nicht anders angegeben, sind sämtliche Kernresonanz-Spektren bei 300 K mit Tetramethylsilan als externem Standard gemessen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen δ erfolgt in ppm, die der Kopplungskonstanten J in Hz.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

br	breit
d	Dublett
dd	Doppel-Dublett
m	Multiplet
q	Quadruplett
sep	Septett
s	Singulett
t	Triplet

IR-Spektren: Bruker Vektor 22

Die Angabe der Banden erfolgt in cm⁻¹.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

br	breit
m	mittel
s	stark
sh	Schulter
vs	sehr stark
w	schwach

CHN-Analysen: Perkin-Elmer-240-Elementanalysator,
Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie,
Universität Bielefeld.

EDX-Analysen: ISIS 2000

PXRD-Messungen: Philips XPert

Raman-IR-Spektren: Bruker FRA 106

UV-VIS-Spektren: Shimadzu UV-3101, Verreibung mit BaSO₄

Umsetzung von **9** mit EtOH

a) Eine Lösung von 0.13 g (0.10 mmol) **9** in 5 ml THF wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 4 Äquiv. EtOH (23 μl) versetzt und anschließend 15 h bei RT gerührt, wobei sich die Reaktionslösung gelb färbt. Flüchtige Komponenten werden im Vakuum entfernt.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.25$ (s, 9H, ^tBuOTi), 1.19 (t, 4H, CH₃CH₂OSi), 3.74 (s, br, 3H, CH₃CH₂OSi), Cp*H¹³.

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 31.5, 88.4$ (^tBuOTi), 17.2 (CH₃CH₂OSi), 63.1 (CH₃CH₂OSi), Cp*H¹³.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 798$ (m), 902 (s), 971 (vs), 1067 (m), 1093 (m), 2864 (m), 2923 (m), 2971 (m).

b) Eine CDCl₃-Lösung von **9** (ca. 1.5 ml pro 0.1 mmol) wird in einem NMR-Rohr mit 10 Äquiv. EtOH versetzt und geschüttelt. Nach ca. 1 h erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem Gel.

c) Eine Lösung von 0.12 g (0.09 mmol) **9** in 5 ml CHCl₃ wird mit 10 Äquiv. (50 μl) EtOH versetzt und für 15 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung gelb färbt. Flüchtige Komponenten werden im Vakuum entfernt. Die löslichen Komponenten werden ¹H-NMR-spektroskopisch und der verbleibende unlösliche Feststoff IR-spektroskopisch untersucht.

¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 1.18$ (t, 4H, CH₃CH₂OM), 3.71 (s, br, 3H, CH₃CH₂OM), Cp*H¹³, ^tBuOH¹⁵.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 800$ (s), 921 (vs), 1022 (vs), 1097 (vs), 3416 (vs).

Umsetzung von **9** mit H₂O

a) Eine Lösung von 0.39 g (0.29 mmol) **9** in 20 ml CHCl₃ wird mit 4 Äquiv. (20 μl) H₂O versetzt. Im Zeitraum von 15 h entsteht aus dem gerührten Gemisch ein Gel. Im reduzierten Vakuum von 20 Torr wird das Solvens entfernt.

¹H-NMR (CDCl₃): Cp*H¹³, ^tBuOH¹⁵

Das Gel wird im Vakuum für einige Stunden getrocknet.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 748 (w), 910 (vs, br), 1261 (w), 1368 (m), 1458 (w), 1498 (w), 16636 (m), 2973 (m), 3384 (br).

Elementaranalyse: C: 21.49 %, H: 4.25 %.

b) Eine Lösung von 0.57 g (0.43 mmol) **9** in 20 ml THF wird bei 0 °C mit 63 μ l (3.43 mmol, 8 Äqv.) H₂O versetzt. Die Mischung wird 16 h bei RT gerührt. Im reduzierten Vakuum von 20 Torr wird das Solvens entfernt.

¹H-NMR (CDCl₃): Cp*H¹³, ^tBuOH¹⁵.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 801 (vs), 913 (vs), 1021 (vs), 1094 (vs), 3404 (vs, br).

Elementaranalyse: C: 35.13 %, H: 5.13 %.

Der braune, unlösliche Rückstand wird im Vakuum für einige Stunden getrocknet und anschließend bei 600° im Sauerstoff-Strom kalziniert. Man erhält ein weiß-graues Pulver.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 453 (m), 803 (m), 943 (m), 1090 (vs), 1150 (sh), 1510 (w), 1626 (m), 3419 (vs).

EDX-Analyse (Atom %): C: 3.94, O: 73.79, Si: 13.02, Ti: 9.25.

Umsetzung von **9 mit 4 Äquivalenten HCl_{ether}.**

Eine Lösung von 0.10 g (0.05 mmol) **9** in 5 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur mit 3.32 μ l (0.2 mmol) HCl (0.057 M in Et₂O) versetzt. Instantan ist eine intensive Gelb-Orange-Färbung des Reaktionsgemisches und die Bildung eines Niederschlages zu beobachten. Nach 30 min werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum von 30 Torr entfernt. Der unlösliche Feststoff wird IR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (CDCl₃): Cp*H¹³.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 807 (vs), 923 (vs), 1018 (vs), 1093 (vs).

Umsetzung von 9 mit 4 Äquivalenten TiCl₄

Zu einer Lösung von 0.85 g (0.64 mmol) **9** in 40 ml Et₂O wird bei -78 °C eine Lösung von 0.49 g (2.56 mmol) TiCl₄ in 20 ml Et₂O getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 15 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine rötlich-braune Suspension entsteht. Nach Entfernen flüchtiger Bestandteile im Vakuum erhält man einen rot-braunen Feststoff, der sich z.T. in CHCl₃ und vollständig in THF löst.

¹H-NMR (CDCl₃): Cp*TiCl₃¹⁹.

¹H-NMR (THF-d₈): δ = 0.87 (br, ^tBu), Cp*TiCl₃.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 409 (vs), 805 (vs), 919 (vs), 1020 (vs), 1093 (vs).

Umsetzung von 9 mit 4 Äquivalenten ZrCl₄

Zu einer Lösung von 0.30 g (0.23 mmol) **9** in 40 ml CH₂Cl₂ wird bei -78 °C eine Suspension von 0.21 g (0.90 mmol) ZrCl₄ in 20 ml CH₂Cl₂ langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 15 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine rötlich-braune Suspension entsteht. Nach Entfernen flüchtiger Bestandteile im Vakuum erhält man einen rot-braunen Rückstand der sich z. T. in CHCl₃ löst und innerhalb von 2 h in einen unlöslichen, intensiv violetten Feststoff umwandelt.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80 – 0.95 (s, ^tBu), Cp*ZrCl₃¹⁹.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 438 (s), 686 (s), 990 (sh), 1007 (vs), 1382 (w), 1465 (m), 1615 (s), 3331 (vs).

Umsetzung von 9 mit 4 Äquivalenten I₂

Zu einer Lösung von 0.65 g (0.49 mmol) **9** in 20 ml Et₂O wird bei RT eine Lösung von 0.50 g (1.96 mmol) I₂ in 15 ml Et₂O langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h gerührt, wobei eine schwarze Suspension entsteht. Nach Entfernen flüchtiger Bestandteile im Vakuum erhält man einen schwarz-grünen Rückstand der sich nur z. T. in CHCl₃ löst.

¹H-NMR (CDCl₃): Cp*^I²⁰, Zersetzungsprodukte.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 442 (m), 519 (m), 654 (m), 1006 (vs, br), 1264 (w), 1384 (m), 1466 (s), 1490 (s), 1612 (vs).

Umsetzung von **8** mit H₂O

a) Eine Lösung von 0.02 g (0.01 mmol) **8** in 0.5 ml CDCl₃ wird bei RT mit 0.8 μ l (0.04 mmol, 4 Äqv.) H₂O versetzt. Die Mischung wird 16 h bei RT gerührt.

¹H-NMR (CDCl₃): ^tBuOH¹⁵, Edukt (**8**), sehr breite Signale für SiMe₃- und Fluorenylgruppen.

b) Eine Lösung von 0.02 g (0.01 mmol) **8** in 0.5 ml CDCl₃ wird bei RT mit 1.6 μ l (0.08 mmol, 8 Äqv.) H₂O versetzt. Die Mischung wird 24 h bei RT gerührt.

¹H-NMR (CDCl₃): ^tBuOH¹⁵, sehr breite Signale für SiMe₃- und Fluorenylgruppen.

Umsetzung von **8** mit ex. EtOH

Eine Lösung von 0.30 g (0.17 mmol) **8** in 10 ml CHCl₃ wird bei RT mit 100 μ l (1.70 mmol, 10 Äqv.) EtOH versetzt. Die Mischung wird 16 h bei RT gerührt. Im reduzierten Vakuum von 20 Torr wird das Solvens entfernt.

¹H-NMR (CDCl₃): 1.24 (s) ^tBuOH¹⁵, sehr breite Signale für SiMe₃-, Fluorenyl- und EtOTi-Gruppen.

Thermolyse von **9**:

a) 0.50 g (0.38 mmol) **9** werden bei 300 °C 4 h im Ölpumpenvakuum thermolysiert.³⁷ Das schwachgelbe Pulver färbt sich dunkelbraun. Anschließend wird der Feststoff 4 h im N₂-Strom bei 600 °C kalziniert. Man erhält ein schwarzes Pulver (**26**).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 444 (m), 637 (m), 802 (m), 932 (s), 1070 (vs), 1120 (sh), 1602 (w), 2853 (w), 2924 (w), 2961(w), 3443 (m).

EDX-Analyse (Atom %): C: 15.46, O: 60.95, Si: 11.19, Ti: 12.40.

b) 0.50 g (0.38 mmol) **9** werden bei 300 °C für 4 h im O₂-Strom thermolysiert. Anschließend wird der Feststoff noch für 4 h im O₂-Strom bei 600 °C kalziniert. Man erhält ein graues Pulver (**27**).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 456 (m), 637 (m), 944 (m), 1080 (vs), 1120 (sh), 1629 (m), 2363 (w), 3406 (vs).

EDX-Analyse (Atom %): C: 4.24, O: 76.45, Si: 10.62, Ti: 8.68.

c) 0.10 g (0.08 mmol) **9** werden in 0.5 ml Toluol-d₈ gelöst und 4 h auf 100 °C erhitzt. Es bildet sich eine gelbe Lösung, die nach 2 d zu einem braunen Gel erstarrt.

¹H-NMR (CDCl₃): Cp*H¹³, TMF, ^tBuOH.

Thermolyse von 8:

a) 0.50 g (0.29 mmol) **8** werden bei 300 °C 4 h im Ölpumpenvakuum thermolysiert.³⁸ Anschließend wird der Feststoff 4 h im N₂-Strom bei 600 °C kalziniert. Man erhält ein schwarzes Pulver (**28**).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 430 (m), 950 (sh), 1034 (vs), 1273 (w), 1610 (m), 2363 (w), 3424 (vs).

EDX-Analyse (Atom %): C: 25.51, O: 48.92, Si: 11.82, Ti: 13.74.

b) 0.50 g (0.29 mmol) **8** werden bei 300 °C 4 h im O₂-Strom thermolysiert. Anschließend wird der Feststoff 4 h im O₂-Strom bei 600 °C kalziniert. Man erhält ein farbloses Pulver (**29**).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 454 (m), 636 (m), 800 (m), 947 (m), 1078 (vs), 1120 (sh), 1634 (m), 3418 (vs).

EDX-Analyse (Atom %): C: 3.30, O: 68.40, Si: 16.13, Ti: 12.17.

c) 0.10 g (0.06 mmol) **8** werden in 0.6 ml Toluol-d₈ gelöst und 20 h auf 100 °C erhitzt. Es bildet sich eine gelbe Lösung.

¹H-NMR (CDCl₃): Isobuten¹⁵, sehr breite Signale für SiMe₃- und Fluorenylgruppen.

Standardprozedur zur katalytischen Epoxidierung:

In Anlehnung an literaturbeschriebene Katalyseexperimente^{6,39} werden der Katalysator (**26** – **29**, jeweils 25 mg), 60 µl ($6.02 \cdot 10^{-4}$ mol) Cyclohexen sowie 120 µl TBHP ($6.02 \cdot 10^{-4}$ mol, 5 M, Decan) mit 0.5 ml CDCl₃ versetzt. Sofort nach Durchmischen der Reaktanten wird ein Referenzspektrum gemessen. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter Schütteln für 1 h auf 50 °C erhitzt, gefolgt von der sofortigen Analyse mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. Die ¹H-NMR-Daten zeigen, daß lediglich die Edukte Cyclohexen, Decan und ^tBuOOH nebeneinander vorliegen. Auch nach einer Reaktion bei 50 °C über 2 d wird kein Epoxid detektiert.

3.9 Literatur und Anmerkungen

- 1 X. Gao, J. E. Wachs, *Catal. Today*, **1999**, 51, 233.
- 2 Übersichtsartikel: a) H. K. Schmidt, *Chemie in unserer Zeit*, **2001**, 3, 176.
b) U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- 3 C. Beck, T. Mallat, T. Burgi, and A. Baiker, *J. Catal.* **2001**, 204, 428.
- 4 a) T. Armaroli, F. Mitella, B. Notari, R. J. Willey, and G. Busca, *Topics in Catalysis* **2001**, 15, 63.
b) A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**, 147.
- 5 siehe Kap. 2.4: *Heterogene Epoxidierungskatalysatoren auf Titanasilikatbasis*.
- 6 M. Schneider, Dissertation, **1999**, Universität Bielefeld.
- 7 a) V. W. Day, W. G. Klemperer, D. M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8262.
b) A. R. Bassindale, T. E. Gentle, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 521, 391.
c) M. Rattay, Dissertation, Bielefeld **1998**.
d) F. J. Feher, K. J. Weller, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 880.
e) M. Rattay, D. Fenske, P. Jutzi, *Organometallics* **1998**, 17, 2930.
f) H. Bürgy, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 698.
g) D. Herren, H. Bürgy, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 24.
h) I. Ojima in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester **1989**.
- 8 G. Calzaferri, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 917.
- 9 F. J. Feher, T.A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 33.
- 10 a) P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, 6, 123.
b) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 1.
c) P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2237.
- 11 L. H. Sommer, *Intra-Sci. Chem. Rep.* **1973**, 7,1.
- 12 Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet, Kohlenstoff: grau, Silicium: rot, Titan: grün, Sauerstoff: blau.
- 13 F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 489.

- 14 A. E. Bey, D. R. Weyenberg, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2036.
- 15 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie* (3. Aufl.), Thieme, Stuttgart **1987**.
- 16 Beim Übergang von Disiloxan zu Oligo- und Polysiloxanen spaltet sich die Bande der asymmetrischen Si-O-Si-Deformationsschwingung in mehrere überlappende Banden auf, so daß in Polysiloxanen eine einzige breite Bande resultiert, die sich nahezu über den gesamten Bereich von 1000-1100 cm⁻¹ erstreckt: T. R. Compton in *The Chemistry of Organic Silicon Chemistry* Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester **1998**.
- 17 a) E. Lotero, D. Vu, C. Nguyen, J. Wagner, G. Larsen, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3756.
b) Y. Takeuchi in *The Chemistry of Organic Silicon Chemistry* Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester **1998**.
- 18 Die Bezeichnung Q_n und T_n aus der Nomenklatur der Silicon-Chemie beschreiben die chemische Umgebung der Siliciumatome; T₃ = RSi(OSi-)₃, Q₃ = (YO)Si(OSi-)₃, Q₄ = Si(OSi-)₄.
- 19 a) C. H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 37.
b) P. Jutzi in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**.
- 20 P. Jutzi, K.-H. Schwartzen, A. Mix, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 837.
- 21 D. C. Bradley, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, **1978**.
- 22 P. Coles, C. G. Lugmair, K. W. Terry, T. Don Tilley, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 122.
- 23 A. Klipp, Dissertation, Universität Bielefeld, **1999**.
- 24 A. G. Davies, J. Lusztyk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 692.
- 25 J. Dahlhaus, P. Jutzi, H.-J. Frenck, W. Kulisch, *Adv. Mat.* **1993**, *5*, 377.
- 26 EDX-Analysen ermitteln die Elementzusammensetzung an der Oberfläche der untersuchten Partikel.
- 27 M. Shraml-Marth, K. L. Walther, A. Wokaun, B. E. Handy, A. Baiker, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, *143*, 93.
- 28 a) M. A. Uguina, G. Overejo, R. van Grieken, D. P. Serrano, M. Camacho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 27.

- b) R. Hutter, D. C. M. Dutoit, T. Mallat, M. Schneider, A. Baiker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 63.
- c) D. C. M. Dutoit, M. Schneider, A. Baiker, *J. Katal.* **1995**, 153, 165.
- d) R. Hutter, T. Mallat, D. C. M. Dutoit, A. Baiker, *Top. Catal.* **1996**, 3, 421.
- 29 a) J. R. Sohn, H. J. Jang, *J. Katal.* **1991**, 132, 563.
- b) J. B. Miller, L. J. Mathers, E. I. Ko, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1759.
- 30 S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti, L. Marchese, A. Zecchina, F. Boscherini, F. Buffa, F. Genoni, G. Leofanti, G. Petrini, G. Vlaic, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4125.
- 31 a) T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Catal.* **1995**, 156, 65.
- b) J. B. Miller, S. T. Johnston, E. I. Ko, *J. Catal.* **1994**, 150, 311.
- c) Z. Liu, R. J. Davis, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1253.
- d) S. Klein, S. Thorimbert, W. F. Maier, *J. Catal.* **1996**, 163, 476.
- 32 M. R. Boccuti, K. M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 48, 133.
- 33 T. Armarolt, F. Miella, B. Notari, R. J. Willey, G. Busca, *Top. Catal.* **2001**, 15, 63.
- 34 M. Andrianainarivelo, R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1665.
- 35 M. Fröba, P. Jutzi, H. M. Lindemann, in Vorbereitung.
- 36 Für das Bestrahlungsexperiment wurde eine Quecksilberdampflampe „Heraeus“, Original Hanau TQ 150 (150 W, Strahlungsmaxima bei 254 und 366 nm) verwendet.
- 37 In der Kühlfalle werden ^tBuOH, Isobuten, Cp*H und TMF als flüchtige Produkte ¹H-NMR-analytisch nachgewiesen.
- 38 In der Kühlfalle werden ^tBuOH, Isobuten und 9-(Me₃Si)Fluoren als flüchtige Produkte ¹H-NMR-analytisch nachgewiesen.
- 39 T. Maschmeyer, M. C. Klunduk, C. M. Martin, D. S. Shephard, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1847.

4. Cp^R-substituierte Zirkonasiloxane

4.1 Einleitung

Übergangsmetallverbindungen der Gruppe IV auf SiO₂ als Trägermaterial werden in großem Maßstab als vielseitige heterogene Katalysatoren in der petrochemischen Industrie eingesetzt.¹ Die immense wirtschaftliche Bedeutung solcher Systeme hat ein großes Interesse an den chemischen Prozessen an der Oberfläche heterogener Katalysatoren zur Folge. Aufgrund der komplexen molekularen Struktur der Oberflächen sind mechanistische Studien schwierig.² Dieses Problem macht die Suche nach löslichen Modellsystemen zu einem wichtigen Ziel der anorganischen Synthese. Während in den vorhergehenden Kapiteln die Synthese und Reaktivität von neuartigen Titanasiloxanen als Modellsystemen für TiO₂/SiO₂-Systeme beschrieben wurden, werden hier oligomere Zirkonasiloxane als Modellsystemen für ZrO₂/SiO₂-Systeme untersucht.

4.2 Kenntnisstand

Während Tilley et al. einfache Prototypen von Zirkonasiloxanen darstellten und untersuchten,³ setzten Sullivan et al. organosubstituierte Silandiole und zweizählige Disiloxandisilanolat-Liganden zur Synthese von cyclischen Zirkonasiloxanen ein (Abb. 4.1).⁴ Das difunktionelle Siloxanolat kann in einem chelatisierenden sowie einem verbrückenden Koordinationsmodus auftreten, woraus eine große strukturelle Vielfalt der Produkte resultiert.

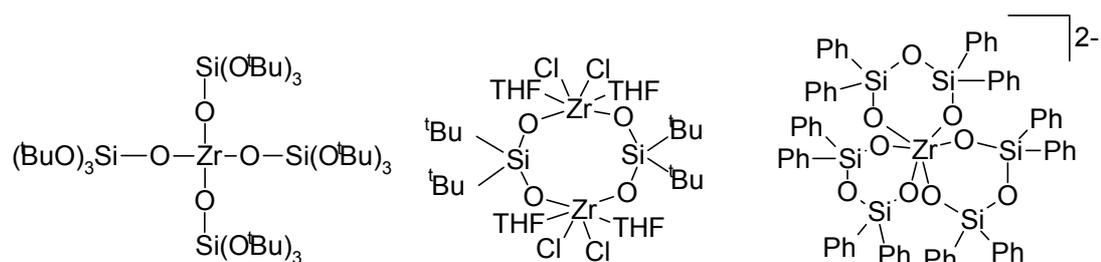


Abb. 4.1: Einfache Prototypen von Zirkonasiloxanen.

Geeignete Modellsubstanzen sind weiterhin übergangsmetallhaltige polyedrische Oligometallasilsesquioxane (POMSS), die sich formal durch die Einführung von Übergangsmetallen in das Silicium-Sauerstoff-Gerüst von Oligosilsesquioxanen (POSS) herleiten.⁵ Während es für Titanasilsesquioxane bereits zahlreiche Beispiele gibt,⁵ sind nur wenige polyedrische Zirkonasiloxane bekannt. Ausgehend von trifunktionellen, unvollständig kondensierten Oligosilsesquioxanen synthetisierten Feher et al. ein kubisches Zirkonasilsesquioxan mit einem Metall-Silicium-Verhältnis von 1:7 durch „corner capping“ (Abb. 4.2).⁶ Diese speziellen Siloxanolat-Liganden zeichnen sich dadurch aus, daß sie die elektronischen Eigenschaften und die Koordinationsgeometrie eines SiO₂-Trägermaterials besser simulieren als einfache Siloxid-Fragmente.⁷ Das Zirkoniumatom in dem resultierenden Zirkonasiloxan ersetzt formal eine Si-R-Ecke eines Octasilsesquioxans und trägt einen η⁵-gebundenen Cp*-Liganden (Abb. 4.3).

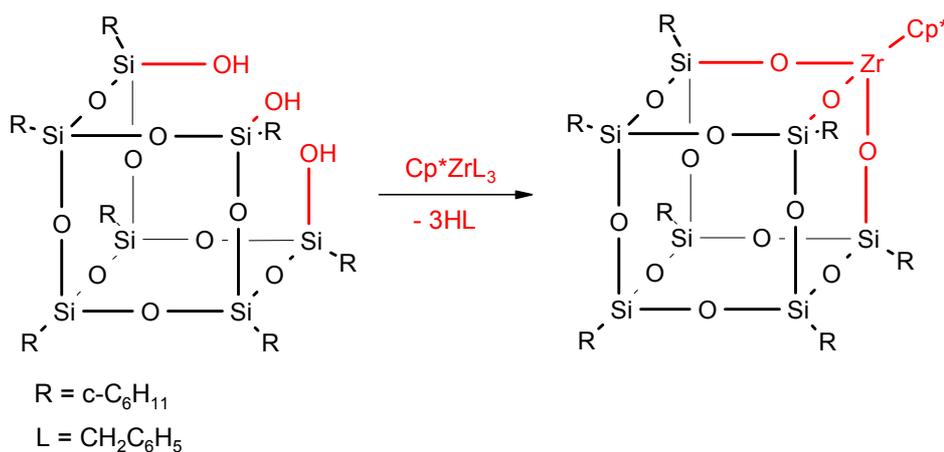


Abb. 4.2: Synthese eines kubischen Cp*-substituierten Zirkonasilsesquioxans.

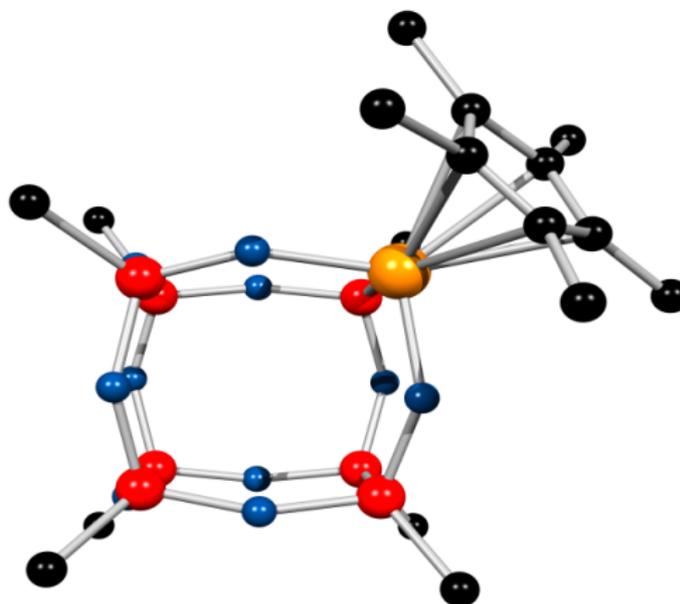


Abb. 4.3: Kugel-Stab Modell eines kubischen Cp*-substituierten Zirkonasilsesquioxans.⁸

Durch Umsetzung von $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ mit dem gleichen Siloxanolat-Liganden erhielten Duchateau et al. keinen kubischen Komplex mit einem vierfach koordinierten Zirkoniumzentrum, sondern im Gegensatz zur homologen Titanverbindung ein asymmetrisches Dimer (Abb. 4.4).⁹ Das Molekül ist aus zwei über eine Ecke verknüpften Zirkonasilsesquioxaneinheiten aufgebaut. Die Verbindung zwischen den beiden Untereinheiten wird durch zwei verbrückende Siloxyfunktionen, deren μ_2 -Sauerstoffe jeweils an die beiden Zirkoniumzentren koordinieren, gebildet. Eines der Zirkoniumatome koordiniert zusätzlich an ein Sauerstoffatom einer gegenüberliegenden Würfelfkante und erweitert so seine Koordinationszahl auf sechs. Das Fehlen eines η^5 - gebundenen Cp*-Liganden am Zirkonium führt zur intra- und intermolekularen Koordination des Zirkoniumzentrums an Siloxygruppen und damit zur Bildung von μ_2 -O-Brücken und zur Dimerisierung des resultierenden Zirkonasilsesquioxans.

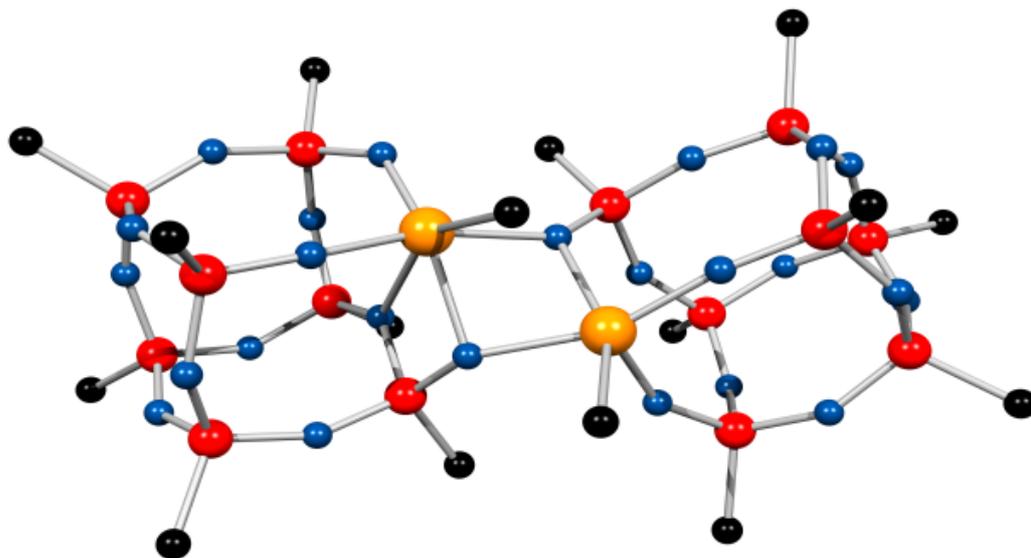


Abb. 4.4: Dimer aus zwei über eine Ecke verbundenen Zirkonasilsesquioxaneinheiten.⁸

4.3 Ergebnisse und Diskussion: Synthese und Strukturen von Cp^R-substituierten, polycyclischen Zirkonasiloxanen

Wie in Kapitel 1 gezeigt wurde, lassen sich durch Kondensationsreaktionen von Silantriolen (Cp^RSi(OH)₃) und Titanalkoxiden (Ti(OR)₄) Cp^R-substituierte polyedrische Titanasiloxane mit potentiellen Abgangsgruppen an den Atomen des anorganischen Kerns selektiv und in hohen Ausbeuten synthetisieren. Eine Übertragung dieser Erfahrungen auf die Synthese von polyedrischen Zirkonasiloxanen aus Silantriolen und Zirkoniumtetraalkoxiden ist bisher noch nicht gelungen und wird in dieser Arbeit erstmals untersucht.

4.3.1 Umsetzung von Cp^R-substituierten Silantriolen mit Zirkoniumalkoxiden

Cokondensationsreaktionen wurden mit den Silantriolen **5**¹⁰, **6**¹¹ und **7**¹¹ durchgeführt (Abb. 4.5):

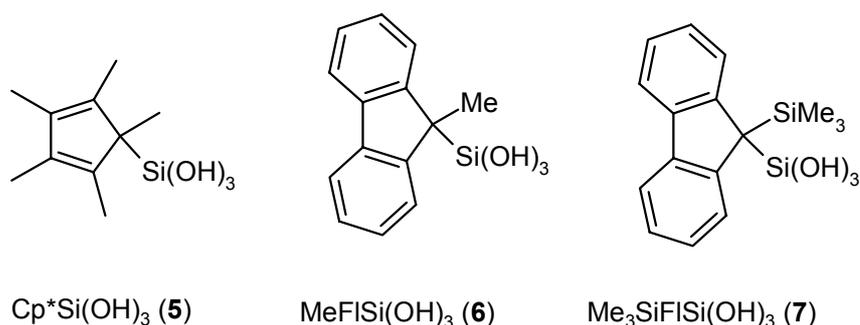


Abb. 4.5: Silantrirole als Ausgangssubstanzen für polyedrische Zirkonasiloxane.

Interessanterweise führen diese Reaktionen nicht zu den erwarteten kubischen Si₄O₁₂Zr₄-Polyedern. Stattdessen erhält man eine Vielzahl von Variationen oligomerer Systeme in Abhängigkeit von kleinen strukturellen Modifikationen der Reaktanden oder in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur. Durch zahlreiche Experimente konnten die Reaktionsbedingungen so optimiert werden, daß anstelle von komplexen, untrennbaren Produktgemischen ein definiertes Zirkonasiloxan als Hauptprodukt gebildet wird, welches in kristalliner Form isoliert und analysiert werden kann. Hierzu ist oft die Anwesenheit von Donormolekülen wie Anilin, THF oder DME erforderlich. Nur Reaktionen von Silantriole mit Zr(O^tBu)₄ führen zu definierten, kristallinen Zirkonasiloxanen. Reaktionen mit Zirkoniumalkoxiden primärer oder sekundärer Alkohole (z.B. Zr(OⁱPr)₄, Zr(OEt)₄, Zr(OPr)₄) führen zu Gemischen von oligomeren und polymeren Zirkonasiloxanen.

Cokondensationen von 7 mit Zr(O^tBu)₄:

Abb. 4.6 zeigt die Produkte von Cokondensationen äquimolarer Mengen von 7 mit Zr(O^tBu)₄ unter verschiedenen Reaktionsbedingungen:

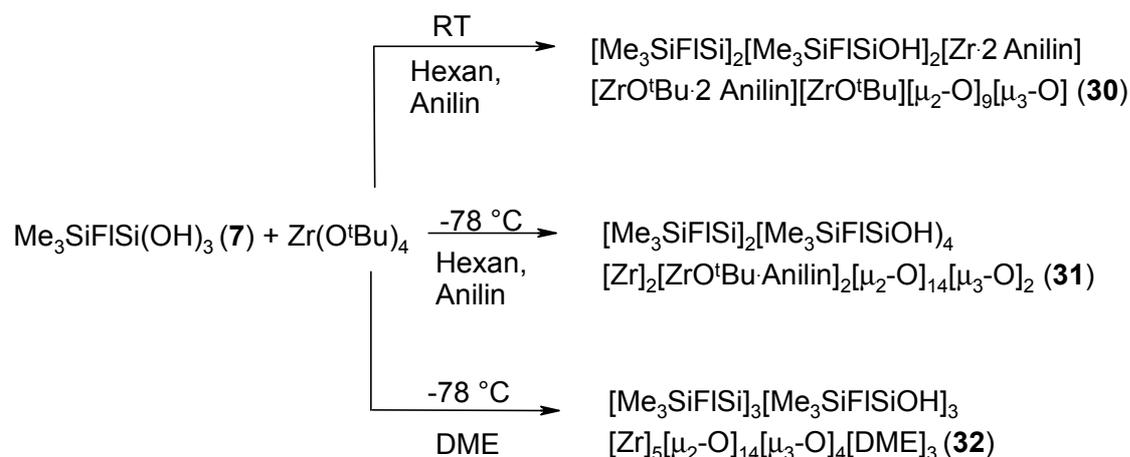


Abb. 4.6: Kondensationsreaktionen von $\text{Me}_3\text{SiFISi}(\text{OH})_3$ (7) mit $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$.



Verbindung **30** wurde als Hauptprodukt der Kondensationsreaktion bei RT erhalten (Abb. 4.6). Die farblose Verbindung wurde IR- und NMR-spektroskopisch, durch Elementaranalyse und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die im ¹H-NMR- und im ¹³C-NMR-Spektrum beobachteten chemischen Verschiebungen können in Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur zugeordnet werden. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt drei Signale ($\delta = -60.76$ ppm, -67.60 ppm und -68.75 ppm) für O_3Si -Einheiten. Das IR-Spektrum der Verbindung wird von Si-O-Zr-Streckschwingungen zwischen $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ dominiert. Einkristalle von **30** konnten bei RT durch Kristallisation aus einer konzentrierten Lösung in Hexan erhalten werden. Abb. 4.7 zeigt ein Modell der Festkörperstruktur. Der anorganische Kern von **30** kann als stark verzerrter $\text{Zr}_4\text{O}_{12}\text{Si}_4$ -Würfel mit einem fehlenden Zirkoniumatom beschrieben werden. Als Konsequenz daraus besitzen die Siliciumatome Si3 und Si4 jeweils eine freie Silanolgruppe, und Si2 ist durch ein μ -Sauerstoffatom mit Zr3 verbunden. Ein Sauerstoffatom an Si1 ist an die Zirkoniumatome Zr2 und Zr3 gebunden und bildet so eine Si- μ_2 -O Brücke. Die $\angle(\text{O-Si-O})$ - und die $\angle(\text{Si-O-Zr})$ -Winkel streuen über einen breiteren Bereich und zeigen

so die starke Verzerrung des Kubusfragments. Das Zirkoniumatom Zr2 besitzt zusätzlich zur *tert*-Butoxygruppe zwei Anilinliganden, Zr2 trägt nur eine *tert*-Butoxygruppe, und Zr3 ist nur von zwei Anilinmolekülen koordiniert. Die durchschnittliche Länge der Zr-N-Bindungen beträgt 2.45 Å. Der Mittelwert der Zr-O_{tBu}-Abstände ist mit 1.923 Å deutlich kleiner als der mittlere Zr-O-Abstand im Käfig (2.079 Å). Die Atome Zr1 und Zr3 befinden sich in oktaedrischer Umgebung, Zr2 ist quadratisch pyramidal koordiniert. Der anorganische Kern des Moleküls ist vollständig von einer organischen Hülle der Cp^R-, *tert*-Butoxy- und Anilinliganden umgeben (Abb. 4.8). Daraus resultiert die hervorragende Löslichkeit des Moleküls selbst in unpolaren organischen Lösungsmitteln. In Tab. 4.1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **30** aufgelistet.

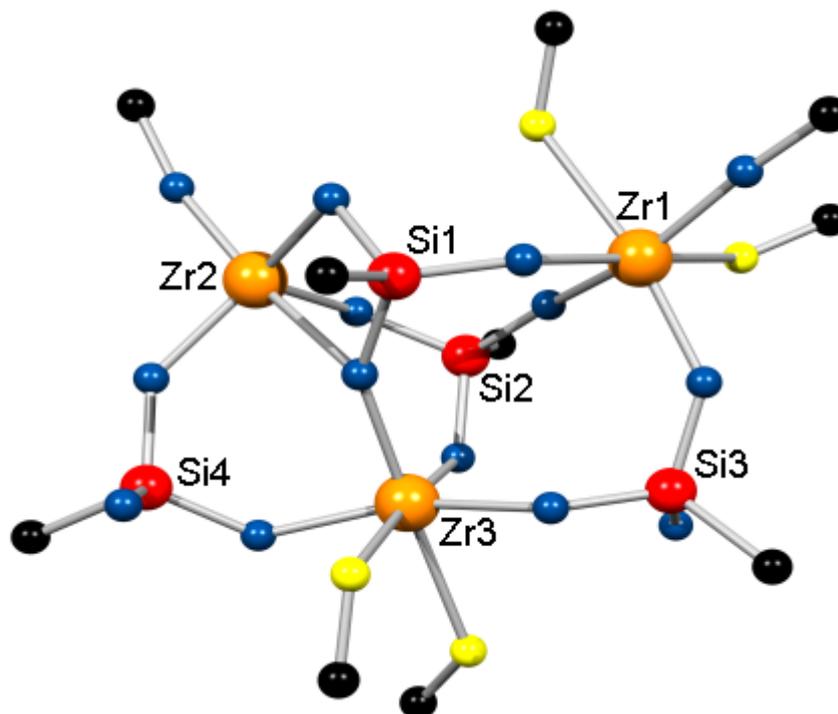


Abb. 4.7: Kugel-Stab Modell von **30**.¹²

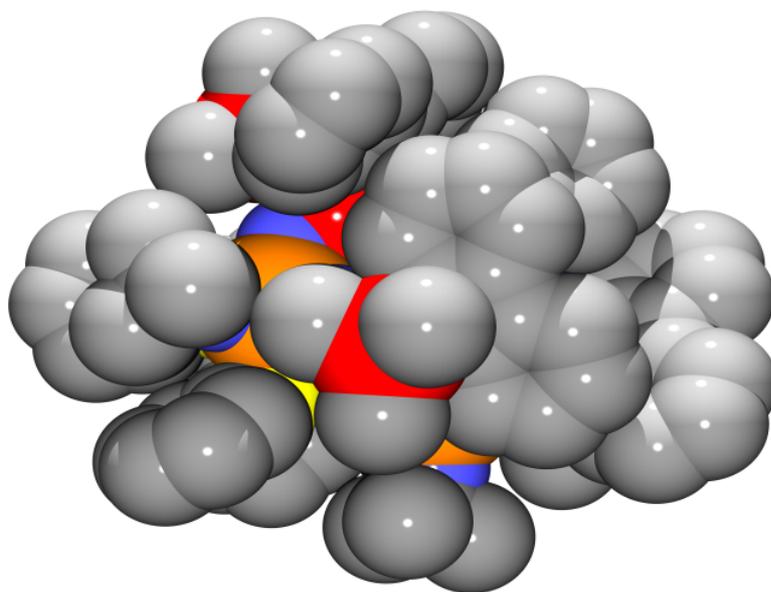


Abb. 4.8: Kalottenmodell von 30.¹³

(RSiO₃)-Motiv

d(Si-O)	<i>1.594(5) – 1.637(4)</i>
∠(O-Si-O)	<i>98.59(2) – 112.18(2)</i>
∠(Si-O-Zr)	<i>104.27(2) – 162.12(3)</i>
d(Zr-O_{Si})	<i>1.966(5) – 2.053(4)</i>
d(Si_O-C_{Fl})	<i>1.876(6), 1.883(7)</i>
d(Si_{Me₃}-C_{Fl})	<i>1.916(7), 1.937(7)</i>

(RSi(OH)O₂)-Motiv

d(Si-O_{Zr})	<i>1.607(5) – 1.628(5)</i>
d(Si-O_H)	<i>1.642(5), 1.655(5)</i>
∠(O_{Zr}-Si-O_{Zr})	<i>110.91(2) – 111.72(2)</i>
∠(Si-O-Zr)	<i>130.66(2) – 139.56(3)</i>
d(Zr-O_{Si})	<i>1.972 (5)– 2.026(4)</i>
d(Si_O-C_{Fl})	<i>1.873(6)</i>
d(Si_{Me₃}-C_{Fl})	<i>1.917(7), 1.940(7)</i>

Si-μ₂-O-Brückenmotiv

d(Zr-O)	<i>2.063(4), 2.408(4)</i>
----------------	---------------------------

d(Si-O)	1.667(4)
∠(Zr-O-Zr)	119.55(18)
∠(Si-O-Zr)	89.10(17), 145.89(20)
d(Zr-N_{Anilin})	2.417(5) – 2.527(6)
d(Zr-O^tBu)	1.901(5), 1.946(4)

Tab. 4.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **30**.

Der ungleiche Zr-Si-Gehalt und die Existenz von freien Silanolgruppen in **30** deuten auf eine unvollständige Kondensation hin. Ein Äquivalent Zr(O^tBu)₄ wird nicht umgesetzt und bleibt bei der Isolierung von **30** durch Kristallisation als löslicher Bestandteil in der Mutterlauge zurück. Die Anzahl der koordinierten Anilinmoleküle als zusätzliche Donorliganden wird vermutlich vor allem durch sterische Faktoren gesteuert. Werden die beiden Reaktanden und die Donormoleküle in der Stöchiometrie von **30** zusammengegeben, wird diese Verbindung selektiv und in guter Ausbeute gebildet:

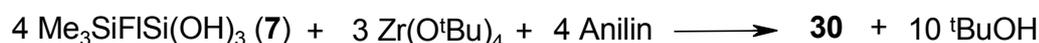


Abb. 4.9: Stöchiometrie der Bildung von **30**.



Als Hauptprodukt der Cokondensation von **7** und Zr(O^tBu)₄ bei -78 °C wurde die Verbindung **31** erhalten (Abb. 4.6). Die farblose Verbindung wurde IR- und NMR-spektroskopisch, durch Elementaranalyse und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die im ¹H-NMR- und im ¹³C-NMR-Spektrum beobachteten chemischen Verschiebungen können in Übereinstimmung mit der Feststoffstruktur zugeordnet werden. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale (δ = -60.33 ppm, -67.60 ppm) für O₃Si-Einheiten. Das IR-Spektrum der Verbindung wird von Si-O-Zr-Streckschwingungen zwischen 900 – 1100 cm⁻¹ dominiert. Einkristalle von **31**

konnten bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch Kristallisation aus einer konzentrierten Lösung in CH_2Cl_2 erhalten werden. Abb. 4.10 zeigt ein Kugel-Stab-Modell der Festkörperstruktur. Die Struktur weist ein Inversionszentrum auf und läßt sich in zwei über eine gemeinsame Fläche verbundene Untereinheiten unterteilen. Beide Einheiten gleichen verzerrten $\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Zr}_4$ -Würfelfragmenten denen jeweils ein Zirkoniumatom fehlt. Die gemeinsame Fläche wird durch die Atome Zr1, Zr1a, Si2 und Si2a definiert. Die Siliciumzentren Si1a und Si3 des einen Würfelfragments und die Atome Si1 und Si3a des anderen Fragments tragen freie Silanolgruppen. Die $\angle(\text{O-Si-O})$ - und die $\angle(\text{Si-O-Zr})$ -Winkel streuen über einen breiteren Bereich und zeigen so eine starke Verzerrung beider Käfigfragmente. Die Zirkoniumatome Zr2, Zr1 und Zr1a und die Atome Zr2a, Zr1 und Zr1a sind jeweils durch μ_3 -O-Einheiten verknüpft. Die Atome Zr2 und Zr2a tragen jeweils eine *tert*-Butoxygruppe und einen Anilinliganden. Die Länge der Zr-N-Bindungen beträgt 2.47 \AA . Der Betrag der Zr- O_{tBu} -Abstände ist mit 1.92 \AA deutlich kleiner als der mittlere Zr-O-Abstand im Käfig (2.14 \AA). Alle Zirkoniumatome befinden sich in verzerrt oktaedrischer Umgebung. Der anorganische Kern des Moleküls ist vollständig von einer organischen Hülle der Cp^R-, *tert*-Butoxy- und Anilinliganden umgeben (Abb. 4.11). Daraus resultiert die hervorragende Löslichkeit des Moleküls selbst in unpolaren organischen Lösungsmitteln. In Tab. 4.2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **31** aufgelistet.

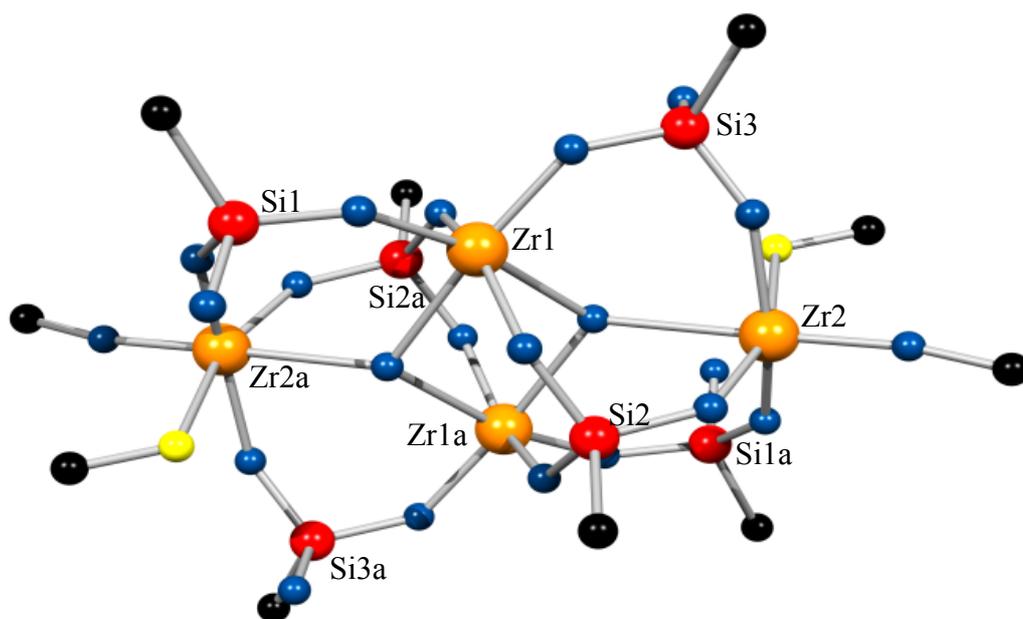
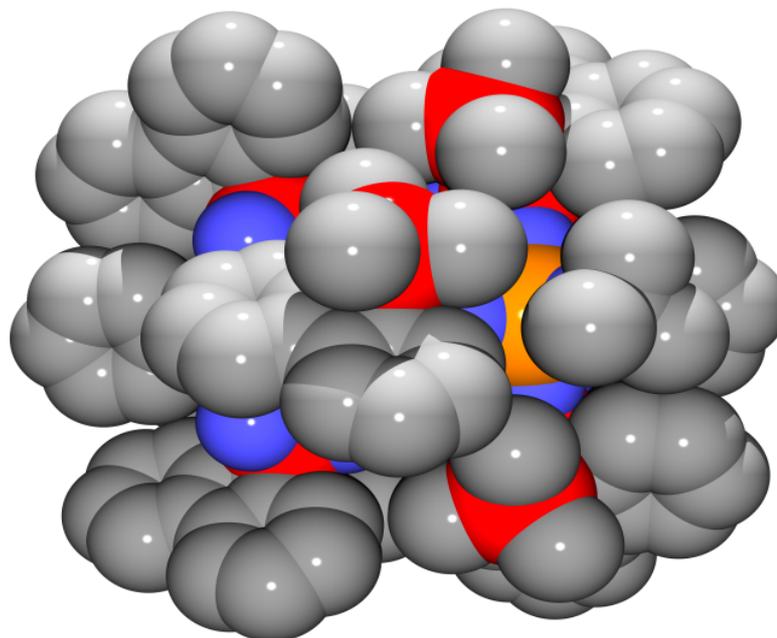


Abb. 4.10: Kugel-Stab Modell von **31**.¹²

Abb. 4.11: Kalottenmodell von 31.¹³**(RSiO₃)-Motiv**

d(Si-O)	<i>1.614(2) – 1.646(2)</i>
∠(O-Si-O)	<i>107.36(8) – 111.24(9)</i>
∠(Si-O-Zr)	<i>128.07(9) – 134.54(9)</i>
d(Zr-O_{Si})	<i>1.984(2) – 2.093(2)</i>
d(Si_O-C_{Fl})	<i>1.892(2)</i>
d(Si_{Me₃}-C_{Fl})	<i>1.936(2)</i>

(RSi(OH)O₂)-Motiv

d(Si-O_{Zr})	<i>1.598(2) – 1.622(2)</i>
d(Si-O_H)	<i>1.654(2), 1.678(2)</i>
∠(O_{Zr}-Si-O_{Zr})	<i>110.36(9), 111.54(9)</i>
∠(Si-O-Zr)	<i>135.86(9) – 147.29(10)</i>
d(Zr-O_{Si})	<i>1.991(2) – 2.062(2)</i>

$d(\text{Si}_\text{O}-\text{C}_\text{Fl})$	1.884(2), 1.885(2)
$d(\text{Si}_{\text{Me}_3}-\text{C}_\text{Fl})$	1.915(2), 1.925(2)
<i>μ_3-O-Brückenmotiv</i>	
$d(\text{Zr}-\text{O})$	2.358(2) – 2.514(2)
$\angle(\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr})$	99.95(6) – 122.81(6)
$d(\text{Zr}-\text{N}_{\text{Anilin}})$	2.466(2)
$d(\text{Zr}-\text{O}^{\text{tBu}})$	1.918(2)

Tab. 4.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **31**

Die Zusammensetzung von **31** zeigt, daß das Zr-Si-Verhältnis von 4:6 nicht der eingesetzten Stöchiometrie der Reaktanden entspricht. Freie Silanolgruppen an vier Siliciumatomen zeigen eine unvollständige Kondensation. Weiterhin deutet die Existenz von Zr-O-Zr-Brücken darauf hin, daß in einer Nebenreaktion Silanolgruppen zu einer Siloxan-Spezies unter Freisetzung von zwei Äquivalenten Wasser reagieren, wodurch die Hydrolyse zweier Zr-O^{tBu}-Einheiten, gefolgt von Kondensationsreaktionen, ermöglicht wird. Zwei Anilinmoleküle vervollständigen die oktaedrische Koordinationssphäre an den Zirkoniumzentren Zr1 und Zr4.

Die Verbindung kann nicht durch die Reaktion von Zirkonium-*tert*-butoxid, Silantriol, Anilin und Wasser in der Stöchiometrie des Zirkonasiloxans **31** (Abb. 4.12) synthetisiert werden. Anscheinend ist eine sukzessive Freisetzung von Wasser für die Bildung von **31** erforderlich.

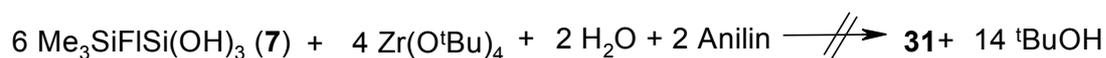


Abb. 4.12: Stöchiometrie der Bildung von **31**.

[Me₃SiF₁Si]₃[Me₃SiF₁SiOH]₃[Zr]₅[μ₂-O]₁₄[μ₃-O]₄[DME]₃ (32):

Als Produkt der Reaktion von **7** mit Zr(O^tBu)₄ bei -78 °C in DME als Lösungsmittel wurde Verbindung **32** erhalten (Abb. 4.6). Die farblose Verbindung wurde IR- und NMR-spektroskopisch, durch Elementaranalyse und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die im ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum beobachteten chemischen Verschiebungen können in Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur zugeordnet werden. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt vier Resonanzen (δ= -76.0, -85.7, -92.8, -95.3 ppm) für O₃Si-Einheiten. Das IR-Spektrum der Verbindung wird von Si-O-Zr-Streckschwingungen zwischen 900 – 1100 cm⁻¹ dominiert. Einkristalle von **32** konnten bei 0 °C durch Kristallisation aus einer konzentrierten Lösung in Diethylether erhalten werden. Abb. 4.13 zeigt ein Modell der Festkörperstruktur von **32**. Die Atome Zr1, Si1, Si2, Si3, Zr2, Zr3 und Zr4 liegen auf den Ecken eines Würfelfragments mit einem fehlenden Siliciumzentrum. Die fehlende Ecke des Kubus ist durch ein offeneres Strukturmotiv substituiert, das durch ein Zirkoniumatom (Zr5) und drei an dieses gebundene zweizählige (Cp^RSiOH)O₂-Einheiten mit den Siliciumatomen Si4, Si5 und Si6 gebildet wird. Diese Struktureinheit ist mit dem Käfigfragment durch μ₃-(O-Zr₃)- und μ₂-(Si-O-Zr)-Einheiten verknüpft. Die Sauerstoffatome der μ₃-Brücken stehen über den Flächen eines Tetraeders, der von den Zirkoniumatomen Zr2, Zr3, Zr4 und Zr5 gebildet wird. Drei der Tetraederkanten werden durch (Cp^RSiOH)O₂-Einheiten überbrückt. Das Zirkoniumzentrum Zr5 wird von einem η¹-DME-Liganden und das Atom Zr1 jeweils von einem η¹- und einem η²-DME-Liganden koordiniert. Die übrigen Zirkoniumatome sind ausschließlich an Siloxygruppen oder über Sauerstoffbrücken an andere Zirkoniumzentren gebunden. In Verbindung **32** trägt keines der Zirkoniumatome eine *tert*-Butoxygruppe. Die Atome Zr1 - Zr4 sind sechsfach koordiniert (verzerrt oktaedrisch), während das Atom Zr5 siebenfach koordiniert ist. Der anorganische Kern des Moleküls ist von einer organischen Hülle der (Me₃Si)Fluorenyl- und DME-Liganden umgeben (Abb. 4.14). Daraus resultiert die hervorragende Löslichkeit des Moleküls selbst in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Hexan.

In Tab. 4.3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **32** aufgelistet.

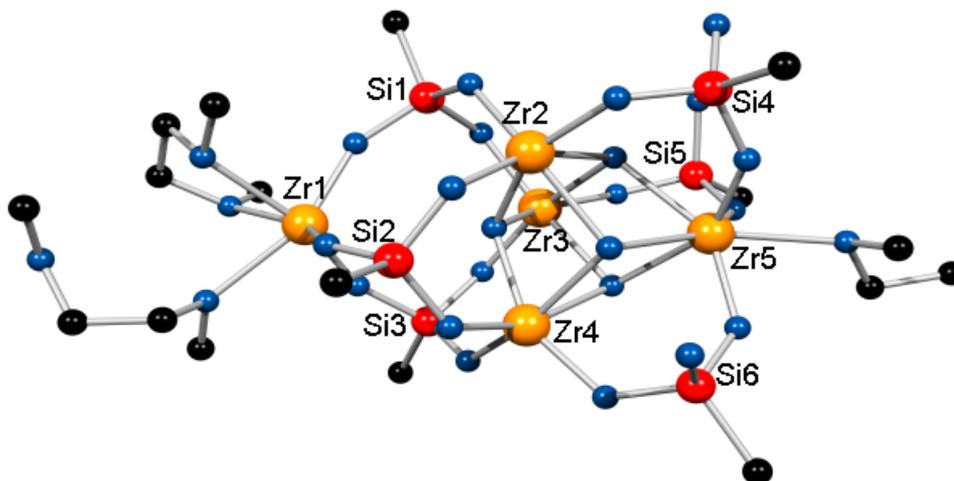


Abb. 4.13: Kugel-Stab Modell von 32.¹²

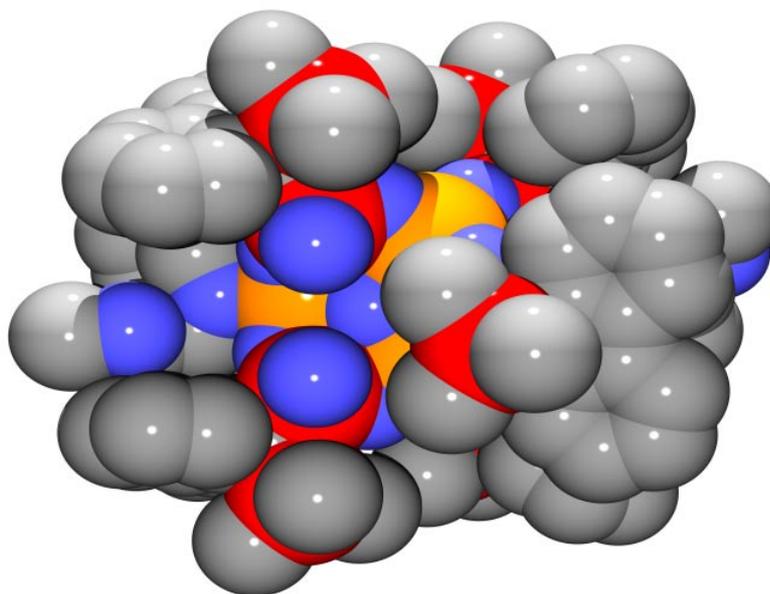


Abb. 4.14: Kalottenmodell von 32.¹³

(RSiO₃)-Motiv	
d(Si-O)	1.623(4) – 1.635(4)
∠(O-Si-O)	109.05(20) – 109.37(20)
∠(Si-O-Zr)	127.14(20) – 153.63(20)
d(Zr-O_{Si})	1.947(4) – 1.991(4)
d(Si_O-C_{Fl})	1.876(6) – 1.881(6)
d(Si_{Me₃}-C_{Fl})	1.911(6) – 1.923(6)
(RSi(OH)O₂)-Motiv	
d(Si-O_{Zr})	1.610(4) – 1.626(4)
d(Si-O_H)	1.639(4) – 1.660(4)
∠(O_{Zr}-Si-O_{Zr})	110.62(20) – 111.51(20)
∠(Si-O-Zr)	127.78(20) – 140.50(20)
d(Zr-O_{Si})	1.981(4) – 2.016(4)
d(Si_O-C_{Fl})	1.874(6) – 1.886(6)
d(Si_{Me₃}-C_{Fl})	1.908(7) – 1.923(5)
μ₃-O-Brückenmotiv	
d(Zr-O)	2.109(3) – 2.345(4)
∠(Zr-O-Zr)	97.07(13) – 110.34(16)
η²-DME	
d(Zr-O)	2.288(4), 2.327(4)
∠(O-Zr-O)	70.80(13)
η¹-DME	
d(Zr-O)	2.379(4), 2.326(4)

Tab. 4.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **32**.

Die Zusammensetzung von **32** zeigt, daß das Zr-Si-Verhältnis von 5:6 nicht der eingesetzten Stöchiometrie der Reaktanden entspricht. Freie Silanolgruppen an drei der sechs Siliciumatome zeigen eine unvollständige Kondensation. Weiterhin deutet die Existenz von Zr-O-Zr-Einheiten darauf hin, daß in einer Nebenreaktion Silanolgruppen zu einer Siloxan-Spezies unter Freisetzung von zwei Äquivalenten Wasser reagieren, wodurch die Hydrolyse zweier Zr-O^tBu-Einheiten, gefolgt von

Kondensationsreaktionen, ermöglicht wird. Drei DME-Moleküle aus dem Lösungsmittel vervollständigen die Koordinationssphären der Zirkoniumzentren Zr1 und Zr5. Diese Verbindung kann nicht durch die Reaktion von Zirkonium-*tert*-butoxid, Silantriol und Wasser in der Stöchiometrie des Zirkonasiloxans **32** (Abb. 4.15) synthetisiert werden. Anscheinend ist eine sukzessive Freisetzung von Wasser für die Bildung von **32** erforderlich.

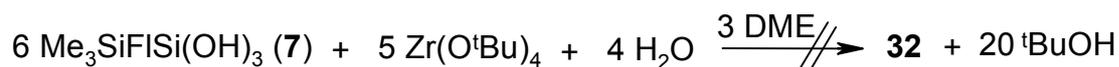


Abb. 4.15: Stöchiometrie der Bildung von **32**.

Bei Raumtemperatur lassen sich die Verbindungen **30** – **32** sowohl in Substanz als auch in Lösung unzersetzt lagern; beim Erhitzen auf ca. 250 °C wird die Zersetzung der Verbindungen beobachtet.

Cokondensationen von **5** und **6** mit Zr(O^tBu)₄:

Ergebnisse von Cokondensationen äquimolarer Mengen von **5** und **6** mit Zr(O^tBu)₄ sind in Abb. 4.16 dargestellt:

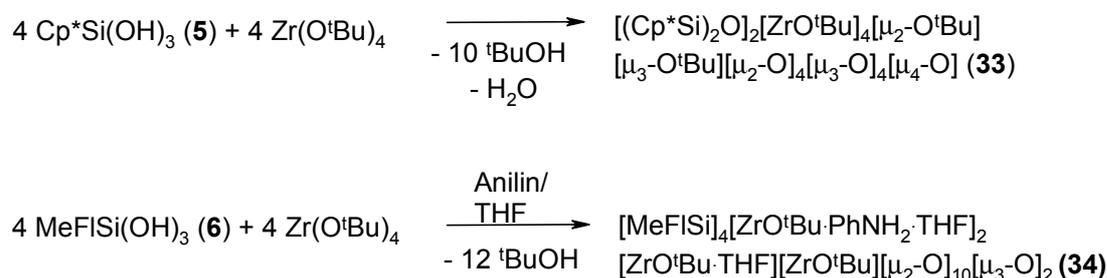


Abb. 4.16: Kondensationsreaktionen von Cp^{*}Si(OH)₃ (**5**) und MeFISi(OH)₃ (**6**) mit Zr(O^tBu)₄.

[(Cp*Si)₂O]₂[ZrO^tBu]₄[μ₂-O^tBu][μ₃-O^tBu][μ₂-O]₄[μ₃-O]₄[μ₄-O] (33):

Als Hauptprodukt der Cokondensation von **5** und Zr(O^tBu)₄ bei 0 °C wurde Verbindung **33** erhalten (Abb. 4.16). Die farblose Verbindung wurde IR- und NMR-spektroskopisch, durch Elementaranalyse und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die im ¹H-NMR- und im ¹³C-NMR-Spektrum beobachteten chemischen Verschiebungen können in Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur zugeordnet werden. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale (δ= -49.3, -63.1 ppm) für O₃Si-Einheiten. Das IR-Spektrum der Verbindung wird von Si-O-Zr-Streckschwingungen zwischen 900 – 1100 cm⁻¹ dominiert. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung in Diethylether erhalten. Die Zirkoniumatome in Verbindung **33** (Abb. 4.17) bilden einen Tetraeder mit einem zentralen μ₄-Sauerstoffatom, welches eine trigonal-pyramidale Geometrie besitzt. Die Zr-O-Abstände dieser Struktureinheit liegen zwischen 2.10 und 2.38 Å, während die Zr-O-Zr-Winkel im Bereich von 90.51° – 133.58° liegen. Zwei Tetraederflächen werden von [O₂Cp*SiOSiCp*O₂]-Disiloxaneinheiten überbrückt, die über μ₂-O- und μ₃-O-Einheiten mit den Zirkoniumatomen verknüpft sind. Der mittlere Si-O-Abstand beträgt 1.64 Å, die Si-O-Si-Bindungswinkel in der Disiloxaneinheit liegen bei 126.8 bzw. 127.1°. Der mittlere Si-C_{Cp*}-Abstand beträgt 1.88 Å. Jedes der vier Zirkoniumzentren trägt eine terminale *tert*-Butoxygruppe. Zusätzlich sind die Zirkoniumatome Zr₂, Zr₃ und Zr₄ durch eine μ₃-O^tBu-Einheit und Zr₃ und Zr₄ durch eine μ₂-O^tBu-Einheit verknüpft. Der mittlere Zr-O_{tBu}-Abstand der terminalen Zr-O^tBu-Einheit ist mit 1.93 Å deutlich kleiner als der der μ₂-O^tBu-Einheit (2.14 Å) und der μ₃-O^tBu-Einheit (2.22 Å). Während die Zirkoniumzentren Zr₁, Zr₃ und Zr₄ sechsfach koordiniert in verzerrt oktaedrischer Umgebung vorliegen, ist Zr₂ siebenfach koordiniert mit verzerrt pentagonal-bipyramidaler Geometrie. Der anorganische Kern des Moleküls ist vollständig von einer organischen Hülle aus den Cp*- und *tert*-Butoxyliganden umgeben (Abb. 4.18). Daraus resultiert die hervorragende Löslichkeit des Moleküls selbst in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Hexan. In Tab. 4.1 sind weitere ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **33** aufgelistet.

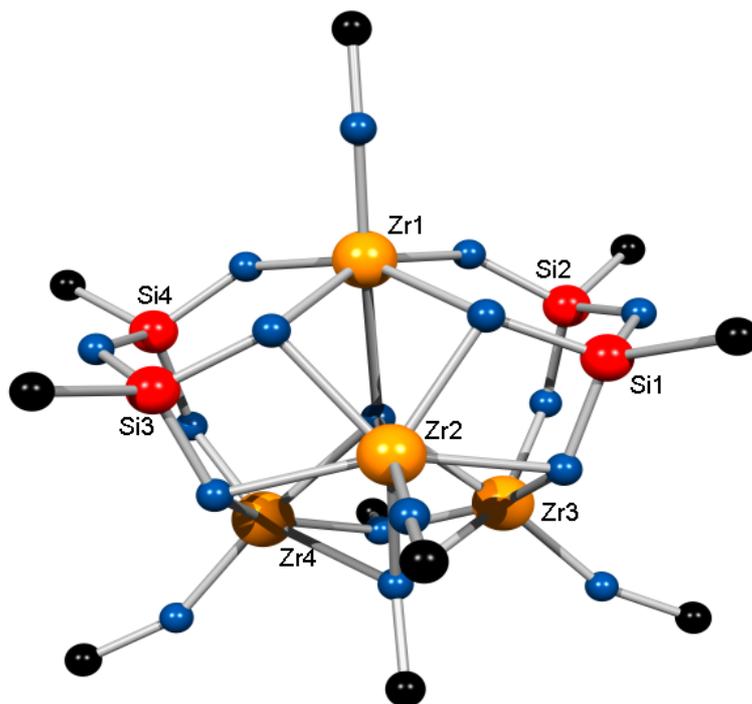


Abb. 4.17: Kugel-Stab Modell von 33.¹²

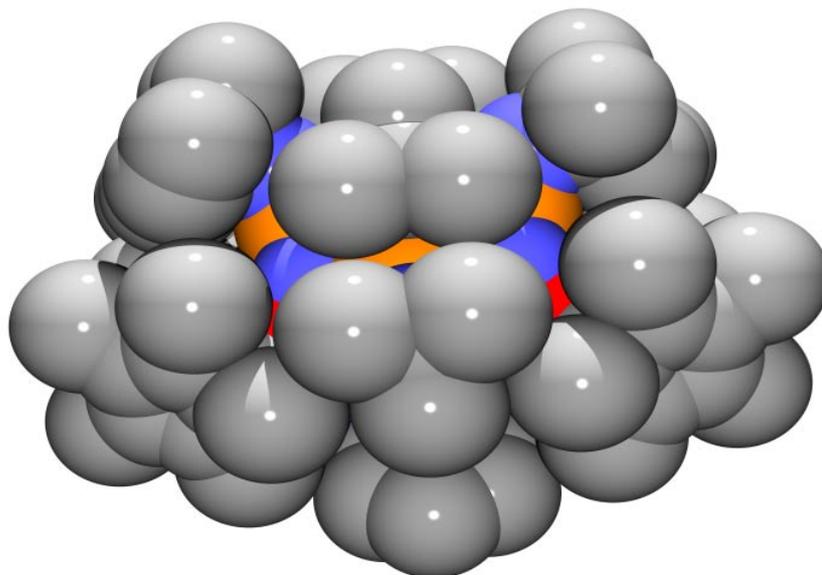


Abb. 4.18: Kalottenmodell von 33.¹³

d(Zr-O_{Si})	1.947(2) – 1.987(2)
d(Zr-O) <i>terminal</i>	1.919(2) – 1.941(2)
∠(O_{Si}-Zr-O_{Si})	91.78(6) – 99.13(6)
(SiOSi)-Motiv	
d(Si-O)	1.620(2) – 1.652(2)
∠(Si-O-Si)	126.80(10), 127.10(10)
∠(O-Si-O)	95.02(8) – 113.22(8)
∠(Si-O-Zr)	128.10(8) – 134.77(9)
<i>μ</i>₂-O^tBu-Brückenmotiv (Zr-O^tBu-Zr)	
d(Zr-O)	2.141(2), 2.143(2)
∠(Zr-O^tBu-Zr)	97.72(6)
<i>μ</i>₃-O^tBu-Brückenmotiv (Zr-O^tBu-Zr)	
d(Zr-O)	2.300(2) – 2.327(2)
∠(Zr-O^tBu-Zr)	88.95(5) – 89.68(5)
<i>μ</i>₃-O-Brückenmotiv	
d(Zr-O)	2.159(2) – 2.285(2)
d(Si-O)	1.667(2)
∠(Si-O-Zr)	96.97(7) – 121.34(8)
∠(Zr-O-Zr)	91.38(5) - 94.44(6)
<i>μ</i>₄-O-Brückenmotiv	
d(Zr-O)	2.095(2) – 2.384(2)
∠(Zr-O-Zr)	90.51(5) – 133.58(6)
d(Si-C_{Cp}[*])	1.871(2) – 1.887(2)

Tab. 4.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **33**.

Die Existenz von zwei Disiloxaneinheiten wie auch die Anwesenheit von Zr-O-Zr-Einheiten in der Festkörperstruktur von **33** zeigen, daß Nebenreaktionen erfolgt sein müssen, obwohl das Zr-Si-Verhältnis von 4:4 im Molekül der eingesetzten Stöchiometrie der Reaktanden entspricht. In einer Nebenreaktion müssen zwei

Silanolgruppen unter Freisetzung von Wasser zu Disiloxaneinheiten kondensieren, wodurch die Hydrolyse von Zr-O^tBu-Einheiten, gefolgt von weiteren Kondensationsreaktionen, ermöglicht wird.

Bei Raumtemperatur lässt sich die Verbindung **33** sowohl in Substanz als auch in Lösung unzersetzt lagern; beim Erhitzen auf ca. 250 °C wird die Zersetzung der Verbindung beobachtet.

[MeFISi]₄[ZrO^tBu·PhNH₂·THF]₂[ZrO^tBu·THF][ZrO^tBu][μ₂-O]₁₀[μ₃-O]₂ (34**):**

Als Hauptprodukt der Cokondensation von **6** und Zr(O^tBu)₄ bei -78 °C wurde Verbindung **34** erhalten (Abb. 4.16). Die farblose Verbindung wurde IR- und NMR-spektroskopisch, durch Elementaranalyse und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die im ¹H-NMR- und im ¹³C-NMR-Spektrum beobachteten chemischen Verschiebungen können in Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur zugeordnet werden. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale (δ = -64.0 ppm, -71.8 ppm) für O₃Si-Einheiten. Das IR-Spektrum der Verbindung wird von Si-O-Zr-Streckschwingungen zwischen 900 – 1100 cm⁻¹ dominiert. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **34** wurden aus einer konzentrierten Lösung in Hexan erhalten.

Abb. 4.19 zeigt ein Modell der Festkörperstruktur von Verbindung **34**. Der anorganische Kern wird durch vier Silicium- und vier Zirkoniumatome definiert, die alternierend die Ecken eines Würfels besetzen. Zehn von zwölf Würfelkanten werden durch Si-(μ₂-O)-Zr-Einheiten gebildet und fünf der Würfelflächen werden durch Si₂Zr₂O₄-Achtringe definiert. Eine Fläche des Kubus ist stark verzerrt (Abb. 4.20 zeigt eine Aufsicht auf die oberen Hälfte des Moleküls). Durch Koordination der Sauerstoffatome zweier Zr-O-Si-Kanten an die gegenüberliegender Zirkoniumatome Zr1 und Zr2 werden die Atome Si1, Zr1 und Zr2, bzw. die Atome Si2, Zr1 und Zr2 jeweils durch eine μ₃-O-Brücke verbunden. Alle vier Zirkoniumatome des Moleküls tragen eine *tert*-Butoxygruppe. Die Atome Zr3 und Zr4 sind zusätzlich jeweils durch einen Anilin- und einen THF-Liganden koordiniert und befinden sich so in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung. Zr2 trägt einen THF-Liganden und befindet sich ebenfalls in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung. Das Zirkoniumatom Zr1 besitzt

keine weiteren Donorliganden; diese Anordnung führt zu einer verzerrt trigonal bipyramidalen Geometrie. Der anorganische Kern des Moleküls ist vollständig von einer organischen Hülle der (Me)Fluorenyl-, *tert*-Butoxy-, Anilin- und THF-Liganden umgeben (Abb. 4.21). Daraus resultiert die hervorragende Löslichkeit des Moleküls selbst in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie z.B. Hexan. Auf die Diskussion von Bindungsparametern muß bei dieser Struktur aufgrund der unzureichenden Kristallqualität (zahlreiche Fehlorderungen eingeschlossener Lösungsmittelmoleküle) verzichtet werden.

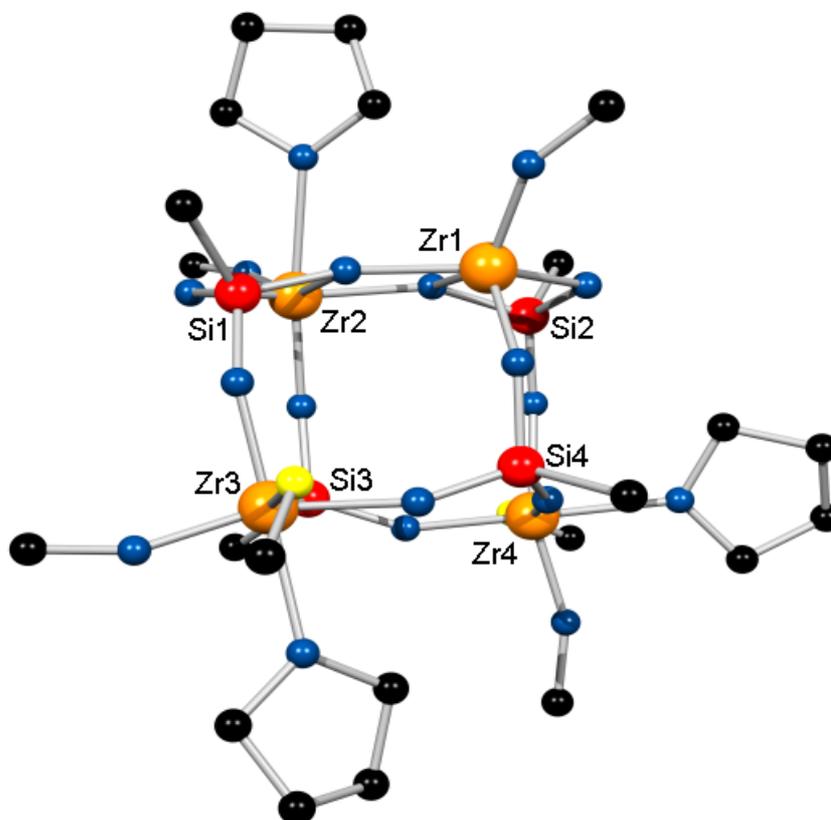


Abb. 4.19: Kugel-Stab Modell von 34.¹²

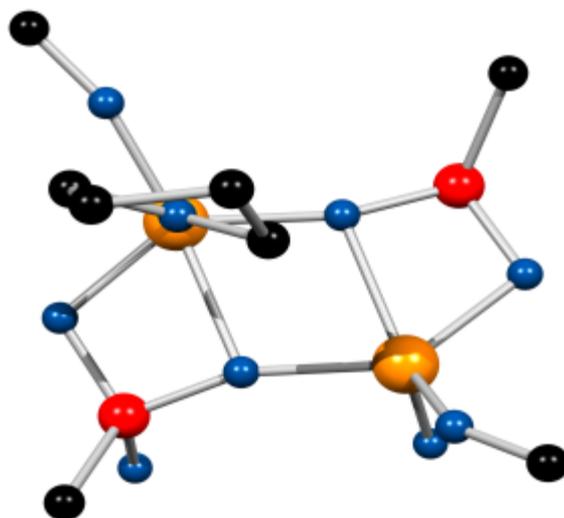


Abb. 4.20: Aufsicht auf die obere Hälfte von **34** (Die organischen Liganden (ausgenommen THF) sind jeweils auf ein Atom reduziert, die darunterliegende Molekülhälfte ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht berücksichtigt).

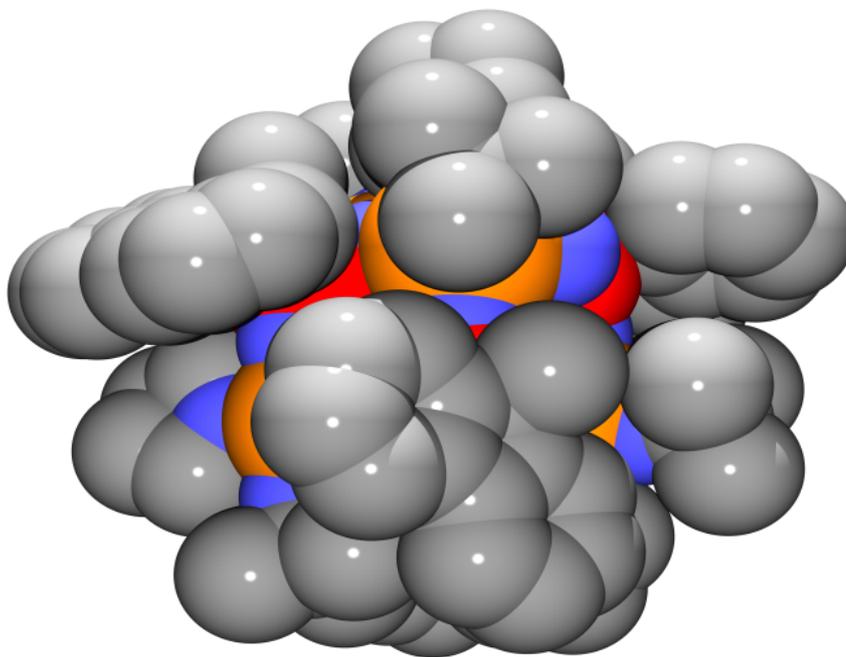


Abb. 4.21: Kalottenmodell von **34**.¹³

Bei Raumtemperatur läßt sich die Verbindung **34** sowohl in Substanz als auch in Lösung unzersetzt lagern; beim Erhitzen auf ca. 250 °C wird die Zersetzung der Verbindung beobachtet.

4.3.2 Umsetzung von Cp^R-Silantriolen mit Zirkoniumhalogeniden

Durch die Umsetzung von Silantriolen und Zirkoniumhalogeniden in Anwesenheit einer Hilfsbase werden unter milden Bedingungen Zirkonasiloxane gebildet. Während Reaktionen von Silantriolen mit Zirkoniumtetrachlorid zu Gemischen oligomerer und polymerer Zirkonasiloxane führen, kann das cyclische Zirkonasiloxan **35** als Produkt der Reaktion äquimolarer Mengen von **7** mit Cp₂ZrCl₂ bei RT erhalten werden (Abb. 4.22):

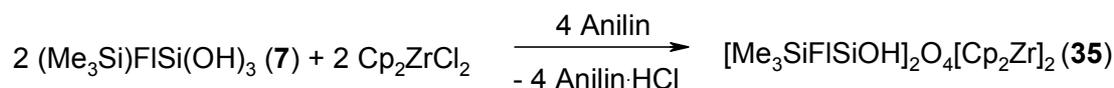


Abb. 4.22: Kondensation von Me₃SiFISi(OH)₃ (**7**) und Cp₂ZrCl₂.

[Me₃SiFISiOH]₂O₄[Cp₂Zr]₂ (**35**):

Die farblose Verbindung wurde IR- und NMR-spektroskopisch, durch Elementaranalyse und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die in den ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren beobachteten chemischen Verschiebungen können in Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur zugeordnet werden. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -64.2 ppm für die O₃Si-Einheit. Das IR-Spektrum der Verbindung wird von Si-O-Zr-Streckschwingungen zwischen 900 - 1100 cm⁻¹ dominiert. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **35** wurden aus einer konzentrierten Lösung in Diethylether erhalten.

Der anorganische Kern der Festkörperstruktur von **35** besteht aus einem Si₂Zr₂O₄-Achtring. Die Zirkoniumatome tragen jeweils zwei η⁵-gebundene Cp-Substituenten und sind über μ₂-Sauerstoffatome mit den Siliciumzentren verbunden. Der mittlere

Zr-Cp_Z-Abstand beträgt 2.24 Å, der Mittelwert der Zr-O-Bindung liegt bei 1.99 Å. Die Si-O-Zr-Winkel liegen im Bereich zwischen 136.94° und 167.81°. Die Siliciumatome tragen zusätzlich jeweils einen (Me₃Si)Fl-Liganden und eine freie Silanolgruppe. Die Si-C_{Fl}-Abstände betragen 1.88 Å. Der Mittelwert der Si-O_{Zr}-Bindungen ist mit 1.61 Å kleiner als der Betrag der Si-O_H-Bindungen mit 1.65 Å. Die beiden Silanolgruppen stehen zueinander in cis-Stellung. In Tab. 4.5 sind weitere ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **35** aufgelistet. Der anorganische Kern des Moleküls ist durch die zwei (Me₃Si)Fl- und die vier Cp-Liganden sperrig substituiert (Abb. 4.24). Daraus resultiert die gute Löslichkeit des Moleküls selbst in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Hexan.

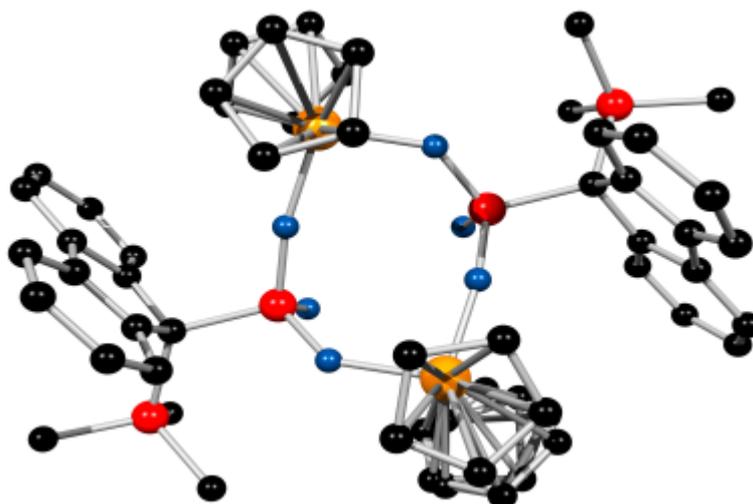


Abb. 4.23: Kugel-Stab Modell von **35**.¹⁴

d(Zr-O)	1.967(2) - 2.009(3)
d(Zr-Cp_z)	2.211(4) – 2.256(4)
∠(O_{Si}-Zr-O_{Si})	95.13(9), 96,17(10)
∠(Cp_z-Zr-Cp_z)	125.12(10), 127.50(10)
d(Si-O_{Zr})	1.606(2) - 1.616(2)
d(Si-O_H)	1.647(3), 1.650(3)
∠(O_{Zr}-Si-O_{Zr})	111.91(13), 112.22(13)
∠(Si-O-Zr)	136.94(14) – 167.81(17)
d(Si_O-C_{Fl})	1.879(3), 1.882(3)
d(Si_{Me₃}-C_{Fl})	1.905(3), 1.907(3)

Tab. 4.5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **35**.

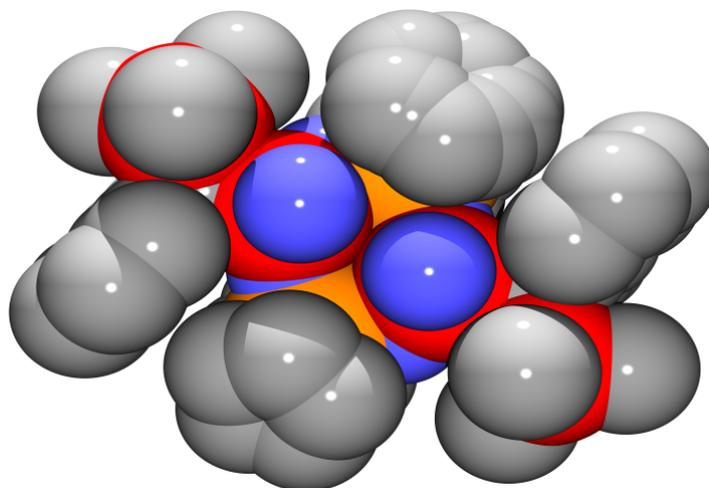


Abb. 4.24: Kalottenmodell von **35**.¹³

Selbst bei der Umsetzung des Silantriols **7** mit drei Äquivalenten Cp₂ZrCl₂ wird das erwartete bicyclische Zirkonasiloxan (Me₃SiFlSi)₂O₆(Cp₂Zr)₃ nicht gebildet. Dabei spielen wahrscheinlich vor allem sterische Gründe eine Rolle. Der bereits sehr

sperrig substituierte Zyklus (Abb. 4.24) kann keine weitere Cp₂Zr-Einheit mehr binden.

Verbindung **35** besitzt den gleichen Strukturtyp wie der von Roesky et al. durch Umsetzung von (2,6-ⁱPr₂C₆H₃)N(SiMe₃)SiOH₃ mit Cp₂ZrCl₂ synthetisierte Zyklus (RSiOH)₂O₄(ZrCp₂)₂.¹⁵

4.3.3 Vergleich der Cp^R-substituierten Zirkonasiloxane mit polycyclischen Titanasiloxanen

Die Verbindungen **30** – **35** können im Bezug auf die Koordinationszahlen der Zirkoniumatome, die Art und Anzahl der Donormoleküle am Zirkonium, die Art der μ_n-O- (n=2-4) and μ_n-OR- (n=2-3) Bindungen, sowie dem Si/Zr-Verhältnis unterschieden werden:

Die Koordinationszahlen der Zirkoniumatome liegen zwischen fünf und acht, wobei die oktaedrische Geometrie (KZ 6) bei weitem die häufigste ist. Eine Vierfachkoordination mit Tetraedergeometrie, wie sie bei Titanasiloxanen weit verbreitet ist, wurde im Falle der oligomeren Zirkonasiloxane nicht beobachtet.

Während die Anwesenheit von Donormolekülen in den in Kapitel 1 vorgestellten Titanasiloxanen eher eine Ausnahme darstellt, wird die Koordination von Donoren wie z.B. Anilin oder THF bei den oligomeren Zirkonasiloxanen häufig beobachtet. Darüber hinaus scheint eine derartige Koordinationssituation sogar oft eine Voraussetzung für den Erhalt von definierten kristallinen Produkten zu sein. Durch die Vervollständigung der Koordinationssphäre an den Zirkoniumzentren im Rahmen der sterischen Möglichkeiten in der Peripherie des Moleküls verhindern Donoren die Bildung amorpher Koordinationspolymere.

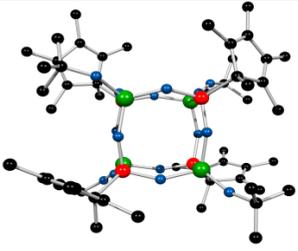
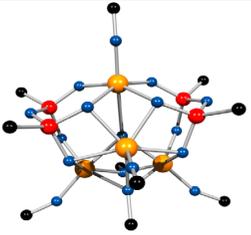
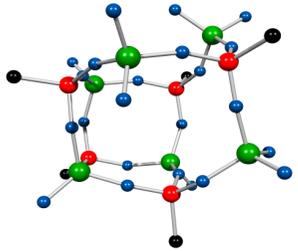
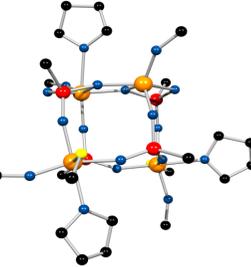
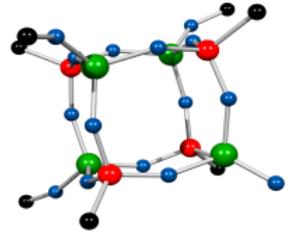
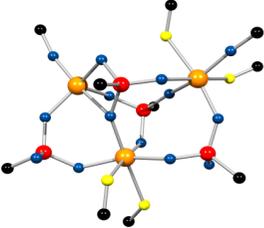
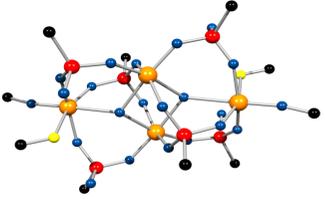
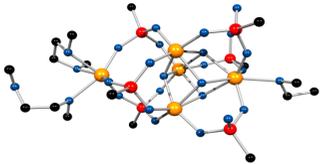
Das Verhältnis von Silicium zu Zirkonium in den oligomeren Zirkonasiloxanen variiert stark. Den größten Metallgehalt haben die Verbindungen **33**, **34** und **35** mit einem Si/Zr-Verhältnis von 1:1. In den weiteren Verbindungen nimmt der Zirkoniumgehalt mit einem Si/Zr-Verhältnis von 6:5 (**32**), 4:3 (**30**) und 6:4 (**31**) ab. Verbindungen mit einem Si/M-Verhältnis von größer als eins werden im Unterschied zu den in Kapitel 1 beschriebenen Titanasiloxanen nicht beobachtet.

Die folgenden Aspekte sind bezüglich der Synthese und Struktur von Zirkonasiloxanen von Bedeutung:

- Selbst kleinste Variationen der Reaktionsbedingungen haben große strukturelle Veränderungen zur Folge.
- Strukturelemente wie μ_n -O- ($n=2-4$) und μ_n -OR- ($n=2-3$) Bindungen zeigen die Analogie zur Chemie von Zirkonium-oxo-alkoxiden.
- In den meisten Fällen sind Donormoleküle zur Vervollständigung der Koordinationssphäre erforderlich.
- Nur die Umsetzungen von Silantriolen mit $Zr(O^tBu)_4$ führen zu definierten, niedermolekularen Zirkonasiloxanen. Reaktionen mit Zirkoniumalkoxiden primärer oder sekundärer Alkohole ($Zr(O^iPr)_4$, $Zr(OEt)_4$, $Zr(OPr)_4$) führen zu komplexen Gemischen von oligomeren und polymeren Zirkonasiloxanen.

Diese Aspekte werden besonders am Beispiel der Umsetzung von **7** mit $Zr(O^tBu)_4$ deutlich. Hierbei werden drei Verbindungen (**30**, **31** und **32**) mit verschiedenen Strukturen durch Variation von Temperatur und Lösungsmittel synthetisiert. Der entscheidende Einfluß der Substituenten am Silicium kann am Beispiel der Reaktion von $Zr(O^tBu)_4$ mit den Silantriolen Cp*Si(OH)₃ (**5**) und MeFlSi(OH)₃ (**6**) belegt werden. Man erhält unter vergleichbaren Bedingungen die strukturell höchst unterschiedlichen Verbindungen **33** und **34**.

Eine Übersicht über die Produkte der Cokondensationen von Cp^R-funktionalisierten Silantriolen mit Titan- und Zirkonium-*tert*-butoxiden ist in Tab. 4.6 dargestellt:

	Ti(O ^t Bu) ₄	Zr(O ^t Bu) ₄		
Cp*Si(OH) ₃	 <p>9</p>	 <p>33</p>		
MeF1Si(OH) ₃	 <p>15</p>	 <p>34</p>		
Me ₃ SiF1Si(OH) ₃	 <p>8</p>	 <p>30</p>	 <p>31</p>	 <p>32</p>

Tab. 4.6: Produkte aus Cokondensationen von Cp^R-Silantriohlen mit Titan- und Zirkoniumalkoxiden.

Die großen Unterschiede bei der Synthese von oligomeren Zirkonasiloxanen im Vergleich zu den analogen Titanasiloxanen können durch den, bereits von Duchateau et. al. an vergleichbaren Systemen beobachteten, deutlich höheren elektrophilen Charakter von Zirkonium im Vergleich zum Titan⁹ sowie mit dem deutlich größeren Ionenradius von Zirkonium (Ti: 0.64 Å; Zr: 0.87 Å)¹⁶ erklärt werden. Zirkonasiloxane zeigen eine stärkere Tendenz zur Bildung von oligomeren Strukturen und Lewis-Base- (z.B. THF) Addukten. Dabei wird die Koordinationszahl sechs der Zirkoniumzentren stark bevorzugt. Einen Hinweis auf das unterschiedliche Koordinationsverhalten von Titan und Zirkonium sowie eine mögliche Erklärung für die beobachteten Phänomene geben die Assoziationsgrade der Metallalkoxide in Lösung. Bedingt durch die hohe Lewis-Acidität der Metalle sowie deren Fähigkeit zur Erweiterung ihrer Koordinationssphäre liegen die Alkoxide meist assoziiert vor. Dabei spielen die Natur des Solvens sowie der sterische Anspruch des Alkoxy-Restes eine entscheidende Rolle (Tab. 4.7).¹⁶

	Assoziationsgrad (Zirkonium)	Assoziationsgrad (Titan)
M(OEt)₄	3.6	2.4
M(OiPr)₄	3.0	1.4
M(OtBu)₄	1.0	1.0

Tab. 4.7: Assoziationsgrad von Zirkonium- und Titanalkoxiden (konzentrationsabhängig, Durchschnittswert für Benzol-Lösung).

Obwohl die *tert*-Butoxide beider Metalle in Lösung als Monomer vorliegen, liegt sowohl beim *iso*-Propoxid als auch beim Ethoxid des Zirkoniums ein höherer Assoziationsgrad vor. Da der Assoziationsgrad der Tetraalkoxide stark von der Polarität des Lösungsmittels, der Temperatur und der Konzentration abhängig ist, liegen hier vermutlich die Ursachen für den starken Einfluß der Reaktionsparameter auf den Ausgang von Kondensationsreaktionen mit Titan- und Zirkoniumalkoxiden.

4.4 Fazit

Die Cokondensation von Cp^R-Silantriolen mit Zirkoniumalkoxiden wurde in Analogie zu den bereits bekannten Reaktionen von Titanalkoxiden erfolgreich zur Darstellung von Cp^R-funktionalisierten, polycyclischen Zirkonasiloxanen angewandt. Die Reaktionen laufen unter milden Bedingungen ab, d.h. es wird keine Spaltung der Cp^R-Si-Bindung beobachtet. Bei der Cokondensation von Cp-Silantriolen mit Zirkonium-*tert*-butoxid wird in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern eine Vielzahl oligomerer Zirkonasiloxane mit interessanten Struktureigenschaften erhalten. Im Vergleich zur Chemie analoger Titanverbindungen ist die Variationsbreite der resultierenden Strukturen weitaus größer und die Isolation einer definierten Verbindung in kristalliner Form weitaus schwieriger. Diese neuartigen, außergewöhnlichen Moleküle stellen das Ergebnis einer Kombination von Zirkonasiloxan- und Zirkoniumalkoxy-Chemie dar. Es scheint, daß solche Zirkonasiloxane durch sterisch anspruchsvolle Liganden am Silicium umhüllt und stabilisiert werden. Die strukturellen Besonderheiten dieser Systeme, die sich aus dem Zusammenspiel einzelner, charakteristischer Struktur motive ergeben, sowie die Prinzipien, die ihre Entstehung als Funktion der Reaktionsparameter bestimmen, können für das Verständnis der komplexen Prozesse der Sol-Gel-Synthese binärer Zr-Si-Oxide von Bedeutung sein. Während bei der Sol-Gel-Chemie eine Vielfalt komplizierter Silanol-Spezies als Intermediate auftritt, werden hier mit den Silantriolen definierte Verbindungen eingesetzt. Binäre Zr-Si-Oxide spielen eine wichtige Rolle als Katalysatoren in einer Vielzahl industriell bedeutsamer Prozesse. Wachsende Forschungsaktivität bei der Aufklärung der Katalyse-Mechanismen sowie bei der Suche nach verbesserten Katalysator-Systemen verdeutlichen den Bedarf an geeigneten Modellverbindungen. Oligomere Zirkonasiloxane weisen darüber hinaus ein hohes Potential als Baueinheiten für maßgeschneiderte Materialien auf der Basis binärer Zr-Si-Oxide auf. Beispielsweise haben Tiley et al. demonstriert, daß einfache Zirkonasiloxane durch thermische Abspaltung der Ligandensphäre in homogene ZrO₂/SiO₂-Materialien überführt werden können.³

4.5 Experimentaltteil

Arbeitstechnik

Sämtliche experimentellen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Inertgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte waren entsprechend vorbereitet und die Lösungsmittel nach Standardmethoden absolutiert. Sofern keine Literaturvorschriften zur Synthese der Edukte angegeben sind, waren die Chemikalien entweder im Arbeitskreis vorhanden oder wurden käuflich erworben.

Instrumentelle Analytik

Schmelzpunkte (n. korr.): Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur (abgeschmolzene Kapillarröhrchen)

NMR-Spektren: Bruker Avance DRX 500

¹H-NMR 500.1 MHz, ext. TMS

¹³C{¹H}-NMR 125.8 MHz, ext. TMS

²⁹Si{¹H}-NMR 99.4 MHz, ext. TMS

Wenn nicht anders angegeben, sind sämtliche Kernresonanz-Spektren bei 300 K mit Tetramethylsilan als externem Standard gemessen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen δ erfolgt in ppm, die der Kopplungskonstanten J in Hz.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

br	breit
d	Dublett
dd	Doppel-Dublett
m	Multipllett
q	Quadruplett
sep	Septett
s	Singulett
t	Triplet

IR-Spektren: Bruker Vector 22

Die Angabe der Banden erfolgt in cm⁻¹.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

br	breit
m	mittel
s	stark
sh	Schulter
vs	sehr stark
w	schwach

- CHN-Analysen:** Perkin-Elmer-240-Elementanalysator,
Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie,
Universität Bielefeld
Abweichungen von berechneten Werten kommen, wie
bei vergleichbaren Systemen beschrieben,¹⁷ durch die
Bildung von Metallcarbiden und Nitriden, sowie durch
den Einschluß von Lösungsmittelmolekülen im Kristall
zustande.
- Röntgenstrukturen:** Siemens P2(1) Diffraktometer,
Nonius Kappa CCD

[Me₃SiFISi]₂[Me₃SiFISiOH]₂[Zr·2Anilin][Zr(O^tBu)·2Anilin][Zr(O^tBu)]
[μ₃O][μ₂O]₉ (30):

a) Eine Suspension von 0.30 g (0.95 mmol) Me₃SiFISi(OH)₃ (**7**) in 10 ml Hexan wird mit 0.35 g (3.76 mmol) Anilin versetzt; man erhält eine klare Lösung. Anschließend werden bei RT unter starkem Rühren 0.39 g (0.95 mmol) Zr(O^tBu)₄ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei RT 16 h gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen. Der Rückstand wird in 20 ml Hexan aufgenommen; die Lösung wird filtriert und eingeeengt. Bei RT werden farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0.16 g (0.08 mmol, 34 %).

b) Eine Suspension von 0.20 g (0.63 mmol) Me₃SiFISi(OH)₃ (**7**) in 10 ml Hexan wird mit 58 μl (0.63 mmol) Anilin versetzt. Anschließend werden bei RT unter starkem Rühren 0.18 g (0.47 mmol) Zr(O^tBu)₄ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei RT 16 h gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen. Der Rückstand wird in 20 ml Hexan aufgenommen; die Lösung wird filtriert und eingeeengt.

Ausbeute: 0.30 g (0.15 mmol, 95 %),

Fp.: < 250 °C (Zers.).

¹H NMR (CDCl₃): δ = -0.06 - 0.01 (b, 36H, *Me*), 1.21 - 1.39 (b, 18H, *Me*), 6.79 - 6.94 (m, 18H, *aromat. H*), 7.18 - 7.46 (m, 25H, *aromat. H*), 7.58 - 7.65, 7.96 - 7.99, 8.12, 8.35 (4 m, 9H, *aromat. H*).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = -1.63, -1.31 (*Me*), 31.92, 32.72 (C(CH₃)₃), 45.53, 46.49 (*allyl-C*), 77.05 (b, C(CH₃)₃), 120.18, 120.42, 123.00, 124.56, 125.31, 125.62, 126.43, 129.37, 129.76, (*aromat-C*), 139.67, 140.53, 141.02, 143.48 (*vinyl-C*), 147.82 (*aromat-C*).

²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 5.09 b (SiMe₃), -60.76, -67.60, -68.75 (SiO₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 462 (w), 498 (m), 521 (m), 622 (w), 686 (m), 741 (m), 800 (s), 898 (m), 937 (m), 1016 (s), 1102 (s), 1174 (m), 1262 (w), 1432 (m), 1469 (m), 1498 (m), 1604 (m), 2963 (m), 3051 (w), 3371 (w).

Elementaranalyse: Berechnet für C₉₆H₁₁₆O₁₃Si₈Zr₃ (2032.40): C, 56.73; H, 5.75; N, 2.76. Gefunden: C, 57.08; H, 6.21; N, 2.63.

[Me₃SiFISi]₂[Me₃SiFISiOH]₄[Zr]₂[ZrO^tBu·PhNH₂]₂[μ₂-O]₁₄[μ₃-O]₂ (31):

Eine Suspension von 0.60 g (1.90 mmol) Me₃SiFISi(OH)₃ (**7**) in 20 ml Hexan wird mit 0.60 g Anilin (6.44 mmol) versetzt; man erhält eine klare Lösung. Anschließend werden bei -78 °C unter starkem Rühren mit 0.78 g (1.90 mmol) Zr(O^tBu)₄ tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei RT 16 h gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen. Der Rückstand wird in 2 ml CH₂Cl₂ aufgenommen; bei -30 °C erhält man farblose Kristalle.

Ausbeute: 0.43 g (0.17 mmol, 54 %),

Fp.: < 250°C (Zers.).

¹H NMR (CDCl₃): δ = -0.32 - 0.05 (b, 54H, *Me*), 0.74 - 1.40 (b, 18H, *Me*), 6.61, 6.83, 7.13 (m, 28H, *aromat. H*), 7.25 - 7.45 (m, 12H, *aromat. H*), 7.68 - 8.02 (m, 8H, *aromat. H*).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = -1.8, (b, *Me*), 31.2, 32.0 (C(CH₃)₃), 44.0 (b, *allyl-C*), 77.5 (b, C(CH₃)₃), 116.0 (b), 119.5 (b), 125.0 - 125.5, 129.3 (*aromat-C*), 140.0 - 143.0 (*vinyl-C*).

²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 5.18 (SiMe₃), -60.33, -67.60 (SiO₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 522 (m), 622 (w), 688 (m), 740 (s), 801 (s), 937 (m), 1016 (s), 1102 (s), 1174 (w), 1224 (s), 1262 (s), 1332 (w), 1433 (m), 1469 (m), 1498 (m), 1604 (m), 2963 (m), 3051 (m), 3378 (w).

Elementaranalyse: Berechnet für C₁₁₆H₁₃₈N₂O₂₂Si₁₂Zr₄ (2614.35): C, 53.29; H, 5.32; N, 1.07. Gefunden: C, 49.12; H, 5.86; N, 1.95.

[Me₃SiFlSi]₃[Me₃SiFlSiOH]₃[Zr]₅[μ₃-O]₄[μ₂-O]₁₄·[DME]₃ (32):

Eine Lösung von 0.53 g (1.43 mmol) Me₃SiFlSi(OH)₃ (7) in 50 ml DME wird bei –78 °C unter starkem Rühren mit 0.55 g (1.43 mmol) Zr(O^tBu)₄ tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei RT 3 d gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml Ether aufgenommen; die Lösung wird filtriert und auf 2 ml eingengt. Bei 0 °C werden farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0.42 g (0.16 mmol, 66 %),

Fp.: < 250°C (Zers.).

¹H NMR (CDCl₃): δ = -0.08, 0.06 (2s, 54H, Me), 3.27 (s, 18H, Me (DME)), 3.42 (s, 12H, CH₂ (DME)), 7.30 (m, 8H, *aromat-H*), 7.49, 7.84 (2d, ³J_{H-H} = 7.5, 8H, *aromat-H*), 7.64 (m, 4H, *aromat-H*), 7.91(m, 4H, *aromat-H*).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = -2.7, -1.75 (b, Me), 42.7 (*allyl-C*), 59.0 (Me(DME)), 119.9, 124.0, 125.1 - 125.9 (*aromat-C*), 139.9 - 140.4, 145.7 (*vinyl-C*).

²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 5.24, 4.05 (SiMe₃), -76.0, -85.7, -92.8, -95.3 (SiO₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 458 (w), 523 (w), 622 (w), 688 (w), 739 (m), 801 (s), 938 (m), 1023 (s), 1102 (s), 1173 (w), 1224 (w), 1332 (s), 1433 (w), 1471 (m), 1498 (m), 1609 (w), 2362 (m), 2963 (m), 3055 (w).

Elementaranalyse: Berechnet für C₁₀₈H₁₃₅O₂₇Si₁₂Zr₅ (2658.45): C, 48.80; H, 5.12. Gefunden: C, 46.40; H, 5.87.

$[(\text{Cp}^*\text{Si})_2\text{O}]_2[\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4][\mu_3\text{-O}^t\text{Bu}][\mu_2\text{-O}^t\text{Bu}][\mu_4\text{-O}][\mu_3\text{-O}]_4[\mu_2\text{-O}]_4$ (33):

a) Eine Lösung von 0.71 g (3.31 mmol) Cp*Si(OH)₃ (5) in 50 ml THF wird bei 0 °C unter starkem Rühren mit 1.27 g (3.31 mmol) Zr(O^tBu)₄ tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen. Der Rückstand wird in 30 ml Ether aufgenommen; die Lösung wird filtriert und eingengt. Bei 0 °C werden farblose Kristalle erhalten.

b) Eine Suspension von 0.74 g (3.45 mmol) Cp*Si(OH)₃ in 50 ml Hexan und 10 ml Dioxan wird bei 0 °C unter starkem Rühren mit 1.32 g (3.45 mmol) Zr(O^tBu)₄ tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen. Der hellgelbe Rückstand wird in 50 ml Ether aufgenommen; die Lösung wird filtriert und eingengt. Bei RT werden farblose Kristallnadeln erhalten.

Ausbeute: a): 1.29 g (0.79 mmol, 96 %), b) 1.33 g (0.82 mmol, 95 %).

Fp.: < 250°C (Zers.).

¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.11, 1.16, 1.18, 1.25, 1.32, 1.48, 1.70, 1.78, 1.81, 1.85, 1.96 (11s, 114H, Me).

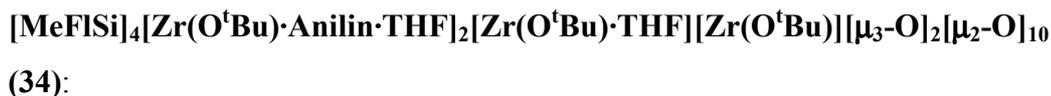
¹³C NMR (CDCl₃): δ = 10.8 - 15.2 (Me), 30.9 - 32.6 (C(CH₃)₃), 51.4, 52.1, 52.2, 52.6 (allyl-C), 77.8, 78.8, 79.3, 79.6, (C(CH₃)₃), 134.0, 134.6, 135.1, 136.0, 136.6 (vinyl-C).

²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = -49.3, -63.1 (SiO₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 483 (m), 804 (w), 928.6 (sh), 1018 (vs), 1200 (m), 1260 (w), 1383 (s), 1456 (m), 1617 (s), 2972 (s), 3423 (vs).

Elementaranalyse: Berechnet für C₆₄H₁₁₄O₁₇Si₄Zr₄ (1632.86): C, 47.08; H, 7.04.

Gefunden: C, 36.56; H, 5.62.



Eine Lösung von 0.54 g (2.10 mmol) MeFlSi(OH)₃ (**6**) in 50 ml THF wird bei -78 °C unter starkem Rühren mit 0.80 g (2.10 mmol) Zr(O^tBu)₄ tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei RT 16 h gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen. Der Rückstand wird in 30 ml Hexan aufgenommen; die Lösung wird filtriert und auf 10 ml eingengt. Bei 0 °C werden farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0.86 g, (0.41 mmol, 79 %),

Fp.: < 250°C (Zers.).

¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.13 – 1.44 (36H, ^tBu), 1.50 – 1.77 (24H, Me, THF), 3.44 – 3.48 (12H, THF), 6.35, 6.81, 7.09, 7.22, 7.28, 7.66, 7.73, 7.89 (m, 46H, *aromat-H*).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 18.2, 18.7, 20.7, 22.6 (Me), 25.5, 26.9 (THF), 31.2, 31.6, 31.8, 31.6 (C(CH₃)₃), 42.4 (*allyl-C*), 68.2, 69.3 (THF), 119.8, 122.3, 123.5, 124.0, 125.5, 126.9, 128.7, 128.9, 129.3 (*aromat-C*), 140.0, 140.5 (*vinyl-C*), 149.0 (*aromat-C*).

²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = -64.0, -71.8 (SiO₃).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 460 (m), 621 (w), 692 (w), 731 (s), 745 (s), 764 (w), 935 (vs), 1110 (m), 1200 (w), 1228 (s), 1361 (m), 1445 (s), 1474 (m), 1499 (w), 1605 (m), 2863 (w), 2968 (s), 3059 (w).

Elementaranalyse: Berechnet für C₉₆H₁₁₈N₂O₁₉Si₄Zr₄ (2081.26): C, 55.40; H, 5.71; N, 1.35. Gefunden: C, 53.49; H, 6.73; N, 1.31.

[Me₃SiFISi(OH)]₂O₄[Cp₂Zr]₂ (35):

Eine Lösung von 0.34 g (1.07 mmol) Me₃SiFISi(OH)₃ (**7**) und 0.4 g (4.28 mmol) Anilin in 30 ml Toluol wird bei RT unter starkem Rühren mit 0.31 g (1.07 mmol) Cp₂ZrCl₂ in 20 ml Toluol tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 h gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i.V. abgezogen. Der Rückstand wird mit 20 ml Ether extrahiert; die farblose Suspension wird filtriert und die Lösung auf 2 ml eingengt. Bei RT werden farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0.4 g (0.37 mmol, 70 %),

Fp.: < 250°C (Zers.).

¹H NMR (CDCl₃): δ = -0.08 (s, 18H, *Me*), 5.67, 5.68, (2s, 20H, *Cp*), 5.96, 6.15 (2s, 2H, *SiOH*), 7.39 (m, 8H, *aromat-H*), 7.78 (m, 4H, *aromat-H*), 8.01 (m, 4H, *aromat-H*).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = -1.71 (*Me*), 45.0 (*allyl-C*), 65.8 (*Cp*), 119.7, 124.3, 124.7, 124.8, 125.4 (*aromat-C*), 140.2, 147.6 (*vinyl-C*).

²⁹Si NMR (CDCl₃): δ = 3.66 (*SiMe₃*), -64.18 (*SiO₃*).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 430 (w), 521 (w), 622 (w), 686 (w), 739 (w), 800 (s), 859 (w), 896 (w), 944 (w), 1019 (s), 1099 (s), 1262 (s), 1444 (w), 1494 (w), 1601 (w), 1729 (m), 2963 (m).

Elementaranalyse: Berechnet für C₅₂H₅₆O₆Si₄Zr₂ (1071.83): C, 58.27; H, 5.27.

Gefunden: C, 58.04; H, 5.34.

4.6 Literatur und Anmerkungen

- 1 a) Y. I. Yermakow, B. N. Kuznetsow, V. A. Zakharov, *Catalysis by Supported Complexes*, Elsevier: New York 1981.
b) J. M. Thomas, G. Sankar, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 571.
c) M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, U.S. Patent 4,410,501, 1983.
d) T. Maschmayer, F. Ray, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature*, **1995**, 378, 159.
e) R. Hutter, D. C. M. Dutoit, T. Mallat, M. Schneider, A. Baiker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 163.
- 2 a) A. O. Bouh, G. L. Rice, S. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7201.
b) B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, 37, 413.
c) D. R. C. Huybrechts, L. Bruyker, P. A. Jacobs, *Nature*, **1990**, 345, 240.
d) G. Bellusi, A. Carati, M. G. Clerici, M. G. Maddinelli, R. Millini, *J. Catal.* **1992**, 133, 220.
- 3 K. W. Terry, C. G. Lugmair, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 97.
- 4 a) M. A. Hossain, M. B. Hursthouse, A. Ibrahim, M. Mazid, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2347.
b) I. Abrahams, C. Simon, M. Motevalli, S. A. A. Shah, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 521, 301.
c) M. A. Hossain, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, 44, L259.
d) E. Samuel, J. F. Harrod, M. J. McGlinchey, C. Cabestaing, F. Robert, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1292.
e) A. Mazzah, A. Haoudi-Mazzah, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 587.
f) Übersichtsartikel: L. King, A. C. Sullivan, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 189, 19.
- 5 a) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, 14, 3239.
b) F. J. Feher, K. Rahimian, T. A. Budzichowski, J. Ziller, *Organometallics* **1995**, 14, 3920.
c) H. C. L. Abbenhuis, S. Krijnen, R. A. van Santen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 331.
d) M. Crocker, R. H. M. Herold, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **1997**, 2411.

- e) A. Voigt, R. Murugavel, V. Chandrasekhar, N. Winkhofer, H. W. Roesky, H. -G. Schmidt, I. Usón, *Organometallics*, **1996**, *15*, 1610.
- f) N. Winkhofer, A. Voigt, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1352.
- g) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205.
- 6 F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3850.
- 7 F.J. Feher, D.A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1241.
- 8 Die organischen Liganden am Silicium sind zur besseren Übersicht auf ein C-Atom reduziert.
- 9 R. Duchateau, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen, A. Meetsma, S. K. H. Thiele, M. F. H. van Tol, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5663.
- 10 P. Jutzi, G. Strassburger, M. Schneider, H. G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics*, **1996**, *15*, 2842.
- 11 M. Schneider, Dissertation, **1999**, Universität Bielefeld.
- 12 Zur besseren Übersicht sind die organischen Substituenten am Silicium und den Zirkonium-O und Zr-N-Atomen nur durch die *ipso*-C Atome repräsentiert. ≡Si-OH-Gruppen werden durch ≡Si-O symbolisiert.
- 13 Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet, Kohlenstoff: grau, Silicium: rot, Zirkonium: orange, Stickstoff: gelb, Sauerstoff: blau.
- 14 ≡Si-OH-Gruppen werden durch ≡Si-O symbolisiert.
- 15 a) A. Voigt, R. Murugavel, H. W. Roesky, H. -G. Schmidt, *J. Mol. Strukt.* **1997**, *49*, 436.
- b) R. Murugavel, M. Bhattacharjee, H. W. Roesky, *Appl. Organometal. Chem.* **1999**, *13*, 227.
- 16 Für einen Überblick über Metallalkoxide und ihre Chemie: D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London **1978**.
- 17 M. Fujiwara, H. Wessel, P. Hyung-Suh, H. W. Roesky, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 239.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Synthesen und Eigenschaften polycyclischer Cp^{R} -substituierter Metallasiloxane untersucht. Diese Verbindungen können als strukturell definierte Bausteine für die Konstruktion von SiO_2/MO_2 -Kompositmaterialien betrachtet werden. Polycyclische Metallasiloxane werden durch Cokondensation einfacher trifunktioneller Moleküle synthetisiert. In den so erhaltenen Metallasiloxanen ist ein Si-O-M-Polyeder im anorganischen Kern vorgeformt. Durch Abspaltung der organischen Peripherie und anschließende Kondensation könnten gemischte Metalloxid-Materialien definierter Zusammensetzung und Struktur erhalten werden (Abb. 1).

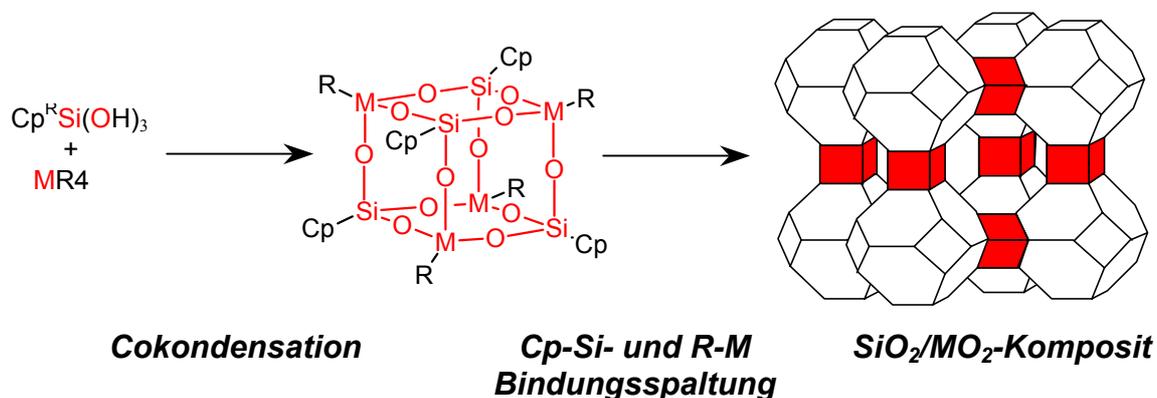


Abb. 1: Strategie zum Aufbau komplexer Materialien.

Die dazu verfolgte Strategie basiert auf den folgenden Fragestellungen:

- Welche Strategien ermöglichen den Aufbau Cp^{R} -substituierter polyedrischer Titanasiloxane aus Cp^{R} -Silantriolen?
- Sind selektive Funktionalisierungen von Cp^{R} -substituierten polyedrischen Titanasiloxanen unter Erhalt der Gerüststruktur möglich?
- Lassen sich Cp^{R} -substituierte polyedrische Titanasiloxane durch Eliminierung der organischen Peripherie in definierte, homogene Materialien überführen?
- Können Strategien zum Aufbau Cp^{R} -substituierter polyedrischer Titanasiloxane auf die Synthese von analogen Zirkonasiloxanen übertragen werden?

Das erste Kapitel gibt einen Überblick über die Synthese und Strukturen von Cp^R-substituierten Titanasiloxanen. Die Verbindungen **8** – **16** (Abb. 2) sind Produkte der Cokondensation Cp^R-substituierter Silantriole mit Titanalkoxiden. Die Struktur der Ti-O-Si-Käfige wird durch die Wahl der Substituenten an Silicium und Titan sowie durch das Lösungsmittel und die Temperatur determiniert. Die in dieser Arbeit vorgestellten Cp^R-Titanasilsesquioxane **8** - **16** sind relevante Modellsysteme für das Verständnis komplexer Prozesse im Rahmen der Sol-Gel-Synthese binärer Ti-Si-Oxide. Oligomere Titanasiloxane können außerdem als Modellschubstanzen entscheidend zum Verständnis und zur Optimierung heterogener Katalysatorsysteme beitragen.

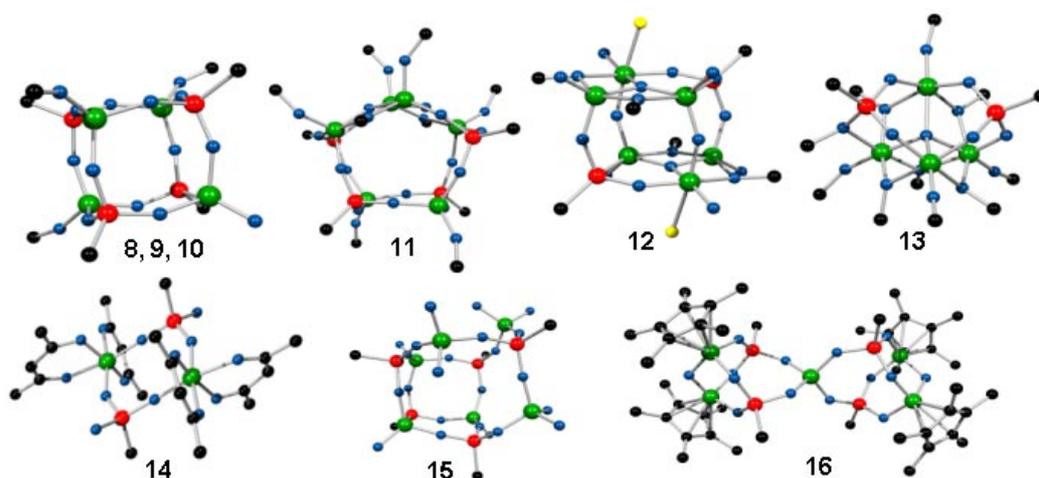


Abb. 2: Festkörperstrukturen von Cp^R-substituierten Titanasiloxanen.¹ (Von den organischen Substituenten am Silicium und Titan sind zur besseren Übersicht nur die *ipso*-Kohlenstoffatome dargestellt.)

Im Rahmen der verfolgten Strategie wurden Substitutionsreaktionen an Titan- und Siliciumatomen von Ti-O-Si-Käfigverbindungen untersucht. In Kapitel 2 werden Versuche zur selektiven Funktionalisierung an Titanzentren vorgestellt. Durch Umsetzung der Käfigverbindungen **8** – **11** mit stöchiometrischen Mengen Triphenylsilanol, N,N-Dimethylhydroxylamin, Acetylaceton, Allylacetoacetat und *tert*-Butylhydroperoxid wurden die Titan-funktionalisierten Verbindungen **17** – **25** dargestellt (Abb. 3). Hiermit wurde gezeigt, daß polycyclische Titanasiloxane

¹ Farbcode der Elemente in den Kugel-Stab-Modellen:



selektiv an ihren Titanzentren funktionalisiert werden können. Die Wahl der Reagenzien ist entscheidend, um einen Abbau des Ti-O-Si-Käfigs zu vermeiden. Am besten geeignet sind Reagenzien, die als Chelatliganden zu einer Erhöhung der Koordinationszahl am Titan führen. Die Bildung des bicyclischen Titanasiloxans **24** ist ein Beispiel für einen Käfigabbau unter dem Einfluß von Allylacetacetat. Verbindung **24** wurde durch Abbau und Umlagerung des kubischen Titanasiloxans **8** erhalten.

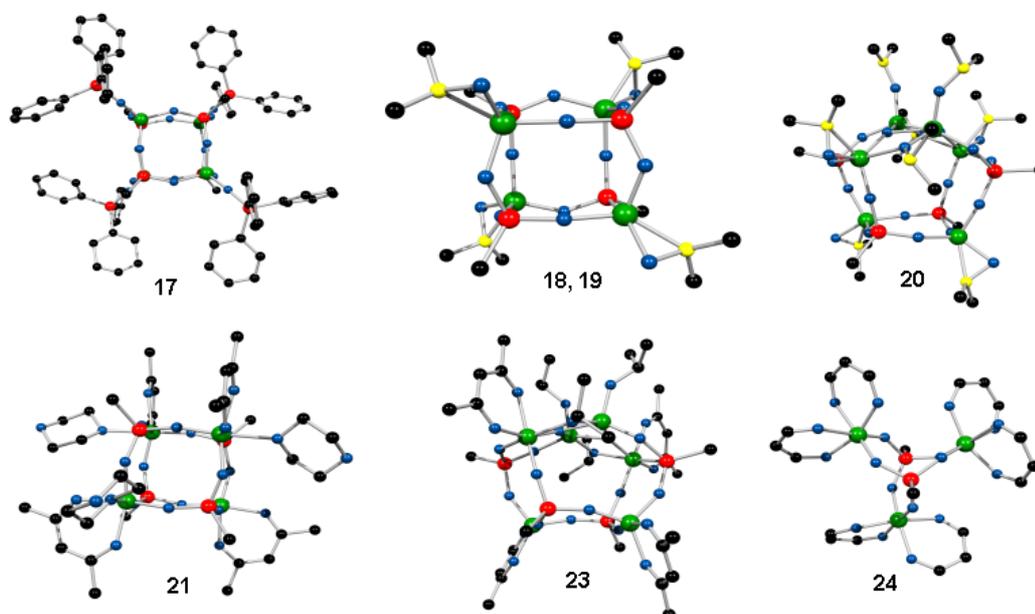


Abb. 3: Strukturen von Titan-funktionalisierten Cp^R-Titanasiloxanen. (Von den organischen Substituenten am Silicium sind zur besseren Übersicht nur die *ipso*-Kohlenstoffatome dargestellt. Im Falle von **24** sind die Allylacetacetat-Substituenten am Titan auf ihre C₃O₂-Einheiten reduziert.)

Mit Verbindung **25** konnte der Tetra-*tert*-butylperoxokomplex eines kubischen Cp^R-Titanasiloxans dargestellt und NMR-analytisch charakterisiert werden. Dieser Komplex fungiert bei der katalytischen Epoxidierung von Olefinen als Sauerstoffüberträger (Abb. 4). Der Vergleich der Katalyseraten von kubischen Cp^R-Titanasiloxanen mit unterschiedlichen Substituenten und unterschiedlichen Koordinationszahlen am Titan bestätigt den von Sheldon et al. aufgestellten Mechanismus der Epoxidierung. Die polycyclischen, Cp^R-funktionalisierten

Titanasiloxane **8** – **25** stellen lösliche, molekulare Modelle für industrielle Epoxidierungskatalysatoren dar.

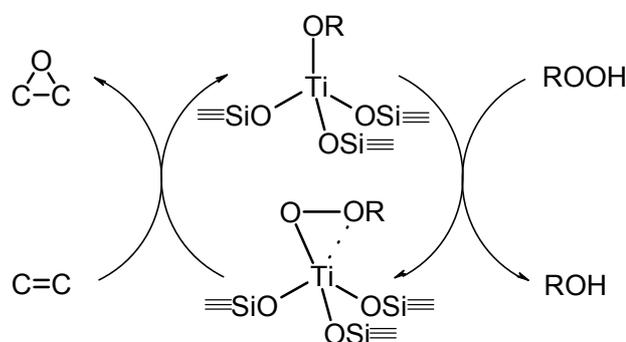


Abb. 4: Katalysezyklus der Epoxidierung von Olefinen durch kubische Titanasiloxane (durch $\equiv\text{TiOR}$ repräsentiert).

Kapitel 3 gibt einen Überblick über Versuche zur Funktionalisierung von polycyclischen Cp^{R} -substituierten Titanasiloxanen an den Siliciumatomen sowie über Versuche zur Abspaltung der gesamten organischen Peripherie dieser Verbindungen. Es kann gezeigt werden, daß Cp^* -Gruppen an den Siliciumatomen von **9** durch verschiedene Reagenzien selektiv substituiert werden können, während (Me_3Si) Fluorenyl-Gruppen unter vergleichbaren Bedingungen nicht abgespalten werden. Der Abgangsgruppencharakter der Substituenten am Titan und am Silicium kann gezielt zur Synthese von Si-O-Ti-Materialien genutzt werden. Die Materialien, die durch Thermolyse der kubischen Cp^{R} -Titanasiloxane **8** und **9** unter verschiedenen Bedingungen erhalten werden, wurden mit EDX, PXRD, IR, Raman und UV-VIS-Messungen untersucht. Die Kondensation von selektiv vorgeformten Polyedern zu Materialien mit Ti/Si-Verhältnissen, die dem der Precursormoleküle entsprechen, stellt eine neue Strategie in der Titanasilikat-Chemie dar.

Während es für polycyclische Titanasilsesquioxane zahlreiche Beispiele gibt, sind nur wenige polycyclische Zirkonasiloxane bekannt. Daher wird in Kapitel 4 die Übertragung einer bei Cp^{R} -substituierten Titanasiloxanen besonders erfolgreichen Synthesestrategie auf die Zirkoniumchemie untersucht. Die Cokondensation von Silantriolen mit Zirkoniumalkoxiden zur Synthese von polycyclischen Zirkonasiloxanen wird erstmals beschrieben. Die Cp^{R} -substituierten Zirkonasiloxane

30 – 35 wurden synthetisiert; ihre Festkörperstrukturen werden durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt (Abb. 5). Im Vergleich zur Chemie analoger Titanverbindungen ist die Variationsbreite der resultierenden Strukturen weitaus größer. Diese neuartigen Moleküle stellen das Ergebnis einer Kombination von Zirkonasiloxan- und Zirkoniumalkoxy-Chemie dar. Die polycyclischen Zirkonasiloxane werden stets durch sterisch anspruchsvolle Liganden am Silicium umhüllt und stabilisiert. Prinzipien, die die Entstehung dieser Moleküle als Funktion der Reaktionsparameter bestimmen, können für das Verständnis der komplexen Prozesse der Sol-Gel-Synthese binärer Zr-Si-Oxide von Bedeutung sein. Zirkoniumhaltige Silikate werden bei zahlreichen industriellen Prozessen als Katalysatoren verwendet. Wachsende Forschungsaktivität bei der Aufklärung der Katalyse-Mechanismen sowie bei der Suche nach verbesserten Katalysator-Systemen rechtfertigen die Suche nach löslichen, molekularen Modellverbindungen. Darüber hinaus sind oligomere Cp^R-substituierte Zirkonasiloxane potentielle Baueinheiten für maßgeschneiderte Zr-O-Si-Materialien.

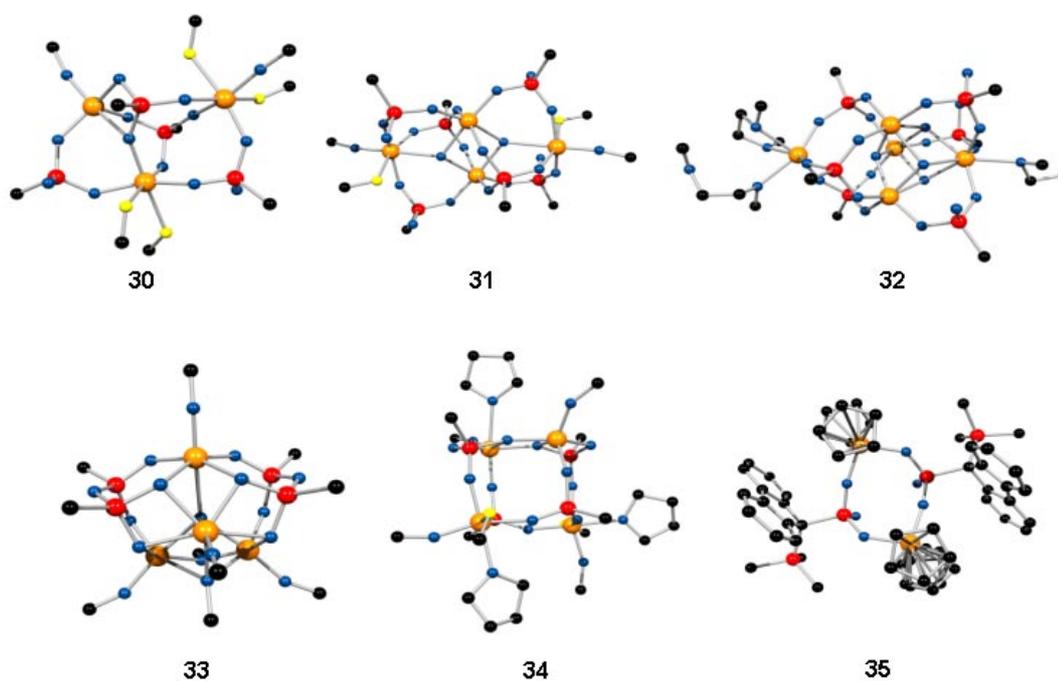


Abb. 5: Festkörperstrukturen von Cp^R-substituierten Zirkonasiloxanen. (Von den Substituenten am Silicium und Zirkonium sind zur besseren Übersicht nur die *ipso*-Kohlenstoffatome dargestellt. ≡Si-OH-Gruppen werden durch ≡Si-O symbolisiert.)

Anhang

Röntgenstrukturdaten

Die Kristallstrukturen der Cp^R-substituierten Titanasiloxane **8, 9, 11, 17 – 19, 21 und 23** sind publiziert in:

„Synthesis and Reactivity of Core-Functionalized Polyhedral Titanasiloxanes“,
H. M. Lindemann, M. Schneider, B. Neumann, H.-G. Stammer, A. Stammer,
P. Jutzi, *Organometallics* **2002**, *21*, 3009.

OM020157v

Die Kristallstrukturdaten und Atomkoordinaten der Verbindungen **15, 16, 20, 24 und 30-35** sind nachfolgend aufgeführt. Weitere Strukturdaten können unter Angabe des Verbindungsnamens, der Summenformel und der Zellparameter bei Dr. H.-G. Stammer angefordert werden:

Universität Bielefeld
Fakultät für Chemie
Anorganische Chemie III
Univeritätsstraße 25
33615 Bielefeld

Tel. (0521) 106 6165

Fax. (0521) 106 6026

[MeFISI]₅O₁₅[TiO^tBu]₃[Ti(O^tBu)₂]₃ 15:

Table 1. Crystal data and structure refinement for mali29.

Identification code	mali29
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C106 H136 O24 Si5 Ti6 x 0.5 C4H10O x0.25 C6H14
Formula weight	2280.60
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	a = 28.2470(2) Å alpha = 90 deg. b = 35.5870(2) Å beta = 115.3580(3) deg. c = 27.4410(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	24926.6(3) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.215 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.477 mm ⁻¹
F(000)	9596
Crystal size, colour and habit	0.22 x 0.14 x 0.08 mm ³ , colourless plates
Theta range for data collection	2.95 to 25.00 deg.
Index ranges	-33<=h<=33, -42<=k<=42, -32<=l<=32
Reflections collected / unique	203462 / 43701 [R(int) = 0.0783]
Completeness to theta = 25.00	99.5%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9629 and 0.9024
Refinement method	Full-matrix-block least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	43701 / 5 / 2580
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0900, wR2 = 0.2040 [23730]
R indices (all data)	R1 = 0.1718, wR2 = 0.2424
Largest diff. peak and hole remarks	1.117 and -0.593 e.Å ⁻³ Fehlordnung: C(41)-C(54):C(41A)-C(54A) 66:34 C(206): C(20A) 53:47

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mali29.
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ti (1)	5427 (1)	8148 (1)	9083 (1)	35
Ti (2)	6689 (1)	8066 (1)	8434 (1)	62
Ti (3)	4925 (1)	7928 (1)	7264 (1)	53
Ti (4)	6613 (1)	9470 (1)	8919 (1)	70
Ti (5)	4489 (1)	9360 (1)	8093 (1)	54
Ti (6)	5513 (1)	9258 (1)	6842 (1)	61
Si (1)	6541 (1)	8609 (1)	9367 (1)	48
Si (2)	5730 (1)	7512 (1)	8384 (1)	50
Si (3)	5946 (1)	8376 (1)	7183 (1)	65
Si (4)	4430 (1)	8445 (1)	7954 (1)	41
Si (5)	5504 (1)	9740 (1)	7901 (1)	43
O (4)	4918 (2)	8393 (1)	8537 (2)	36
O (5)	6713 (2)	8377 (1)	8957 (2)	56
O (6)	7301 (2)	7885 (2)	8575 (4)	150
O (7)	6281 (2)	7680 (1)	8428 (2)	67
O (8)	6395 (2)	8295 (2)	7779 (2)	62
O (9)	5273 (2)	7591 (1)	7786 (2)	50
O (10)	4483 (2)	7681 (2)	6697 (2)	66
O (11)	5399 (2)	8187 (2)	7127 (2)	74
O (12)	4575 (2)	8242 (1)	7506 (2)	52
O (13)	6448 (2)	9044 (1)	9183 (2)	52
O (14)	4317 (2)	8884 (1)	7824 (2)	44
O (15)	5876 (2)	8820 (1)	7073 (2)	67
O (16)	7003 (2)	9356 (2)	8593 (4)	124
O (17)	6950 (3)	9763 (2)	9469 (3)	149
O (18)	6013 (2)	9694 (1)	8466 (2)	50
O (19)	4994 (2)	9558 (1)	7932 (2)	49
O (20)	3944 (2)	9653 (2)	7799 (3)	102
O (21)	4725 (3)	9340 (2)	8796 (2)	85
O (22)	5601 (2)	9544 (1)	7419 (2)	54
O (23)	5769 (3)	9515 (2)	6461 (3)	111
O (24)	4853 (2)	9162 (2)	6461 (2)	89
C (1)	5280 (3)	7872 (2)	10075 (3)	61
C (2)	4763 (4)	7706 (3)	10009 (4)	110
C (3)	5472 (4)	8166 (3)	10495 (3)	81
C (4)	5689 (4)	7565 (3)	10179 (4)	96
C (5)	7074 (3)	8575 (2)	10062 (3)	57
C (6)	7122 (3)	8172 (2)	10284 (3)	64
C (7)	7230 (3)	7839 (3)	10082 (3)	83
C (8)	7255 (4)	7509 (3)	10365 (4)	99
C (9)	7153 (4)	7507 (3)	10815 (4)	102
C (10)	7041 (3)	7832 (3)	11007 (4)	87
C (11)	7030 (3)	8168 (2)	10742 (3)	69
C (12)	6920 (3)	8548 (2)	10850 (3)	67
C (13)	6791 (3)	8688 (3)	11265 (3)	79
C (14)	6700 (4)	9063 (3)	11267 (4)	78
C (15)	6722 (3)	9302 (2)	10887 (4)	72
C (16)	6837 (3)	9168 (2)	10484 (3)	60
C (17)	6943 (3)	8791 (2)	10463 (3)	55
C (18)	7591 (3)	8719 (3)	10059 (3)	81
C (19)	7819 (3)	7714 (3)	8739 (6)	116

C(20)	8162 (4)	7911 (4)	9267 (6)	146
C(21)	8005 (4)	7835 (4)	8327 (5)	136
C(22)	7809 (4)	7315 (3)	8835 (5)	110
C(23)	5806 (3)	7000 (2)	8540 (4)	68
C(24)	5965 (4)	6794 (2)	8140 (6)	113
C(25)	6414 (5)	6828 (4)	8064 (8)	216
C(26)	6463 (8)	6615 (6)	7661 (12)	349
C(27)	6067 (8)	6367 (6)	7349 (11)	305
C(28)	5621 (6)	6326 (4)	7424 (8)	200
C(29)	5575 (4)	6549 (3)	7823 (5)	110
C(30)	5157 (3)	6570 (2)	7984 (4)	75
C(31)	4663 (4)	6385 (3)	7783 (5)	98
C(32)	4310 (4)	6467 (3)	7984 (5)	119
C(33)	4438 (4)	6728 (3)	8389 (5)	105
C(34)	4926 (4)	6916 (3)	8618 (4)	81
C(35)	5276 (3)	6829 (2)	8400 (4)	63
C(36)	6202 (4)	6946 (2)	9129 (4)	114
C(37)	4248 (4)	7336 (3)	6449 (4)	87
C(38)	3852 (5)	7418 (4)	5878 (4)	153
C(39)	4684 (5)	7082 (3)	6457 (5)	128
C(40)	4004 (4)	7151 (3)	6796 (4)	106
C(41)	6048 (4)	8133 (3)	6625 (4)	35
C(42)	6540 (4)	8278 (3)	6593 (4)	44
C(43)	7043 (5)	8278 (4)	6982 (6)	62
C(44)	7444 (6)	8415 (4)	6845 (6)	74
C(45)	7326 (6)	8552 (4)	6345 (5)	80
C(46)	6821 (5)	8563 (4)	5935 (5)	68
C(47)	6409 (4)	8416 (3)	6066 (4)	51
C(48)	5860 (4)	8385 (3)	5736 (4)	49
C(49)	5538 (5)	8481 (3)	5195 (5)	63
C(50)	5015 (5)	8430 (3)	4984 (5)	62
C(51)	4792 (5)	8269 (3)	5290 (5)	59
C(52)	5090 (4)	8159 (3)	5827 (4)	52
C(53)	5623 (4)	8221 (3)	6049 (4)	40
C(54)	6089 (4)	7709 (3)	6757 (4)	47
C(41A)	6332 (9)	8172 (6)	6795 (8)	42
C(42A)	6832 (10)	8373 (7)	6910 (10)	49
C(43A)	6948 (9)	8727 (7)	6898 (8)	56
C(44A)	7494 (10)	8819 (8)	7073 (10)	70
C(45A)	7902 (11)	8578 (8)	7280 (10)	74
C(46A)	7771 (10)	8203 (7)	7266 (9)	64
C(47A)	7230 (10)	8076 (7)	7089 (9)	59
C(48A)	7038 (9)	7724 (7)	7115 (9)	62
C(49A)	7259 (10)	7362 (7)	7258 (9)	64
C(50A)	6923 (9)	7058 (7)	7213 (9)	62
C(51A)	6439 (9)	7089 (7)	7050 (9)	58
C(52A)	6149 (10)	7453 (7)	6873 (9)	60
C(53A)	6496 (9)	7751 (6)	6905 (8)	46
C(54A)	5892 (8)	8242 (6)	6214 (9)	47
C(55)	7369 (3)	9326 (3)	8364 (5)	99
C(56)	7507 (4)	8918 (3)	8377 (6)	126
C(57)	7871 (3)	9533 (3)	8732 (4)	98
C(58)	7133 (4)	9497 (4)	7830 (5)	137
C(59)	7234 (4)	10074 (3)	9785 (4)	110
C(60)	6888 (5)	10245 (3)	10000 (6)	147
C(61)	7727 (4)	9920 (3)	10236 (4)	123
C(62)	7350 (6)	10350 (3)	9429 (5)	152
C(63)	3846 (3)	8197 (2)	7972 (3)	65
C(64)	3374 (3)	8237 (3)	7430 (4)	98
C(65)	3306 (4)	8117 (3)	6931 (5)	133
C(66)	2835 (6)	8180 (4)	6484 (6)	222
C(67)	2443 (6)	8353 (4)	6543 (7)	214
C(68)	2474 (4)	8492 (4)	7084 (8)	181
C(69)	2971 (3)	8425 (3)	7537 (6)	117
C(70)	3151 (4)	8518 (3)	8096 (5)	102

C(71)	2894 (4)	8691 (3)	8387 (7)	134
C(72)	3184 (6)	8752 (4)	8932 (8)	172
C(73)	3669 (5)	8615 (3)	9188 (6)	117
C(74)	3930 (4)	8430 (3)	8917 (5)	91
C(75)	3669 (3)	8383 (2)	8369 (5)	80
C(76)	4006 (3)	7777 (2)	8117 (3)	69
C(77)	3416 (4)	9786 (3)	7630 (6)	121
C(78)	3060 (4)	9485 (3)	7353 (6)	147
C(79)	3364 (5)	10127 (4)	7274 (10)	258
C(80)	3351 (6)	9904 (6)	8128 (8)	275
C(81)	4980 (4)	9429 (2)	9369 (3)	78
C(82)	4584 (4)	9622 (3)	9502 (4)	110
C(83)	5460 (4)	9665 (2)	9473 (4)	80
C(84)	5159 (5)	9055 (3)	9666 (4)	107
C(85)	5379 (3)	10256 (2)	7743 (3)	49
C(86)	5873 (3)	10437 (2)	7762 (3)	52
C(87)	6129 (3)	10371 (2)	7432 (4)	68
C(88)	6580 (3)	10573 (2)	7515 (4)	76
C(89)	6789 (4)	10820 (2)	7935 (4)	80
C(90)	6538 (3)	10894 (2)	8264 (4)	74
C(91)	6083 (3)	10695 (2)	8182 (3)	60
C(92)	5733 (3)	10717 (2)	8448 (3)	58
C(93)	5746 (4)	10933 (2)	8875 (4)	74
C(94)	5345 (4)	10910 (2)	9030 (4)	82
C(95)	4924 (4)	10668 (2)	8767 (4)	73
C(96)	4909 (3)	10440 (2)	8350 (3)	63
C(97)	5313 (3)	10465 (2)	8188 (3)	52
C(98)	4906 (3)	10302 (2)	7186 (3)	63
C(99)	5815 (5)	9666 (3)	5997 (4)	109
C(100)	5554 (9)	9389 (4)	5537 (5)	239
C(101)	6402 (6)	9696 (5)	6169 (7)	205
C(102)	5580 (5)	10049 (4)	5880 (5)	137
C(103)	4295 (4)	9121 (3)	6161 (4)	104
C(104)	4024 (5)	9355 (7)	6407 (6)	230
C(105)	4175 (6)	8727 (5)	6265 (9)	317
C(106)	4141 (5)	9223 (5)	5604 (4)	160
Ti (7)	1023 (1)	7886 (1)	4013 (1)	29
Ti (8)	-157 (1)	7869 (1)	2214 (1)	32
Ti (9)	1605 (1)	8149 (1)	2702 (1)	28
Ti (10)	1477 (1)	9354 (1)	4144 (1)	43
Ti (11)	-616 (1)	9072 (1)	3080 (1)	44
Ti (12)	569 (1)	9407 (1)	2035 (1)	42
Si (6)	965 (1)	7442 (1)	2916 (1)	33
Si (7)	-214 (1)	8178 (1)	3356 (1)	34
Si (8)	463 (1)	8496 (1)	1777 (1)	30
Si (9)	1865 (1)	8518 (1)	3913 (1)	29
Si (10)	351 (1)	9642 (1)	3116 (1)	37
O(25)	1256 (2)	7663 (1)	4643 (2)	42
O(26)	1021 (2)	7559 (1)	3512 (2)	38
O(27)	369 (2)	8064 (1)	3807 (2)	38
O(28)	1458 (2)	8264 (1)	4048 (2)	31
O(29)	370 (2)	7533 (1)	2474 (2)	35
O(30)	-717 (2)	7649 (1)	1733 (2)	49
O(31)	-283 (2)	8042 (1)	2762 (2)	42
O(32)	46 (2)	8255 (1)	1917 (2)	34
O(33)	1051 (2)	8408 (1)	2223 (2)	32
O(34)	1863 (1)	8378 (1)	3344 (2)	31
O(35)	2068 (2)	8097 (1)	2434 (2)	37
O(36)	1370 (2)	7690 (1)	2773 (2)	37
O(37)	-305 (2)	8623 (1)	3353 (2)	41
O(38)	348 (2)	8939 (1)	1770 (2)	35
O(39)	1699 (2)	8953 (1)	3878 (2)	37
O(40)	2004 (2)	9674 (1)	4412 (2)	62

O(41)	1309(2)	9201(2)	4652(2)	62
O(42)	912(2)	9573(1)	3614(2)	50
O(43)	-104(2)	9407(1)	3200(2)	43
O(44)	-1002(2)	9217(2)	3421(2)	62
O(45)	-1018(2)	9035(2)	2397(2)	61
O(46)	362(2)	9515(1)	2556(2)	42
O(47)	274(3)	9745(1)	1521(2)	78
O(48)	1253(2)	9426(1)	2308(2)	66
C(107)	1293(3)	7423(2)	5079(2)	43
C(108)	1802(4)	7208(3)	5252(4)	111
C(109)	824(4)	7160(2)	4861(3)	71
C(110)	1302(4)	7655(2)	5530(3)	78
C(111)	1131(2)	6931(2)	2908(2)	34
C(112)	965(3)	6791(2)	2342(2)	36
C(113)	1149(3)	6892(2)	1965(3)	52
C(114)	932(3)	6720(2)	1460(3)	61
C(115)	557(3)	6448(2)	1339(3)	60
C(116)	371(3)	6342(2)	1711(3)	53
C(117)	577(3)	6515(2)	2208(3)	42
C(118)	472(3)	6455(2)	2677(3)	43
C(119)	133(3)	6207(2)	2760(3)	56
C(120)	135(3)	6194(2)	3271(3)	66
C(121)	457(3)	6431(2)	3679(3)	64
C(122)	790(3)	6678(2)	3590(3)	46
C(123)	797(3)	6695(2)	3093(3)	38
C(124)	1725(3)	6879(2)	3269(3)	50
C(125)	-1033(3)	7347(2)	1410(3)	57
C(126)	-1233(3)	7462(3)	820(3)	69
C(127)	-1481(4)	7277(4)	1558(3)	114
C(128)	-681(4)	7003(3)	1534(4)	97
C(129)	-733(2)	7943(2)	3505(2)	38
C(130)	-658(2)	8034(2)	4076(2)	36
C(131)	-661(3)	8383(2)	4305(3)	51
C(132)	-567(4)	8390(2)	4850(3)	71
C(133)	-467(3)	8069(2)	5147(3)	67
C(134)	-478(3)	7720(2)	4921(3)	51
C(135)	-567(2)	7708(2)	4382(3)	41
C(136)	-596(2)	7382(2)	4034(3)	42
C(137)	-565(3)	6996(2)	4141(3)	49
C(138)	-637(3)	6754(2)	3725(3)	59
C(139)	-735(3)	6889(2)	3211(3)	63
C(140)	-757(3)	7272(2)	3113(3)	53
C(141)	-685(2)	7521(2)	3520(2)	39
C(142)	-1276(2)	8077(2)	3079(3)	49
C(143)	2530(2)	7915(2)	2446(3)	48
C(144)	2564(4)	7539(3)	2691(8)	201
C(145)	2982(3)	8135(3)	2771(4)	86
C(146)	2449(5)	7842(6)	1905(5)	258
C(147)	401(2)	8332(2)	1095(2)	34
C(148)	785(3)	8536(2)	934(2)	40
C(149)	1327(3)	8530(2)	1176(3)	49
C(150)	1594(4)	8745(2)	941(3)	73
C(151)	1325(5)	8952(3)	480(4)	89
C(152)	787(4)	8956(2)	234(3)	76
C(153)	510(3)	8752(2)	461(3)	50
C(154)	-46(3)	8703(2)	298(3)	53
C(155)	-476(4)	8861(2)	-124(3)	78
C(156)	-969(4)	8771(3)	-178(4)	100
C(157)	-1045(3)	8535(3)	176(3)	95
C(158)	-613(3)	8376(3)	605(3)	62
C(159)	-121(3)	8457(2)	662(2)	45
C(160)	473(3)	7903(2)	1117(3)	40
C(161)	2301(3)	9971(2)	4767(4)	81
C(162)	2560(5)	10189(3)	4486(6)	157
C(163)	1922(4)	10218(2)	4885(4)	92

C(164)	2673 (5)	9775 (3)	5294 (5)	158
C(165)	1044 (3)	9103 (2)	4983 (3)	58
C(166)	1219 (4)	9369 (4)	5446 (4)	141
C(167)	1188 (7)	8719 (3)	5161 (6)	186
C(168)	466 (4)	9148 (3)	4647 (4)	93
C(169)	2544 (2)	8459 (2)	4472 (2)	35
C(170)	2930 (2)	8683 (2)	4334 (2)	37
C(171)	2949 (3)	9068 (2)	4269 (3)	54
C(172)	3325 (3)	9214 (3)	4122 (3)	75
C(173)	3686 (4)	8978 (3)	4067 (4)	88
C(174)	3668 (3)	8601 (3)	4124 (3)	69
C(175)	3284 (3)	8451 (2)	4260 (3)	49
C(176)	3163 (3)	8064 (2)	4346 (3)	47
C(177)	3399 (3)	7723 (2)	4307 (3)	69
C(178)	3199 (3)	7397 (2)	4402 (4)	75
C(179)	2782 (3)	7398 (2)	4535 (3)	71
C(180)	2551 (3)	7728 (2)	4576 (3)	55
C(181)	2740 (2)	8064 (2)	4476 (2)	36
C(182)	2550 (3)	8571 (2)	5019 (2)	50
C(183)	-1499 (3)	9362 (3)	3382 (3)	66
C(184)	-1909 (3)	9064 (3)	3142 (4)	95
C(185)	-1411 (4)	9457 (3)	3948 (4)	107
C(186)	-1625 (4)	9710 (3)	3026 (4)	106
C(187)	-1297 (3)	8991 (2)	1822 (3)	58
C(188)	-956 (4)	9039 (5)	1572 (4)	164
C(189)	-1489 (5)	8573 (3)	1705 (4)	140
C(190)	-1790 (3)	9198 (3)	1626 (4)	114
C(191)	171 (3)	10156 (2)	3075 (3)	43
C(192)	588 (3)	10400 (2)	3035 (3)	51
C(193)	739 (3)	10428 (2)	2624 (4)	59
C(194)	1128 (4)	10682 (2)	2663 (4)	84
C(195)	1357 (4)	10905 (3)	3113 (5)	104
C(196)	1213 (4)	10884 (2)	3532 (5)	98
C(197)	822 (3)	10623 (2)	3497 (3)	64
C(198)	580 (3)	10543 (2)	3856 (3)	59
C(199)	680 (4)	10682 (3)	4367 (3)	85
C(200)	386 (5)	10566 (3)	4619 (4)	105
C(201)	0 (4)	10304 (3)	4384 (4)	89
C(202)	-103 (4)	10151 (2)	3877 (3)	68
C(203)	185 (3)	10276 (2)	3614 (3)	52
C(204)	-373 (3)	10208 (2)	2604 (3)	52
C(205)	17 (5)	9934 (3)	1015 (3)	100
C(206)	-487 (6)	10170 (4)	1048 (6)	67
C(20A)	480 (9)	9773 (7)	754 (8)	101
C(207)	-313 (6)	9684 (3)	613 (5)	173
C(208)	283 (6)	10259 (3)	1026 (4)	177
C(209)	1798 (3)	9497 (2)	2472 (3)	57
C(210)	1838 (3)	9678 (3)	1990 (4)	98
C(211)	2082 (3)	9127 (2)	2610 (3)	64
C(212)	1979 (3)	9753 (3)	2962 (4)	103
O(49)	8001 (4)	10852 (3)	11097 (4)	162
C(213)	8352 (8)	10625 (6)	11557 (8)	206
C(214)	8077 (8)	10482 (6)	11847 (8)	226
C(215)	8207 (6)	11015 (4)	10720 (6)	152
C(216)	7798 (5)	11240 (4)	10366 (5)	135
C(217)	5972 (7)	9303 (6)	4226 (8)	102
C(218)	6441 (6)	9202 (5)	4136 (7)	77
C(219)	6899 (8)	8985 (7)	4520 (9)	124
C(220)	7356 (9)	8794 (8)	4479 (9)	163
C(221)	7702 (8)	8621 (6)	5013 (8)	106
C(222)	7565 (18)	8504 (13)	5460 (14)	276

[MeFSi]₄O₁₀[Cp*Ti]₄[TiO₄] 16:

Table 1. Crystal data and structure refinement for mali21.

Identification code	mali21
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₉₆ H ₁₀₄ O ₁₄ Si ₄ Ti ₅ + 2 C ₄ H ₁₀ O
Formula weight	1981.89
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 2/c
Unit cell dimensions	a = 12.15500(10) Å alpha = 90 deg. b = 17.9650(2) Å beta = 103.0290(4) deg. c = 23.8990(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	5084.34(8) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.295 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.485 mm ⁻¹
F(000)	2084
Crystal size, colour and habit	0.25 x 0.12 x 0.10 mm ³ , yellow needle
Theta range for data collection	2.06 to 25.00 deg.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 21, -28 ≤ l ≤ 28
Reflections collected / unique	17257 / 8931 [R(int) = 0.0128]
Completeness to theta = 25.00	99.5%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9531 and 0.8883
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8931 / 0 / 597
Goodness-of-fit on F ²	1.179
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.1067 [8192]
R indices (all data)	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1092
Largest diff. peak and hole remarks	0.865 and -1.025 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mali21.
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ti (1)	6035 (1)	5130 (1)	7197 (1)	28 (1)
Ti (2)	5000	2681 (1)	7500	24 (1)
Ti (3)	4174 (1)	216 (1)	6885 (1)	20 (1)
Si (1)	3998 (1)	4091 (1)	6706 (1)	26 (1)
Si (2)	3611 (1)	1261 (1)	7818 (1)	20 (1)
O (1)	5000	5645 (2)	7500	32 (1)
O (2)	6534 (2)	4456 (1)	7792 (1)	29 (1)
O (3)	5089 (2)	4576 (1)	6631 (1)	31 (1)
O (4)	4420 (2)	3243 (1)	6883 (1)	31 (1)
O (5)	3907 (1)	2108 (1)	7651 (1)	26 (1)
O (6)	3218 (1)	773 (1)	7232 (1)	23 (1)
O (7)	5000	-303 (1)	7500	24 (1)
O (8)	5270 (1)	886 (1)	6778 (1)	22 (1)
O (9)	231 (2)	2269 (1)	4163 (1)	37 (1)
C (1)	7794 (2)	5106 (2)	6929 (1)	33 (1)
C (2)	7874 (2)	5624 (2)	7388 (1)	35 (1)
C (3)	7101 (2)	6211 (2)	7189 (1)	39 (1)
C (4)	6565 (2)	6060 (2)	6610 (1)	37 (1)
C (5)	7003 (2)	5382 (2)	6448 (1)	35 (1)
C (6)	8416 (3)	4378 (2)	6973 (2)	43 (1)
C (7)	8640 (3)	5541 (2)	7967 (1)	48 (1)
C (8)	6896 (3)	6892 (2)	7524 (2)	56 (1)
C (9)	5706 (3)	6554 (2)	6231 (2)	55 (1)
C (10)	6679 (3)	5011 (2)	5870 (1)	46 (1)
C (11)	2947 (2)	4018 (2)	5995 (1)	28 (1)
C (12)	2467 (2)	4777 (2)	5799 (1)	33 (1)
C (13)	3033 (3)	5415 (2)	5691 (1)	41 (1)
C (14)	2415 (3)	6065 (2)	5539 (1)	51 (1)
C (15)	1254 (3)	6079 (2)	5492 (1)	52 (1)
C (16)	683 (3)	5444 (2)	5587 (1)	44 (1)
C (17)	1295 (2)	4788 (2)	5744 (1)	34 (1)
C (18)	935 (2)	4051 (2)	5897 (1)	30 (1)
C (19)	-133 (2)	3779 (2)	5909 (1)	36 (1)
C (20)	-230 (2)	3052 (2)	6084 (1)	36 (1)
C (21)	717 (2)	2608 (2)	6248 (1)	33 (1)
C (22)	1784 (2)	2871 (2)	6232 (1)	29 (1)
C (23)	1893 (2)	3598 (2)	6055 (1)	27 (1)
C (24)	3526 (2)	3643 (2)	5554 (1)	34 (1)
C (25)	2423 (2)	1392 (1)	8201 (1)	23 (1)
C (26)	2880 (2)	1747 (1)	8786 (1)	24 (1)
C (27)	3410 (2)	2429 (2)	8922 (1)	31 (1)
C (28)	3783 (2)	2621 (2)	9499 (1)	39 (1)
C (29)	3640 (2)	2139 (2)	9930 (1)	41 (1)
C (30)	3108 (2)	1460 (2)	9800 (1)	36 (1)
C (31)	2714 (2)	1265 (2)	9223 (1)	27 (1)
C (32)	2125 (2)	601 (2)	8961 (1)	28 (1)
C (33)	1739 (2)	-23 (2)	9201 (1)	35 (1)
C (34)	1217 (2)	-590 (2)	8844 (1)	43 (1)
C (35)	1067 (2)	-526 (2)	8250 (1)	41 (1)

C(36)	1433(2)	101(2)	8005(1)	33(1)
C(37)	1965(2)	663(2)	8362(1)	25(1)
C(38)	1502(2)	1871(2)	7810(1)	30(1)
C(39)	2789(2)	-651(1)	6425(1)	25(1)
C(40)	3863(2)	-906(2)	6364(1)	28(1)
C(41)	4292(2)	-377(2)	6027(1)	30(1)
C(42)	3492(2)	206(2)	5881(1)	29(1)
C(43)	2556(2)	31(2)	6123(1)	26(1)
C(44)	2040(2)	-1052(2)	6747(1)	35(1)
C(45)	4417(3)	-1617(2)	6606(1)	41(1)
C(46)	5404(2)	-424(2)	5854(1)	46(1)
C(47)	3621(3)	907(2)	5553(1)	41(1)
C(48)	1502(2)	491(2)	6075(1)	36(1)
C(49)	1052(3)	2732(2)	4001(2)	61(1)
C(50)	730(4)	2823(2)	3365(2)	75(1)
C(51)	474(3)	2106(2)	4760(1)	43(1)
C(52)	-481(3)	1660(2)	4877(1)	47(1)

[9-(Me₃Si)FISi]₄O₁₂[TiONMe₂]₆[μ₂-ONMe₂]₂[μ₃-O]₂ 20:

Table 1. Crystal data and structure refinement for mali16.

Identification code	mali16
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₈₀ H ₁₁₆ N ₈ O ₂₂ Si ₈ Ti ₆ + C ₄ H ₁₀ O + C ₂ H ₅ O
Formula weight	2173.11
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	a = 20.780(4) Å alpha = 90 deg. b = 17.230(3) Å beta = 92.50(3) deg. c = 31.110(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	11128(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.297 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.562 mm ⁻¹
F(000)	4556
Crystal size, colour and habit ? x ? x ? mm ³ , Colourless ????	
Theta range for data collection	2.94 to 27.50 deg.
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -22 ≤ k ≤ 22, -40 ≤ l ≤ 40
Reflections collected / unique	42417 / 24733 [R(int) = 0.0512]
Completeness to theta = 27.50	96.8%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	24733 / 256 / 1189
Goodness-of-fit on F ²	1.169
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.2118, wR2 = 0.4146 [18242]
R indices (all data)	R1 = 0.2459, wR2 = 0.4312
Largest diff. peak and hole	1.367 and -0.887 e.Å ⁻³
remarks	nicht veröffentlichbar

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mali16.
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ti (1)	3411 (1)	1543 (2)	4638 (1)	43 (1)
Ti (2)	2874 (1)	4179 (2)	4371 (1)	51 (1)
Ti (3)	2917 (1)	2787 (2)	3035 (1)	63 (1)
Ti (4)	1167 (1)	1718 (2)	4201 (1)	36 (1)
Ti (5)	2036 (1)	1302 (2)	3226 (1)	50 (1)
Ti (6)	1233 (1)	2747 (2)	3362 (1)	45 (1)
Si (1)	3878 (2)	2895 (3)	3956 (1)	58 (1)
Si (2)	2214 (2)	2701 (2)	4892 (1)	36 (1)
Si (3)	2265 (2)	421 (2)	4126 (1)	39 (1)
Si (4)	2143 (2)	4278 (3)	3384 (1)	51 (1)
Si (5)	4867 (2)	4185 (6)	3643 (3)	130 (4)
Si (6)	1840 (2)	1811 (3)	5744 (1)	45 (1)
Si (7)	2892 (2)	-1315 (3)	4061 (2)	61 (1)
Si (8)	1410 (2)	5938 (3)	3395 (2)	64 (1)
O (1)	3824 (4)	2092 (6)	4231 (3)	45 (2)
O (2)	2865 (4)	2138 (7)	4915 (3)	52 (3)
O (3)	2899 (4)	846 (6)	4339 (3)	50 (2)
O (4)	3825 (5)	813 (7)	5003 (4)	67 (3)
O (5)	3533 (5)	3616 (7)	4214 (3)	63 (3)
O (6)	2391 (4)	3521 (5)	4708 (3)	45 (2)
O (7)	2397 (5)	4365 (8)	3881 (3)	66 (3)
O (8)	3183 (6)	5155 (8)	4473 (4)	83 (4)
O (9)	2889 (5)	1560 (7)	3013 (3)	61 (3)
O (10)	2028 (4)	2426 (7)	3119 (3)	57 (3)
O (11)	3510 (4)	2748 (7)	3494 (3)	55 (3)
O (12)	2666 (4)	3783 (6)	3115 (3)	53 (3)
O (13)	3481 (5)	2812 (9)	2578 (3)	85 (5)
O (14)	1411 (4)	1711 (6)	3602 (3)	42 (2)
O (15)	809 (4)	2735 (6)	3906 (3)	43 (2)
O (16)	1664 (4)	2295 (5)	4581 (2)	37 (2)
O (17)	1615 (4)	803 (5)	4300 (2)	34 (2)
O (18)	387 (4)	1610 (5)	4482 (3)	38 (2)
O (19)	2276 (4)	519 (5)	3600 (3)	38 (2)
O (20)	1613 (5)	849 (8)	2792 (3)	67 (3)
O (21)	1461 (4)	3767 (7)	3370 (3)	51 (3)
O (22)	609 (4)	2617 (8)	2969 (3)	65 (3)
N (1)	4257 (6)	1473 (7)	5035 (4)	54 (3)
N (2)	3115 (11)	4871 (12)	4881 (5)	116 (8)
N (3)	2860 (6)	2940 (10)	2362 (4)	72 (5)
N (4)	287 (5)	1080 (8)	4132 (4)	51 (3)
N (5)	3440 (9)	1064 (16)	2912 (6)	134 (10)
N (6)	396 (7)	3320 (10)	4116 (5)	82 (5)
N (7)	1224 (10)	210 (18)	2656 (5)	141 (10)
N (8)	194 (10)	2637 (18)	2601 (5)	162 (13)
C (1)	4870 (8)	1227 (13)	4851 (6)	86 (6)
C (2)	4348 (9)	1675 (16)	5488 (6)	104 (8)
C (3)	3736 (16)	4937 (18)	5129 (9)	185 (18)
C (4)	2603 (13)	5279 (19)	5131 (9)	143 (13)
C (5)	2848 (8)	3697 (11)	2158 (5)	76 (6)
C (6)	2740 (10)	2285 (12)	2067 (5)	84 (6)
C (7)	189 (7)	275 (6)	4301 (5)	53 (4)
C (8)	-255 (6)	1354 (10)	3841 (5)	54 (4)

C(9)	3191 (11)	353 (16)	2636 (6)	111 (9)
C(10)	3769 (7)	754 (11)	3337 (5)	70 (5)
C(11)	-110 (7)	3620 (13)	3775 (6)	85 (7)
C(12)	798 (7)	3970 (8)	4304 (5)	51 (4)
C(13)	1175 (11)	183 (15)	2177 (5)	104 (8)
C(14)	575 (9)	265 (14)	2859 (6)	88 (7)
C(15)	599 (9)	2566 (18)	2210 (5)	120 (11)
C(16)	-327 (9)	3074 (19)	2606 (7)	136 (12)
C(17)	4731 (6)	3160 (11)	3903 (5)	103 (9)
C(18)	5090 (7)	2561 (10)	3648 (6)	148 (15)
C(19)	4964 (8)	2303 (12)	3229 (6)	176 (17)
C(20)	5358 (14)	1729 (18)	3059 (8)	370 (5)
C(21)	5875 (14)	1430 (2)	3306 (10)	480 (7)
C(22)	6011 (13)	1680 (19)	3715 (10)	420 (6)
C(23)	5621 (9)	2247 (15)	3893 (7)	180 (2)
C(24)	5647 (9)	2658 (14)	4307 (7)	210 (3)
C(25)	6085 (11)	2570 (2)	4655 (8)	230 (3)
C(26)	5971 (13)	2960 (2)	5023 (10)	270 (4)
C(27)	5426 (12)	3402 (17)	5069 (7)	210 (2)
C(28)	4990 (10)	3534 (15)	4715 (6)	190 (2)
C(29)	5121 (7)	3159 (12)	4332 (5)	108 (10)
C(30)	4326 (9)	4313 (18)	3140 (7)	139 (13)
C(31)	4742 (12)	5020 (2)	4040 (8)	166 (16)
C(32)	5723 (10)	4230 (2)	3472 (11)	230 (2)
C(33)	1917 (6)	2783 (7)	5447 (3)	46 (3)
C(34)	1263 (6)	3182 (5)	5467 (3)	47 (4)
C(35)	676 (6)	2971 (10)	5265 (4)	80 (6)
C(36)	134 (7)	3417 (6)	5331 (5)	64 (5)
C(37)	176 (10)	4065 (11)	5598 (7)	109 (10)
C(38)	738 (10)	4275 (8)	5805 (6)	116 (11)
C(39)	1292 (7)	3837 (9)	5738 (5)	75 (6)
C(40)	1964 (8)	3923 (6)	5903 (5)	73 (6)
C(41)	2231 (11)	4476 (10)	6182 (6)	102 (9)
C(42)	2871 (11)	4434 (11)	6278 (6)	106 (9)
C(43)	3255 (9)	3871 (10)	6105 (5)	81 (6)
C(44)	2997 (7)	3294 (9)	5828 (4)	75 (6)
C(45)	2329 (7)	3311 (9)	5740 (4)	68 (5)
C(46)	1406 (7)	2016 (9)	6251 (4)	51 (4)
C(47)	2641 (7)	1357 (7)	5897 (4)	42 (3)
C(48)	1373 (7)	1068 (10)	5416 (4)	59 (4)
C(49)	2237 (5)	-622 (7)	4271 (4)	43 (3)
C(50)	1589 (5)	-986 (5)	4134 (4)	48 (4)
C(51)	1294 (7)	-1057 (7)	3723 (5)	71 (5)
C(52)	696 (8)	-1421 (10)	3685 (6)	86 (7)
C(53)	406 (10)	-1729 (12)	4040 (7)	118 (10)
C(54)	683 (8)	-1674 (11)	4442 (6)	91 (7)
C(55)	1282 (7)	-1308 (9)	4490 (4)	65 (5)
C(56)	1684 (6)	-1106 (6)	4877 (4)	51 (4)
C(57)	1592 (9)	-1331 (9)	5298 (5)	70 (5)
C(58)	2024 (10)	-1096 (8)	5611 (5)	75 (6)
C(59)	2575 (9)	-704 (10)	5502 (4)	75 (6)
C(60)	2706 (7)	-535 (6)	5076 (4)	48 (4)
C(61)	2245 (6)	-734 (8)	4756 (4)	51 (3)
C(62)	2711 (9)	-2284 (11)	4256 (6)	80 (6)
C(63)	3711 (7)	-977 (11)	4258 (6)	77 (6)
C(64)	2875 (10)	-1350 (13)	3460 (5)	87 (6)
C(65)	2022 (6)	5231 (9)	3133 (4)	65 (5)
C(66)	1828 (5)	5180 (6)	2654 (4)	51 (4)
C(67)	1311 (6)	4789 (7)	2455 (4)	46 (3)
C(68)	1221 (7)	4820 (9)	2009 (4)	57 (4)
C(69)	1642 (8)	5254 (10)	1764 (5)	72 (5)
C(70)	2156 (9)	5627 (15)	1954 (5)	122 (11)
C(71)	2248 (7)	5606 (10)	2402 (4)	68 (5)

C (72)	2735 (7)	5950 (10)	2705 (4)	70 (5)
C (73)	3249 (9)	6428 (14)	2617 (7)	112 (9)
C (74)	3653 (10)	6659 (15)	2948 (7)	118 (9)
C (75)	3564 (9)	6431 (13)	3367 (7)	101 (8)
C (76)	3042 (7)	5971 (10)	3467 (5)	74 (5)
C (77)	2630 (7)	5711 (11)	3126 (4)	71 (5)
C (78)	1516 (11)	6904 (10)	3171 (7)	100 (8)
C (79)	1561 (8)	5997 (10)	3996 (5)	66 (5)
C (80)	578 (7)	5586 (8)	3285 (5)	52 (4)
O (23)	1995 (10)	-1704 (14)	1431 (11)	161 (11)
O (24)	4645 (18)	2820 (3)	6677 (16)	380 (3)
C (81)	2170 (18)	-1790 (2)	977 (15)	171 (18)
C (82)	1661 (17)	-1600 (2)	663 (16)	200 (2)
C (83)	2466 (19)	-1830 (3)	1726 (18)	240 (3)
C (84)	2216 (18)	-1770 (3)	2145 (14)	280 (3)
C (85)	4870 (2)	1880 (2)	6780 (14)	200 (2)
C (86)	4633 (18)	1040 (4)	6582 (14)	300 (4)

[9-(Me₃Si)FISi]₂O₆[Ti(acac*)₂]₃ 24:

Table 1. Crystal data and structure refinement for mali28.

Identification code	mali28
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₇₄ H ₈₈ O ₂₄ Si ₄ Ti ₃ x0.5 C ₅ H ₁₂
Formula weight	1653.58
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic C 2
Unit cell dimensions	a = 24.99300(10) Å alpha = 90 deg. b = 13.58500(10) Å beta = 101.3770(3) deg. c = 25.5850(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	8516.18(10) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.290 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.401 mm ⁻¹
F(000)	3468
Crystal size, colour and habit	0.24 x 0.23 x 0.16 mm ³ , colourless plates
Theta range for data collection	2.91 to 25.00 deg.
Index ranges	-29<=h<=29, -16<=k<=16, -30<=l<=30
Reflections collected / unique	56603 / 14890 [R(int) = 0.046]
Completeness to theta = 25.00	99.4%
Absorption correction	Multi-Scan
Max. and min. transmission	0.9386 and 0.9099
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14890 / 1 / 972
Goodness-of-fit on F ²	1.057
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.1106 [13351]
R indices (all data)	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1174
Absolute structure parameter	0.003(18)
Largest diff. peak and hole	0.736 and -0.369 e.Å ⁻³
remarks	Alle fehlgeordneten Kohlenstoffpositionen wurden isotrop verfeinert. Fehlordnung: O(24),C(71)-C(74):O(24A),C(71A)-C(74A) 50:50 C(38),C(39):C(38A),C(39A) 50:50 Lösungsmittel als Pentan gerechnet, kann auch Et ₂ O sein.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mali28.
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ti (1)	1394 (1)	8592 (1)	-2199 (1)	20 (1)
Ti (2)	3109 (1)	7014 (1)	-2067 (1)	22 (1)
Ti (3)	1717 (1)	6308 (1)	-3439 (1)	24 (1)
Si (1)	1845 (1)	6340 (1)	-2153 (1)	19 (1)
Si (2)	942 (1)	4751 (1)	-2000 (1)	25 (1)
Si (3)	2301 (1)	8362 (1)	-2953 (1)	23 (1)
Si (4)	1927 (1)	10189 (1)	-3715 (1)	39 (1)
O (1)	1415 (1)	7248 (2)	-2203 (1)	21 (1)
O (2)	1957 (1)	8829 (2)	-2531 (1)	24 (1)
O (3)	835 (1)	8805 (2)	-2824 (1)	25 (1)
O (4)	699 (1)	8443 (2)	-1821 (1)	25 (1)
O (5)	1356 (1)	9997 (2)	-1990 (1)	25 (1)
O (6)	1860 (1)	8482 (2)	-1452 (1)	23 (1)
O (7)	2458 (1)	6710 (2)	-1887 (1)	23 (1)
O (8)	2839 (1)	7789 (2)	-2638 (1)	26 (1)
O (9)	3512 (1)	6182 (2)	-1398 (1)	26 (1)
O (10)	3188 (1)	5805 (2)	-2446 (1)	25 (1)
O (11)	3889 (1)	7243 (2)	-2241 (1)	29 (1)
O (12)	3323 (1)	8108 (2)	-1575 (1)	28 (1)
O (13)	1845 (1)	5914 (2)	-2750 (1)	24 (1)
O (14)	1915 (1)	7593 (2)	-3341 (1)	28 (1)
O (15)	937 (1)	6428 (2)	-3489 (1)	30 (1)
O (16)	1500 (1)	6592 (2)	-4279 (1)	29 (1)
O (17)	2419 (1)	5967 (2)	-3642 (1)	34 (1)
O (18)	1523 (1)	4884 (2)	-3691 (1)	34 (1)
O (19)	2525 (1)	8860 (2)	-759 (1)	29 (1)
O (20)	-164 (1)	8076 (2)	-1754 (1)	34 (1)
O (21)	3954 (1)	4946 (2)	-923 (1)	31 (1)
O (22)	4536 (1)	8193 (2)	-2480 (2)	53 (1)
O (23)	1005 (2)	6451 (5)	-5097 (1)	103 (2)
O (24)	3095 (5)	5377 (9)	-4012 (5)	54 (3)
C (1)	1638 (1)	5344 (3)	-1728 (1)	21 (1)
C (2)	1634 (2)	5696 (3)	-1169 (1)	23 (1)
C (3)	1323 (2)	6445 (3)	-1002 (1)	26 (1)
C (4)	1358 (2)	6589 (3)	-456 (2)	35 (1)
C (5)	1704 (2)	6008 (3)	-88 (2)	39 (1)
C (6)	2021 (2)	5299 (3)	-246 (2)	37 (1)
C (7)	1988 (2)	5137 (3)	-793 (2)	29 (1)
C (8)	2265 (2)	4427 (3)	-1073 (2)	28 (1)
C (9)	2663 (2)	3717 (3)	-892 (2)	37 (1)
C (10)	2866 (2)	3152 (3)	-1253 (2)	42 (1)
C (11)	2679 (2)	3290 (3)	-1800 (2)	41 (1)
C (12)	2284 (2)	3976 (3)	-1992 (2)	30 (1)
C (13)	2070 (1)	4548 (3)	-1626 (2)	25 (1)
C (14)	951 (2)	4029 (3)	-2617 (2)	35 (1)
C (15)	395 (2)	5707 (3)	-2161 (2)	33 (1)
C (16)	787 (2)	3930 (3)	-1462 (2)	34 (1)
C (17)	2515 (2)	9387 (3)	-3355 (2)	28 (1)
C (18)	2946 (2)	10018 (3)	-3013 (2)	26 (1)
C (19)	2924 (2)	10558 (3)	-2552 (2)	33 (1)
C (20)	3374 (2)	11105 (3)	-2315 (2)	37 (1)
C (21)	3846 (2)	11118 (3)	-2521 (2)	40 (1)
C (22)	3883 (2)	10571 (3)	-2967 (2)	38 (1)
C (23)	3435 (2)	10017 (3)	-3214 (2)	29 (1)

C(24)	3360 (2)	9373 (3)	-3677 (2)	31 (1)
C(25)	3709 (2)	9145 (3)	-4015 (2)	41 (1)
C(26)	3522 (2)	8525 (4)	-4445 (2)	51 (1)
C(27)	3000 (2)	8143 (4)	-4536 (2)	53 (1)
C(28)	2644 (2)	8364 (3)	-4193 (2)	43 (1)
C(29)	2822 (2)	8988 (3)	-3766 (2)	30 (1)
C(30)	2188 (2)	10961 (4)	-4213 (2)	51 (1)
C(31)	1659 (2)	11003 (4)	-3241 (2)	53 (1)
C(32)	1357 (2)	9414 (5)	-4064 (2)	65 (2)
C(33)	69 (2)	8808 (5)	-3531 (2)	60 (2)
C(34)	312 (2)	8653 (3)	-2953 (2)	34 (1)
C(35)	-3 (2)	8391 (4)	-2595 (2)	41 (1)
C(36)	214 (2)	8312 (3)	-2044 (2)	28 (1)
C(37)	-1 (2)	8051 (3)	-1182 (2)	36 (1)
C(38)	-432 (4)	7648 (7)	-922 (3)	32 (2)
C(39)	-359 (4)	6811 (7)	-639 (4)	43 (2)
C(38A)	-311 (4)	7198 (8)	-1006 (4)	42 (2)
C(39A)	-636 (4)	7284 (9)	-689 (4)	54 (3)
C(40)	1582 (2)	11625 (3)	-1701 (2)	38 (1)
C(41)	1686 (2)	10534 (3)	-1649 (2)	27 (1)
C(42)	2093 (2)	10156 (3)	-1266 (2)	29 (1)
C(43)	2147 (2)	9132 (3)	-1180 (2)	25 (1)
C(44)	2604 (2)	7806 (3)	-648 (2)	29 (1)
C(45)	3129 (2)	7692 (3)	-273 (2)	36 (1)
C(46)	3189 (2)	7286 (3)	204 (2)	41 (1)
C(47)	3456 (2)	4307 (3)	-2789 (2)	37 (1)
C(48)	3476 (2)	5003 (3)	-2336 (2)	25 (1)
C(49)	3768 (2)	4778 (3)	-1836 (2)	31 (1)
C(50)	3735 (2)	5354 (3)	-1386 (2)	27 (1)
C(51)	3852 (2)	5450 (3)	-447 (2)	36 (1)
C(52)	4069 (2)	4823 (3)	26 (2)	41 (1)
C(53)	3783 (2)	4552 (4)	371 (2)	44 (1)
C(54)	3633 (2)	9627 (3)	-1177 (2)	37 (1)
C(55)	3690 (2)	8790 (3)	-1551 (2)	28 (1)
C(56)	4092 (2)	8797 (3)	-1837 (2)	34 (1)
C(57)	4156 (2)	8030 (3)	-2180 (2)	36 (1)
C(58)	4568 (2)	7453 (4)	-2888 (2)	48 (1)
C(59)	4872 (2)	6590 (4)	-2656 (2)	59 (1)
C(60)	5337 (2)	6322 (5)	-2764 (3)	72 (2)
C(61)	-3 (2)	6141 (6)	-3687 (2)	79 (2)
C(62)	523 (2)	6333 (5)	-3866 (2)	56 (1)
C(63)	557 (2)	6328 (9)	-4390 (2)	117 (4)
C(64)	1052 (2)	6469 (5)	-4564 (2)	59 (2)
C(65)	1489 (2)	6578 (5)	-5320 (2)	55 (1)
C(66)	1510 (2)	7546 (4)	-5507 (2)	58 (1)
C(67)	1499 (2)	7764 (4)	-6042 (2)	60 (1)
C(68)	1739 (2)	4309 (3)	-3975 (2)	42 (1)
C(69)	2238 (2)	4489 (4)	-4124 (2)	53 (1)
C(70)	2550 (2)	5297 (4)	-3942 (2)	43 (1)
C(71)	3432 (4)	6163 (8)	-3797 (4)	51 (2)
C(72)	3927 (5)	6137 (10)	-4049 (5)	68 (3)
C(73)	4042 (8)	5594 (13)	-4425 (7)	106 (5)
C(74)	1423 (10)	3528 (19)	-4190 (12)	44 (5)
O(24A)	1472 (8)	3395 (10)	-4136 (8)	59 (5)
C(71A)	923 (4)	3270 (8)	-4045 (4)	54 (3)
C(72A)	450 (12)	3890 (2)	-4387 (12)	177 (10)
C(73A)	20 (3)	3410 (4)	-4689 (17)	340 (3)
C(74A)	3031 (9)	5448 (16)	-4162 (8)	48 (5)
C(75)	5000	6892 (8)	0	106 (4)
C(76)	4987 (6)	7508 (11)	-461 (9)	252 (12)
C(77)	5053 (4)	6706 (10)	-963 (6)	186 (8)

**[Me₃SiFISi]₂[Me₃SiFISiOH]₂[Zr·2Anilin][Zr(OtBu)·2Anilin]-
[Zr(OtBu)][μ₃O][μ₂O]₉ (30):**

Table 1. Crystal data and structure refinement for mali1.

Identification code	mali1
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C102 H130 N4 O14 Si8 Zr3
Formula weight	2134.48
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P-1
Unit cell dimensions	a = 14.869(9) Å alpha = 85.69(3) deg. b = 16.228(6) Å beta = 80.42(4) deg. c = 22.850(10) Å gamma = 84.51(4) deg.
Volume	5402(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.312 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.432 mm ⁻¹
F(000)	2228
Crystal size, colour and habit	0.5 x 0.5 x 0.3 mm ³ , colourless irregular
Theta range for data collection	1.78 to 24.99 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 17, -19 ≤ k ≤ 19, -26 ≤ l ≤ 27
Reflections collected / unique	19511 / 18855 [R(int) = 0.0465]
Absorption correction	Empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.642 and 0.588
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	18855 / 0 / 1150
Goodness-of-fit on F ²	1.027
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0724, wR2 = 0.1673 [12646]
R indices (all data)	R1 = 0.1167, wR2 = 0.1942
Largest diff. peak and hole remarks	1.177 and -0.633 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mali1.
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zr(1)	5161(1)	-8932(1)	-7599(1)	25(1)
Zr(2)	2651(1)	-7277(1)	-6752(1)	29(1)
Zr(3)	5540(1)	-6653(1)	-8128(1)	32(1)
Si(1)	3253(1)	-9341(1)	-6636(1)	32(1)
Si(2)	3769(1)	-7248(1)	-8169(1)	28(1)
Si(3)	6754(1)	-8351(1)	-8704(1)	31(1)
Si(4)	5090(1)	-7437(1)	-6724(1)	30(1)
Si(5)	6784(1)	-7172(1)	-6051(1)	48(1)
Si(6)	1806(2)	-10355(1)	-5744(1)	46(1)
Si(7)	2506(1)	-6683(1)	-9149(1)	42(1)
Si(8)	8769(1)	-8021(1)	-8533(1)	39(1)
O(1)	5372(3)	-8409(2)	-6867(2)	27(1)
O(2)	3915(3)	-9326(2)	-7269(2)	32(1)
O(3)	6413(3)	-8902(2)	-8106(2)	30(1)
O(4)	3906(3)	-9493(3)	-6112(2)	47(1)
O(5)	2604(3)	-8489(3)	-6549(2)	42(1)
O(6)	1358(3)	-6887(3)	-6635(2)	42(1)
O(7)	2925(3)	-7322(3)	-7643(2)	30(1)
O(8)	3991(3)	-7266(3)	-6639(2)	33(1)
O(9)	4200(3)	-6351(2)	-8203(2)	34(1)
O(10)	4688(3)	-7859(2)	-8034(2)	26(1)
O(11)	5966(3)	-5583(3)	-8316(2)	47(1)
O(12)	6480(3)	-7368(3)	-8611(2)	38(1)
O(13)	5588(3)	-6861(3)	-7274(2)	39(1)
O(14)	6220(3)	-8672(3)	-9206(2)	39(1)
N(1)	4878(4)	-9664(3)	-8428(2)	31(1)
N(2)	5584(4)	-10260(3)	-7123(3)	38(1)
N(3)	2617(5)	-7136(7)	-5691(3)	100(3)
N(4)	3089(4)	-5804(3)	-6967(3)	41(1)
C(1)	5260(5)	-10503(4)	-8491(3)	33(2)
C(2)	6132(5)	-10660(4)	-8802(3)	36(2)
C(3)	6514(5)	-11479(4)	-8849(3)	46(2)
C(4)	6020(6)	-12117(4)	-8584(4)	54(2)
C(5)	5160(6)	-11965(5)	-8263(4)	56(2)
C(6)	4766(6)	-11149(4)	-8220(3)	45(2)
C(7)	6509(5)	-10558(4)	-7053(3)	41(2)
C(8)	6955(7)	-10170(6)	-6710(5)	87(4)
C(9)	7844(9)	-10425(7)	-6641(7)	119(5)
C(10)	8287(7)	-11074(9)	-6912(6)	104(4)
C(11)	7836(10)	-11504(9)	-7251(5)	120(6)
C(12)	6909(8)	-11248(7)	-7324(4)	89(4)
C(13)	1917(5)	-6922(6)	-5231(3)	52(2)
C(14)	1434(13)	-7508(13)	-4867(7)	166(8)
C(15)	638(10)	-7106(13)	-4376(8)	152(8)
C(16)	624(10)	-6296(15)	-4414(7)	147(8)
C(17)	1179(13)	-5704(11)	-4790(7)	145(6)
C(18)	1754(13)	-6142(10)	-5145(7)	174(9)
C(19)	2491(5)	-5063(4)	-7025(3)	39(2)
C(20)	2251(6)	-4540(5)	-6560(4)	59(2)

C(21)	1643 (8)	-3860 (6)	-6621 (7)	94 (4)
C(22)	1265 (8)	-3693 (7)	-7123 (9)	114 (6)
C(23)	1511 (8)	-4178 (8)	-7575 (7)	103 (5)
C(24)	2124 (6)	-4885 (5)	-7530 (5)	67 (2)
C(25)	407 (5)	-6692 (5)	-6548 (3)	43 (2)
C(26)	-41 (7)	-7314 (7)	-6140 (7)	124 (6)
C(27)	99 (7)	-6646 (11)	-7150 (5)	143 (7)
C(28)	206 (6)	-5861 (6)	-6294 (6)	100 (4)
C(29)	6036 (7)	-4718 (5)	-8439 (4)	64 (3)
C(30)	6102 (12)	-4358 (6)	-7851 (5)	131 (6)
C(31)	5311 (13)	-4364 (6)	-8734 (9)	221 (12)
C(32)	6908 (13)	-4637 (8)	-8832 (8)	184 (9)
C(33)	7316 (5)	-8206 (5)	-6219 (3)	45 (2)
C(34)	7339 (7)	-6423 (7)	-6629 (6)	111 (5)
C(35)	6996 (7)	-6920 (7)	-5307 (5)	101 (4)
C(36)	5489 (5)	-7117 (5)	-6041 (3)	44 (2)
C(37)	5040 (5)	-7561 (6)	-5495 (4)	55 (2)
C(38)	5088 (5)	-8397 (7)	-5325 (3)	66 (3)
C(39)	4571 (8)	-8667 (10)	-4783 (5)	109 (5)
C(40)	3997 (6)	-8010 (7)	-4440 (4)	67 (3)
C(41)	4022 (8)	-7208 (9)	-4631 (5)	95 (4)
C(42)	4470 (5)	-6892 (8)	-5134 (3)	68 (3)
C(43)	4571 (7)	-6132 (6)	-5470 (5)	68 (3)
C(44)	4071 (8)	-5298 (7)	-5264 (6)	83 (3)
C(45)	4288 (7)	-4710 (8)	-5687 (5)	79 (3)
C(46)	4876 (8)	-4735 (6)	-6227 (6)	90 (4)
C(47)	5273 (7)	-5507 (5)	-6367 (5)	72 (3)
C(48)	5103 (6)	-6200 (6)	-5973 (4)	57 (2)
C(49)	2502 (7)	-10357 (7)	-5142 (4)	83 (3)
C(50)	894 (6)	-9479 (5)	-5634 (4)	65 (3)
C(51)	1256 (7)	-11340 (5)	-5689 (4)	77 (3)
C(52)	2542 (4)	-10250 (4)	-6527 (3)	32 (1)
C(53)	1880 (4)	-10258 (4)	-6956 (3)	34 (2)
C(54)	1192 (5)	-9656 (4)	-7096 (3)	40 (2)
C(55)	612 (5)	-9837 (6)	-7464 (4)	59 (2)
C(56)	699 (5)	-10602 (6)	-7715 (3)	56 (2)
C(57)	1390 (5)	-11199 (5)	-7600 (3)	48 (2)
C(58)	1973 (5)	-11016 (4)	-7224 (3)	37 (2)
C(59)	2742 (5)	-11521 (4)	-7016 (3)	39 (2)
C(60)	3111 (6)	-12320 (5)	-7147 (4)	54 (2)
C(61)	3840 (6)	-12668 (5)	-6885 (4)	64 (3)
C(62)	4191 (6)	-12231 (5)	-6485 (4)	64 (2)
C(63)	3818 (5)	-11440 (5)	-6348 (3)	47 (2)
C(64)	3087 (4)	-11083 (4)	-6615 (3)	37 (2)
C(65)	1476 (5)	-6685 (5)	-8557 (4)	58 (2)
C(66)	2857 (6)	-5601 (5)	-9285 (4)	56 (2)
C(67)	2225 (6)	-7049 (5)	-9848 (4)	60 (2)
C(68)	3490 (4)	-7440 (4)	-8916 (3)	29 (1)
C(69)	3248 (4)	-8315 (4)	-8959 (3)	31 (1)
C(70)	2623 (4)	-8777 (4)	-8591 (3)	34 (2)
C(71)	2536 (5)	-9584 (5)	-8724 (3)	42 (2)
C(72)	3048 (5)	-9913 (4)	-9225 (3)	44 (2)
C(73)	3683 (5)	-9468 (4)	-9601 (3)	41 (2)
C(74)	3792 (4)	-8664 (4)	-9459 (3)	33 (2)
C(75)	4433 (4)	-8070 (4)	-9743 (3)	31 (1)
C(76)	5117 (5)	-8147 (5)	-10235 (3)	43 (2)
C(77)	5688 (5)	-7511 (5)	-10386 (3)	47 (2)
C(78)	5569 (5)	-6813 (5)	-10067 (3)	49 (2)
C(79)	4859 (5)	-6721 (4)	-9575 (3)	38 (2)
C(80)	4286 (5)	-7363 (4)	-9420 (3)	34 (2)
C(81)	8694 (5)	-6867 (5)	-8616 (4)	54 (2)
C(82)	8403 (5)	-8330 (6)	-7736 (3)	58 (2)
C(83)	9978 (5)	-8437 (5)	-8793 (4)	51 (2)
C(84)	8008 (4)	-8482 (4)	-9002 (3)	33 (2)
C(85)	8146 (4)	-8125 (4)	-9632 (3)	38 (2)

C(86)	7954 (5)	-7305 (5)	-9854 (3)	46 (2)
C(87)	8115 (6)	-7123 (6)	-10468 (4)	60 (2)
C(88)	8456 (6)	-7746 (7)	-10855 (4)	68 (3)
C(89)	8640 (5)	-8549 (6)	-10643 (4)	57 (2)
C(90)	8479 (5)	-8747 (5)	-10030 (3)	46 (2)
C(91)	8590 (5)	-9519 (5)	-9684 (3)	45 (2)
C(92)	8917 (6)	-10317 (5)	-9869 (4)	61 (2)
C(93)	8985 (6)	-10958 (5)	-9448 (5)	66 (3)
C(94)	8716 (5)	-10840 (5)	-8850 (4)	58 (2)
C(95)	8366 (5)	-10054 (4)	-8656 (4)	45 (2)
C(96)	8321 (4)	-9393 (4)	-9080 (3)	37 (2)
C(97)	2110 (15)	-6107 (13)	-3272 (10)	207 (9)
C(98)	1462 (15)	-5710 (13)	-2775 (10)	198 (8)
C(99)	1213 (11)	-6228 (10)	-2192 (7)	139 (5)
C(100)	707 (13)	-5708 (11)	-1715 (8)	162 (7)
C(101)	537 (14)	-6329 (13)	-1153 (9)	189 (8)
C(102)	75 (18)	-5653 (16)	-611 (12)	268 (13)

[Me₃SiFISi]₂[Me₃SiFISiOH]₄[Zr]₂[ZrOtBu·PhNH₂]₂[μ₂-O]₁₄[μ₃-O]₂ (31):

Table 1. Crystal data and structure refinement for mali13.

Identification code	mali13
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C116 H134 N2 O22 Si12 Zr4 x 8.5 C6H7N
Formula weight	3401.78
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 16.68300(10) Å alpha = 87.2530(2) deg. b = 17.26500(10) Å beta = 67.8980(3) deg. c = 18.63200(10) Å gamma = 61.3330(3) deg.
Volume	4304.36(4) Å ³
Z, Calculated density	1, 1.312 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.385 mm ⁻¹
F(000)	1773
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.30 x 0.24 mm ³ , colourless irregular
Theta range for data collection	2.94 to 25.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 19, -17 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 22
Reflections collected / unique	168435 / 15077 [R(int) = 0.039]
Completeness to theta = 25.00	99.4%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9133 and 0.8933
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15077 / 9 / 979
Goodness-of-fit on F ²	1.020
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0359, wR2 = 0.1039 [13912]
R indices (all data)	R1 = 0.0391, wR2 = 0.1063
Largest diff. peak and hole remarks	1.338 and -1.046 e.Å ⁻³ Wasserstoffpositionen an N(1), N(2), N(3) und N(4) wurden isotrop verfeinert. Fehlordnung der Loesungsmittel: C(71)-C(76):C(71A)-C(76A) 82:18 C(77)-C(82):C(77A)-C(82A) 62:38 Fehlordnung des Anilins N(6)-C(85) aufgrund der Kristallsymmetrie (Inversionszentrum). C(71A)-C(85) wurden isotrop verfeinert. nicht veroeffentlichbar

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for mali13.
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zr (1)	18866 (1)	6057 (1)	-4789 (1)	14 (1)
Zr (2)	18451 (1)	3857 (1)	-4011 (1)	16 (1)
Si (1)	19182 (1)	7572 (1)	-5941 (1)	17 (1)
Si (2)	19376 (1)	4216 (1)	-5829 (1)	16 (1)
Si (3)	16944 (1)	6124 (1)	-3257 (1)	17 (1)
Si (4)	17823 (1)	9473 (1)	-4758 (1)	25 (1)
Si (5)	20057 (1)	2578 (1)	-7050 (1)	28 (1)
Si (6)	15086 (1)	6984 (1)	-3726 (1)	21 (1)
O (1)	18864 (1)	5310 (1)	-5640 (1)	18 (1)
O (2)	18736 (1)	3880 (1)	-5144 (1)	19 (1)
O (3)	17302 (1)	5113 (1)	-3556 (1)	20 (1)
O (4)	17499 (1)	6523 (1)	-3951 (1)	19 (1)
O (5)	19430 (1)	4663 (1)	-4352 (1)	16 (1)
O (6)	19487 (1)	6224 (1)	-4112 (1)	17 (1)
O (7)	18610 (1)	7096 (1)	-5372 (1)	18 (1)
O (8)	19389 (1)	7205 (1)	-6846 (1)	20 (1)
O (9)	19766 (1)	2744 (1)	-4098 (1)	19 (1)
O (10)	17653 (1)	3292 (1)	-3766 (1)	24 (1)
O (11)	17253 (1)	6092 (1)	-2506 (1)	24 (1)
N (1)	18434 (2)	4108 (2)	-2712 (1)	21 (1)
C (1)	18350 (2)	8822 (2)	-5781 (1)	20 (1)
C (2)	17465 (2)	9047 (2)	-5976 (1)	20 (1)
C (3)	16739 (2)	8799 (2)	-5657 (2)	24 (1)
C (4)	15976 (2)	9109 (2)	-5917 (2)	29 (1)
C (5)	15934 (2)	9657 (2)	-6488 (2)	32 (1)
C (6)	16655 (2)	9904 (2)	-6817 (2)	28 (1)
C (7)	17424 (2)	9599 (2)	-6560 (2)	22 (1)
C (8)	18280 (2)	9736 (2)	-6796 (2)	24 (1)
C (9)	18592 (2)	10212 (2)	-7356 (2)	33 (1)
C (10)	19470 (2)	10201 (2)	-7482 (2)	40 (1)
C (11)	20038 (2)	9724 (2)	-7063 (2)	38 (1)
C (12)	19735 (2)	9250 (2)	-6504 (2)	29 (1)
C (13)	18846 (2)	9261 (2)	-6363 (2)	22 (1)
C (14)	16961 (2)	10665 (2)	-4768 (2)	35 (1)
C (15)	17068 (2)	9057 (2)	-4002 (2)	39 (1)
C (16)	18846 (2)	9368 (2)	-4512 (2)	41 (1)
C (17)	19389 (2)	3866 (2)	-6782 (1)	21 (1)
C (18)	18371 (2)	4190 (2)	-6786 (2)	26 (1)
C (19)	17546 (2)	4164 (2)	-6239 (2)	34 (1)
C (20)	16704 (2)	4472 (2)	-6398 (2)	47 (1)
C (21)	16680 (3)	4789 (2)	-7094 (2)	53 (1)
C (22)	17479 (3)	4834 (2)	-7632 (2)	46 (1)
C (23)	18334 (2)	4543 (2)	-7479 (2)	31 (1)
C (24)	19251 (2)	4562 (2)	-7909 (2)	31 (1)
C (25)	19544 (3)	4929 (2)	-8578 (2)	41 (1)
C (26)	20436 (3)	4928 (2)	-8819 (2)	49 (1)
C (27)	21041 (3)	4571 (2)	-8402 (2)	42 (1)
C (28)	20766 (2)	4197 (2)	-7739 (2)	30 (1)
C (29)	19871 (2)	4189 (2)	-7490 (1)	25 (1)
C (30)	19376 (2)	2102 (2)	-6302 (2)	39 (1)
C (31)	21367 (2)	2064 (2)	-7155 (2)	44 (1)

C(32)	20035(3)	2309(2)	-7996(2)	53(1)
C(33)	15545(2)	6830(2)	-2895(1)	20(1)
C(34)	15004(2)	6441(2)	-2285(1)	24(1)
C(35)	15130(2)	5584(2)	-2315(2)	27(1)
C(36)	14514(2)	5393(2)	-1682(2)	37(1)
C(37)	13773(3)	6045(3)	-1027(2)	46(1)
C(38)	13658(2)	6887(2)	-985(2)	43(1)
C(39)	14278(2)	7091(2)	-1611(2)	30(1)
C(40)	14361(2)	7893(2)	-1708(2)	30(1)
C(41)	13870(2)	8698(2)	-1198(2)	41(1)
C(42)	14159(2)	9330(2)	-1418(2)	42(1)
C(43)	14936(2)	9168(2)	-2138(2)	34(1)
C(44)	15420(2)	8375(2)	-2661(2)	26(1)
C(45)	15127(2)	7742(2)	-2453(1)	23(1)
C(46)	13697(2)	7498(2)	-3265(2)	34(1)
C(47)	15661(2)	5883(2)	-4342(2)	27(1)
C(48)	15420(2)	7748(2)	-4349(2)	29(1)
C(49)	17156(2)	2806(2)	-3733(2)	27(1)
C(50)	16826(2)	2974(2)	-4414(2)	36(1)
C(51)	17888(2)	1820(1)	-3801(1)	39(1)
C(52)	16254(2)	3143(1)	-2948(2)	39(1)
C(53)	17892(2)	3769(2)	-2131(1)	25(1)
C(54)	18257(2)	2850(2)	-2193(2)	30(1)
C(55)	17727(2)	2513(2)	-1634(2)	38(1)
C(56)	16836(2)	3086(2)	-1029(2)	45(1)
C(57)	16464(2)	3997(2)	-979(2)	44(1)
C(58)	16990(2)	4347(2)	-1524(2)	34(1)
N(2)	16386(2)	7576(2)	-1276(1)	35(1)
C(59)	16370(2)	7202(2)	-583(2)	33(1)
C(60)	15772(3)	6819(2)	-267(2)	45(1)
C(61)	15794(3)	6414(3)	386(3)	64(1)
C(62)	16417(3)	6374(3)	730(2)	61(1)
C(63)	17009(3)	6744(3)	418(2)	54(1)
C(64)	16995(3)	7156(2)	-237(2)	43(1)
N(3)	18466(2)	6258(1)	-6792(1)	22(1)
C(65)	17497(2)	6711(2)	-6850(1)	22(1)
C(66)	16715(2)	6633(2)	-6322(2)	31(1)
C(67)	15818(2)	7052(2)	-6405(2)	42(1)
C(68)	15717(2)	7533(2)	-7007(2)	44(1)
C(69)	16507(2)	7602(2)	-7531(2)	43(1)
C(70)	17415(2)	7184(2)	-7463(2)	33(1)
N(4)	20235(2)	1972(2)	-11798(2)	38(1)
C(71)	20406(6)	2236(4)	-11191(3)	31(1)
C(72)	21363(4)	1803(4)	-11191(3)	44(1)
C(73)	21558(4)	2086(4)	-10628(3)	57(1)
C(74)	20809(5)	2803(4)	-10052(3)	62(2)
C(75)	19888(9)	3205(6)	-10025(5)	71(3)
C(76)	19656(4)	2951(3)	-10588(2)	45(1)
C(71A)	20110(2)	2400(3)	-11080(2)	40(12)
C(72A)	20906(19)	2192(16)	-10940(14)	36(5)
C(73A)	20760(3)	2570(2)	-10297(19)	63(9)
C(74A)	19730(2)	3300(2)	-9820(2)	36(7)
C(75A)	18984(16)	3447(14)	-9998(12)	46(6)
C(76A)	19138(15)	3021(12)	-10675(10)	32(4)
N(5)	12925(4)	10512(4)	577(3)	245
C(77)	13367(4)	9887(4)	942(3)	244
C(78)	14230(4)	9619(4)	1062(3)	218
C(79)	14515(4)	8954(4)	1512(3)	137
C(80)	13935(4)	8557(4)	1844(3)	258
C(81)	13071(4)	8825(4)	1724(3)	256
C(82)	12787(4)	9490(4)	1273(3)	148
C(77A)	13635(4)	10008(4)	815(3)	182(11)
C(78A)	14437(4)	9771(4)	1015(3)	290(2)
C(79A)	14536(4)	9281(4)	1621(3)	255
C(80A)	13832(4)	9028(4)	2026(3)	210(14)

C(81A)	13030 (4)	9265 (4)	1826 (3)	99 (5)
C(82A)	12932 (4)	9755 (4)	1220 (3)	202
N(6)	18833 (4)	11576 (4)	-9150 (3)	124 (8)
C(83)	20087 (15)	10675 (13)	-9747 (11)	138 (5)
C(84)	19177 (14)	10922 (12)	-9505 (9)	137 (5)
C(85)	19256 (15)	10130 (15)	-9716 (12)	162 (7)

[Me₃SiFISi]₃[Me₃SiFISiOH]₃[Zr]₅[μ₃-O]₄[μ₂-O]₁₄·[DME]₃ (32):

Table 1. Crystal data and structure refinement for mali12.

Identification code	mali12
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C108 H132 O28 Si12 Zr5 + 0.98 C4H10O2 + 0.46 C4H10O + 0.29 H2O
Formula weight	2799.08
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c
Unit cell dimensions	a = 29.1350(3) Å alpha = 90.0000(9) deg. b = 48.3650(5) Å beta = 100.8180(9) deg. c = 18.8780(5) Å gamma = 90.0000(6) deg.
Volume	26128.5(8) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.423 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.565 mm ⁻¹
F(000)	11546
Crystal size, colour and habit	0.19 x 0.11 x 0.06 mm ³ , colourless irregular
Theta range for data collection	1.90 to 27.46 deg.
Index ranges	-37<=h<=36, -58<=k<=62, -24<=l<=21
Reflections collected / unique	83853 / 27144 [R(int) = 0.063]
Completeness to theta = 27.46	89.6%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9669 and 0.9002
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	27144 / 0 / 1486
Goodness-of-fit on F ²	1.020
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0630, wR2 = 0.1256 [16773]
R indices (all data)	R1 = 0.1249, wR2 = 0.1563
Largest diff. peak and hole remarks	1.368 and -0.721 e.Å ⁻³ Disorder of two DME on two positions: O27, C97, C98, C99, C100 (0.65:0.35) O28, C108 (0.84:0.16). Partial occupation of a half DME O30, C111, C112 (0.96), of diethylether O31, C113, c114, c115, c116 (0.46), and of water O32 (0.29). Largest diff. peak near disordered DME O27-C100.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mali12.
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zr(1)	-3105(1)	1224(1)	6509(1)	21(1)
Zr(2)	-2586(1)	887(1)	8247(1)	20(1)
Zr(3)	-2700(1)	1603(1)	8238(1)	21(1)
Zr(4)	-1857(1)	1295(1)	7425(1)	21(1)
Zr(5)	-1428(1)	1312(1)	9851(1)	22(1)
Si(1)	-3535(1)	654(1)	7189(1)	23(1)
Si(2)	-3678(1)	1761(1)	7110(1)	25(1)
Si(3)	-2230(1)	1434(1)	5723(1)	23(1)
Si(4)	-2633(1)	1236(1)	9700(1)	23(1)
Si(5)	-1461(1)	801(1)	8541(1)	22(1)
Si(6)	-1615(1)	1815(1)	8521(1)	23(1)
Si(7)	-3718(1)	6(1)	7385(1)	56(1)
Si(8)	-3954(1)	2400(1)	7148(1)	32(1)
Si(9)	-1514(1)	1580(1)	4688(1)	30(1)
Si(10)	-3578(1)	1138(1)	10281(1)	41(1)
Si(11)	-1158(1)	259(1)	7820(1)	30(1)
Si(12)	-1457(1)	2372(1)	7696(1)	30(1)
O(1)	-3630(1)	1182(1)	5386(2)	27(1)
O(2)	-3435(1)	867(1)	6570(2)	24(1)
O(3)	-3536(1)	1539(1)	6543(2)	25(1)
O(4)	-2713(1)	1274(1)	5749(2)	23(1)
O(5)	-3111(1)	1220(1)	7749(2)	21(1)
O(6)	-2460(1)	982(1)	7096(2)	23(1)
O(7)	-2550(1)	1534(1)	7110(2)	23(1)
O(8)	-2223(1)	1270(1)	8287(2)	20(1)
O(9)	-3071(1)	614(1)	7801(2)	24(1)
O(10)	-2731(1)	956(1)	9214(2)	23(1)
O(11)	-1990(1)	677(1)	8462(2)	22(1)
O(12)	-3241(1)	1835(1)	7739(2)	25(1)
O(13)	-2829(1)	1502(1)	9202(2)	25(1)
O(14)	-2174(1)	1869(1)	8452(2)	26(1)
O(15)	-1822(1)	1334(1)	6376(2)	23(1)
O(16)	-1430(1)	990(1)	7840(2)	23(1)
O(17)	-1524(1)	1634(1)	7837(2)	25(1)
O(19)	-1335(1)	991(1)	9267(2)	23(1)
O(20)	-1422(1)	1644(1)	9261(2)	24(1)
O(21)	-1182(1)	1057(1)	10873(2)	32(1)
O(22)	-1340(1)	1602(1)	10851(2)	27(1)
O(23)	-622(1)	1366(1)	10142(2)	29(1)
O(24)	-3937(1)	788(1)	7594(2)	38(1)
O(25)	-4080(1)	1623(1)	7501(2)	32(1)
O(26)	-2305(1)	1768(1)	5862(2)	26(1)
O(27A)	-4370(10)	923(6)	4507(15)	251(12)
O(27B)	-4515(9)	1306(5)	4655(14)	117(9)
O(28A)	-181(3)	1692(2)	11414(4)	79(3)
O(28B)	74(12)	1491(8)	11280(2)	58(11)
O(29)	-4606(1)	1166(1)	6870(2)	34(1)
C(1)	-3717(2)	313(1)	6752(3)	40(2)
C(2)	-4189(3)	335(2)	6257(4)	63(3)

C(3)	-4615 (3)	403 (2)	6424 (6)	88 (4)
C(4)	-5024 (4)	407 (3)	5848 (8)	128 (6)
C(5)	-4921 (5)	334 (3)	5140 (7)	111 (5)
C(6)	-4496 (6)	279 (3)	4957 (7)	146 (6)
C(7)	-4101 (5)	259 (2)	5534 (4)	94 (4)
C(8)	-3615 (4)	219 (2)	5524 (6)	85 (3)
C(9)	-3356 (5)	133 (3)	4950 (5)	104 (4)
C(10)	-2892 (5)	135 (3)	5179 (8)	134 (6)
C(11)	-2636 (4)	201 (2)	5800 (6)	88 (3)
C(12)	-2893 (4)	236 (2)	6360 (5)	86 (4)
C(13)	-3381 (4)	245 (2)	6224 (4)	67 (3)
C(14)	-3130 (3)	-72 (2)	7899 (4)	59 (2)
C(15)	-4100 (3)	75 (2)	8031 (5)	89 (4)
C(16)	-3920 (6)	-303 (2)	6799 (6)	163 (8)
C(17)	-3908 (2)	2078 (1)	6577 (3)	28 (1)
C(18)	-4388 (2)	2016 (1)	6109 (3)	28 (1)
C(19)	-4796 (2)	1932 (1)	6317 (4)	35 (2)
C(20)	-5190 (2)	1883 (1)	5786 (4)	41 (2)
C(21)	-5172 (2)	1921 (2)	5056 (4)	47 (2)
C(22)	-4773 (2)	2003 (1)	4848 (4)	37 (2)
C(23)	-4375 (2)	2054 (1)	5378 (3)	30 (1)
C(24)	-3909 (2)	2145 (1)	5313 (3)	29 (1)
C(25)	-3724 (2)	2213 (1)	4704 (3)	38 (2)
C(26)	-3255 (2)	2288 (1)	4796 (4)	37 (2)
C(27)	-2977 (2)	2292 (1)	5473 (4)	36 (2)
C(28)	-3159 (2)	2224 (1)	6081 (3)	33 (1)
C(29)	-3626 (2)	2153 (1)	6003 (3)	25 (1)
C(30)	-4310 (2)	2318 (2)	7841 (4)	52 (2)
C(31)	-4249 (3)	2673 (2)	6533 (4)	63 (2)
C(32)	-3375 (2)	2527 (1)	7601 (4)	44 (2)
C(33)	-2064 (2)	1381 (1)	4818 (3)	23 (1)
C(34)	-2006 (2)	1073 (1)	4710 (3)	25 (1)
C(35)	-1679 (2)	893 (1)	5094 (3)	29 (1)
C(36)	-1692 (2)	616 (1)	4881 (3)	38 (2)
C(37)	-2025 (2)	519 (1)	4317 (4)	42 (2)
C(38)	-2363 (2)	696 (1)	3953 (3)	39 (2)
C(39)	-2352 (2)	976 (1)	4144 (3)	29 (1)
C(40)	-2650 (2)	1208 (1)	3853 (3)	33 (1)
C(41)	-3046 (2)	1216 (2)	3309 (3)	42 (2)
C(42)	-3272 (2)	1468 (2)	3153 (4)	49 (2)
C(43)	-3109 (2)	1703 (2)	3522 (3)	44 (2)
C(44)	-2712 (2)	1698 (1)	4063 (3)	35 (2)
C(45)	-2480 (2)	1448 (1)	4236 (3)	29 (1)
C(46)	-1001 (2)	1496 (2)	5413 (4)	47 (2)
C(47)	-1604 (3)	1963 (2)	4702 (5)	71 (3)
C(48)	-1371 (2)	1480 (2)	3803 (4)	58 (2)
C(49)	-2920 (2)	1203 (1)	10509 (3)	25 (1)
C(50)	-2820 (2)	1458 (1)	10979 (3)	26 (1)
C(51)	-2919 (2)	1732 (1)	10826 (4)	36 (2)
C(52)	-2787 (2)	1930 (1)	11358 (4)	40 (2)
C(53)	-2558 (2)	1856 (1)	12041 (4)	38 (2)
C(54)	-2453 (2)	1583 (1)	12205 (3)	33 (1)
C(55)	-2581 (2)	1383 (1)	11669 (3)	28 (1)
C(56)	-2502 (2)	1086 (1)	11688 (3)	27 (1)
C(57)	-2281 (2)	914 (1)	12239 (3)	36 (2)
C(58)	-2251 (2)	635 (1)	12109 (4)	42 (2)
C(59)	-2435 (2)	525 (1)	11441 (4)	41 (2)
C(60)	-2650 (2)	696 (1)	10882 (4)	36 (2)
C(61)	-2692 (2)	976 (1)	11005 (3)	28 (1)
C(62)	-3786 (3)	1140 (2)	11164 (4)	64 (2)
C(63)	-3729 (2)	800 (2)	9826 (4)	60 (2)
C(64)	-3884 (2)	1416 (2)	9686 (5)	67 (3)
C(65)	-1036 (2)	505 (1)	8630 (3)	24 (1)
C(66)	-540 (2)	604 (1)	8729 (3)	28 (1)
C(67)	-334 (2)	786 (1)	8312 (4)	38 (2)

C(68)	137 (2)	850 (2)	8520 (4)	51 (2)
C(69)	400 (2)	730 (2)	9141 (4)	53 (2)
C(70)	200 (2)	554 (2)	9560 (4)	44 (2)
C(71)	-268 (2)	497 (1)	9358 (3)	34 (2)
C(72)	-573 (2)	334 (1)	9732 (3)	36 (2)
C(73)	-487 (3)	195 (1)	10393 (4)	44 (2)
C(74)	-850 (3)	78 (1)	10650 (4)	49 (2)
C(75)	-1301 (3)	93 (1)	10259 (4)	44 (2)
C(76)	-1398 (2)	226 (1)	9586 (3)	31 (1)
C(77)	-1033 (2)	344 (1)	9319 (3)	27 (1)
C(78)	-642 (3)	24 (2)	7902 (5)	78 (3)
C(79)	-1697 (3)	53 (2)	7818 (4)	50 (2)
C(80)	-1236 (3)	451 (2)	6955 (4)	57 (2)
C(81)	-1303 (2)	2156 (1)	8562 (3)	25 (1)
C(82)	-779 (2)	2129 (1)	8728 (3)	26 (1)
C(83)	-482 (2)	1982 (1)	8367 (3)	32 (1)
C(84)	-1 (2)	2002 (1)	8604 (4)	39 (2)
C(85)	187 (2)	2166 (1)	9202 (4)	43 (2)
C(86)	-105 (2)	2306 (1)	9574 (4)	37 (2)
C(87)	-589 (2)	2289 (1)	9347 (3)	31 (1)
C(88)	-976 (2)	2406 (1)	9636 (3)	32 (1)
C(89)	-979 (2)	2566 (1)	10245 (4)	40 (2)
C(90)	-1402 (2)	2646 (1)	10417 (4)	42 (2)
C(91)	-1820 (2)	2564 (1)	9992 (3)	37 (2)
C(92)	-1821 (2)	2401 (1)	9380 (3)	32 (1)
C(93)	-1399 (2)	2325 (1)	9192 (3)	29 (1)
C(94)	-2103 (2)	2403 (1)	7407 (3)	37 (2)
C(95)	-1228 (2)	2211 (1)	6932 (4)	41 (2)
C(96)	-1195 (2)	2725 (1)	7907 (4)	44 (2)
C(97A)	-3710 (2)	1426 (1)	4934 (3)	39 (2)
C(98A)	-3566 (2)	937 (1)	4959 (3)	37 (2)
C(99A)	-4004 (5)	888 (3)	4373 (8)	79 (5)
C(10A)	-4700 (2)	853 (13)	3730 (3)	440 (4)
C(97B)	-3566 (2)	937 (1)	4959 (3)	37 (2)
C(98B)	-3710 (2)	1426 (1)	4934 (3)	39 (2)
C(99B)	-4149 (6)	1375 (4)	4344 (10)	35 (5)
C(10B)	-4965 (14)	1288 (9)	4160 (2)	139 (16)
C(101)	-1342 (3)	1465 (2)	11526 (4)	49 (2)
C(102)	-1032 (3)	1214 (2)	11537 (4)	49 (2)
C(103)	-1641 (3)	1845 (1)	10800 (4)	48 (2)
C(104)	-1390 (3)	793 (2)	10964 (4)	49 (2)
C(105)	-394 (2)	1633 (1)	10121 (4)	44 (2)
C(106)	-25 (3)	1690 (2)	10762 (5)	62 (2)
C(107)	-321 (2)	1138 (2)	10091 (4)	52 (2)
C(108)	-406 (5)	1946 (4)	11544 (10)	159 (9)
C(108)	212 (12)	1572 (8)	12030 (2)	28 (10)
C(109)	-5048 (2)	1168 (1)	7091 (3)	37 (2)
C(110)	-4649 (2)	1160 (1)	6093 (4)	39 (2)
O(30)	-593 (4)	730 (2)	12717 (6)	131 (4)
C(111)	-86 (5)	733 (3)	12848 (7)	153 (9)
C(112)	-806 (7)	742 (4)	13327 (8)	171 (9)
O(31)	-225 (14)	3139 (11)	7350 (3)	300 (2)
C(113)	-131 (7)	2918 (5)	7172 (11)	74 (6)
C(114)	0	2677 (5)	7500	133 (8)
C(115)	-220 (3)	3397 (17)	7950 (5)	370 (5)
C(116)	0	3527 (14)	7500	370 (3)
O(32)	-2346 (6)	596 (4)	6090 (10)	61 (8)

$[(Cp^*Si)_2O]_2[Zr(OtBu)]_4[\mu_3-OtBu][\mu_2-OtBu][\mu_4-O][\mu_3-O]_4[\mu_2-O]_4$ (33):

Table 1. Crystal data and structure refinement for mali24.

Identification code	mali24
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	$C_{64}H_{114}O_{17}Si_4Zr_4 + C_4H_{10}O$
Formula weight	1706.91
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	a = 11.96700(10) Å alpha = 90 deg. b = 29.5700(3) Å beta = 101.2110(4) deg. c = 24.2060(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	8402.18(13) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.349 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.598 mm ⁻¹
F(000)	3568
Crystal size, colour and habit	0.26 x 0.10 x 0.06 mm ³ , Colourless needle
Theta range for data collection	2.92 to 30.00 deg.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -39 ≤ k ≤ 41, -34 ≤ l ≤ 34
Reflections collected / unique	46778 / 24366 [R(int) = 0.0493]
Completeness to theta = 30.00	99.5%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9650 and 0.8600
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	24366 / 49 / 921
Goodness-of-fit on F ²	1.011
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0774 [17101]
R indices (all data)	R1 = 0.0749, wR2 = 0.0882
Largest diff. peak and hole remarks	0.673 and -0.636 e.Å ⁻³ Disorder of t-Butyl-groups (C18, C19, C20 79:21 and c22, c23, c24 68:32). Disorder of Et2O on 3 position 70:20:10.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mali24.
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zr(1)	1951(1)	1569(1)	2702(1)	13(1)
Zr(2)	4187(1)	1050(1)	2427(1)	14(1)
Zr(3)	4233(1)	2134(1)	2583(1)	14(1)
Zr(4)	1397(1)	1677(1)	1366(1)	14(1)
Si(1)	1496(1)	677(1)	2119(1)	14(1)
Si(2)	1569(1)	2534(1)	2355(1)	15(1)
Si(3)	2779(1)	726(1)	1209(1)	15(1)
Si(4)	2889(1)	2631(1)	1462(1)	15(1)
O(1)	3016(1)	1623(1)	2113(1)	14(1)
O(2)	2572(1)	846(1)	2622(1)	16(1)
O(3)	3868(1)	1534(1)	3126(1)	16(1)
O(4)	2622(1)	2293(1)	2812(1)	15(1)
O(5)	968(1)	2053(1)	2106(1)	15(1)
O(6)	933(1)	1188(1)	1997(1)	15(1)
O(7)	1163(1)	1518(1)	3328(1)	18(1)
O(8)	5309(1)	1608(1)	2378(1)	16(1)
O(9)	3962(1)	815(1)	1662(1)	16(1)
O(10)	5134(1)	584(1)	2833(1)	19(1)
O(11)	4064(1)	2484(1)	1887(1)	17(1)
O(12)	5203(1)	2527(1)	3105(1)	19(1)
O(13)	2134(1)	1192(1)	998(1)	17(1)
O(14)	2211(1)	2209(1)	1136(1)	17(1)
O(15)	-26(1)	1728(1)	844(1)	18(1)
O(16)	1951(1)	471(1)	1584(1)	17(1)
O(17)	2070(1)	2821(1)	1887(1)	17(1)
C(1)	497(2)	1480(1)	3764(1)	21(1)
C(2)	849(2)	1052(1)	4108(1)	27(1)
C(3)	-755(2)	1466(1)	3479(1)	26(1)
C(4)	731(2)	1890(1)	4157(1)	31(1)
C(5)	4361(2)	1475(1)	3737(1)	19(1)
C(6)	3930(2)	1029(1)	3923(1)	23(1)
C(7)	3959(2)	1868(1)	4052(1)	23(1)
C(8)	5659(2)	1475(1)	3809(1)	26(1)
C(9)	6173(2)	1640(1)	2010(1)	19(1)
C(10)	6873(2)	1211(1)	2094(1)	26(1)
C(11)	5557(2)	1689(1)	1394(1)	24(1)
C(12)	6896(2)	2053(1)	2200(1)	27(1)
C(13)	5567(2)	133(1)	2936(1)	22(1)
C(14)	6802(2)	133(1)	2871(1)	31(1)
C(15)	4846(2)	-174(1)	2498(1)	29(1)
C(16)	5467(2)	-2(1)	3531(1)	26(1)
C(17)	5707(2)	2939(1)	3345(1)	26(1)
C(18)	5492(3)	2987(1)	3948(1)	36(1)
C(19)	5106(4)	3332(1)	2982(2)	42(1)
C(20)	6953(3)	2936(1)	3339(2)	40(1)
C(18#)	4955(13)	3174(5)	3618(7)	43(4)
C(19#)	6132(12)	3184(5)	2858(6)	36(4)
C(20#)	6859(12)	2757(5)	3750(6)	41(4)
C(21)	-834(2)	1778(1)	339(1)	27(1)

C(22)	-846(6)	1371(2)	-10(2)	90(3)
C(23)	-2005(4)	1797(3)	529(2)	74(2)
C(24)	-679(6)	2229(2)	87(2)	83(3)
C(22#)	-1551(11)	1374(5)	225(6)	63(4)
C(23#)	-23(8)	1807(4)	-135(4)	42(3)
C(24#)	-1451(12)	2185(5)	320(6)	68(4)
C(25)	527(2)	235(1)	2326(1)	17(1)
C(26)	1301(2)	-145(1)	2579(1)	19(1)
C(27)	1198(2)	-493(1)	2211(1)	21(1)
C(28)	330(2)	-381(1)	1716(1)	21(1)
C(29)	-92(2)	33(1)	1778(1)	20(1)
C(30)	-267(2)	416(1)	2701(1)	24(1)
C(31)	1992(2)	-123(1)	3171(1)	25(1)
C(32)	1834(2)	-935(1)	2275(1)	31(1)
C(33)	3(2)	-699(1)	1224(1)	31(1)
C(34)	-986(2)	291(1)	1378(1)	30(1)
C(35)	595(2)	2933(1)	2645(1)	18(1)
C(36)	107(2)	3234(1)	2153(1)	22(1)
C(37)	624(2)	3642(1)	2220(1)	25(1)
C(38)	1426(2)	3651(1)	2765(1)	24(1)
C(39)	1394(2)	3251(1)	3030(1)	21(1)
C(40)	-297(2)	2697(1)	2913(1)	27(1)
C(41)	-765(2)	3067(1)	1664(1)	35(1)
C(42)	439(3)	4034(1)	1818(1)	36(1)
C(43)	2152(2)	4055(1)	2971(1)	35(1)
C(44)	1965(2)	3119(1)	3614(1)	30(1)
C(45)	3002(2)	366(1)	600(1)	18(1)
C(46)	3823(2)	649(1)	347(1)	21(1)
C(47)	4882(2)	471(1)	508(1)	21(1)
C(48)	4814(2)	53(1)	823(1)	21(1)
C(49)	3716(2)	-26(1)	857(1)	19(1)
C(50)	1845(2)	250(1)	222(1)	26(1)
C(51)	3475(2)	1061(1)	-7(1)	31(1)
C(52)	5981(2)	661(1)	405(1)	32(1)
C(53)	5842(2)	-228(1)	1060(1)	29(1)
C(54)	3214(2)	-425(1)	1106(1)	25(1)
C(55)	3142(2)	3072(1)	945(1)	18(1)
C(56)	3896(2)	3431(1)	1262(1)	20(1)
C(57)	4947(2)	3392(1)	1146(1)	25(1)
C(58)	4956(2)	3027(1)	738(1)	26(1)
C(59)	3903(2)	2846(1)	597(1)	21(1)
C(60)	1987(2)	3248(1)	619(1)	25(1)
C(61)	3476(2)	3759(1)	1645(1)	27(1)
C(62)	5988(2)	3670(1)	1383(1)	42(1)
C(63)	6006(2)	2888(1)	530(1)	39(1)
C(64)	3524(2)	2466(1)	191(1)	26(1)
O(18)	-1535(3)	463(1)	4827(1)	49(1)
C(65)	-1899(6)	8(2)	4864(3)	78(2)
C(66)	-1393(6)	-266(2)	4442(3)	78(2)
C(67)	-1956(4)	776(2)	5235(2)	71(1)
C(68)	-1531(3)	1222(1)	5135(2)	51(1)
O(18#)	-3099(7)	670(3)	5110(4)	51(3)
C(65#)	-3528(11)	300(5)	5368(6)	50(4)
C(66#)	-4649(12)	167(6)	5097(7)	70(5)
C(67#)	-1956(4)	776(2)	5235(2)	71(1)
C(68#)	-1531(3)	1222(1)	5135(2)	51(1)
O(18+)	128(13)	96(5)	4936(6)	26(4)
C(65+)	-850(2)	-191(11)	4780(9)	52(9)
C(66+)	-1200(2)	-111(9)	4172(8)	27(6)
C(67+)	751(17)	50(9)	5505(8)	31(6)
C(68+)	1749(15)	337(6)	5470(8)	4(4)



(34):

Table 1. Crystal data and structure refinement for mali2.

Identification code	mali2
Measurement device	Smart APEX
Empirical formula	C ₉₆ H ₁₁₆ N ₂ O ₁₉ Si ₄ Zr ₄ xC ₄ H ₈ O x.5
C ₆ H ₁₂ x.5 C ₆ H ₁₄	
Formula weight	2236.42
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	? ?
Unit cell dimensions	a = 12.7711(18) Å alpha = 78.404(10) deg. b = 16.486(2) Å beta = 81.645(12) deg. c = 27.622(4) Å gamma = 71.926(9) deg.
Volume	5394.2(13) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.377 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.486 mm ⁻¹
F(000)	2326
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.25 x 0.15 mm ³ , colourless needles
Theta range for data collection	1.51 to 30.09 deg.
Index ranges	-17<=h<=17, -22<=k<=23, -37<=l<=37
Reflections collected / unique	49059 / 25439 [R(int) = 0.0755]
Completeness to theta = 30.09	80.2%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	25439 / 5 / 1180
Goodness-of-fit on F ²	1.300
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1275, wR2 = 0.2387 [19908]
R indices (all data)	R1 = 0.1603, wR2 = 0.2518
Largest diff. peak and hole remarks	1.941 and -1.281 e.Å ⁻³ max. Restelektronendichte 0.74Å neben Zr(3) Messung mit defektem Detektor, nicht veroeffentlichbar

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mali2.
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zr(1)	3524(1)	2669(1)	2978(1)	15(1)
Zr(2)	6605(1)	-257(1)	2636(1)	16(1)
Zr(3)	3424(1)	1418(1)	1560(1)	19(1)
Zr(4)	5786(1)	2224(1)	1235(1)	20(1)
Si(1)	6247(2)	1968(1)	2495(1)	18(1)
Si(2)	3683(2)	572(1)	2788(1)	17(1)
Si(3)	6379(2)	362(1)	1360(1)	21(1)
Si(4)	2922(2)	3157(1)	1720(1)	20(1)
N(1)	3663(6)	4180(4)	2851(3)	29(2)
N(2)	6169(5)	-1646(4)	2659(3)	23(1)
O(1)	1630(4)	3145(3)	3131(2)	22(1)
O(2)	3433(4)	2719(3)	3683(2)	23(1)
O(3)	5137(4)	2371(3)	2832(2)	23(1)
O(4)	3396(4)	1505(3)	2967(2)	20(1)
O(5)	6665(4)	927(3)	2627(2)	22(1)
O(6)	4939(4)	-9(3)	2841(2)	20(1)
O(7)	6611(4)	-546(4)	3486(2)	25(1)
O(8)	8153(4)	-936(3)	2687(2)	26(1)
O(9)	3116(4)	3244(3)	2259(2)	21(1)
O(10)	6059(4)	2266(3)	1905(2)	24(1)
O(11)	6606(4)	-159(3)	1903(2)	24(1)
O(12)	3422(4)	718(3)	2208(2)	24(1)
O(13)	2218(4)	2474(3)	1727(2)	24(1)
O(14)	2736(5)	1004(4)	1125(2)	29(1)
O(15)	5095(4)	1009(3)	1353(2)	24(1)
O(16)	6996(4)	1111(3)	1160(2)	24(1)
O(17)	4060(5)	2627(3)	1409(2)	27(1)
O(18)	5256(5)	2250(4)	434(2)	38(2)
O(19)	6366(5)	3140(4)	870(2)	33(1)
C(1)	2918(7)	4827(5)	3100(3)	25(2)
C(2)	1808(7)	5118(5)	3002(4)	39(2)
C(3)	1047(8)	5717(6)	3267(5)	50(3)
C(4)	1387(10)	6044(7)	3620(5)	59(3)
C(5)	2480(9)	5767(6)	3715(4)	42(2)
C(6)	3240(7)	5163(5)	3460(4)	32(2)
C(7)	885(6)	3179(5)	2770(3)	25(2)
C(8)	-211(6)	3172(6)	3075(3)	28(2)
C(9)	-181(7)	3645(6)	3493(4)	34(2)
C(10)	1021(6)	3299(6)	3604(3)	30(2)
C(11)	3784(7)	2640(6)	4157(3)	27(2)
C(12)	2994(8)	3324(7)	4433(4)	39(2)
C(13)	4935(7)	2768(7)	4083(4)	38(2)
C(14)	3838(9)	1753(6)	4438(4)	40(2)
C(15)	7376(6)	2414(5)	2621(3)	17(2)
C(16)	7703(6)	2045(5)	3150(3)	23(2)
C(17)	8217(7)	1198(6)	3357(4)	32(2)
C(18)	8490(8)	1023(7)	3836(4)	42(2)
C(19)	8226(8)	1648(8)	4127(4)	44(3)
C(20)	7702(8)	2489(8)	3935(4)	41(3)
C(21)	7451(6)	2696(6)	3436(3)	28(2)

C(22)	6948 (6)	3515 (5)	3132 (4)	27 (2)
C(23)	6546 (7)	4359 (6)	3241 (4)	41 (3)
C(24)	6105 (8)	5035 (6)	2874 (5)	49 (3)
C(25)	6015 (7)	4880 (6)	2416 (5)	44 (3)
C(26)	6411 (7)	4044 (5)	2299 (4)	34 (2)
C(27)	6893 (6)	3366 (5)	2654 (3)	23 (2)
C(28)	8362 (6)	2210 (5)	2236 (3)	24 (2)
C(29)	6598 (6)	-2399 (5)	3019 (3)	23 (2)
C(30)	7414 (7)	-3109 (5)	2877 (4)	30 (2)
C(31)	7841 (8)	-3817 (6)	3231 (5)	46 (3)
C(32)	7495 (10)	-3824 (6)	3711 (5)	54 (3)
C(33)	6676 (10)	-3126 (7)	3854 (5)	55 (3)
C(34)	6225 (8)	-2416 (6)	3507 (4)	41 (2)
C(35)	7531 (7)	-1058 (6)	3769 (3)	31 (2)
C(36)	7060 (8)	-1099 (7)	4297 (4)	44 (3)
C(37)	6244 (7)	-198 (6)	4295 (3)	36 (2)
C(38)	5754 (8)	-39 (7)	3803 (3)	38 (2)
C(39)	9281 (6)	-1246 (5)	2526 (3)	28 (2)
C(40)	9659 (10)	-524 (9)	2226 (7)	101 (7)
C(41)	9400 (11)	-1915 (13)	2237 (9)	159 (12)
C(42)	9936 (10)	-1593 (15)	2973 (6)	155 (11)
C(43)	2869 (6)	-868 (5)	2979 (3)	25 (2)
C(44)	2668 (6)	-14 (4)	3152 (3)	19 (2)
C(45)	2692 (7)	-1027 (6)	2528 (4)	33 (2)
C(46)	2913 (8)	-1886 (6)	2465 (5)	45 (3)
C(47)	3344 (9)	-2564 (6)	2826 (4)	47 (3)
C(48)	3544 (8)	-2421 (6)	3274 (5)	51 (3)
C(49)	3293 (7)	-1561 (5)	3356 (4)	31 (2)
C(50)	3317 (7)	-1210 (6)	3800 (4)	32 (2)
C(51)	3628 (8)	-1619 (6)	4263 (4)	43 (2)
C(52)	3496 (8)	-1117 (7)	4629 (4)	46 (3)
C(53)	3075 (8)	-222 (7)	4525 (4)	41 (2)
C(54)	2789 (7)	192 (5)	4055 (3)	30 (2)
C(55)	2914 (6)	-295 (5)	3686 (3)	23 (2)
C(56)	1474 (6)	575 (5)	3089 (3)	26 (2)
C(57)	1755 (7)	902 (6)	979 (4)	37 (2)
C(58)	1473 (9)	1521 (9)	493 (4)	60 (4)
C(59)	838 (9)	1122 (7)	1384 (5)	53 (3)
C(60)	2021 (10)	-27 (7)	919 (5)	62 (4)
C(61)	6679 (6)	-449 (5)	921 (3)	22 (2)
C(62)	7912 (7)	-823 (6)	820 (4)	36 (2)
C(63)	8695 (10)	-399 (9)	590 (4)	64 (4)
C(64)	9801 (10)	-924 (16)	546 (7)	122 (9)
C(65)	10117 (12)	-1796 (17)	722 (9)	151 (13)
C(66)	9356 (13)	-2169 (10)	953 (7)	98 (7)
C(67)	8246 (9)	-1705 (7)	1002 (5)	54 (4)
C(68)	7274 (10)	-1966 (6)	1226 (4)	47 (3)
C(69)	7190 (2)	-2769 (7)	1448 (7)	114 (9)
C(70)	6170 (3)	-2853 (15)	1626 (8)	174 (18)
C(71)	5270 (2)	-2157 (17)	1589 (6)	135 (12)
C(72)	5327 (11)	-1319 (9)	1359 (5)	63 (4)
C(73)	6332 (8)	-1225 (5)	1177 (3)	28 (2)
C(74)	6086 (8)	-41 (6)	443 (4)	40 (2)
C(75)	6066 (10)	2254 (8)	5 (4)	53 (3)
C(76)	5534 (12)	2144 (9)	-422 (5)	65 (4)
C(77)	4284 (12)	2524 (7)	-261 (4)	63 (4)
C(78)	4233 (9)	2207 (6)	288 (4)	45 (3)
C(79)	7084 (9)	3645 (7)	630 (4)	41 (2)
C(80)	7310 (11)	4120 (8)	1004 (5)	68 (4)
C(81)	8113 (11)	3072 (10)	431 (6)	89 (5)
C(82)	6489 (12)	4330 (9)	227 (5)	79 (4)
C(83)	2251 (6)	4229 (5)	1341 (3)	23 (2)
C(84)	1075 (6)	4552 (5)	1557 (3)	22 (2)

C(85)	202 (7)	4195 (5)	1585 (3)	31 (2)
C(86)	-802 (7)	4564 (6)	1824 (4)	33 (2)
C(87)	-946 (8)	5268 (6)	2055 (4)	37 (2)
C(88)	-97 (7)	5638 (5)	2030 (4)	34 (2)
C(89)	920 (7)	5282 (5)	1773 (3)	27 (2)
C(90)	1954 (7)	5520 (5)	1679 (4)	31 (2)
C(91)	2241 (8)	6204 (6)	1800 (4)	43 (3)
C(92)	3279 (9)	6275 (7)	1652 (5)	52 (3)
C(93)	4041 (8)	5698 (6)	1380 (4)	46 (3)
C(94)	3777 (6)	5012 (5)	1267 (3)	29 (2)
C(95)	2735 (7)	4925 (4)	1413 (3)	23 (2)
C(96)	2329 (8)	4148 (6)	782 (4)	34 (2)
C(97)	9720 (3)	4670 (2)	127 (13)	221 (15)
C(98)	10450 (2)	4059 (18)	-376 (11)	179 (11)
C(99)	11640 (3)	3690 (2)	-362 (14)	258 (17)
C(100)	6020 (2)	4713 (14)	4722 (8)	137 (8)
C(101)	4973 (16)	5309 (14)	4490 (8)	116 (7)
C(102)	4200 (2)	5848 (10)	4853 (8)	131 (9)
O(20)	10360 (3)	-2838 (19)	4842 (12)	327 (16)
C(106)	9880 (6)	-2070 (2)	4980 (3)	660 (7)
C(105)	9740 (2)	-1105 (18)	4883 (9)	190 (12)
C(104)	10537 (16)	-1296 (12)	4431 (7)	112 (6)
C(103)	10860 (3)	-2264 (14)	4596 (12)	211 (14)

[Me₃SiF₃Si(OH)₂O₄[Cp₂Zr]₂ (35):

Table 1. Crystal data and structure refinement for mali9.

Identification code	mali9
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₅₂ H ₅₆ O ₆ Si ₄ Zr ₂
Formula weight	1071.77
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 12.417(3) Å alpha = 90 deg. b = 24.179(6) Å beta = 106.68(2) deg. c = 17.392(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	5002(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.423 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.560 mm ⁻¹
F(000)	2208
Crystal size, colour and habit	1.1 x 0.4 x 0.3 mm ³ , colourless needles
Theta range for data collection	1.98 to 30.00 deg.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 17, -31 ≤ k ≤ 34, -24 ≤ l ≤ 23
Reflections collected / unique	15175 / 14570 [R(int) = 0.0370]
Absorption correction	Semi-empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.369 and 0.309
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14570 / 0 / 595
Goodness-of-fit on F ²	1.020
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1174 [10075]
R indices (all data)	R1 = 0.0932, wR2 = 0.1333
Largest diff. peak and hole	1.124 and -1.130 e.Å ⁻³
remarks	Disorder of C(6)-C(10) (82:18).

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mali9.
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zr (1)	724 (1)	1577 (1)	6907 (1)	21 (1)
Zr (2)	3832 (1)	3034 (1)	7113 (1)	27 (1)
Si (1)	895 (1)	2864 (1)	6199 (1)	21 (1)
Si (2)	3375 (1)	1700 (1)	6552 (1)	21 (1)
Si (3)	-1530 (1)	3452 (1)	5625 (1)	29 (1)
Si (4)	5648 (1)	1082 (1)	6530 (1)	34 (1)
O (1)	406 (2)	2372 (1)	6631 (1)	23 (1)
O (2)	2185 (2)	3006 (1)	6659 (2)	32 (1)
O (3)	4100 (2)	2224 (1)	6983 (2)	28 (1)
O (4)	2286 (2)	1602 (1)	6858 (1)	24 (1)
O (5)	791 (2)	2679 (1)	5267 (1)	32 (1)
O (6)	2934 (2)	1786 (1)	5572 (1)	36 (1)
C (1)	53 (4)	1796 (2)	8135 (2)	40 (1)
C (2)	1217 (4)	1908 (2)	8368 (2)	38 (1)
C (3)	1777 (4)	1402 (2)	8378 (2)	44 (1)
C (4)	963 (4)	985 (2)	8140 (3)	50 (1)
C (5)	-97 (4)	1231 (2)	8001 (3)	49 (1)
C (6)	-522 (7)	1513 (3)	5451 (3)	39 (2)
C (7)	420 (4)	1192 (4)	5501 (4)	39 (2)
C (8)	408 (6)	737 (3)	5993 (5)	49 (3)
C (9)	-564 (8)	786 (3)	6245 (5)	61 (2)
C (10)	-1114 (6)	1256 (4)	5922 (6)	49 (3)
C (6')	-1090 (2)	1358 (11)	5900 (19)	26 (8)
C (7')	-270 (2)	1395 (10)	5483 (15)	27 (8)
C (8')	503 (15)	953 (12)	5743 (15)	28 (6)
C (9')	150 (2)	642 (8)	6321 (16)	33 (6)
C (10')	-840 (2)	893 (11)	6418 (17)	45 (9)
C (11)	3230 (4)	3206 (2)	8378 (3)	45 (1)
C (12)	3892 (5)	3655 (2)	8297 (3)	53 (1)
C (13)	4996 (4)	3467 (2)	8428 (3)	55 (1)
C (14)	5019 (4)	2899 (2)	8568 (3)	48 (1)
C (15)	3916 (4)	2738 (2)	8537 (2)	44 (1)
C (16)	3760 (4)	3794 (2)	6091 (3)	61 (2)
C (17)	4764 (4)	3862 (2)	6680 (3)	58 (1)
C (18)	5450 (4)	3410 (2)	6650 (3)	56 (1)
C (19)	4857 (5)	3063 (2)	6037 (3)	59 (1)
C (20)	3807 (5)	3298 (3)	5694 (3)	61 (2)
C (21)	29 (3)	3505 (1)	6189 (2)	23 (1)
C (22)	163 (3)	3656 (2)	7056 (2)	28 (1)
C (23)	-164 (3)	3369 (2)	7644 (2)	36 (1)
C (24)	37 (5)	3601 (2)	8402 (3)	51 (1)
C (25)	591 (5)	4111 (2)	8584 (3)	57 (1)
C (26)	946 (4)	4388 (2)	8013 (3)	49 (1)
C (27)	717 (3)	4168 (2)	7247 (2)	32 (1)
C (28)	980 (3)	4376 (2)	6535 (2)	30 (1)
C (29)	1532 (4)	4858 (2)	6417 (3)	40 (1)
C (30)	1688 (4)	4956 (2)	5677 (3)	42 (1)
C (31)	1305 (4)	4578 (2)	5053 (2)	38 (1)
C (32)	755 (3)	4098 (2)	5164 (2)	31 (1)
C (33)	577 (3)	3995 (1)	5904 (2)	26 (1)
C (34)	-1775 (3)	3408 (2)	4519 (2)	45 (1)

C(35)	-2185 (3)	2822 (2)	5918 (3)	48 (1)
C(36)	-2220 (3)	4078 (2)	5900 (2)	36 (1)
C(37)	4263 (3)	1059 (1)	6796 (2)	22 (1)
C(38)	4446 (3)	942 (1)	7684 (2)	24 (1)
C(39)	4950 (3)	1271 (2)	8346 (2)	26 (1)
C(40)	4965 (3)	1093 (2)	9104 (2)	33 (1)
C(41)	4487 (4)	593 (2)	9217 (2)	41 (1)
C(42)	3983 (3)	260 (2)	8566 (3)	38 (1)
C(43)	3945 (3)	437 (1)	7795 (2)	29 (1)
C(44)	3432 (3)	193 (2)	7008 (2)	32 (1)
C(45)	2824 (3)	-304 (2)	6794 (3)	44 (1)
C(46)	2411 (4)	-436 (2)	5989 (3)	55 (1)
C(47)	2578 (4)	-82 (2)	5404 (3)	49 (1)
C(48)	3164 (3)	415 (2)	5605 (2)	40 (1)
C(49)	3595 (3)	549 (2)	6418 (2)	30 (1)
C(50)	5449 (4)	1305 (3)	5474 (2)	58 (1)
C(51)	6656 (3)	1574 (2)	7198 (3)	48 (1)
C(52)	6238 (4)	368 (2)	6654 (3)	62 (1)
