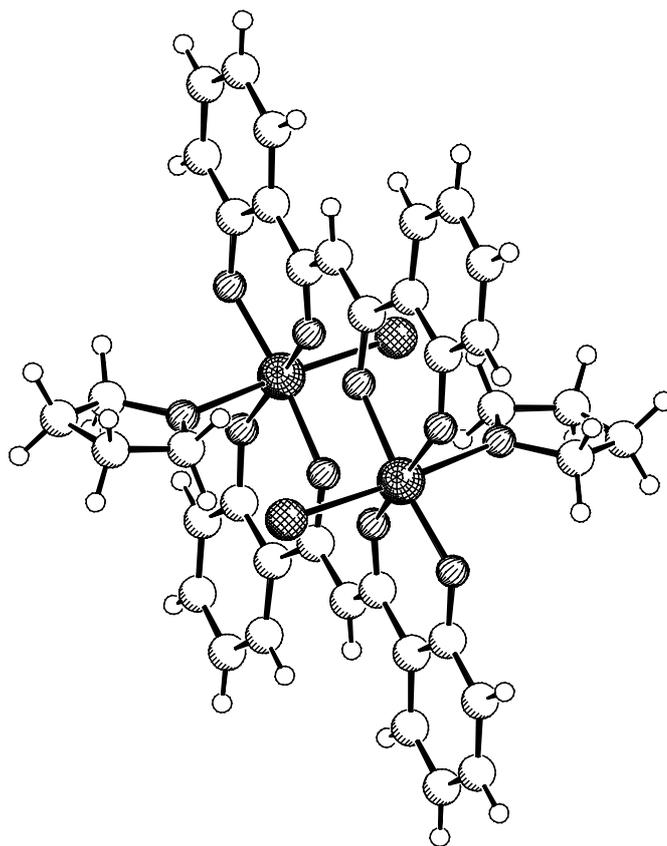




WESTFÄLISCHE WILHELMS-UNIVERSITÄT MÜNSTER

**Alexander H. Snell**

**Neuartige Gruppe-4 Metallkomplexe für die Polymerisation  
von polaren und unpolaren Monomeren**



MÜNSTER  
2002

Organische Chemie

**Neuartige Gruppe-4 Metallkomplexe für die Polymerisation  
von polaren und unpolaren Monomeren**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

im Fachbereich Chemie und Pharmazie

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

**Alexander H. Snell**

aus Münster

2002

Dekan:	Prof. Dr. W. Lange
Erster Gutachter:	Prof. Dr. G. Erker
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. R. Aumann
Tag der mündlichen Prüfungen:	18., 20. und 25. März 2002
Tag der Promotion:	25. März 2002

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1998 bis November 2001 am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Erker angefertigt.

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. G. Erker, danke ich für die interessante Aufgabenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Der *Bayer AG* danke ich für die finanzielle Unterstützung.

*Für meine Eltern  
und für Bettina*

Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht:

„*Katalysatoren zur Polymerisation von Alkylenoxiden*“, Alexander Snell, Gerhard Erker,  
DE 102 18 583, **2002**.

# Inhaltsverzeichnis

## Kapitel 1 Einleitung

1.1	Die Bedeutung der Polyolefine	1
1.2	Gruppe-4 Metallocene in der Katalyse	2
1.3	Zielsetzung	4

## Kapitel 2 Gruppe-4 Metallalkoxide

2.1	Allgemeines	6
2.2	Synthese von Oxyphenylketonato-Metallkomplexen	7
2.3	Synthese von 2,2'-(Ethylendioxy)bisphenolatotitandichlorid ( <b>67</b> )	14
2.4	Synthese von [2,2'-(Ethylendisulfanyl)diphenolato]titandichlorid ( <b>68</b> ) und [2,2'-(Ethylendisulfanyl)diphenolato]zirconiumdichlorid ( <b>69</b> )	16
2.5	Synthese von 1-(2-Phenolato)-3-(2-hydroxyphenyl)-propan-3-on-1-onato-titandichlorid ( <b>70</b> )	19
2.6	Synthese von 1-(2-Phenolato)-3-(phenyl)-prop-2-en-3-ol-1-onato-titantrichlorid ( <b>71</b> )	22
2.7	Synthese von Dialkylmetallkomplexen	24
2.8	Fazit	26

## Kapitel 3 Dimetallische Gruppe-4 und Gruppe-2 Metallalkoxide

3.1	Allgemeines	27
3.2	Reaktionen von Pentamethylcyclopentadienyltitan-Komplexen mit Propylenglykol	28
3.3	Synthese von Bis(2-oxobenzophenonato)zink ( <b>63</b> ) und Bis(2-oxoaceto-phenonato)zink ( <b>64</b> )	34
3.4	Reaktionen zwischen Titan- und Zinkalkoxiden	38
3.5	Fazit	42

## Kapitel 4 Polymerisation von $\alpha$ -Olefinen mit Alkoxidmetallkomplexen

4.1	Alkoxidmetall-Komplexe in Olefin-Polymerisationen	43
4.2	Polymerisation von Ethen mit Gruppe-4 Alkoxid-Metallkomplexen	45

4.3	Polymerisation von Styrol mit Gruppe-4 Alkoxidmetall-Komplexen	47
4.4	Fazit	54

## **Kapitel 5 Polymerisation von Propylenoxid**

5.1	Polymerisation von Oxiranen	55
5.2	Untersuchungen an Halbsandwich-Komplexen	58
5.3	Untersuchungen an Gruppe-4 Alkoxid-Komplexen	62
5.4	Polymerisationen mit 1-(2-Phenolato)-3-(2-hydroxyphenyl)-propan-3-on-1-onatotitandichlorid ( <b>70</b> )	66
5.5	Fazit	70

## **Kapitel 6 Metallkomplexe mit fluorierten Cyclopentadienyl-Liganden**

6.1	Fluorous Biphasic Systems	71
6.2	Synthese der Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)metall-Komplexe <b>74 - 79</b>	73
6.3	Kationische Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)metall-Komplexe	78
6.4	Photolyse und Thermolyse der Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)diphenylmetall-Komplexe <b>78</b> und <b>79</b>	84
6.5	Synthese der Bis[ $\eta^5$ -(1 <sup>1</sup> H, 1 <sup>1</sup> H, 2 <sup>1</sup> H, 2 <sup>1</sup> H-perfluorooctyl)cyclopentadienyl]-metallocendichloride 80 - 82	85
6.6	Synthese von fluorierten Halbsandwich-Komplexen	86
6.7	Fazit	91

## **Kapitel 7 Olefinpolymerisationen unter Ein- und Zwei-Phasenbedingungen**

7.1	Ein-Phasen-Polymerisation von Ethen	92
7.2	Polymerisationen in Emulsion	94
7.3	Eigenschaften perfluorierter Kohlenwasserstoffe	96
7.4	Ethenpolymerisationen unter Zwei-Phasenbedingungen	97
7.5	Styrolpolymerisation unter Ein- und Zwei-Phasenbedingungen	102
7.6	Fazit	103

<b>Kapitel 8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	105
------------------	------------------------	-----

## **Kapitel 9**    **Experimentalteil**

9.1	Allgemeines	111
9.2	Analytik	112
9.3	Synthese der Abstraktoren	116
9.4	Synthese der metallorganischen Vorstufen	120
9.4.1	Metallierungsreagenzien	120
9.4.2	Lithium- und Kalium-organische Ausgangsverbindungen	123
9.5	Synthese von Hydroxyphenyl-Verbindungen	128
9.6	Synthese fluorierter Ligandsysteme	133
9.7	Synthese der Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexe	140
9.6	Synthese der Oxyphenolketonato Gruppe-4 Metallkomplexe	145
9.7	Synthese der Acetylacetonato-Metallkomplexe	154
9.8	Synthese von Aluminium- und Zink-Alkoxiden	157
9.9	Synthese von Gruppe-4 Metallkomplexen mit mehrzähligen Liganden	162
9.10	Synthese fluorierter und unfluorierter Metallocene	168
9.11	Synthese fluorierter Halbsandwich-Komplexe	180
9.12	Löslichkeitsuntersuchungen	185
9.13	Polymerisation von Ethen	185
9.14	Polymerisation von Styrol	188
9.15	Polymerisation von Propylenoxid	192
<b>Anhang A:</b>	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	I
<b>Anhang B:</b>	Daten der Gelpermeationschromatographie-Messungen	LI
<b>Anhang C:</b>	MALDI-Spektren der Propylenoxid-Polymere	LIX
<b>Anhang D:</b>	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen	LXVI

## Abkürzungsverzeichnis

Cp	Cyclopentadienylligand
Cp´	Tetramethylcyclopentadienylligand
Cp*	Pentamethylcyclopentadienylligand
d	Polydispersitätsindex ( $M_w/M_n$ )
ESI	Elektronenspray-Massenspektrometrie
Et	Ethylrest
GPC	Gelpermeationschromatographie
iBu	<i>iso</i> -Butylrest
jato	Jahrestonnen
Kat.	Katalysator
MAO	Methylalumoxan
MALDI	Matrix assistierte Laserdesorption/Ionisation-Massenspektrometrie
Me	Methylrest
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
$M_w$	Massenmittel der Molmasse
p. a.	per annum
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PFMCH	Perfluormethylcyclohexan
Ph	Phenylrest
PPOX	Polypropylenoxid
PS	Polystyrol
a-PS	ataktisches Polystyrol
s-PS	syndiotaktisches Polystyrol
R, R´	beliebiger monovalenter Ligand
REM	Rasterelektronenmikroskop
tBu	<i>tert</i> -Butylrest
vgl.	vergleiche

# Kapitel 1

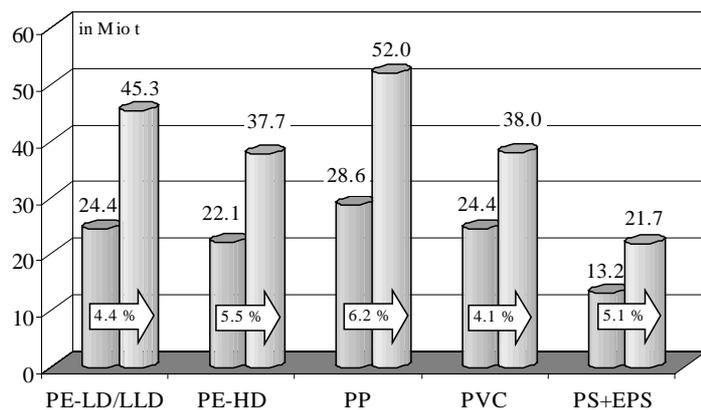
## Einleitung

*“I am inclined to think that the development of polymerisation is perhaps the biggest thing chemistry has done, where it has had the biggest impact on everyday life“*

Lord Todd, Präsident der Royal Society of London<sup>1</sup>

### 1.1 Die Bedeutung der Polyolefine

Wie kaum ein anderes Material haben Kunststoffe seit rund fünf Jahrzehnten die technischen Möglichkeiten der Menschen vorangetrieben. In allen Lebensbereichen haben sie konventionelle Werkstoffe wie Glas, Holz oder Stahl ersetzt. Während die Welt in der Mitte des 20. Jahrhunderts noch mit ca. 3 Millionen jato Kunststoff auskam, ist der Verbrauch inzwischen auf 150 Millionen jato gestiegen. Und der Bedarf wird weiter wachsen - bis 2010 auf geschätzte 258 Millionen jato.<sup>2</sup> Die Wissenschaft geht davon aus, daß das Potential polymerer Werkstoffe heute erst zu 15 % genutzt wird. Neue Einsatzgebiete in der Nanotechnologie, als Fassadenfarbe mit Lotus-Effekt oder im Bereich der Hologramm-CD treiben diese Entwicklung ebenso voran wie die Verdrängung der klassischen Werkstoffe aus ihren Schlüsselpositionen.



**Abb. 1-1:** Welt-Kunststoffverbrauch 2000 und 2010 (Wachstum p. a.).<sup>2</sup>

Wesentlichen Anteil mit 55 % an der produzierten Gesamtmenge<sup>3</sup> haben die Polyolefine. Sie werden zum überwiegenden Teil mit den klassischen Hochdruck- und Normaldruckverfahren hergestellt. Ungefähr 5 % der Olefine werden inzwischen mit Metallocen-Katalysatoren (*single site catalysts*) polymerisiert, deren entscheidende Vorzüge in der hohen Stereokon-

<sup>1</sup> E. Elliott, in *Polymers And People: An Informal History*, <http://www.chem.heritage.org/Polymers+People/PREFACE.html> (August 2001).

<sup>2</sup> Wirtschaftsdaten des Verbands Kunststoffherzeugender Industrie e. V., Arbeitsausschuß Statistik und Marktforschung, <http://www.vke.de> (Januar 2002).

<sup>3</sup> M. Balsam, C.-J. Simon, *KU Kunststoffe* 2001, 91, 48.

trolle zu iso- oder syndiotaktischem Polymer und in der engen Molgewichtsverteilung der Polymere liegen. Die ersten Katalysatoren dieser Art wurden 1992 von *Dow Chemical Co.* unter dem Namen *Insite*-Katalysatoren sowie von *Exxon Chemicals* als *Exxpol*-Katalysatoren eingeführt.<sup>4</sup> Etwa drei Jahre später folgten die trägerfixierten *Novolen*-Metallocenkatalysatoren von *Basell*<sup>5</sup> (ehemalige *Targor*). Mit ihnen brachte *Basell* 1997 ein Polypropylen (*Metocene*) auf den Markt, das bereits in Anwendungsbereiche vordringt, in denen bisher Materialien wie PET, PS und PC dominieren.<sup>6</sup> Als neues Polyethylen beginnt sich langsam das durch Metallocen-Katalyse hergestellte mPE durchzusetzen, das sich durch eine hohe Festigkeit und Zähigkeit auszeichnet. Es läßt sich daher zu dünneren Verpackungen verarbeiten. Da die Gebühren des Grünen Punkts gewichtsbezogen sind, ist dies ein entscheidender Vorteil.<sup>7</sup>

## 1.2 Gruppe-4 Metallocene in der Katalyse

Seit Ende der 50er Jahre hat man die Eignung von Titanhalogenverbindungen in Kombination mit Aluminiumalkylen für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen untersucht, zu Beginn allerdings mit nur mäßigem Erfolg. Eine Verbesserung brachte der Zusatz von Wasser zum Katalysatorsystem.<sup>8</sup> Dies wurde von *Breslow* und *Long* auf die partielle Hydrolyse der Aluminiumalkyle zu Aluminoxanen zurückgeführt.<sup>9</sup> Der eigentliche Durchbruch gelang aber erst mit der Einführung von Methylalumoxan (MAO) durch *Sinn* und *Kaminsky* Ende der 70er Jahre.<sup>10</sup> Zufällig, weil er das Reaktionsgefäß nicht ausreichend gegen Feuchtigkeit versiegelt hatte, fand ein Student *Kaminskys* eine überraschend hohe Aktivität bei der Ethenpolymerisation mit dem ansonsten inaktiven Katalysatorsystem Dimethylzirconocen/Trimethylaluminium.<sup>11</sup> Die zunächst vermutete Bildung von Methylalumoxan durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium wurde später durch die direkte Synthese dieser Verbindung und

---

<sup>4</sup> a) E. Y.-X. Chien auf der *19ten IUPAC International Conference on Organometallic Chemistry* in Shanghai, China, 23.-28. July 2000; b) *Around Dow*, Publikationsschrift zur Fusion von Dow Chemical Co. mit Union Carbide, 2001, Seite 12f und Seite 28 ([www.dow.com](http://www.dow.com), August 2001).

<sup>5</sup> D. F. Oxley, *Chem. Ind.* **1998**, 305.

<sup>6</sup> A. Fuchs, F. Morhard, in *Neue Anwendungen mit innovativen Metallocen-Produkten*, *Kunststofftrends K 2001*, 2001, Seite 42f.

<sup>7</sup> M. Balsam, P. Barghoorn, U. Stebani, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, 47, 203.

<sup>8</sup> K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.* **1973**, 169, 163.

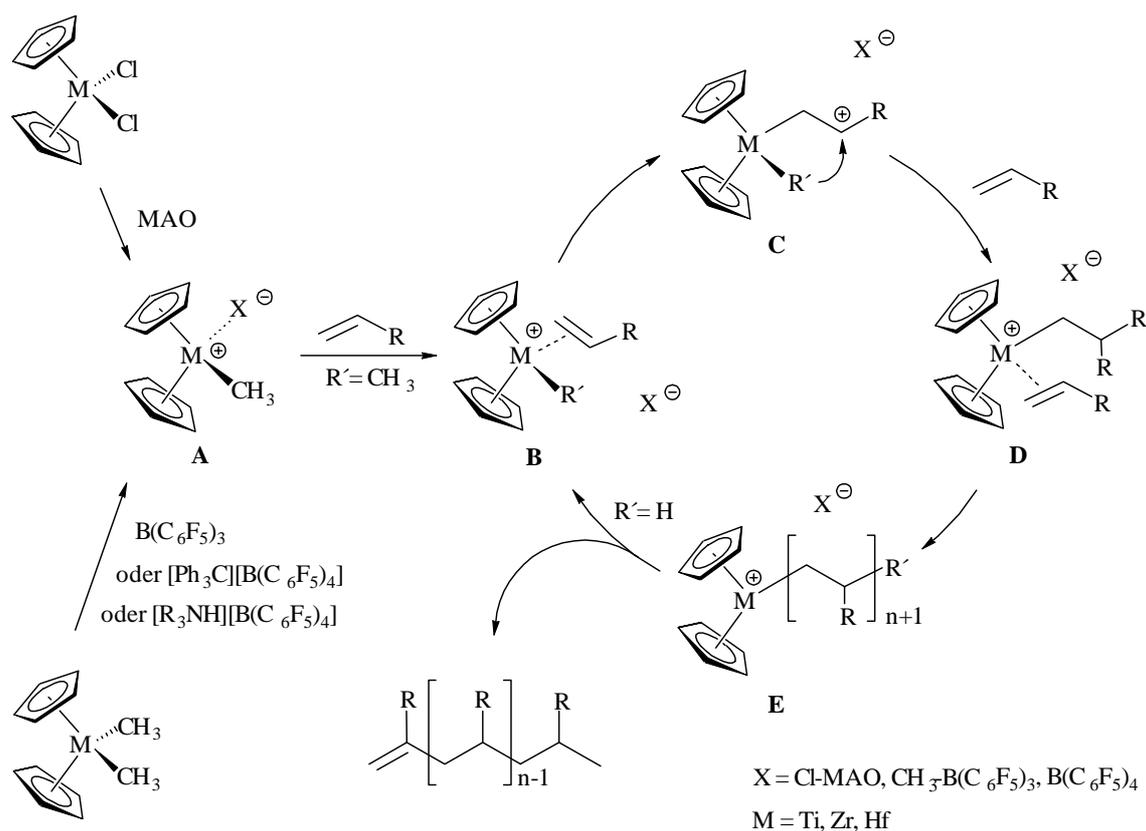
<sup>9</sup> W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1975, 463.

<sup>10</sup> a) A. Andresen, H. G. Cordes, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmers, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 689; b) H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmers, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 39.

<sup>11</sup> C. O'Driscoll, *Chemistry in Britain* **1998**, 43.

durch ihre Charakterisierung als Oligomere des Typs  $\text{Me}_2\text{Al}[\text{O-AlMe}]_n\text{-AlMe}_2$  mit  $n \approx 5 - 20$  belegt.<sup>12</sup> Die genaue Zusammensetzung und Struktur von Methylaluminoxan ist jedoch bis dato nicht exakt geklärt, obwohl oligomere Alkylaluminoxane seit mehr als 40 Jahren bekannt sind, z. B. als Initiatoren für die Polymerisation von Oxiranen (vgl. dazu Kapitel 5). Auch ist ihr Einsatz als Aktivator in Olefinpolymerisationen mit einem Überschuß von 1000 Äquivalenten nicht sehr ökonomisch und Methylalumoxan ist in aliphatischen Solventien nur schlecht löslich. Ein Durchbruch bei der Suche nach Alternativen<sup>13</sup> war in dieser Hinsicht die Einführung von perfluorierten Tetraphenylboraten durch *Hlatky* und *Turner*<sup>14</sup> sowie Triphenylboranen durch *Marks*<sup>15</sup>. Diese Aktivatoren können äquimolar mit Dimethylmetallocenen umgesetzt werden, wodurch ihre hohen Herstellungskosten gegenüber Methylalumoxan wirtschaftlich werden.

Der Mechanismus der homogenen Olefinpolymerisation geht auf einen Vorschlag von *Cossee* und *Arlmann* zurück und ist in Abbildung 1-2 dargestellt.<sup>16</sup>



**Abb. 1-2:** Mechanismus der Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation.

<sup>12</sup> a) H. Sinn, *Macromol Symp.* **1995**, 97, 27; b) Y. Koide, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, 15, 2213.

<sup>13</sup> Übersichtsartikel: E. Y.-X. Chien, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391.

<sup>14</sup> G. G. Hlatky, D. J. Upton, H. W. Turner, *US Pat. Appl.* **1990**, 459921; *Chem. Abstr.* **1991**, 115, 256897v.

<sup>15</sup> X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, 10, 840.

<sup>16</sup> a) P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 80; b) E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 99; c) M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395.

Diesem Mechanismus zufolge ist die eigentlich katalytisch aktive Spezies ein durch die Aktivatoren generiertes Kation (**A**). Das Anion in **A** kann leicht durch ein Olefin aus der Koordinationssphäre des Metalls verdrängt werden. Aus dem Alkenkomplex **B** erfolgt anschließend die Insertion des Alkens in die Metall-Kohlenstoffbindung (**C**). Dadurch entsteht erneut eine freie Koordinationsstelle am Metall (**D**). Durch wiederholte Alkenkoordination und Insertion wird die Polymerkette aufgebaut (**E**). Der Kettenabbruch erfolgt primär durch  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung bzw.  $\beta$ -Hydrid-Transfer.

Unter geeigneten Bedingungen erzielen Metallocen-Katalysatoren durchschnittliche Umsatzfrequenzen von mehr als 1000 Insertionen pro Metallzentrum und Sekunde. Gleichzeitig kann mit den von *Brintzinger* eingeführten *ansa*-Metallocenen eine hohe Regio- und Stereoselektivität bei der Insertion von 1-Alkenen erreicht werden.<sup>17</sup> Die Einführung der „*constrained geometry*“-Komplexe durch *Bercaw* und *Shapiro*<sup>18</sup> und ihre Übertragung auf Gruppe-4 Metalle eröffnete schließlich die Möglichkeit, Copolymere darzustellen, die mit heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren nur schwer zugänglich sind.<sup>4</sup> Das zunehmende Verständnis der Korrelation der Katalysatorstruktur mit den Polymereigenschaften regt inzwischen viele Forschergruppen an, neben den immer komplexeren Funktionalisierungen am Cyclopentadienyl auch alternative Ligandsysteme wie beispielsweise Amide und Alkoxide zu verwenden. Dadurch werden auch Polymerisationen von funktionalisierten Olefinen und ringförmigen Monomeren zugänglich.

### 1.3 Zielsetzung

Für die Herstellung kurzketziger Polyether gibt es derzeit keine wirtschaftliche Alternative zur basenkatalysierten Polyaddition. Bei der Synthese langkettiger Polyether mit Molgewichten von über 4000 g/mol kommen jedoch koordinativ polymerisierende Katalysatoren zum Einsatz. Hierbei handelt es sich meist um Zink- und Aluminium-Alkoxidkomplexe.

In der vorliegenden Dissertation soll untersucht werden, ob auch Alkoxidkomplexe von Metallen der vierten Nebengruppe geeignet sind, Oxirane nach einem koordinativen Mechanismus zu polymerisieren. Diesbezüglich sollen Titan- und Zirconium-Alkoxide mit unterschiedlich modifizierten Ligandsystemen synthetisiert und für die Polymerisation von

---

<sup>17</sup> Übersichtsartikel: H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255.

<sup>18</sup> P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schäfer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623.

Propylenoxid getestet werden. Ob diese Systeme gleichzeitig auch für die Polymerisation gängiger  $\alpha$ -Olefine zweckmäßig sind und somit eine Alternative zu gängigen Metallocenen darstellen, ist ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit.

Der zweite Teil behandelt die Synthese fluorhaltiger Metallocene und ihren Einsatz in Emulsions-Polymerisationen. Dazu sollen die von Ruwwe<sup>19</sup> entwickelten fluorierten Metallocen-Komplexe in Zwei-Phasen-Polymerisationen mit Perfluormethylcyclohexan und anderen organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden. Ein weiterer Aspekt sind Untersuchungen bezüglich einer intramolekularen Koordination eines Fluoratoms in solchen Metallocenen.

---

<sup>19</sup> J. Ruwwe, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1998.

## Kapitel 2

### Gruppe-4 Metallalkoxide

#### 2.1 Allgemeines

Metallalkoxide sind exzellente Vorläufer für Keramiken und Materialien mit elektronischen Eigenschaften. Ihr Einsatz im *Sol-Gel*-Prozess (Kontrollierte Hydrolyse des Alkoxids zu einem Gel und anschließende Trocknung und Verbrennung) und im *Metal-Organic Chemical Vapor Phase Deposition*-Verfahren (Umwandlung des Alkoxids in ein Oxid) sind dafür hervorragende Beispiele.<sup>20</sup> Neben diesen technischen Anwendungen haben chelatisierende Alkoxid-Liganden auch eine vielfältige Verwendung in der organischen Synthese gefunden.<sup>21</sup> Nicht zuletzt die Würdigung von *Knowles*, *Noyori* und *Sharpless* mit dem Nobelpreis 2001 für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der mit chiralen Alkoxidmetallen katalysierten Hydrierungs- und Oxidationsreaktionen macht dies deutlich.<sup>22</sup>

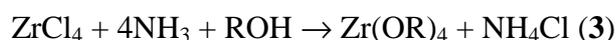
Die simpelste Methode zur Darstellung von Metallalkoxiden ist die direkte Umsetzung des Metalls mit einem Alkohol (Reaktion 1).<sup>20b</sup>



Diese Reaktion ist jedoch auf die elektropositiven Alkalimetalle limitiert. Bei di- und trivalenten Metallen ist der Zusatz katalytischer Mengen Iod (Mg) oder Quecksilber(II)chlorid (Al, Lanthanoide) notwendig, um die Metalloberfläche zu aktivieren. Bei der einfachsten Laborsynthese für Alkoxide mit Metallen höherer Valenz werden die entsprechenden Halogen-Verbindungen (meist Chloride) und Alkalimetallalkoxide (Reaktion 2) verwendet.<sup>23</sup>



Ungeeignet ist diese Darstellungsmethode allerdings für Metalle wie Zr, Hf, Nb und Ta, da sie stabile Heterometallalkoxide unter Einbindung des Alkalimetalls formen wie beispielsweise  $\text{NaZr}_2(\text{OR})_9$  und  $\text{NaTa}(\text{OR})_6$ . In diesen Fällen ist der Zusatz einer Base wie Ammoniak, Triethylamin oder Pyridin notwendig, die das Metall dechloriert (Reaktion 3).<sup>20a</sup>



<sup>20</sup> Übersichten: a) D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1317; b) K. G. Caulton, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 969.

<sup>21</sup> S. Yamasaki, M. Kanai, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4067 und darin zitierte Literatur.

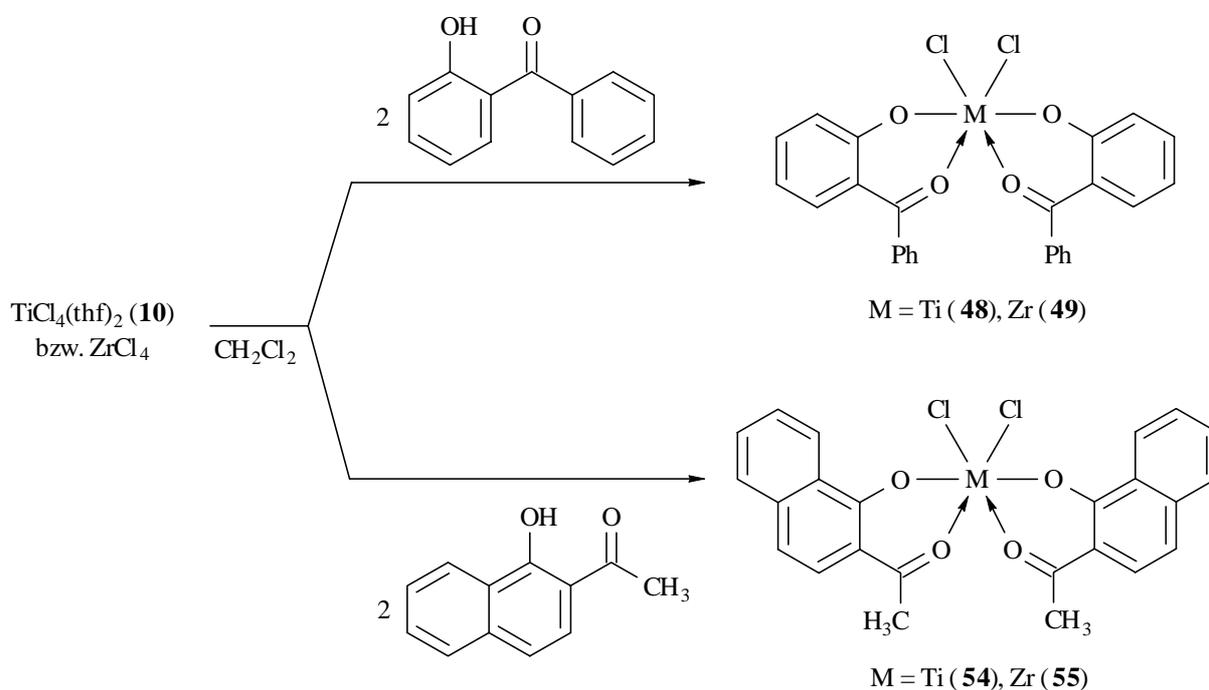
<sup>22</sup> P. Ahlberg, Pressemitteilung des Nobelpreis-Komitee für Chemie, <http://www.kva.se> (November **2001**).

<sup>23</sup> R. C. Mehrotra, in *Transition-Metal Alkoxides, Advances in Inorganic and Radiochemistry*, **1983**, Seite 269f.

Alternativ sind einige Alkoxide (Sc, Ti, Y, Zr, Nb, Ta, Ga und Ge) auch auf elektrochemischem Weg zugänglich.<sup>24</sup>

## 2.2 Synthese von Oxyphenylketonato-Metallkomplexen

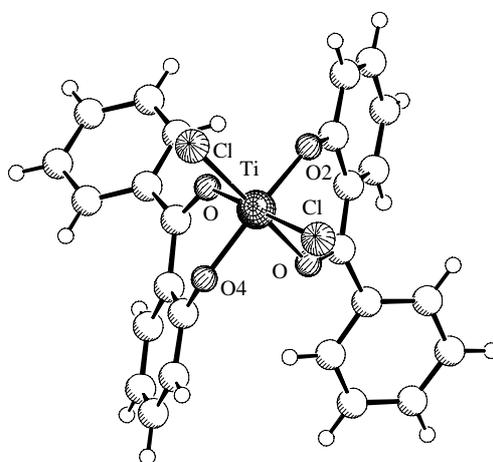
Die Darstellung der Gruppe-4 Alkoxidkomplexe **48**, **49**, **54** und **55** gelingt durch die Reaktion von Metalltetrachloriden mit den entsprechenden Hydroxyketonen (vgl. Abb. 2-1). Bei der Synthese der Titanverbindungen wurde allerdings aufgrund der besseren Handhabung auf das Tetrahydrofuran-Addukt **10** zurückgegriffen. Die hohe Stabilität der entstehenden Komplexe erübrigt eine vorhergehende Lithiierung der Liganden oder den Zusatz einer Base wie Triethylamin oder Pyridin (vgl. Synthese von **45** - **47**, Kapitel 3), da das freiwerdende Chlorwasserstoff keine Nebenreaktionen eingeht. Die Reaktion setzt sofort nach Zugabe des Liganden ein und ist nach zwei Stunden abgeschlossen. Anschließend isoliert man das Produkt im Falle der Zirconium-Verbindungen durch Filtration; die Titan-Komplexe werden bei -30 °C auskristallisiert.



**Abb. 2-1:** Synthese der Alkoxid-Komplexe **48**, **49** und **54**, **55**.

<sup>24</sup> V. A. Shreider, E. P. Turevskaya, N. I. Koslova, N. Y. Turova, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 53, L73.

Die Verbindung **48** kristallisiert in Form roter Nadeln. Sie ist isostrukturell zu Komplex **49**, der unter gleichen Bedingungen in gelben Nadeln kristallisiert werden kann. In beiden Verbindungen liegt eine oktaedrische Koordinationssphäre vor. Allerdings ergibt sich durch die kleinen Winkel O'-M-O ( $81^\circ$  für **48**,  $77^\circ$  für **49**) zwischen den Sauerstoffatomen der chelatisierenden Liganden eine Verzerrung der idealen Oktaederstruktur. Die Chlor-Liganden und die Carbonylsauerstoffatome sind *cis*-ständig zueinander angeordnet, die Phenolsauerstoffatome stehen *trans* zueinander (*cis, cis, trans*-Isomer, vgl. Abb. 2-5, Seite 10). Die Verkürzung der Bindung zwischen dem Carbonyl-Kohlenstoffatom und dem  $\alpha$ -Kohlenstoff des Alkoxid-Liganden ( $1.443(5) \text{ \AA}$  bzw.  $1.467(5) \text{ \AA}$  für **48**) weist auf eine Delokalisierung der Ladung und die Bildung eines Metallazyklus hin.



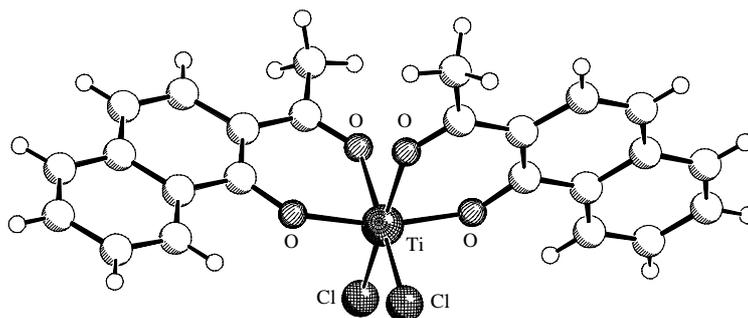
**Abb. 2-2:** Festkörperstruktur der Verbindung **48**, kristallisiert aus Dichlormethan.

Im Komplex **48** sind die Abstände zwischen den Phenylsauerstoffen und dem Metallatom mit  $1.858(2) \text{ \AA}$  und  $1.877(3) \text{ \AA}$  kürzer als die kalkulierte kovalente Ti-O-Bindung ( $2.01 \text{ \AA}$ ).<sup>25</sup> Der Bindungen C-O4-Ti bzw. C-O2-Ti sind mit einem Winkel von  $132.9^\circ$  durch Wechselwirkungen der p- und d-Orbitale deutlich aufgeweitet. Diese Daten implizieren einen partiellen Doppelbindungscharakter und erklären die starken Bindungen. Vergleichbare Verhältnisse werden auch im Komplex **49** beobachtet ( $1.997(17) \text{ \AA}$  und  $2.011(17) \text{ \AA}$ ; der Winkel C-O-Zr beträgt  $134 \pm 0.5^\circ$ ).

In Lösung überlagern sich die aromatischen Protonenresonanzen zu Multipletts. Deutlich zu erkennen ist das hochfeldverschobene Multiplett der zu O2 und O4 *ortho*-ständigen Protonen bei 6.6-6.5 ppm für **48** bzw. 6.5-6.4 ppm für **49**.

In Abbildung 2-3 ist die Festkörperstruktur von Bis(2-oxoacetonaphthonato)titandichlorid (**54**) dargestellt, die isostrukturell zu ihrem Zirconium-Analogon **55** aufgebaut ist.

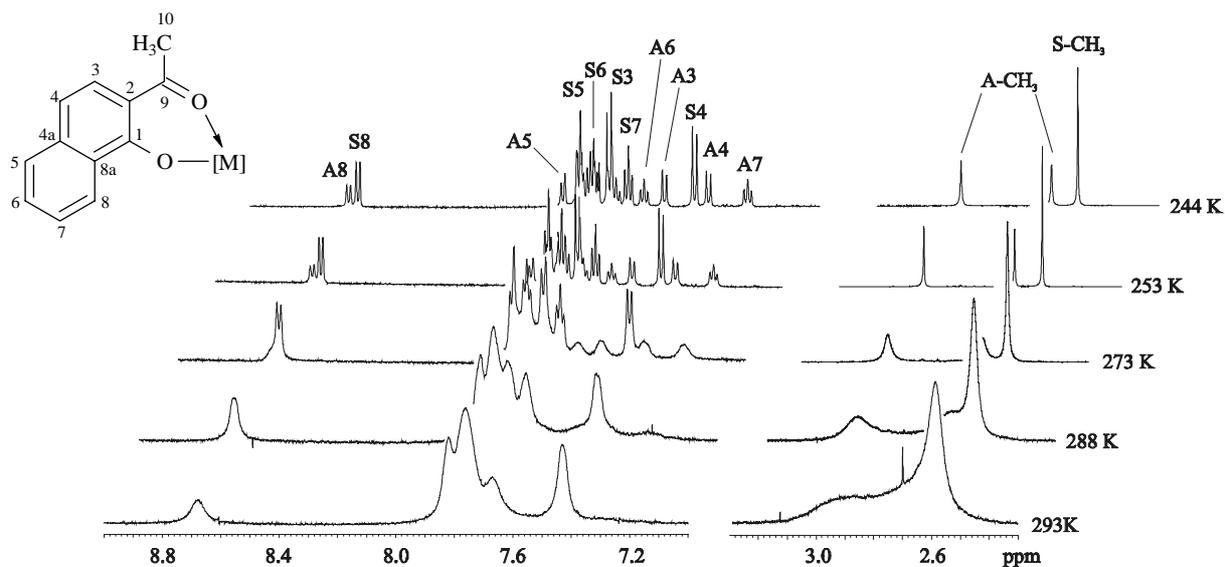
<sup>25</sup> R. A. Jones, J. G. Hefner, T. C. Wright, *Polyhedron* **1984**, *3*, 1121.



**Abb. 2-3:** Festkörperstruktur der Verbindung **54**, kristallisiert aus Dichlormethan.

Beide Strukturen kristallisieren in einer verzerrten Oktaederstruktur mit *cis*-ständigen Chlor-Substituenten. Die Titan-Phenylsauerstoff-Abstände in **54** betragen 1.884 (2) Å und die Abstände zum Carbonylsauerstoff 2.048 (2) Å. Der Abstand des Zirconiums in Komplex **55** zum Phenylsauerstoff liegt bei 2.0155 (13) Å und der zur Ketofunktion beträgt 2.1586 (14) Å. Damit sind die Bindungsabstände für die Titan-Spezies in beiden Komplexen durchschnittlich um 0.13 Å kürzer als in den korrespondierenden Zirconium-Spezies. Dies ist durch den kleineren Metall-Radius des Titans zu erklären (Ti: 0.68 Å, Zr: 0.74 Å).

In Lösung weist Bis(2-oxoacetonaphthonato)titanidichlorid (**54**) im Gegensatz zu Komplex **55** ein dynamisches Verhalten auf. Bei Raumtemperatur sind ausschließlich breite Resonanzen für die Naphthyl- und Methylprotonen erkennbar (siehe Abb. 2-4). Diese Dynamik ist auf das Vorliegen von unterschiedlichen Isomeren der Verbindung **54** zurückzuführen und konsistent mit der im Festkörper beobachteten stärkeren Titan-Phenylsauerstoff-Bindung.



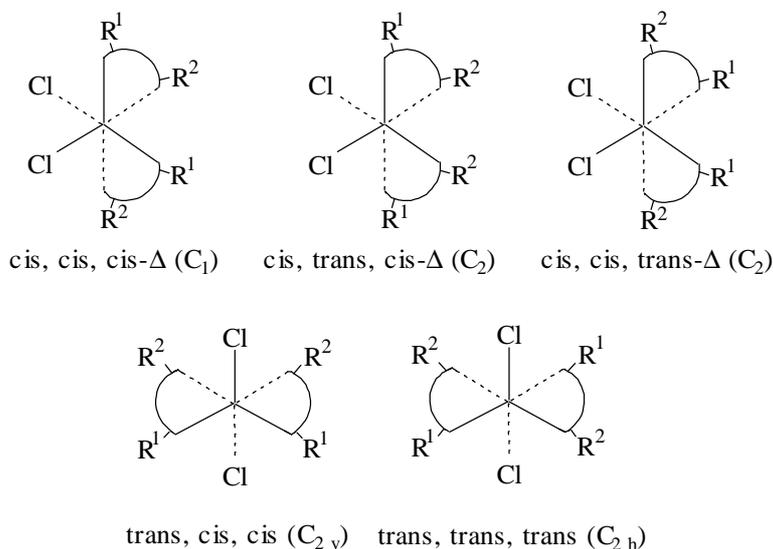
**Abb. 2-4:** Ausschnitte aus dem 600 MHz VT-<sup>1</sup>H-NMR von Verbindung **54** in [D<sub>2</sub>]-Dichlormethan. A bezeichnet die Signale des asymmetrischen Isomers und S die des symmetrischen Isomers (unter denen sich der zweite Signalsatz des asymmetrischen Isomers befindet).

Bei 244 K lassen sich ein symmetrisches Isomer mit zweizähliger Drehachse sowie ein asymmetrisches Isomer differenzieren. Letzteres unterscheidet sich vor allem durch die Lage der beiden unterschiedlichen Methylgruppen bei 3.00 und 2.67 ppm im Vergleich zu 2.59 ppm für die symmetrischen Methylgruppen. Die Tabelle 2-1 stellt die NMR-Resonanzen vergleichend gegenüber. Ferner sind dort auch die Daten des analogen Zirconium-Alkoxidkomplexes **55** aufgeführt, bei dem diese Isomerisierung nicht gefunden wird.

Verbindung	H-8	H-7	H-6	H-5	H-4	H-3	CH <sub>3</sub>
sym. Isomer <b>54</b>	8.63	7.66	7.78	7.83	7.42	7.72	2.59
asym. Isomer <b>54</b>	8.66	7.28	7.60	7.84	7.38	7.53	3.00
	8.63	7.66	7.78	7.83	7.42	7.72	2.67
<b>55</b>	8.62	7.53	7.70	7.72	7.25	7.62	2.69

**Tab. 2-1:** 600 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen **54** (244 K, [D<sub>2</sub>]-Dichlormethan) und **55** (300 K, [D]-Chloroform).

Die Abbildung 2-5 zeigt die möglichen oktaedrischen Konfigurationen für Komplex **54**. Weil der Naphthylligand unsymmetrisch ist, ergeben sich fünf mögliche Isomere. Drei der Isomere haben die Chloride in *cis*-Position; zwei Isomere weisen *trans*-ständige Chloride auf.



**Abb. 2-5:** Mögliche Isomere für Komplex **54**.

Das *cis, cis, cis*-Isomer hat keine Symmetrie ( $C_1$ ) und zeigt deshalb im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Resonanzen für jedes einzelne Naphthyl- und Methylproton. Die übrigen vier Isomere weisen alle zweizählige Drehachsen auf und ergeben daher paarweise symmetrieäquivalente

Resonanzen für jede einzelne Gruppe von Protonen. Das *cis, cis, cis*-Isomer ist definitiv vorhanden. Dies ist am deutlichsten durch die beiden Resonanzen der Methylgruppen zu erkennen. Die übrigen Resonanzen werden den beiden anderen möglichen Isomeren zugewiesen, die die Chlorsubstituenten in *cis*-Position haben. Das Vorliegen einer *cis*-Konformation im Festkörper spricht ebenso für diese Zuordnung wie die für Bis(acetylacetonato)titan-dichlorid (**58**) in Dichlormethan gefundenen *cis*-Konfigurationen.<sup>26</sup> Die Enantiomerisierung zwischen beiden Isomeren muß entweder sehr schnell selbst bei 244 K erfolgen oder aber die diastereotope Aufspaltung der Methyl- und Naphthyl-Protonen ist zu gering. Zu vergleichbaren Ergebnissen kommen auch *Serpone* et al. bei Untersuchungen an Bis(1,1,1-trifluoro-5-methyl-2,4-hexandionato)titan-dihalogen und Bis(1,1,1-trifluoro-5,5-dimethyl-2,4-hexandionato)titan-dihalogen<sup>27</sup> sowie *Fay* et al. an Bis(1-phenyl-1,3-butan-dionato)titan-dihalogen.<sup>28</sup>

In der Literatur wurden verschiedene Mechanismen zur Erklärung dieser Isomerisierung diskutiert.<sup>29</sup> Grundsätzlich wird zwischen intermolekularen und intramolekularen Prozessen unterschieden. Intermolekulare Mechanismen setzen die vollständige Dissoziation eines Liganden voraus. Da die Aktivierungsenergien bei Titan(IV)dihalogen-Komplexen unabhängig vom Halogen sind, kann der Dissoziationsprozeß eines Halogens ausgeschlossen werden. Auch die Dissoziation eines chelatisierenden Liganden ist unwahrscheinlich, da die Zugabe von freiem Ligand zur Reaktionslösung keinen Effekt auf die Koaleszenz ausübt. Außerdem laufen solche intermolekularen Mechanismen wesentlich langsamer ab. Eine Neuordnung der Liganden erfolgt daher vermutlich ohne vollständige Dissoziation eines Liganden aus der Koordinationssphäre. Generell wurden zwei verschiedene intramolekulare Mechanismen postuliert: der *Bindungsbruch*-Mechanismus sowie der *Twisting*-Mechanismus. Im bereits von *Werner*<sup>30</sup> beschriebenen *Bindungsbruch*-Mechanismus erfolgt die Neuordnung durch das zeitweilige Ablösen eines Endes eines chelatisierenden Liganden vom Metall. Bevor eine erneute Anbindung erfolgt, können sich die verbliebenen Liganden über ein fünffach-koordiniertes Intermediat neu orientieren. Dieses fünffach-koordinierte Intermediat kann sowohl eine trigonale Bipyramide als auch eine quadratische Pyramide sein; die Energieunterschiede zwischen beiden Zuständen sind gering (siehe Abb. 2-6a).<sup>31</sup>

<sup>26</sup> R. C. Fay, R. N. Lowry, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1512.

<sup>27</sup> D. G. Bickley, N. Serpone, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *43*, 185.

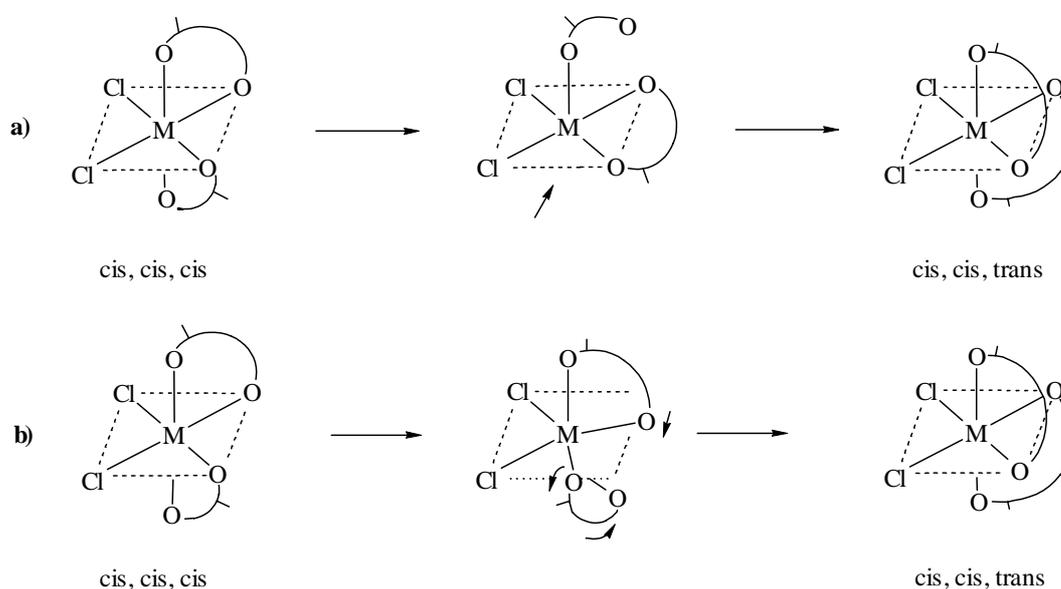
<sup>28</sup> N. Serpone, R. C. Fay, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1835.

<sup>29</sup> D. G. Bickley, N. Serpone, in *Progress in Inorganic Chemistry*, J. O. Edwards Ed., Interscience Publishers, New York, **1972**, Vo. 17, Seite 391ff.

<sup>30</sup> A. Werner, *Ber.* **1912**, *45*, 3061.

<sup>31</sup> D. G. Bickley, N. Serpone, in *Progress in Inorganic Chemistry*, J. O. Edwards Ed., Interscience Publishers, New York, **1972**, Vo. 17, Seite 406.

Der *Twisting*-Mechanismus wurde erstmals von *Ray* und *Dutt* formuliert.<sup>32</sup> Modifikationen folgten von *Bailer*,<sup>33</sup> *Springer* und *Sievers*.<sup>34</sup> In diesem Mechanismus ist kein Bindungsbruch vorgesehen. Vielmehr rotieren die beiden chelatisierenden Liganden jeweils in unterschiedliche Richtungen und generieren so ein anderes Isomer (siehe Abb. 2-6b). *Fay* konnte zeigen, daß diese Rotation bei  $ML_2X_2$ -Komplexen (wobei L ein unsymmetrischer bidentater Ligand ist) um mehr als eine der vier  $C_3$ -Achsen des Oktaeders erfolgt.<sup>28</sup> Eine Differenzierung zwischen einem *Multistep-Twist*-Mechanismus und dem *Bindungsbruch*-Prozeß ist jedoch nicht möglich. Im untersuchten Komplex **54** ist allerdings aufgrund der im Festkörper beobachteten unterschiedlich starken Bindungen der *Bindungsbruch*-Mechanismus wahrscheinlicher.



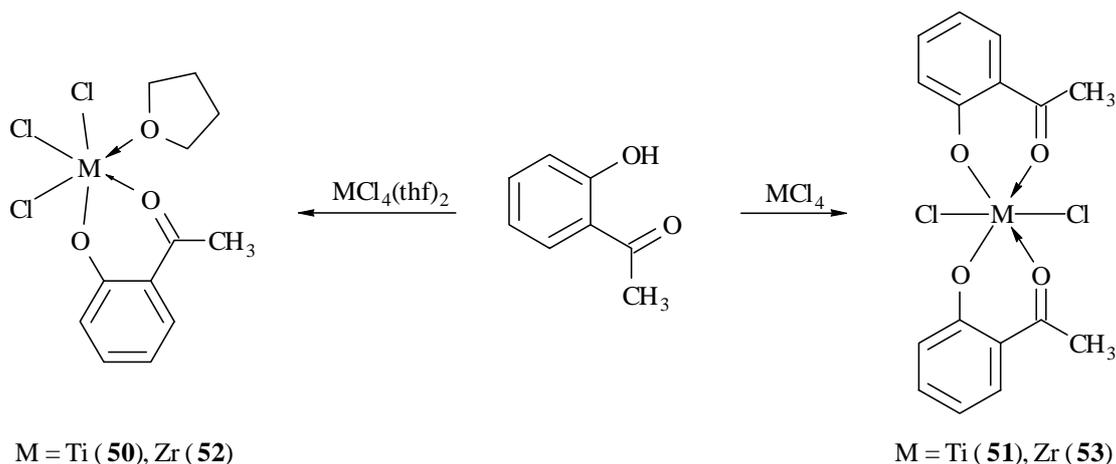
**Abb. 2-6:** Intramolekulare stereochemische Isomerisierung von oktaedrischen Komplexen. **a)** *Bindungsbruch*-Mechanismus, formuliert über einen quadratisch-planaren Übergangszustand. Trigonal-bipyramidale Übergangszustände mit axial oder äquatorial angreifendem Ligand sind ebenfalls möglich. **b)** *Twisting*-Mechanismus über mehrere der  $C_3$ -Achsen.

Mit Hydroxyacetophenon lassen sich unter Verwendung von Metalltetrachlorid bzw. Tetrachlorobis(tetrahydrofurano)metall unterschiedliche Komplexe generieren. Während bei der Reaktion von Metalltetrachlorid die zu erwartenden Alkoxidkomplexe **50** und **52** gebildet werden, wird bei der Verwendung der korrespondierenden Tetrachlorobis(tetrahydrofurano)-metalle **10** und **11** nur ein Chlorid durch Hydroxyacetophenon ersetzt (siehe Abb. 2-7 und 2-8). Möglicherweise senken die freien Elektronen des verbliebenen koordinierenden Tetrahydrofurans die *Lewis*-Acidität des Titans zu stark für eine zweite Substitutionsreaktion.

<sup>32</sup> P. Ray, N. K. Dutt, *J. Indian Chem. Soc.* **1943**, 20, 81.

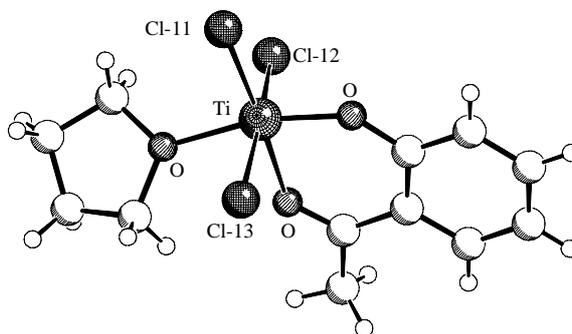
<sup>33</sup> J. C. Bailar, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 8, 165.

<sup>34</sup> C. S. Springer, R. E. Sievers, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 852.



**Abb. 2-7:** Umsetzung von Hydroxybenzophenon zu den Verbindungen **50** - **53**.

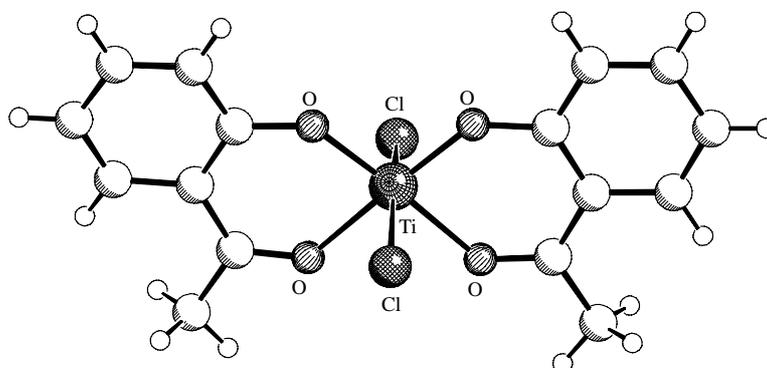
(2-Oxoacetophenonato)(tetrahydrofurano)titantrichlorid (**50**) kristallisiert in Form roter röntgenfähiger Kristalle bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus Dichlormethan aus. Das Titan-Zentrum befindet sich in einem verzerrten Oktaeder, umgeben von drei Chloro-Liganden, einem Hydroxyacetophenon und einem Tetrahydrofuran-Molekül (siehe Abb. 2-8). Der Ti-O Abstand zum Phenolsauerstoff beträgt  $1.8151\text{ (17)\text{ \AA}}$  und ist damit kürzer als bei den anderen bisher besprochenen Titan-Alkoxiden. Der Abstand zum Carbonylsauerstoff beträgt  $2.0647\text{ (17)\text{ \AA}}$ , der zum koordinierenden Tetrahydrofuran-Sauerstoffatom  $2.0882\text{ (17)\text{ \AA}}$ . Alle drei Chlorsubstituenten besetzen äquatoriale Positionen und verdeutlichen mit  $2.680\text{ (7)\text{ \AA}}$  (Ti-Cl11),  $2.2982\text{ (8)\text{ \AA}}$  (Ti-Cl12) und  $2.3361\text{ (8)\text{ \AA}}$  (Ti-Cl13) die verzerrte Oktaeder-Sphäre. Dabei weist das Cl13-Chlorid den kürzesten Abstand auf; es befindet sich auf der geöffneten Seite des Oktaeders.



**Abb. 2-8:** Festkörperstruktur der Verbindung **50**, kristallisiert aus Dichlormethan.

In Lösung zeigt das Proton in Nachbarschaft zum Phenolsauerstoff sowohl für den Titan-Komplex **50** als auch für den Zirconium-Komplex **52** eine Verschiebung zu tiefem Feld. Das Proton H-2 erzeugt ein Dublett bei  $7.96\text{ ppm}$  (bzw.  $7.92\text{ ppm}$  für Verbindung **52**). Die weite-

ren aromatischen Protonen zeigen Resonanzen bei 7.73 (H-3), 7.19 (H-4) und 6.88 (H-5) ppm (entsprechend für Verbindung **52**: 7.69 (H-3), 7.15 (H-4), 6.95 (H-5) ppm). Die Tetrahydrofuran-Signale sind geringfügig zu tieferem Feld verschoben; die Methylgruppe liegt bei 2.80 ppm (bzw. 2.82 ppm). Eine Dynamik wie bei Komplex **54** wird nicht beobachtet.



**Abb. 2-9:** Festkörperstruktur der Verbindung **51**, kristallisiert aus Chloroform.

Einkristalle von Bis(2-oxoacetophenonato)titanidichlorid (**51**) können durch langsames Abdampfen einer gesättigten Chloroformlösung bei Raumtemperatur generiert werden. Wie die Abb. 2-9 zeigt, stehen die Chloro-Liganden *trans* zueinander. Der Titan-Komplex **51** liegt somit im Festkörper als *trans, cis, cis*-Isomer vor. Die Titan-Sauerstoffabstände liegen mit 1.841 (2) Å und 2.063 (2) Å im zu erwartenden Bereich. Der Winkel zwischen dem Titanzentrum und den beiden Chloro-Liganden beträgt 164° (8) und weicht somit 16° vom idealen Oktaederwinkel ab. In Lösung weist der Komplex eine hohe Dynamik auf, so daß davon ausgegangen werden kann, daß hier ebenfalls *cis*-Isomere vorliegen. Ein spektroskopischer Nachweis ist jedoch nicht möglich, da die Verbindung in allen gängigen Lösungsmitteln zu schlecht löslich ist, um VT-NMR-Messungen durchführen zu können.

### 2.3 Synthese von 2,2'-(Ethylendioxy)biphenolatotitandichlorid (**67**)

Die Darstellung von 2,2'-(Ethylendioxy)diphenol (**30**), welches als Ligand für den Titan-Komplex **67** dienen soll, lehnt sich an Vorschrift von Vögtle et al. an (siehe Abb. 2-10).<sup>35</sup> 2-(Benzyloxy)phenol wird in Ethanol unter Rückfluß mit Kaliumhydroxid versetzt. Anschließend wird langsam Dibrombenzol zugetropft. Nach dem Abkühlen der Reaktion kristallisiert die Verbindung **29** in langen farblosen Nadeln mit einer Ausbeute von 59 % aus. Im

<sup>35</sup> F. Vögtle, W. M. Müller, E. Weber, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1130.

nächsten Reaktionsschritt wird durch katalytische Hydrierung 2,2'-(Ethylendioxy)diphenol (**30**) synthetisiert, aus Chloroform / Petrolether umkristallisiert und schließlich als farblose schillernde Plättchen isoliert.

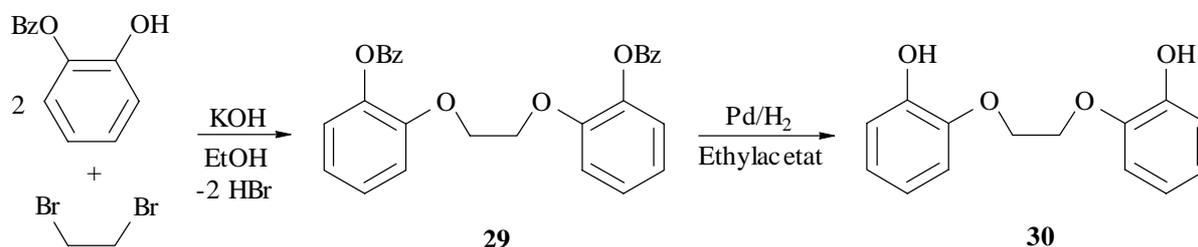


Abb. 2-10: Synthese von 2,2'-(Ethylendioxy)diphenol (**30**)

Wie die Abbildung 2-11 zeigt, ist Verbindung **30** im Festkörper ein C<sub>2</sub>-symmetrisches System. Der Bindungswinkel C2-C1-O8 beträgt 114.2°, der Winkel C1-O8-C9 117.8° und der Winkel O8-C9-C9\* 108.0°. Der Torsionswinkel O8-C8-C9\*-O9\* beträgt nur 67.0°. Dadurch sind die Ethersauerstoffe sterisch sehr gespannt. Eine mögliche Koordination an ein über die Phenolsauerstoffe angebundenes Metall erscheint unwahrscheinlich. Die Wasserstoffatome am O7 und O7\* verknüpfen über Wasserstoffbrücken jeweils zu Nachbarmolekülen, wodurch eine schichtartige Überstruktur ausgebildet wird.

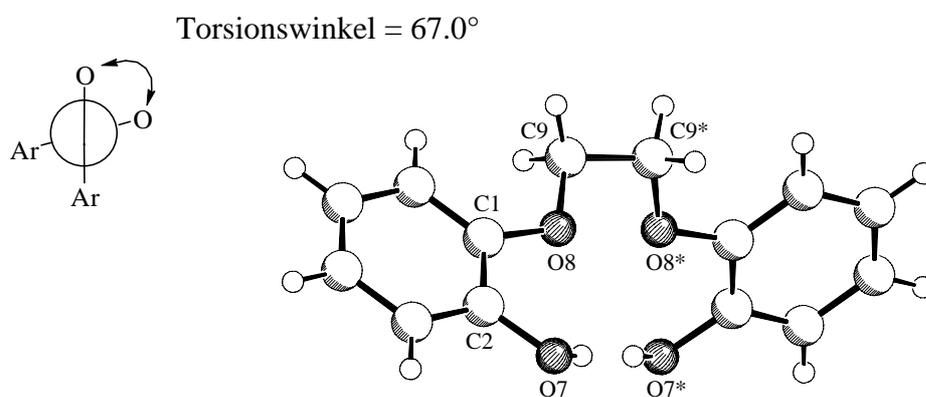
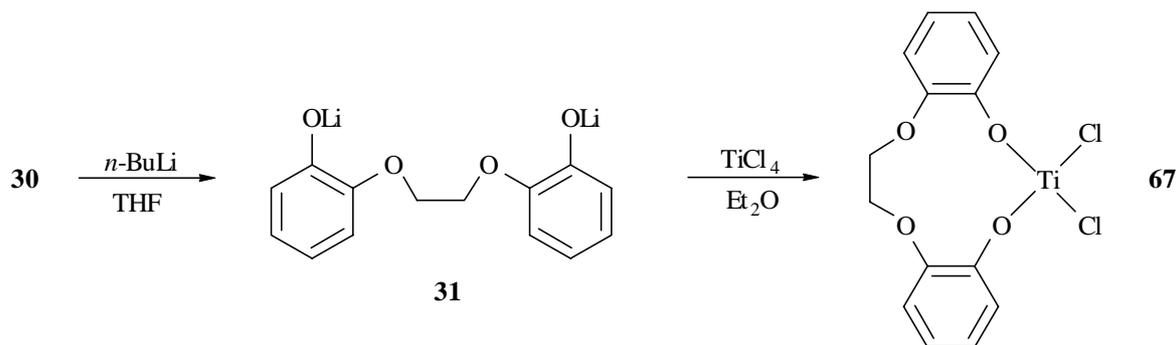


Abb. 2-11: Festkörperstruktur von 2,2'-(Ethylendioxy)diphenol (**30**), kristallisiert aus Chloroform/Petrolether.

2,2'-(Ethylendioxy)diphenol (**30**) kann direkt mit Titan-tetrachlorid zum Titan-Komplex **67** umgesetzt werden, zeigt dabei jedoch Neigung zu Nebenreaktionen. Deshalb erfolgt die Synthese von Komplex **67** über den Umweg der Lithiierung von **30** mit *n*-Butyllithium in Diethylether bei -78 °C zu 2,2'-(Ethylendioxy)diphenolatodilithium (**31**) und anschließender

Transmetallierung mit Titan-tetrachlorid (siehe Abb. 2-12). Die Ausbeute von 2,2'-(Ethylen-dioxy)bisphenolatotitandichlorid (**67**) beträgt 93 %.



**Abb. 2-12:** Synthese von 2,2'-(Ethylenedioxy)bisphenolatotitandichlorid (**67**)

Der Komplex **67** zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Multiplett von 6.95 bis 6.75 ppm, das den aromatischen Protonen zugeordnet wird. Das Singulett der Methylenprotonen befindet sich bei 4.39 ppm. Gegen eine Koordination der Ethoxysauerstoffatome sprechen nicht nur die sterische Spannung der Etherbrücke, sondern ferner, daß bei Zugabe von Tetrahydrofuran sofort eine Adduktbildung beobachtet wird. Aus diesen Gründen ist davon auszugehen, daß das Titan im Komplex **82** tetraedrisch angeordnet ist.

## 2.4 Synthese von [2,2'-(Ethylen-disulfanyl)diphenolato]titandichlorid (**68**) und [2,2'-(Ethylen-disulfanyl)diphenolato]zirconiumdichlorid (**69**)

Titan-Schwefel-Verbindungen finden primär Anwendung in Form von Titan-disulfid als Kathoden in Lithiumbatterien sowie als feste Schmiermittelfilme.<sup>36</sup> In der homogenen Katalyse wurden bisher ausschließlich Bisphenolato-Titankomplexe mit dem tridentaten O,O',S-koordinierenden Liganden (2,2'-Thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) durch *Kakugo et al.*<sup>37</sup> sowie von *Okuda et al.* verwendet.<sup>38</sup> Diese Systeme zeigten nach Aktivierung mit Methylalumoxan eine höhere Aktivität hinsichtlich der Olefinpolymerisation als vergleichbare 16-Elektronen-Komplexe wie 2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)titan-

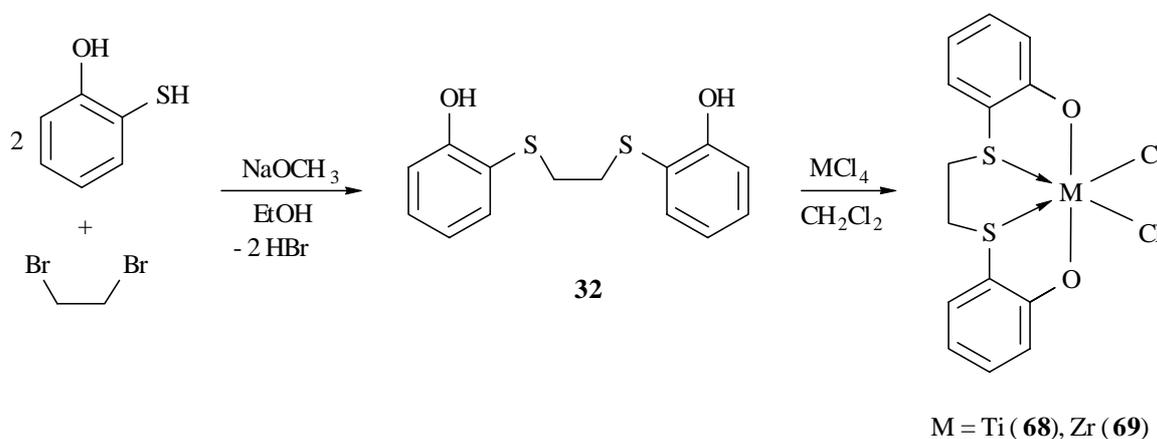
<sup>36</sup> T. S. Lewkebandara, P. J. McKarns, B. S. Haggerty, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, C. H. Winter, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1, und darin zitierte Literatur.

<sup>37</sup> a) T. Miyatake, K. Mizunuma, Y. Seki, M. Kakugo, *Macromo. Chem., Rapid Commun.* **1989**, *10*, 349; b) T. Miyatake, K. Mizunuma, M. Kakugo, *Makromo. Chem., Makromol. Symp.* **1993**, *66*, 203.

<sup>38</sup> S. Fokken, T. P. Spaniol, H.-C. Kang, W. Massa, J. Okuda, *Organometallics* **1996**, *15*, 5069.

dichlorid.<sup>39</sup> Disulfid-Koordinationen sind in der Literatur nur für späte Übergangsmetalle beschrieben; *Okuda et al.* publizierten kürzlich den ersten Bisphenolato-Gruppe-4 Metallkomplex mit zwei koordinierenden Schwefelatomen.<sup>40</sup> Sie konnten jedoch keine Aktivität bezüglich der Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen nachweisen.

Die Ligandsynthese zum 2,2'-Ethylendisulfanyldiphenol (**32**) wurde bereits 1953 von *Greenwood und Stevenson* publiziert.<sup>41</sup> *Ortho*-Hydroxythiobenzol wird in Ethanol mit Natriummethanolat unter Rückfluß 30 Minuten erhitzt und dann mit Dibromethan versetzt (siehe Abb. 2-13). Ein Schützen der Hydroxyfunktion (beispielsweise mit Benzylgruppen wie bei der Synthese von **30**) ist nicht notwendig, da Thiole acider ( $pK_s$ -Werte zwischen 9-12) als Alkohole ( $pK_s$ -Werte um 15) sind.<sup>42</sup> Eine Bildung des möglichen Nebenprodukts Benz-1,4-oxathien wird nicht beobachtet.



**Abb. 2-13:** Synthese der [2,2'-(Ethylendisulfanyl)diphenolato]-Komplexe **68** und **69**.

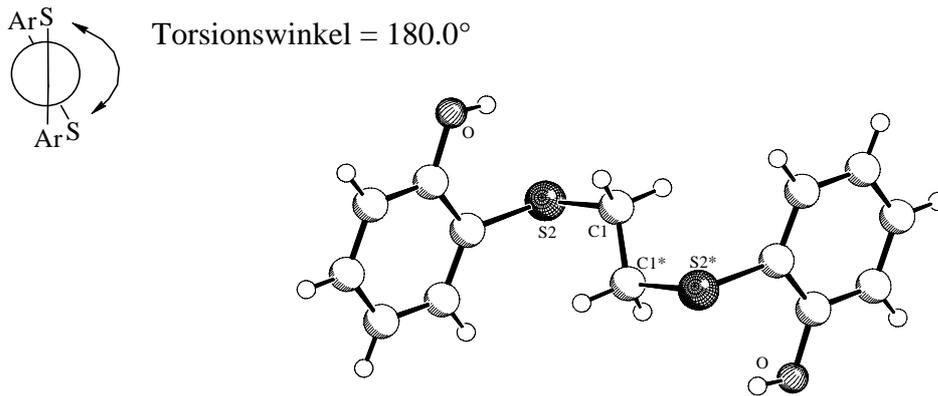
Nach beendeter Reaktion wird mit verdünnter Salzsäure hydrolisiert und das Produkt aus der organischen Phase in Form von farblosen langen Nadeln (siehe Abb. 2-14) im Eisbad auskristallisiert. In der Röntgenstruktur erkennt man, daß die Thioether-Brücke sterisch weniger gespannt ist als in Verbindung **30**. Dies macht sich besonders im wesentlich größeren Torsionswinkel S2-C1-C1\*-S2\* von 180.0° bemerkbar. Die Schwefelatome liegen in einer ekliptischen Konformation vor. Eine Koordination der Schwefelatome an ein Metall ist daher wesentlich besser möglich.

<sup>39</sup> J. Okuda, S. Fokken, H.-C. Kang, W. Massa, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 221.

<sup>40</sup> J. Okuda, S. Fokken, T. Kleinheim, T. P. Spaniol, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1321.

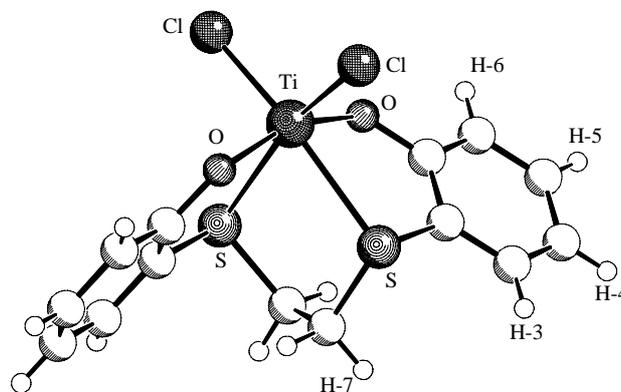
<sup>41</sup> D. Greenwood, H. A. Stevenson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1514.

<sup>42</sup> K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, 1. Aufl., VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, **1990**, Seite 342.



**Abb. 2-14:** Festkörperstruktur von 2,2'-Ethylenedisulfanyldiphenol (**32**), kristallisiert aus Chloroform / Petrolether.

Zur Darstellung der Verbindung **68** wird 2,2'-Ethylenedisulfanyldiphenol (**32**) in Dichlormethan gelöst und dann via Spritze mit Titan-tetrachlorid versetzt. Die farblose Lösung färbt sich dabei augenblicklich orange und nach einigen Minuten bildet sich ein bronzefarbener Niederschlag von Komplex **68** aus. Dieser wird mit einer Ausbeute von 86 % isoliert. Bei -30 °C lassen sich aus einer Dichlormethanlösung röntgenfähige Kristalle generieren.



**Abb. 2-15:** Festkörperstruktur von Verbindung (**68**), kristallisiert aus Dichlormethan.

Der Titan-Komplex **68** kristallisiert in einer verzerrten Oktaederstruktur. Die beiden Chlor- und die beiden Schwefelatome besetzen die äquatoriale Ebene, während die beiden Phenoxy-Sauerstoffatome die apicalen Positionen einnehmen. Diese Koordination zum Oktaeder wird durch die d-Orbitale des Schwefels erleichtert. Die Chloride stehen *cis* zueinander mit einem Winkel Cl-Ti-Cl' von 106.1° (3). Der Bindungsabstand zwischen dem Titanzentrum und den Schwefelatomen beträgt 2.6433 (8) Å und 2.6509 (8) Å und ist somit vergleichbar mit Abständen, die in TiCl<sub>4</sub>-Sulfidaddukten gefunden werden (TiCl<sub>4</sub>(SBu)<sub>2</sub> = 2.625 Å).<sup>36</sup> Der

S-Ti-S-Winkel liegt bei  $78.96^\circ$  (2). Die Titan-Sauerstoff-Abstände betragen 1.861 (17) und 1.8820 (17) Å und der Winkel zwischen ihnen  $158.1^\circ$  (8).

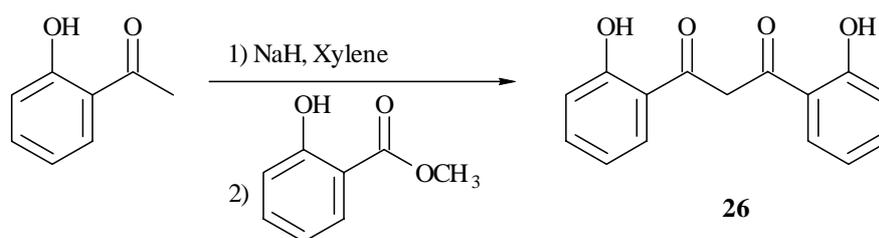
In Lösung verhalten sich die beiden Komplexe **68** und **69** ähnlich. Beide sind schlecht löslich in gängigen Lösungsmitteln. Beim Zirconium-Komplex hat dies zur Folge, daß im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Multipletts im aromatischen Bereich nicht weiter differenziert werden können. Eine Übersicht über die Protonenresonanzen der beiden Verbindungen gibt die Tabelle 2-2:

Komplex	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7 (SCH <sub>2</sub> )
<b>68</b>	7.01 (d)	7.39 (dd)	6.93 (dd)	7.49 (d)	3.12 (s)
<b>69</b>	7.5-6.9 (m)	6.8-6.5 (m)		7.5-6.9 (m)	3.12 (s)

**Tab. 2-2:** 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  Resonanzen der Komplexe **68** und **69** in  $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran. In Klammern ist die Multiplizität der Resonanzen angegeben.

## 2.5 Synthese von 1-(2-Phenolato)-3-(2-hydroxyphenyl)-propan-3-on-1-onatotitandichlorid (70)

Der für die Darstellung von Komplex **70** verwendete Ligand 1,3-Bis(2-hydroxyphenyl)-1,3-ropandion (**26**) ist durch eine *Claisen*-Kondensation von Hydroxyacetophenon mit Salicylsäuremethylester in Xylol zugänglich (siehe Abb. 2-16).<sup>43</sup>



**Abb. 2-16:** *Claisen*-Kondensation von Hydroxyacetophenon mit Salicylsäuremethylester.

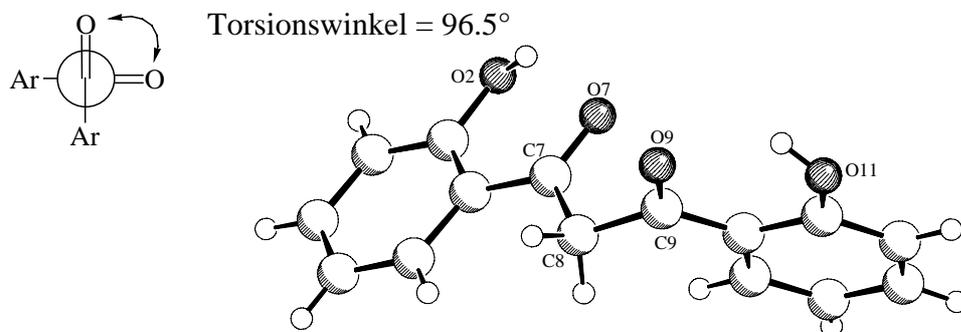
Dieser Ligand besitzt vier mögliche Koordinationsstellen (zwei äquivalente Hydroxy-Funktionen und die reaktive  $\beta$ -Diketon-Funktion) und eröffnet auf diese Weise den Zugang zu mono- und binuklearen Metallkomplexen.<sup>44,45</sup> Im Festkörper weist er einen Torsionswinkel

<sup>43</sup> F. Eiden, H.-D. Schweiger, *Synthesis Commun.* **1974**, 511.

<sup>44</sup> a) F. Teixidor, A. Llobet, L. Escriche, J. Casabó, *Polyhedron* **1984**, 3, 1017; b) F. Teixidor, A. Llobet, L. Escriche, J. Casabó, *Polyhedron* **1985**, 3, 215; c) F. Teixidor, T. Flor, J. Casabó, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 118, 125; d) A. Llobet, J. Colomer, J. Casabó, *Polyhedron* **1989**, 8, 2743.

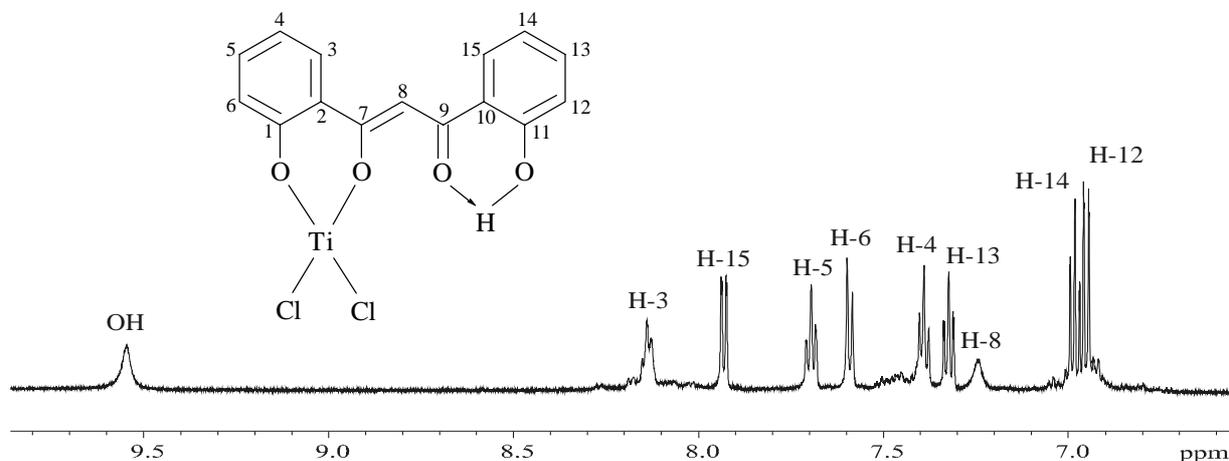
<sup>45</sup> J. Casabó, J. Colomer, L. Escriche, F. Teixidor, E. Molins, C. Miravittles, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 178, 221.

von  $96.5^\circ$  auf. Er ist folglich um die C7-C9-Achse verdreht, so daß die Sauerstoffe den größtmöglichen Abstand erlangen (siehe Abb. 2-17). In Lösung wird keine Tautomerisierung beobachtet. Die Ursache hierfür ist vermutlich die gute Stabilisierung durch Wasserstoffbrücken (berechneter Wasserstoffbrücken-Abstand H2-O7:  $1.96 \text{ \AA}$ , H11-O9:  $1.98 \text{ \AA}$ ) zwischen den Hydroxy- und den Ketofunktionen.



**Abb. 2-17:** Torsionswinkel und Festkörperstruktur von 1,3-Bis(2-hydroxyphenyl)-1,3-propanion (**26**), kristallisiert aus Tetrachlormethan.

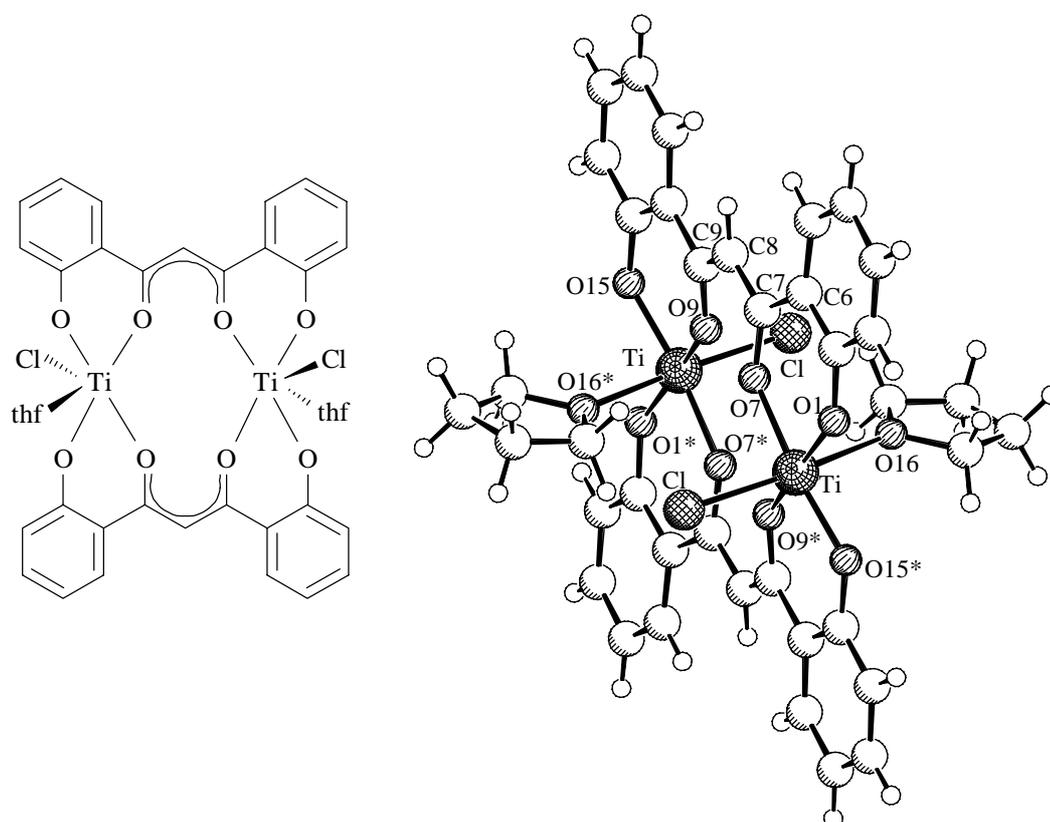
Die Torsion des Liganden **26** führt dazu, daß bei der anschließenden Umsetzung mit Titan-tetrachlorid zunächst nur eine Hydroxyfunktion mit der *Lewis*-Säure reagiert. Das dabei gebildete 1-(2-Phenolato)-3-(2-hydroxyphenyl)-propan-3-on-1-onatotitandichlorid (**70**) ist in Dichlormethan sehr schlecht löslich. Macht man sich das geringe Löslichkeitsprodukt zunutze, kann man unter Einsatz von wenig Lösungsmittel die Reaktion auf dieser Stufe zum Erliegen bringen und den Komplex mit einer Ausbeute von 94 % als rotes Pulver isolieren. Eine zweite mögliche Ursache für die Bildung von **70** könnte die höhere CH-Acidität des H-8 Protons gegenüber dem durch eine Wasserstoffbrücke stabilisierten Phenol-Protons sein. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von der Verbindung **70** ist in Abbildung 2-18 dargestellt.



**Abb. 2-18:** 600 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-(2-Phenolato)-3-(2-hydroxyphenyl)-propan-3-on-1-onatotitandichlorid (**70**) in  $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran.

Eindeutig ist bei 9.51 ppm ein breites Singulett für die noch freie Hydroxyfunktion zu erkennen. Es folgen die Resonanzen der aromatischen Ringprotonen sowie das Singulett bei 7.25 ppm für das Methinproton H-8. Die Zugehörigkeit der Protonen zu den einzelnen Ringsystemen konnte eindeutig durch 2D-NMR-Experimente belegt werden.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Komplex **70** konnte ein röntgenfähiger Einkristall nur als Dimer<sup>46</sup> aus Tetrahydrofuran kristallisiert werden (siehe Abb. 2-19). Durch erneute Abspaltung von Chlorwasserstoff reagieren zwei Einheiten von **70** zum bimetallichen Titan-Komplex. Der Koordinationspolyeder ist oktaedrisch. Ein Tetrahydrofuranmolekül besetzt die Position *trans* zum Chloratom. Die äquatorialen Positionen werden durch zwei halbe planare Liganden 1,3-Bis(2-hydroxyphenyl)-1,3-dioxopropan **26** belegt. Dadurch ergibt sich für den Komplex **70** eine Centrosymmetrie.



**Abb. 2-19:** Festkörperstruktur des Dimeren<sup>46</sup> von **70**, kristallisiert aus Tetrahydrofuran.

Während die Bindungen zu den Phenylsauerstoffen mit 1.847 (2) Å (Ti-O1) und 1.851 (19) Å (Ti-O15) vergleichbar mit den Daten der bisher diskutierten Titan-Komplexe sind, sind die Titan-Carbonyl-Abstände mit 1.945 Å (19) (Ti-O9) und 1.960 (18) Å (Ti-O7) deutlich kürzer (bei den Komplexen **48**, **50**, **52**, **54** liegt der Abstand bei durchschnittlich

<sup>46</sup> Formal Dimer -2 HCl.

2.06 ± 0.3 Å). Die Bindung zwischen C7 und C8 ist mit 1.410 (4) Å kürzer als zwischen C6 und C7 (1.476 (4) Å) und vergleichbar mit den Abständen der aromatischen Kohlenstoffe (1.40 ± 0.03 Å). Die  $\pi$ -Elektronen sind demzufolge nicht über das gesamte Ligandsystem delokalisiert. Der Abstand der Tetrahydrofuran-Sauerstoffe zum Metallzentrum beträgt 2.171 (2) Å; in (2-Oxoacetophenonato)(tetrahydrofurano)titantrichlorid (**50**) liegt er bei 2.088 Å. Ein vergleichbarer binuklearer Komplex wurde 1990 von Casabó et al. synthetisiert,<sup>45</sup> indem sie das mononukleare Bis(1,3-bis(2-hydroxyphenyl)-1,3-propandionato)zink mit Mangan(II)-acetat und Triethylamin versetzten und das nicht näher definierte trinukleare Zwischenprodukt anschließend in Gegenwart von Pyridin oxidierten. Sie erhielten auf diesem Weg Bis(1,3-bis(2-hydroxyphenyl)-1,3-propandionato)tetrakispyridindimangan(II), in dem je zwei Oktaederpositionen von Lösungsmittelmolekülen besetzt werden. Eigene Experimente, Verbindung **70** mit Zink-Reagenzien umzusetzen, führten zu keinen definierten Produkten.

## 2.6 Synthese von 1-(2-Phenolato)-3-(phenyl)-prop-2-en-3-ol-1-onato-titantrichlorid (**71**)

Um den in Kapitel 5 diskutierten Mechanismus der Propylenoxidpolymerisation mit Komplex **70** zu belegen, wurde 1-(2-Phenolato)-3-(phenyl)-prop-2-en-3-ol-1-onato-titantrichlorid (**71**) synthetisiert. Dieser Komplex weist eine freie Hydroxy- aber keine Carbonylfunktion auf. Wenn das System ebenfalls in der Lage ist, Propylenoxid zu polymerisieren, spricht dies für eine Beteiligung der freien Hydroxyfunktion in der Katalyse.

Der Ligand 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-phenyl-1,3-propandion (**28**) ist über eine Baker-Venkataraman-Umlagerung<sup>47</sup> zugänglich (siehe Abb. 2-20).<sup>48</sup> Hydroxyacetophenon wird zunächst mit Benzoesäurechlorid in Pyridin zu 2-Benzoyloxyacetophenon (**27**) verestert. Anschließend versetzt man **27** mit Kalium-*tert*-butanolat in Dimethylformamid, hydrolysiert mit verdünnter Salzsäure und kristallisiert in Ethanol und dann in Dichlormethan um.

<sup>47</sup> a) W. Baker, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1381; b) H. S. Mahal, K. Venkataraman, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1767.

<sup>48</sup> A. Nishinaga, H. Ando, K. Maruyama, T. Mashino, *Synthesis* **1992**, 839.

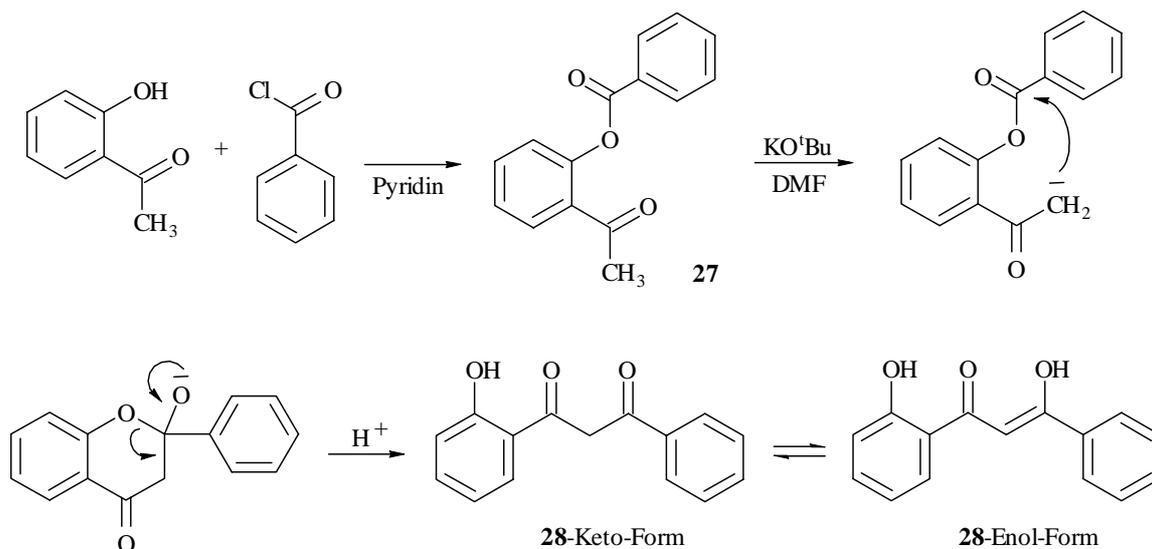


Abb. 2-20: Darstellung von 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-phenyl-1,3-propanedion (**28**).

Im Kristall liegt **28** in der Enol-Form vor. Die beiden Hydroxy-Funktionen werden durch Wasserstoffbrücken (berechneter Abstand H1-O7: 1.80 Å, H9-O7: 1.86 Å) zum Carbonyl-sauerstoff stabilisiert. Dadurch wird diese Form der Keto-Form bevorzugt und bedingt durch die  $sp^2$ -Hybridisierung eine ekliptische Konformation des Liganden erzwungen. In Lösung kann allerdings die Keto-Form zu 20 % beobachtet werden.

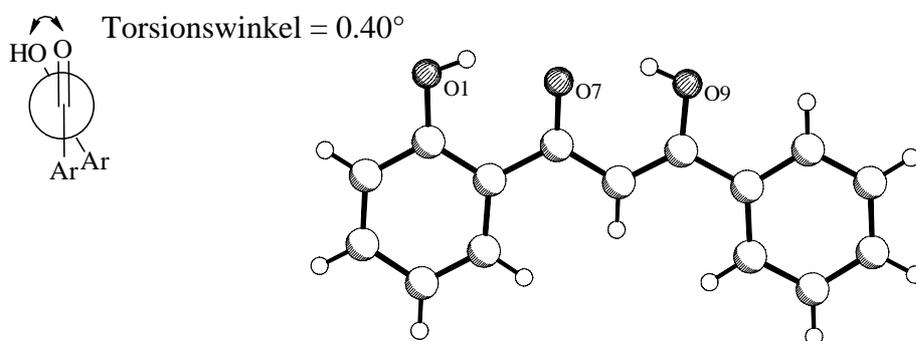


Abb. 2-21: Festkörperstruktur von 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-phenyl-1,3-propanedion (**28**), kristallisiert aus Dichlormethan.

1-(2-Phenolato)-3-(phenyl)-prop-2-en-3-ol-1-onato-titantrichlorid (**71**) wird analog der Synthese von Komplex **70** in wenig Dichlormethan durch Reaktion von **28** mit Titantetrachlorid dargestellt. Die Ausbeute beträgt 80 %. Eindeutig im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist ein Singulett für die freie Hydroxyfunktion am C-9 bei 14.19 ppm zu erkennen. Diese bildet wahrscheinlich eine Wasserstoffbrücke aus und stabilisiert

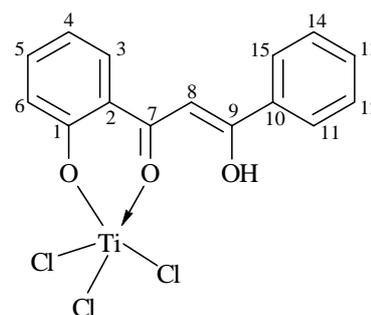
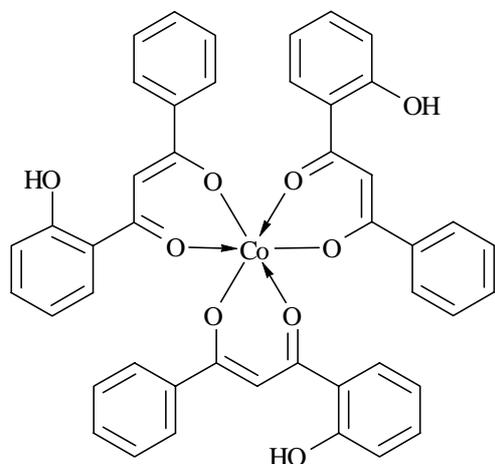


Abb. 2-22: Verbindung **71**

sich dadurch zusätzlich, wodurch auch der hohe Tieffeld-Shift zu erklären ist. Die aromatischen Ringprotonen liegen zwischen 8.31 und 6.80 ppm, mit dem Singulett der Methingruppe H-8 bei 7.34 ppm.



**Abb. 2-23:** Tris[1-(2-hydroxyphenyl)-3-phenyl-1,3-propanedionato]cobalt(III) nach *Nishinaga et al.*

Bereits zu Beginn ist im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auch das Signal einer weiteren Hydroxyfunktion bei 8.76 ppm zu erkennen. Diese Resonanz nimmt im Verlauf der Messung zu und ist der Phenolgruppe am C-1 zuzuordnen. Möglicherweise entsteht bereits bei der Darstellung als Nebenprodukt ein Titan-Komplex bei dem das Metall über die Sauerstoffatome am C-7 und C-9 verknüpft ist. Einen vergleichbaren Cobalt(III)-Komplex beobachteten bereits *Nishinaga et al.* als Nebenprodukt bei der Umsetzung von 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-phenyl-1,3-propanedion (**28**) in Gegenwart eines Cobalt(III)

Schiff'sche Base-Komplexes.<sup>49</sup> Eine genaue Charakterisierung ist im Falle von Komplex **71** jedoch nicht möglich, da die Verbindung sich weiter zu höheren Aggregaten umlagert.

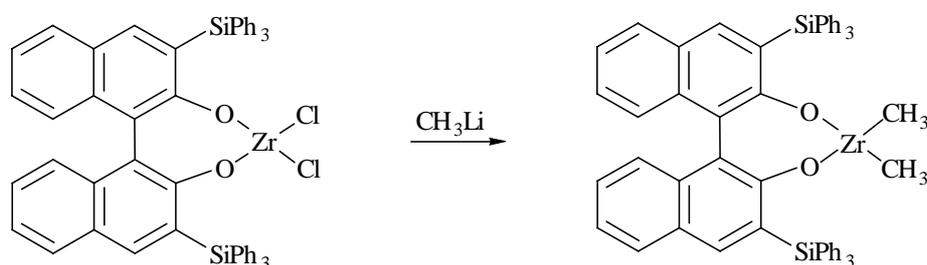
## 2.7 Synthese von Dialkylmetallkomplexen

In der Einleitung (Kapitel 1) wurde bereits die Alternative angesprochen, anstelle von Dichloriden auch Dialkylverbindungen in Polymerisationsreaktionen einzusetzen. Diese können mit Boraten oder Boranen für Polymerisationen aktiviert werden. Da die Aktivatoren in dem Falle in äquivalenten Mengen zugesetzt werden, sind die Reaktionen zum einen kontrollierter und zum anderen eröffnet sich auf diesem Weg die Möglichkeit, das katalytisch aktive Kation selbst näher zu charakterisieren.

Bei Metallalkoxiden zeigten sich jedoch bisher große synthetische Schwierigkeiten bezüglich der Darstellung solcher Dialkylverbindungen. In der von *van der Linden* stammenden Publikation, die die Darstellung von Alkoxidmetallen der 4. Nebengruppe bisher am ausführlichsten behandelt, wird unter den mehr als zwanzig verschiedenen Alkoxiden nur

<sup>49</sup> A. Nishinaga, H. Ando, K. Maruyama, T. Mashino, *Synthesis* **1992**, 839.

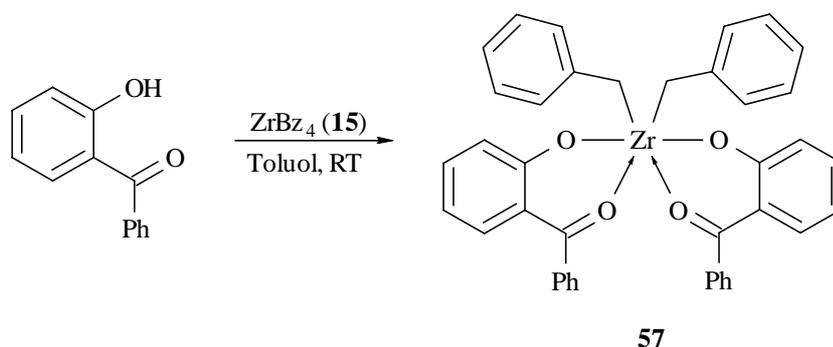
eine einzige Dimethylverbindung (siehe Abb. 2-24) beschrieben.<sup>50</sup> Auch in anderen Veröffentlichungen fehlt eine Synthese von Dimethylverbindungen.<sup>51</sup>



**Abb. 2-24:** Synthese von 2,2-Bis(triphenylsilyl)binaphthoxydimethylzirconium nach v. d. Linden.

Tatsächlich haben sich die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur Methylierung der Dihalogenid-Komplexe ebenfalls als schwierig erwiesen. Weder mit Methyllithium, Methylmagnesiumchlorid noch mit Trimethylaluminium erhält man eine spezifische Produktbildung. Die Umsetzung von Titanatetrachlorid mit Benzylmagnesiumchlorid führt zwar zum gewünschten Produkt, allerdings konnten die anfallenden Nebenprodukte nicht sauber abgetrennt werden.

Die Synthese eines dialkylierten Alkoxidmetall-Komplexes gelingt, wenn man anstelle einer Alkylierung des Dichlorokomplexes direkt ein Tetraalkylmetall für die Komplexbildung verwendet. Über diese Syntheseroute konnte Bis(2-oxobenzophenonato)dibenzylzirconium (**57**) erfolgreich durch die Reaktion von Tetrabenzylzirconium (**15**) mit Hydroxybenzophenon in Toluol bei Raumtemperatur dargestellt werden (siehe Abb. 2-25).



**Abb. 2-25:** Synthese von Bis(2-oxobenzophenonato)dibenzylzirconium (**57**).

<sup>50</sup> A. v. d. Linden, C. J. Schaverien, N. Meijboom, C. Ganter, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3008.

<sup>51</sup> Ausnahme: M. G. Thorn, Z. C. Etheridge, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1998**, *17*, 3636.

Die Protonen der benzyllischen Methyleinheit sind diastereotop und sollten daher die zwei unterschiedliche Resonanzen eines AB-Systems im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ergeben. Tatsächlich wird jedoch nur ein breites Signal bei 2.30 ppm gefunden. Dieses Signal läßt sich nicht durch VT-NMR-Messungen in zwei Singulets aufspalten, da der Komplex zuvor in Lösung ausfällt (selbst in  $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran). *Van der Linden* et al. konnten ähnliche Beobachtungen bei mehreren Titan-Alkoxiden machen und führten dies auf eine schnelle Isomerisierung der beiden möglichen Enantiomere zurück.<sup>50</sup> Auch bei Organolanthanoiden wurde dies bereits beobachtet.<sup>52</sup>

## 2.8 Fazit

Durch die Reaktion von Metallchloriden bzw. deren Addukten mit verschiedenen Hydroxyketonen konnte eine neue Klasse von Gruppe-4 Metallalkoxiden mit einem  $\sigma$ -gebundenem und einem koordinierenden Sauerstoff am Liganden zugänglich gemacht werden. Mit Ausnahme von Komplex **51** kristallisieren diese Verbindungen alle mit *cis*-ständigen Chlorsubstituenten. Am Oxoacetonaphthonato-Komplex **54** kann ferner die für diese Klasse typische Bildung unterschiedlicher Koordinationsisomere beobachtet werden.

Die Umsetzung verschiedener bidentater Liganden führt zu den Komplexen **67** - **71**. In Verbindung **67** befindet sich das Titanzentrum aller Wahrscheinlichkeit nach in einer tetraedrischen Umgebung, während in den Komplexen **68** und **69** zusätzlich zwei Schwefelatome an das Metallzentrum koordinieren. Die Komplexe **70** und **71** weisen noch freie Hydroxyfunktionen im Ligandsystem auf. Die Darstellung von Dialkyl-Alkoxidverbindungen erweist sich als schwierig; einzig die Darstellung von Bis(2-oxobenzophenon)dibenzylzirconium (**57**) durch Verwendung von Tetrabenzylzirconium (**15**) gelingt in einer effizienten Synthese.

Die unterschiedlichen sterischen Anforderungen der Liganden sowie die variierende *Lewis*-Acidität der Metallzentren bedingt durch Koordination von Schwefel- oder Sauerstoffatomen macht diese Verbindungen für Polymerisationsreaktionen attraktiv. Ihr katalytisches Potential in Polymerisationen von 1-Alkenen und Oxiranen wird in den Kapiteln 4 und 5 behandelt.

---

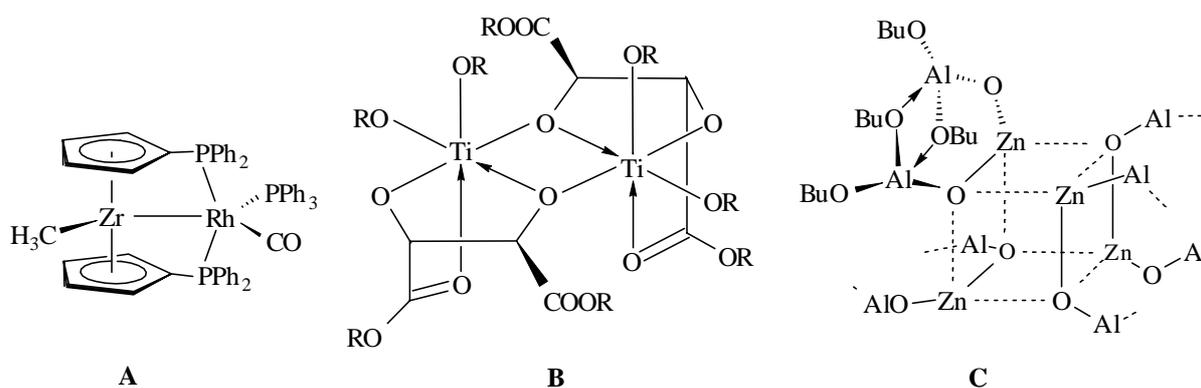
<sup>52</sup> C. J. Schaverien, N. Meijboom, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 124.

## Kapitel 3

### Dimetallische Gruppe-4 und Gruppe-2 Metallalkoxide

#### 3.1 Allgemeines

Das Interesse an Verbindungen mit zwei oder mehr Metallzentren hat in den letzten Jahren erheblich zugenommen. Die räumliche Annäherung zweier Metallatome eröffnet die Möglichkeit intermetallischer Wechselwirkungen und führt so zu völlig neuen Reaktivitäten gegenüber geeigneten Substratmolekülen.<sup>1</sup> Übergangsmetall-Cluster dienen als Modellsysteme für heterogene Katalysatoren, an denen u. a. der *Strong-Metal-Support-Interaction*-Effekt (Chemisorption von H<sub>2</sub> und CO an Platingruppenmetallen auf TiO<sub>2</sub>-Trägern) untersucht wird. Auch als Modelle für die katalytisch aktive Spezies in der *Ziegler-Natta*-Polymerisation wurden heterodimetallische Komplexe synthetisiert.<sup>2</sup> Interessant sind Dimetallkomplexe außerdem in der homogenen Katalyse wie beispielsweise die von *Bosch* und *Erker* in der Hydroformylierung von Alkenen verwendeten phosphorverbrückten Zirconium-Rhodium-Komplexe<sup>3</sup> oder zweikernige (Dialkyltartrato)titanalkoholate nach *Sharpless*<sup>4</sup> (siehe Abb. 3-1). Für die Polymerisation von Propylenoxid sind vor allem Titan-Zink- und Aluminium-Zink-Alkoxidkomplexe attraktiv, wie *Teyssié* et al. zeigen konnten (vgl. Kapitel 5).<sup>5</sup>



**Abb. 3-1:** Dimetallische Katalysatorsysteme nach *Erker* (A), *Sharpless* (B) und *Teyssié* (C).

<sup>1</sup> a) D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 95, 41; b) N. Wheatley, P. Kalck, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3379.

<sup>2</sup> R. S. P. Coutts, P. C. Wailes, *Adv. Organomet. Chem.* **1972**, 135.

<sup>3</sup> a) B. E. Bosch, I. Brümmer, K. Kunz, G. Erker, R. Fröhlich, S. Kotila, *Organometallics* **2000**, 19, 1255; b) B. E. Bosch, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **1997**.

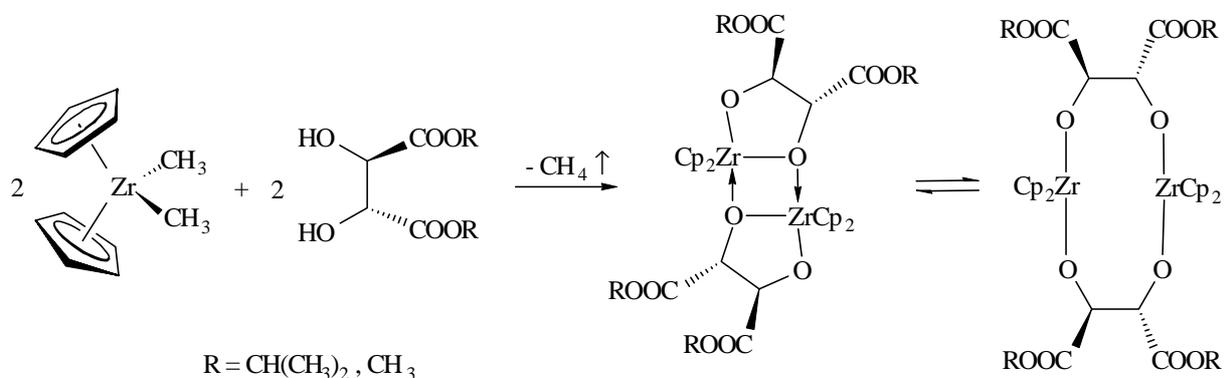
<sup>4</sup> T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5974.

<sup>5</sup> a) Ph. Condé, L. Hocks, Ph. Teyssié, R. Warin, in *Catalysis in Polymer Synthesis*, E. J. Vandenberg, J. C. Salamone Eds, ACS Symposium Series, Vol. 496, American Chemical Society, Washington DC **1992**, Seite 149ff; b) A. Taquet, R. Jérôme, Ph. Teyssié, J. P. Masy, E. Goethals, *J. Polymer Sci. Part A* **1995**, 33, 1169.

### 3.2 Reaktionen von Pentamethylcyclopentadienyltitan-Komplexen mit Propylenglykol

Spätestens seit der Etablierung der *Sharpless*-Epoxidierung kann die Kombination aus Übergangsmetallen und chiralen Alkohol-Derivaten als ein äußerst effektives Katalysator-konzept bezeichnet werden, denn Alkohole eignen sich hervorragend, um mehrkernige Metallkomplexe zu generieren. Hier kommt vor allem den Diolen als zweizählige chelatisierende Liganden große Bedeutung zu.

Aufgrund der hohen Elektronegativität von  $\sigma$ -Chalkogen-Liganden neigen viele Alkoxid-Metallkomplexe dazu, das Elektronendefizit am Metall durch die Ausbildung einer metallatricyclischen Struktur (Dimerisierung) auszugleichen. Dies wird häufig bei Ringsystemen mit weniger als sechs Atomen gefunden.<sup>6</sup> Zentrale Einheit dieser Systeme ist ein  $M_2O_2$ -Vierring, wie er auch in der Abbildung 3-2 gezeigt wird. Interessanterweise zeigen einige durch Dimerisierung entstandene Dimetallatricyclen eine spontane Ringöffnungsreaktion durch den Bindungsbruch zwischen dem Metall und den verbrückenden Sauerstoffatomen (siehe Abb. 3-2).<sup>7</sup>



**Abb. 3-2:** Konkurrierendes Auftreten von isomeren (Dialkyltartrato)zirconocen-Dimeren nach *Erker*.

Metallkomplexe mit Ringsystemen von mehr als sechs Atomen bilden hingegen bevorzugt monomere oder zweikernige monocyclische Festkörperstrukturen aus.<sup>8</sup> Charakteristisch für diesen Verbindungstyp sind große Bindungswinkel am Chalkogen und kurze Metall-

<sup>6</sup> G. Erker, M. Mena, S. Werner, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 323.

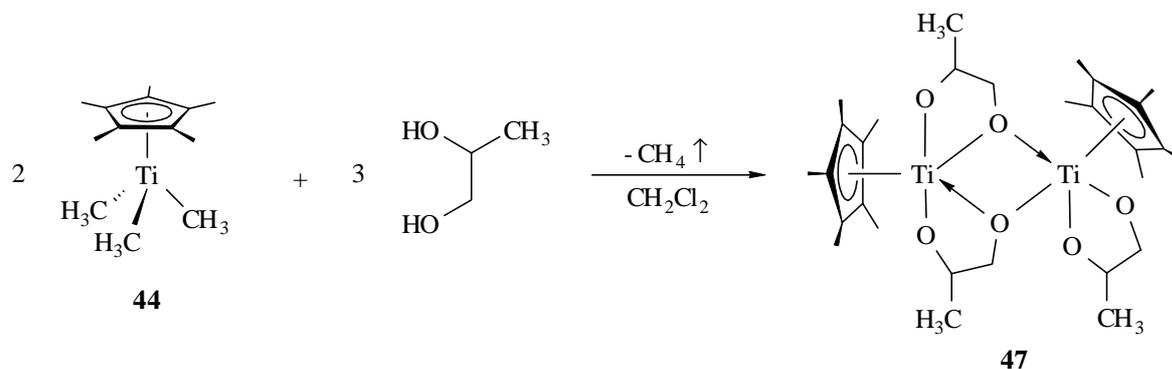
<sup>7</sup> a) G. Erker, S. Dehnicke, M. Rump, C. Krüger, S. Werner, M. Nolte, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1371; b) M. Rump, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **1993**.

<sup>8</sup> a) D. Stephan, *Organometallics* **1990**, 9, 2718; b) G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **1993**, 95, 506.

Sauerstoff-Bindungen. Dies resultiert aus einer intramolekularen Stabilisierung dieser Systeme durch Metall-Sauerstoff- $\pi$ -Wechselwirkungen.

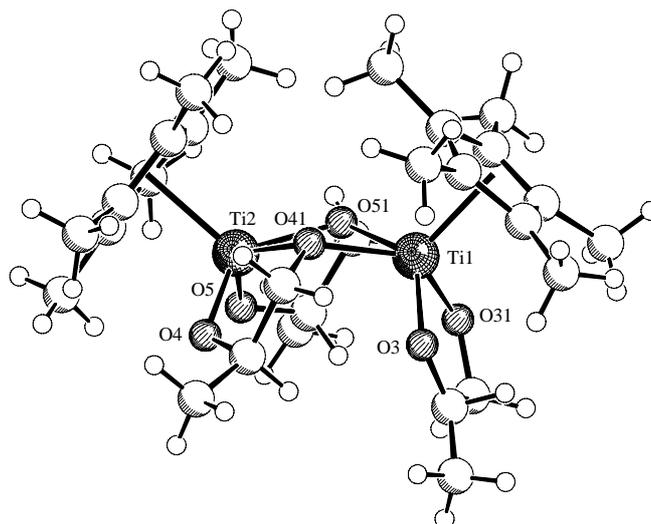
In der vorliegenden Dissertation wurde Propylenglykol (1,2-Propanediol) als geeigneter Ligand ausgewählt. Propylenglykol ist ein in der Polymerisation von Propylenoxid verwendeter Kettentransferalkohol und durch die Methylgruppe NMR-spektroskopisch leicht in komplexeren Molekülen zu identifizieren.

Durch Alkohololyse von  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$  (**44**) mit diesem Diol gelingt die Synthese von Bis( $\mu$ -1,2-propyldioxy- $\kappa^2$ -O,O')(1,2-propyldioxy- $\kappa^2$ -O,O')bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-dititan (**47**) (siehe Abb. 3-3). Während der Reaktion kommt es zur Bildung von Nebenprodukten, so daß **47** nur mit einer Ausbeute von 37 % durch Kristallisation bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  isoliert werden kann. Die stöchiometrische 1:1 Umsetzung gelingt nicht; der Zusatz von mehr Propylenglykol führt zur Bildung von undifferenzierbaren, oligomeren Verbindungen.



**Abb. 3-3:** Synthese von Bis( $\mu$ -1,2-propyldioxy- $\kappa^2$ -O,O')(1,2-propyldioxy- $\kappa^2$ -O,O')bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)dititan (**47**).

Der Komplex **47** kristallisiert in Form zweier kantenverknüpfter quadratischer Pyramiden, in denen der Pentamethylcyclopentadienylligand aus sterischen Gründen jeweils die Pyramidenspitze besetzt und die Sauerstoffatome die Pyramidenbasis bilden (siehe Abb. 3-4). Die dimere Struktur wird durch einen Ti-O-Ti-O-Vierring dominiert. Zwei der Propylenglykole verbrücken die beiden Metallzentren mit jeweils einem  $\mu_3$ -gebundenen Sauerstoffatom; der dritte Propylenglykolligand ist an nur ein Titanzentrum gebunden. Die Bindungsabstände zwischen den  $\sigma$ -gebundenen Sauerstoffen und den Titanzentren betragen durchschnittlich  $1.86\text{ \AA}$ , die zu den  $\mu_3$ -gebundenen Sauerstoffen liegen zwischen  $2.05$  und  $2.07\text{ \AA}$ , wobei O-41 aus sterischen Gründen enger an die Metalle gebunden ist. Die Pentamethylcyclopentadienylliganden sind durchschnittlich  $2.4\text{ \AA}$  weit entfernt. Die Verbindung **47** besitzt im Festkörper eine Pseudospiegelebene und liegt als racemischer Zwilling vor.



**Abb. 3-4:** Festkörperstruktur von Bis( $\mu$ -1,2-propyldioxy- $\kappa^2$ -O,O')(1,2-propyldioxy- $\kappa^2$ -O,O')bis-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)dítitan (**47**), kristallisiert aus Pentan.

In Lösung geben die Protonen der Propylenglykole die Resonanzsignale eines ABCM<sub>3</sub>-Spinsystems. Die Tatsache, daß man im <sup>1</sup>H-NMR nur Signale für einen Liganden und einen Pentamethylcyclopentadienylring findet, deutet auf eine hochdynamische Struktur hin. Das Methinproton zeigt ein Dublett vom Dublett vom Quartett bei 5.25 ppm. Die Kopplungskonstante zum *cis*-ständigen Proton der Methyleneinheit bei 4.28 ppm beträgt 4.1 Hz, die zum *trans*-ständigen Proton bei 3.82 ppm beträgt 9.8 Hz. Die Kopplungskonstante zur Methylgruppe bei 1.13 ppm liegt bei 6.1 Hz.

Obwohl der Titan-Komplex **47** formal als Zwitterion formuliert werden kann, ist dafür in der Festkörperstruktur kein Hinweis zu finden. Durch das Fehlen eines Liganden, der leicht durch Aktivoren abstrahiert werden kann, sowie die starken Titan-Sauerstoff-Bindungen ist der Komplex für die Katalyse von Polymerisationen (vgl. Kapitel 5, Seite 60) denkbar ungeeignet.

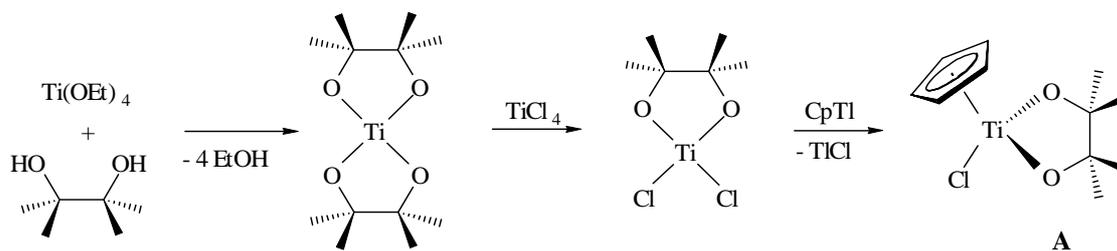
Monocyclopentadienyltitansysteme mit einem substituierbaren Chlorliganden wurde erstmals 1976 von *Bharara*<sup>9</sup> publiziert. Die von ihm beschriebene Synthese ist jedoch nicht reproduzierbar.<sup>10</sup> Sie gelingt vielmehr erst über mehrere Zwischenprodukte nach einer Vorschrift von *Caulton* (siehe Abb. 3-5).<sup>11</sup> In dieser Synthese wird zunächst durch Umsetzung von Tetraethoxytitan mit Dimethylbutan-2,3-diol und anschließender Reaktion mit Titan-tetrachlorid die 1,2-Bis(dimethylbutyl-2,3-diolato)dichlorotitan-Verbindung **A** dargestellt. Die

<sup>9</sup> P. C. Bharara, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *121*, 199.

<sup>10</sup> Bei der Umsetzung von Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> mit 1,2-Propandiol in Gegenwart von Triethylamin kann nur Edukt isoliert werden. Zu diesem Ergebnis kommen auch *Caulton* et al. (nächste Fußnote).

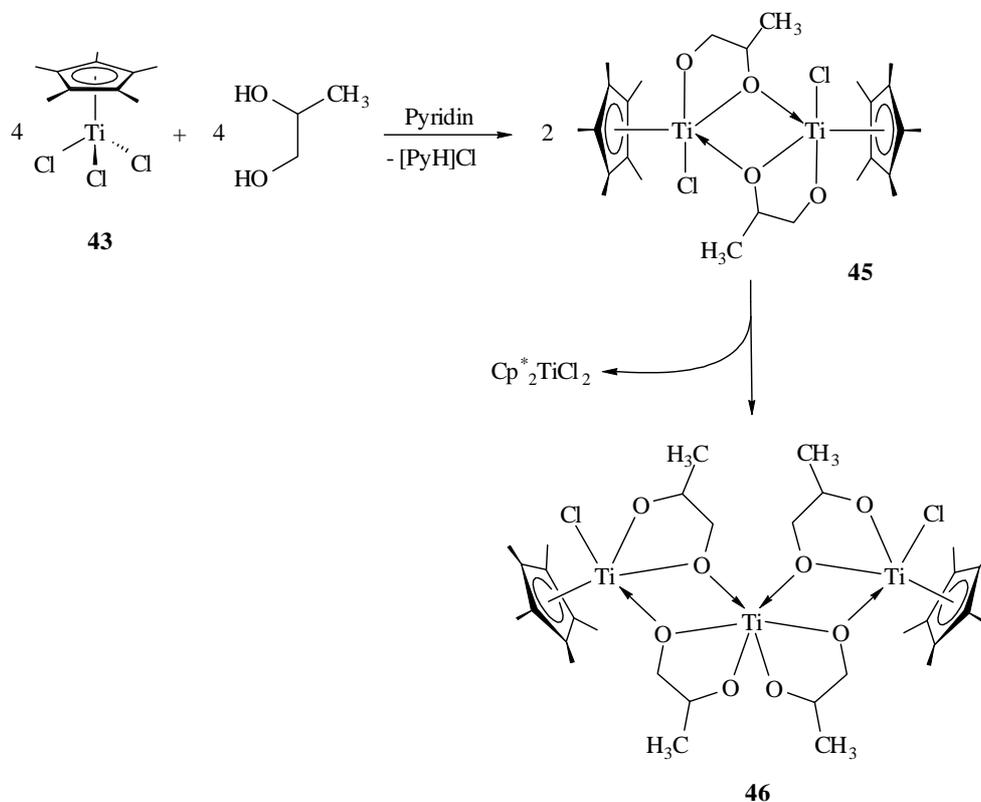
<sup>11</sup> J. A. Marsella, K. G. Moloy, K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 389.

Einführung eines Cyclopentadienylliganden erfolgt erst im letzten Schritt durch Cyclopentadienyltantal.



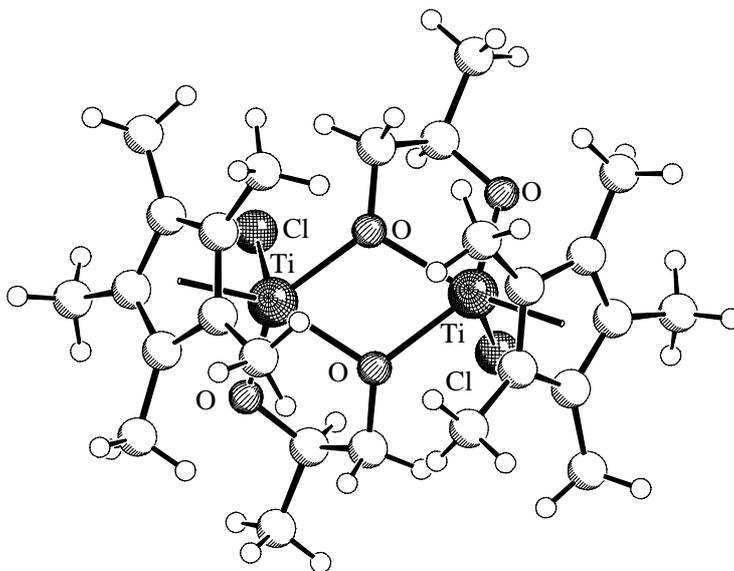
**Abb. 3-5:** Synthese von (1,2-Dimethylbutyl-2,3-diolato)cyclopentadienyltitanchlorid nach *Caulton*.

Gleichwohl gelingt die Alkoholyse von Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid (**43**) unter Verwendung von drei Äquivalenten Pyridin (siehe Abb. 3-6). Die sich in Diethylether sofort ausbildende gelbe Suspension von Rohprodukt und Pyridinhydrochlorid wird vier Stunden gerührt; anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan auf einer Umkehrfritte extrahiert. Aus der Pentanlösung fallen bei  $-30^\circ\text{C}$  gelbe Kristalle von Komplex **45** aus (siehe Abb. 3-7). Diese Verbindung reagiert in einer Kondensationsreaktion unter Abspaltung von  $\text{Cp}_2^*\text{TiCl}_2$  weiter zum trimetallischen Komplex **46**.



**Abb. 3-6:** Synthese von Bis[μ-1,2-propyldioxy-κ²-O,O'](η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)titanchlorid (**45**) und Tetra[μ-1,2-propyldioxy-κ²-O,O']bis(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)tritaniumdichlorid (**46**).

In Komplex **45** ist an jedes Titan-Zentrum jeweils ein Chlorid gebunden. Die Liganden koordinieren in Form einer verzerrten quadratischen Pyramide, in der der Pentamethylcyclopentadienylligand die Spitze besetzt und drei Sauerstoffatome und der Chloridligand die Pyramidenbasis bilden. Analog zu Verbindung **47** wird auch hier ein Ti-O-Ti-O-Vierring gefunden, in dem die Bindungslängen der verbrückenden Sauerstoffe mit  $2.04 \pm 0.02 \text{ \AA}$  konvergent zu den in **47** gefundenen Abständen sind. Auch die übrigen Bindungslängen sind vergleichbar.



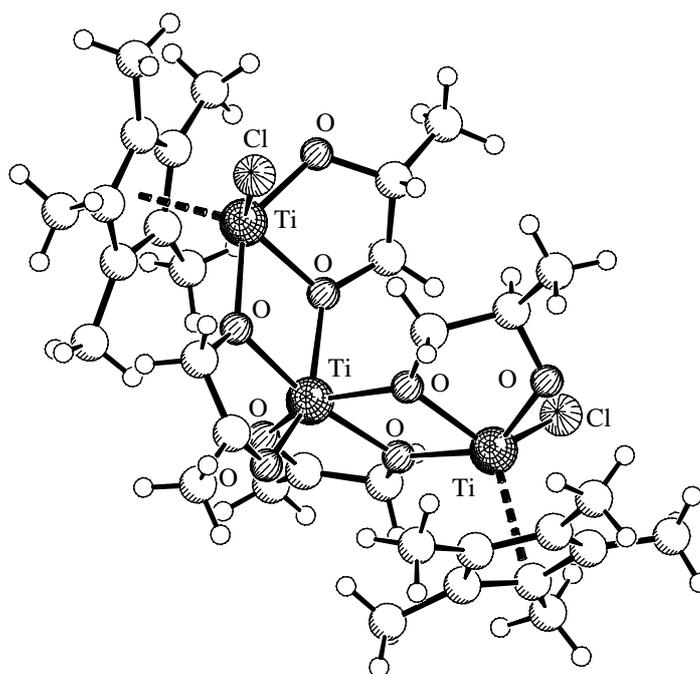
**Abb. 3-7:** Festkörperstruktur von Bis[ $\mu$ -1,2-propyldioxy- $\kappa^2$ -O,O′]( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)titanchlorid] (**45**), kristallisiert aus Pentan.

Bis[ $\mu$ -1,2-propyldioxy- $\kappa^2$ -O,O′]( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)titanchlorid] (**45**) liegt in Lösung in Form zweier Strukturisomere (*cis* / *trans* in Bezug auf die Cp\*-Liganden) vor. Tabelle 3-1 zeigt neben den 600 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Daten für die beiden Isomere zusätzlich die Resonanzen für das Kondensationsprodukt **46**.

Verbindung	CH	CH <sub>2</sub> ( <i>cis</i> zu H-6)	CH <sub>2</sub> ( <i>trans</i> zu H-6)	CH <sub>3</sub>	Cp*
<i>cis</i> -Isomer <b>45</b>	4.36 (m)	4.15 (dd)	3.86 (dd)	0.96 (d)	2.07 (s), 2.04 (s)
<i>trans</i> -Isomer <b>45</b>	4.31 (m)	3.85 (m)		0.86 (d)	2.06 (s)
<b>46</b>	3.46 (m)	3.14 (dd)	2.98 (dd)	0.82 (d)	2.04 (s)

**Tab. 3-1:** Chemische Verschiebungen der 600 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Signale von **45** und **46** in [D<sub>6</sub>]-Benzol bei 298 K.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der trimetallischen Verbindung **46** sind durch die veränderte Umgebung deutlich hochfeldverschoben. Wie schon bei Komplex **47** beobachtet, zeigt auch **46** in Lösung eine hohe Dynamik, so daß nur ein Signalsatz für die Propylenglykolliganden beobachtet wird. Eine Isolierung von Verbindung **46** ist durch fraktionierte Kristallisation bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  möglich. Tetra( $\mu$ -1,2-propyldioxy- $\kappa^2$ -O,O')bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)trinitandichlorid (**46**) kristallisiert in Form roter Nadeln (siehe Abb. 3-8).



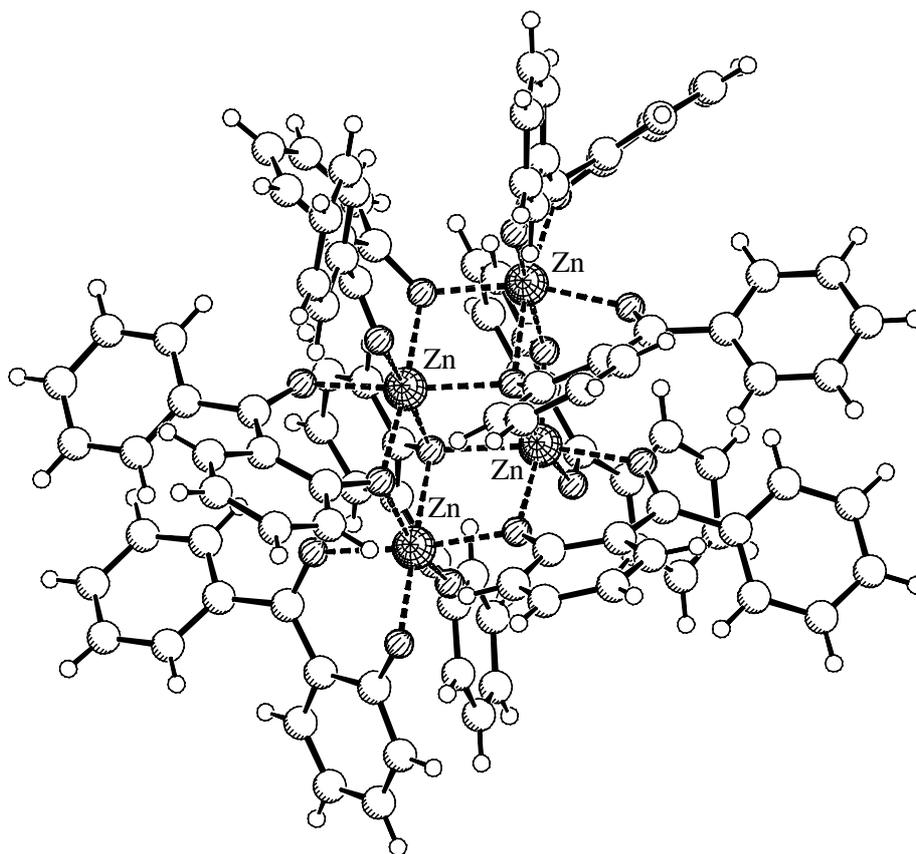
**Abb. 3-8:** Festkörperstruktur von Tetra( $\mu$ -1,2-propyldioxy- $\kappa^2$ -O,O')bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)trinitandichlorid (**46**), kristallisiert aus Pentan.

Während die beiden äußeren Titanzentren erneut in einer verzerrten quadratischen Pyramide vorliegen, ist das mittlere Titanzentrum von sechs Sauerstoffen in einer oktaedrischen Geometrie umgeben. In dieser Oktaedersphäre sind nur zwei Sauerstoffe mit einem Abstand von  $1.83(4)\text{ \AA}$  und  $1.84(4)\text{ \AA}$  direkt an das Metall gebunden; die vier weiteren Sauerstoffatome haben einen Abstand zwischen  $2.02$  und  $2.04\text{ \AA}$  zum Metallzentrum. Das Strukturprinzip des viergliedrigen  $\text{Ti}_2\text{O}_2$ -Cyclus zur Stabilisierung der elektronendefizitären Metallatome wird in diesem Komplex zweimal gefunden.

### 3.3 Synthese von Bis(2-oxobenzophenonato)zink (63) und Bis(2-oxoaceto-phenonato)zink (64)

Zink-Alkoxide haben vor allem durch *Noyoris* Arbeiten zur asymmetrischen Synthese große Aufmerksamkeit erlangt.<sup>12</sup> Sie finden aber auch Verwendung als Precursor für neue ZnO-haltige Keramiken und als Modelle für Zink-Enzyme.<sup>13</sup>

Die beiden in dieser Arbeit dargestellten Zink-Alkoxide **63** und **64** sind durch Umsetzung von Hydroxybenzophenon mit Diethylzink bzw. Hydroxyacetophenon mit Dimethylzink unter Alkanbildung in Dichlormethan zugänglich. Bis(2-oxobenzophenonato)zink (**63**) kann mit einer Ausbeute von 93 % isoliert werden und kristallisiert durch langsames Abdampfen einer gesättigten Dichlormethan-Lösung in Form hellgelber röntgenfähiger Kristalle (siehe Abb. 3-9).

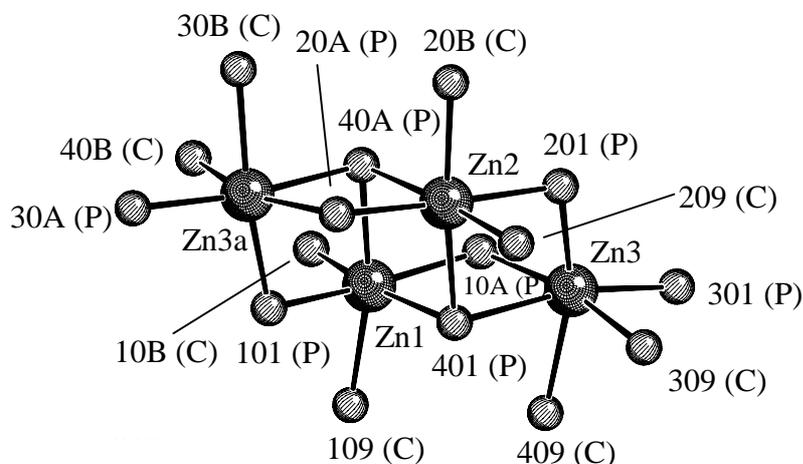


**Abb. 3-9:** Festkörperstruktur von Bis(2-oxobenzophenonato)zink (**63**), kristallisiert aus Dichlormethan.

<sup>12</sup> a) M. Kitamura, S. Suga, H. Oka, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9800; b) M. Kitamura, M. Yamakawa, H. Oka, S. Suga, R. Noyori, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1173; c) R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 34 und darin zitierte Literatur.

<sup>13</sup> M. Tesmer, B. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Commun.* **1997**, 721.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit gibt Abbildung 3-10 die reduzierte Festkörperstruktur, in der nur Sauerstoff- und Zinkatome dargestellt sind, wieder.

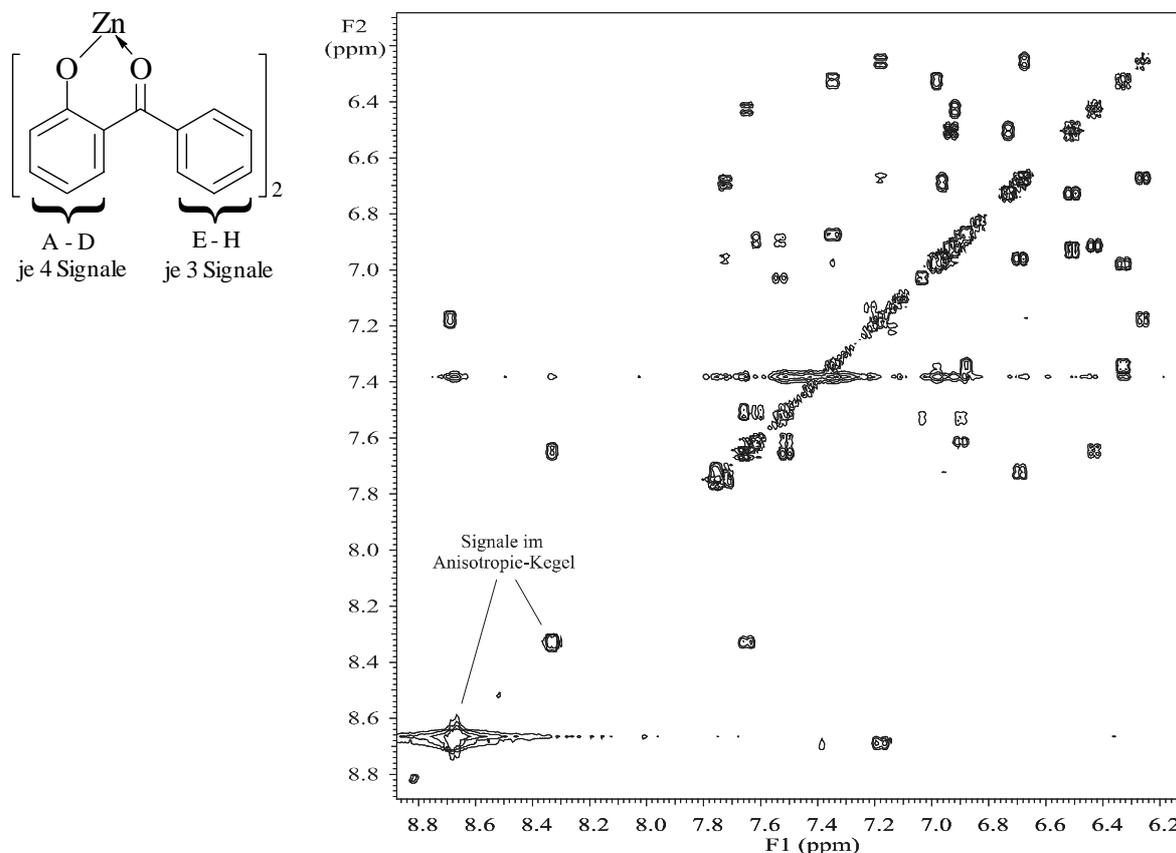


**Abb. 3-10:** Reduzierte Darstellung von Verbindung **63**. Die Atom-Nummerierung entspricht der im Anhang A. Ein (C) bezeichnet einen Carbonyl-Sauerstoff, ein (P) ein phenolisches Sauerstoffatom.

Bis(2-oxobenzophenonato)zink (**63**) ist ein centrosymmetrischer  $Zn_4O_{16}$ -Cluster mit  $C_i$ -Symmetrie. Wie in Abbildung 3-10 zu erkennen ist, kristallisiert das Tetramer nicht in einem für vergleichbare Systeme<sup>14</sup> typischen Kubus. Vielmehr sind je zwei Oktaeder kantenverknüpft. Die Oktaeder sind auf Grund der sperrigen Liganden alle entlang der Längsachse verzerrt. Die Verknüpfung eines Oktaederpaars (Zn3a+Zn2) mit dem zweiten Paar (Zn1+Zn3) erfolgt über die phenolischen Sauerstoffatome 101 und 201 sowie über 40A und 401. Letztere beiden sind jeweils in einer ungewöhnlichen  $\mu_4$ -Koordination an drei Zinkatome gebunden und nehmen im ersten Oktaederpaar eine äquatoriale und im zweiten Paar eine axiale Position ein. Der Bindungsabstand dieser Sauerstoffatome beträgt zu Zn1 2.176 (2) Å, zu Zn2 2.151 (2) Å und zu Zn3 2.205 (2) Å. Alle übrigen phenolischen Sauerstoffatome binden über eine  $\mu_3$ -Koordination. Die Carbonylsauerstoffatome koordinieren nur an jeweils ein Metallzentrum. Die Abstände zu phenolischen Sauerstoffen betragen durchschnittlich 2.02 Å und die zu Carbonylsauerstoffen 2.10 Å.

In Lösung liegt der Komplex **63** vermutlich ebenfalls als tetramerer Cluster vor und weist eine hohe Dynamik auf. Die Dynamik des Systems kann bei 213 K bis auf die Rotation um die Phenyl-Carbonyl-Bindung eingefroren werden. Bedingt durch das Inversionszentrum im Cluster ergeben sich dann insgesamt 8 Signalgruppen, von denen die Gruppen **A** bis **D** jeweils den vier Protonen (insges. 16) am Hydroxyphenol-Ring zuzuordnen sind, während die Gruppen **E** bis **H** jeweils den 5 Protonen am Phenylsubstituenten (3 Resonanzen für die

*ortho*- *meta*- und *para*-ständigen Protonen, insges. 12 Signale) entsprechen. Folglich findet man ebenso wie in der Festkörperstruktur vier unterschiedliche Liganden.



**Abb. 3-11:** 600 MHz  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -GCOSY-Spektrum von Komplex **63** in  $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan bei 213 K.

Die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen gibt Tabelle 3-2 wieder.

A	B	C	D	E	F	G	H
8.69	8.32	7.75	7.35	7.65	7.53	6.93	7.18
7.19	7.65	7.72	6.98	7.62	7.04	6.74	6.68
6.68	6.94	6.97	6.88	7.51	6.91	6.51	6.27
6.26	6.44	6.70	6.33				

**Tab. 3-2:** Chemische Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen von Bis(2-oxobenzophenonato)zink (**63**) in  $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan bei 213 K.

Deutlich tieffeldverschoben sind zwei Dubletts bei 8.69 und 8.32 ppm (vgl. Abb. 3-11). Dabei handelt es sich um zwei  $\alpha$ -ständige Protonen der Hydroxyphenol-Ringe, die in den Anisotropie-Kegel benachbarter Aromaten gelangen. Sie liegen in einer Ebene mit den

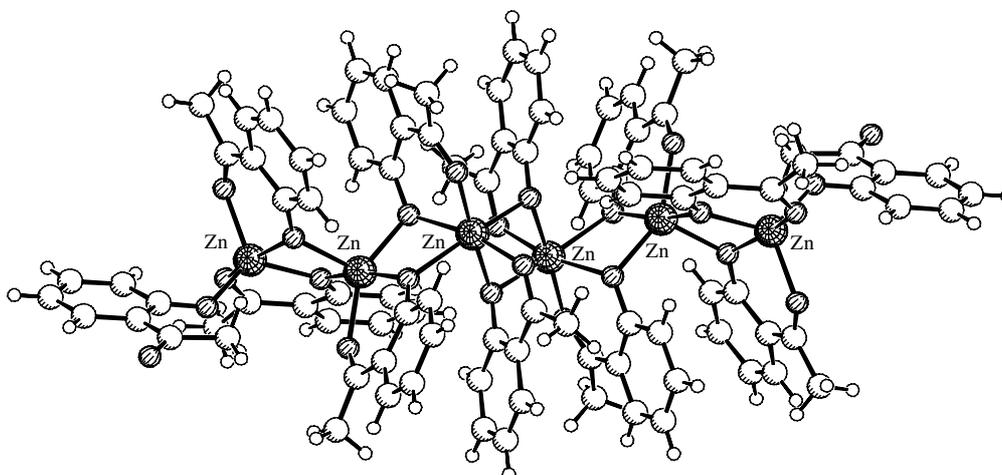
<sup>14</sup> J. Boersma, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 13, 291.

Phenylprotonen und erfahren durch den Anisotropie-Effekt<sup>15</sup> eine Verschiebung zu tiefem Feld. Gemäß den Daten der Festkörperstruktur kommen dafür nur vier Protonen in Frage, die in Tabelle 3-3 wiedergegeben sind. Alle übrigen Protonen sind mit  $3.32 \pm 0.08 \text{ \AA}$  von benachbarten Aromaten entfernt.

Ring	C202-C207	C302-C307	C402-C407
Proton (Abstand zum Phenylring)	H312* (2.80 Å)	H212* (2.85 Å) H415* (2.86 Å)	H315* (2.85 Å)

**Tab. 3-3:** Abstände der  $\alpha$ -ständigen Protonen der Hydroxyphenol-Ringe von benachbarten Aromaten in **63**. Der Abstand eines Protons zum eigenen Ringzentrum beträgt 2.33 Å.

Bis(2-oxoacetophenonato)zink (**64**) wird mit einer Ausbeute von 96 % durch Zugabe von Hydroxyacetophenon zu Dimethylzink in Dichlormethan synthetisiert. Röntgenfähige Kristalle des Zink-Komplexes erhält man durch Diffusion von Toluol in eine gesättigte Lösung von **64** in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Die Struktur ist in Abbildung 3-12 dargestellt.



**Abb. 3-12:** Festkörperstruktur von Bis(2-oxoacetophenonato)zink (**64**), kristallisiert durch Diffusion von Dichlormethan in Toluol bei Raumtemperatur.

Die Verbindung **64** kristallisiert in einer ungewöhnlichen hexameren Kettenstruktur. In dieser Struktur sind die phenolischen Sauerstoffatome  $\mu_3$  mit zwei Zinkatomen verknüpft; der Bindungsabstand beträgt durchschnittlich 1.99 Å. Die Carbonylsauerstoffatome koordinieren an jeweils nur ein Zinkatom und zwar nicht an dasselbe Metallatom wie die Phenolsauer-

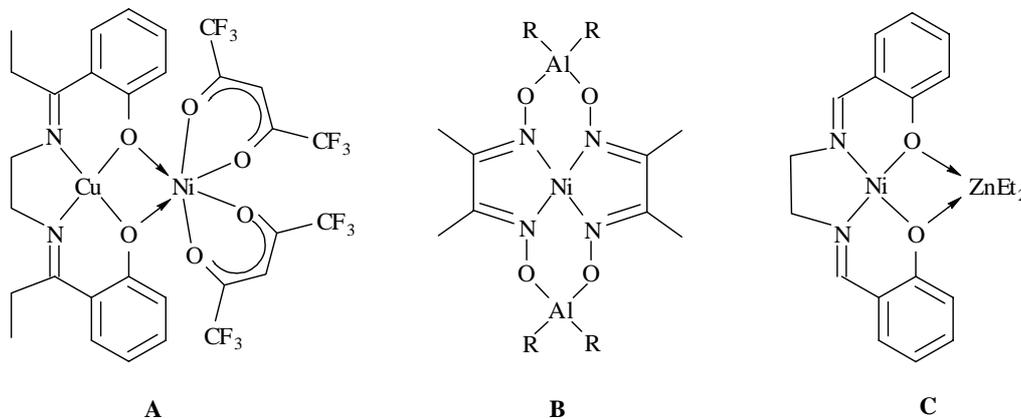
<sup>15</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995, Seite 105.

stoffatome, sondern versetzt an den nächsten Zink-Nachbarn. Dadurch wird die Kette aufgebaut. Ihr durchschnittlicher Abstand zum Zink beträgt 2.1 Å. Die beiden Carbonylsauerstoffatome an den äußeren Oxoacetophenon-Liganden koordinieren nicht. Die beiden zentralen Zinkatome werden in einer verzerrten Oktaederstruktur von sechs Sauerstoffatomen umgeben; die vier äußeren Zinkatome befinden sich im Zentrum von verzerrten quadratischen Bipyramiden mit axialen Bindungswinkeln O-Ti-O zwischen 163.6° und 176.1°.

In Lösung liegt Verbindung **64** aufgrund der Schärfe der Resonanzen vermutlich als Monomer vor. Eine Dynamik der Oxoacetophenon-Liganden wird nicht beobachtet. Das zum Phenolsauerstoff  $\alpha$ -ständige Proton ist im  $^1\text{H-NMR}$  in [D]-Chloroform als Dublett vom Dublett bei 7.49 ppm zu erkennen. Es koppelt sowohl mit dem benachbarten Signal ( $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz), welches zum Dublett vom Dublett vom Dublett bei 7.19 ppm aufspaltet, als auch mit dem übernächsten Proton bei 6.51 ppm ( $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz). Das zweite *ortho*-ständige Proton zeigt ein Dublett vom Dublett bei 6.91 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz). Die Methylgruppe erzeugt ein Singulett bei 2.41 ppm.

### 3.4 Reaktionen zwischen Titan- und Zinkalkoxiden

Ende der 60er Jahre beschrieben Sinn et al. erstmals die Verwendung von tetradentaten Schiff-Base-Metallkomplexen als Liganden für Adduktreaktionen zu dimetallischen Verbindungen.<sup>16</sup> Diese Komplexe koordinieren über ihre *cis*-ständigen Sauerstoffatome an ein weiteres Metall (siehe Abb. 3-13).

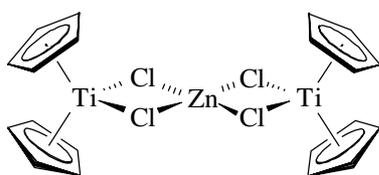


**Abb. 3-13:** Beispiele für Schiff-Base Metallkomplexe als Liganden nach Sinn (A), Vioculescu (B) und Goedken (C).

<sup>16</sup> a) S. J. Gruber, C. M. Harris, E. Sinn, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1967**, 3, 496; b) S. J. Gruber, C. M. Harris, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 268; c) C. M. Harris, E. Sinn, *Coord. Chem. Rev.* **1969**, 4, 391 und darin zitierte Literatur; d) S. Kokot, C. M. Harris, E. Sinn, *Aust. J. Chem.* **1972**, 25, 45.

Weitere Beispiele wurden in den folgenden Jahren insbesondere hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht.<sup>17</sup>

Die bisher vorgestellten Alkoxid-Komplexe weisen ebenfalls *cis*-ständige Sauerstoffe im Koordinationspolyeder auf und zusätzlich eine koordinierende Carbonylfunktion. Sie wurden daher auf ihre Eignung als Liganden für heterodimetallische Komplexe untersucht.



**Abb. 3-14:** Erste Titan-Zink-Verbindung nach *Salzmann*.

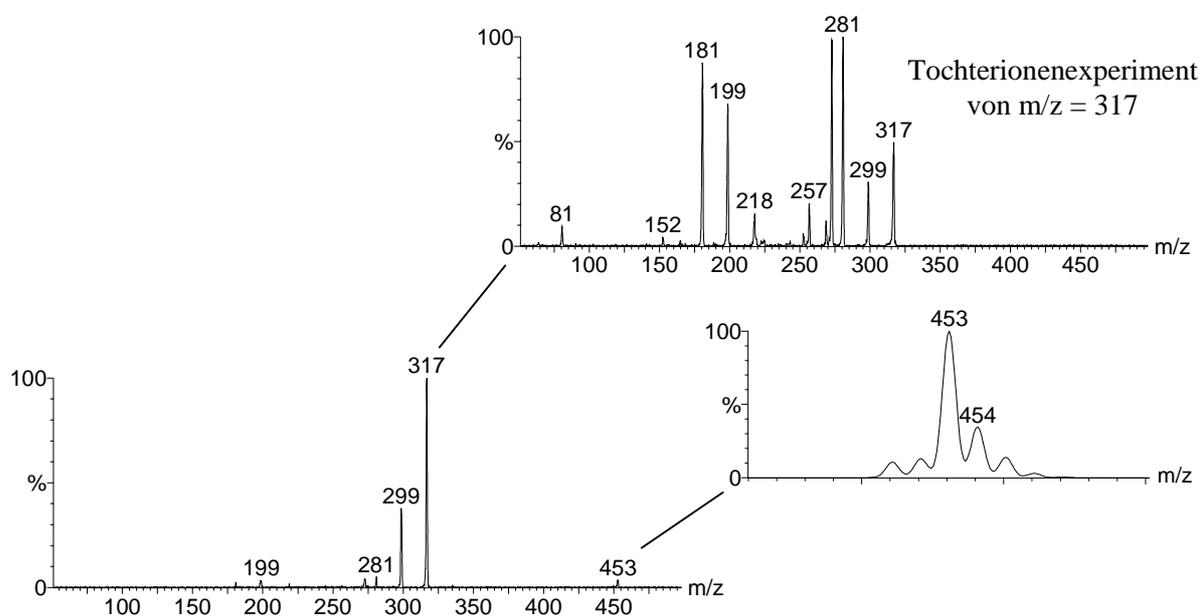
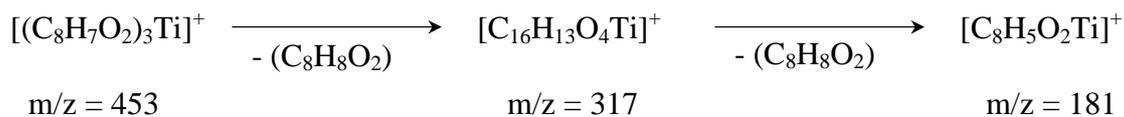
Dazu wurden die Titan-Komplexe **48** und **50** mit verschiedenen Zink-Verbindungen umgesetzt. Analog der Synthese der ersten isolierten organometallischen Titan-Zink-Verbindung (siehe Abb. 3-14)<sup>18</sup> wurden die Komplexe **48** und **50** in Dichlormethan mit Zinkstaub versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Eine Reaktion konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Der Zusatz von sublimiertem Zinkchlorid zu einer Lösung von Komplex **48** oder **50** in Dichlormethan führte ebenfalls zu keiner Reaktion. Nur die Edukte können reisoliert werden. Versetzt man Diethylzink mit Komplex **50** in Acetonitril, um analog zu *Goedkens* Nickel-Zink Komplex ein dimetallisches System aufzubauen, so erfolgt die Abstraktion der Chloride am Titanzentrum durch das Zink-Reagenz. Es konnte nur ein Zinkdichlorid-Acetonitriladdukt nachgewiesen werden.<sup>19</sup>

Bei der Umsetzung von (2-Oxoacetophenonato)(tetrahydrofurano)titantrichlorid (**50**) mit einer äquimolaren Menge Bis(2-oxoacetophenonato)zink (**64**) in Dichlormethan erhält man das in der Abbildung 3-15 dargestellte Massenspektrum (Probe von 1 ml). Darin kann das Kation **65** (siehe Abb. 3-16) als 453 m/z-Fragment nachgewiesen werden:

<sup>17</sup> a) M. D. Hobday, T. D. Smith, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1085; b) M. D. Hobday, T. D. Smith, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1453; c) N. B. O'Bryan, T. O. Maier, I. C. Paul, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6640; d) C. J. O'Connor, D. P. Freyberg, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1077; e) M. Nakamura, H. Ōkawa, S. Kida, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 62, 201; f) S. A. Patil, V. H. Kulkarni, *Polyhedron* **1984**, 3, 21; g) F. Teixidor, T. Flor, J. Casabó, C. Miravittles, J. Rius, E. Molins, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 122, 95; h) S. J. Dzigan, V. L. Goedken, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 356, 249; i) F. Teixidor, J. Colomer, J. Casabó, E. Molins, C. Miravittles, F. Palicio, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 147, 151; j) D. A. Atwood, M. P. Remington, D. Rutherford, *Organometallics* **1996**, 15, 4763 und darin zitierte Literatur.

<sup>18</sup> a) J.-J. Salzmann, *Helv. Chim. Acta* **1968**, 51, 526; b) M. L. H. Green, C. R. Lucas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1000. Der grüne Titan(III)-Komplex ist für katalytische Anwendungen zu instabil, wie eigene Untersuchungen zeigten.

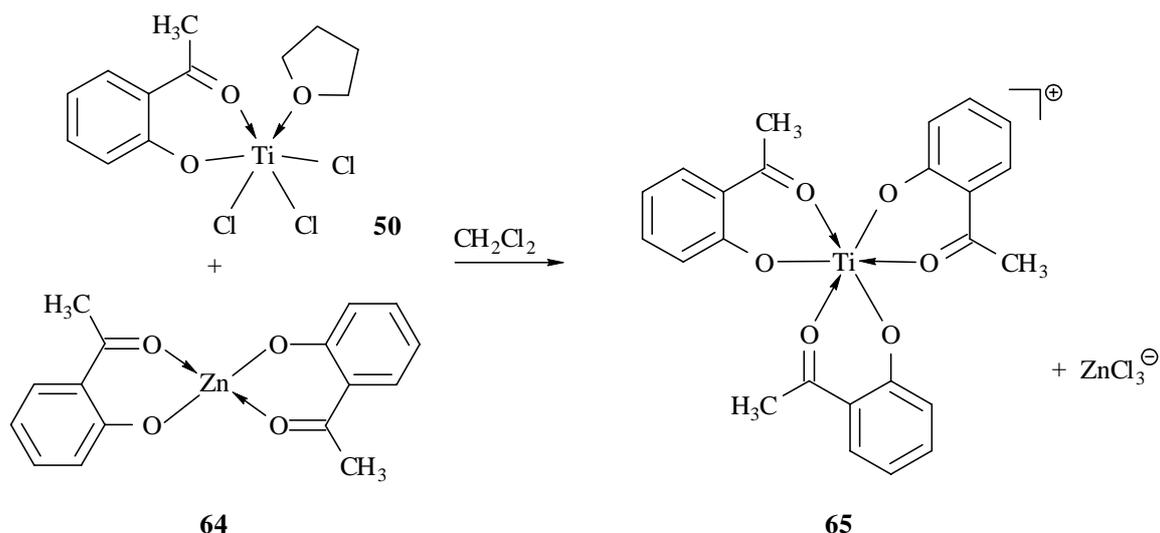
<sup>19</sup> C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Zn kristallisiert in Form gelber orthorhombischer Kristalle während der Reaktion aus [1748.ERK; SNE526].



**Abb. 3-15:** ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum von Verbindung **65** und ESI<sup>+</sup>-Tochterionenmassenspektrum des Fragments m/z = 317.

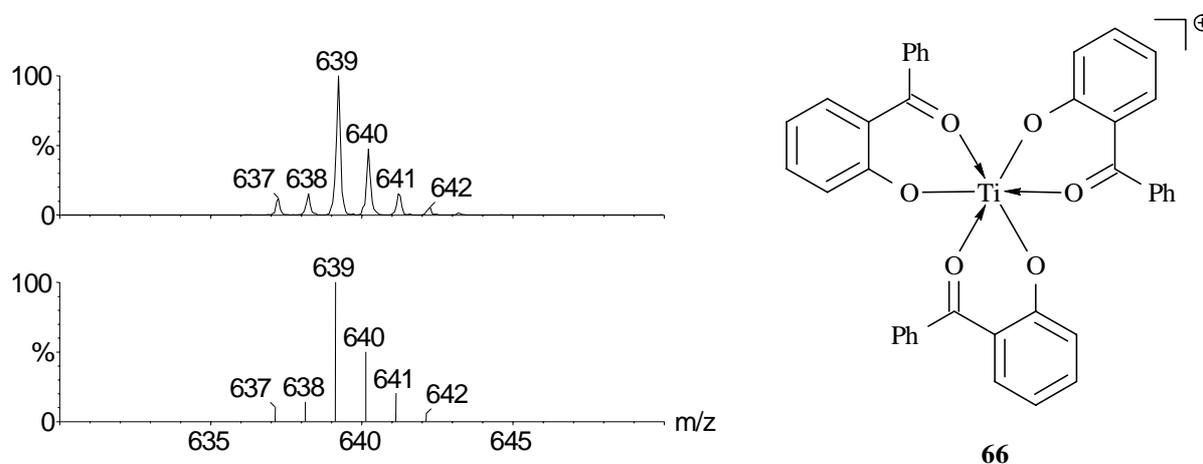
Die Isotopenverteilung für m/z = 453 entspricht der Titan-Isotopenverteilung und die Signale sind identisch mit den simulierten Signalen<sup>20</sup> für  $[(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Ti}]^+$ . Das Fragment m/z = 317 ist ausreichend stabil, um es einem Tochterionenexperiment unterziehen zu können. Hierbei gelingt der Nachweis des m/z = 181 Fragments, bei dem nur noch ein Ligand an das Titan gebunden ist. Die Signale bei m/z = 299, 281 und 199 werden durch Wasserabspaltung bzw. Anlagerung erzeugt. Zink wird als  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  im anionischen ESI-Massenspektrum nachgewiesen; zusätzliche Chloride stammen möglicherweise vom verwendeten Lösungsmittel Dichlormethan.

<sup>20</sup> Simuliert mit dem Isotopenberechnungsprogramm *MassLynx* 3.5 der Firma *Micromass*.



**Abb. 3-16:** Reaktion von (2-Oxoacetophenonato)(tetrahydrofurano)titantrichlorid (**50**) mit Bis(2-oxoacetophenonato)zink (**64**) zu Verbindung **65**.

Zu vergleichbaren Ergebnissen gelangt man auch, wenn man Komplex **48** einsetzt. Hier kann das  $m/z = 639$  Fragment als Kation  $[(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2)_3\text{Ti}]^+$  (**66**) nachgewiesen werden. Das Massenspektrum ist identisch mit dem simulierten Spektrum<sup>20</sup> (siehe Abb. 3-17).



**Abb. 17:** Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ESI<sup>+</sup>-Massenspektrum der Verbindung **66**.

Der Zirconium-Komplex **49** sowie das sauerstoffreiche Titan-Dimer **45** wurden ebenfalls mit verschiedenen Zink-Reagenzien umgesetzt. Bei keiner dieser Reaktionen kann jedoch ein Titan-Zink-Fragment massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

### 3.5 Fazit

In diesem Kapitel wurde die Synthese und Charakterisierung von verschiedenen mehrkernigen Titan- und Zink-Komplexen unter Verwendung eines chelatisierenden Diols oder Hydroxyketons beschrieben. Zentrales Element aller Festkörperstrukturen ist ein  $M_2O_2$ -Vierring, über den die Metalle ihr Elektronendefizit ausgleichen.

Pentamethylcyclopentadienyltrimethyltitan (**44**) reagiert mit Propylenglykol unter intermolekularer Stabilisierung zum Dimer **47**. Die Reaktion verläuft unter Einbindung von drei Propylenglykoleinheiten. Das Produkt aus Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid (**43**) und Diol dimerisiert zum Komplex **45**. Hierbei kann als Folgereaktion die interessante Kondensation zum trimetallischen Komplex **46** beobachtet werden.

Die Zink-Komplexe **63** und **64** liegen im Festkörper in ungewöhnlichen oligomeren Strukturen vor. **63** bildet einen centrosymmetrischen tetrameren Cluster, in dem zwei Oktaeder kantenverknüpft vorliegen, und zwei der phenolischen Sauerstoffatome  $\mu_4$  an drei Zinkatome koordinieren. Diese Struktur bleibt vermutlich auch in Lösung erhalten. Komplex **64** kristallisiert in einer hexameren Kettenstruktur, in der die Oxoacetophenonato-Liganden jeweils zum nächsten Metallzentrum verbrücken. In Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des verwendeten Hydroxyketons wird folglich entweder eine kubische oder eine kettenartige Festkörperstruktur in diesen Zinkclustern ausgebildet.

Bei der Umsetzung der in Kapitel 2 beschriebenen Alkoxid-Komplexe mit verschiedenen Zink-Reagenzien konnte keine Bildung von bimetallischen Addukten beobachtet werden. Der Zusatz von Zink oder Zinkchlorid führt zu keiner Reaktion, während die Umsetzung mit Dialkylzink in der Abstraktion der Chloridliganden resultiert. Bei Verwendung der Zink-Komplexe **63** und **64** kann ein Ligandenaustausch beobachtet werden. Die ionischen Verbindungen **65** und **66** und ebenso  $[ZnCl_4]^{2-}$  können massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Demzufolge verhindert die hohe Oxophilie des Titans die Bildung von heterometallischen Verbindungen.

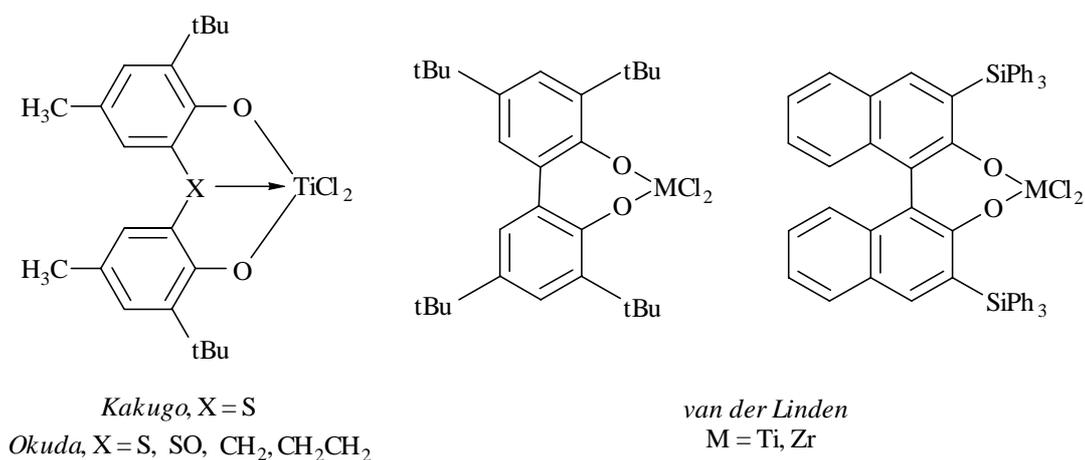
## Kapitel 4

# Polymerisation von $\alpha$ -Olefinen mit Alkoxidmetall-Komplexen

### 4.1 Alkoxidmetall-Komplexe in Olefin-Polymerisationen

Achtzig Prozent aller metallorganischen Übergangsmetallverbindungen verwenden Cyclopentadienyl-Liganden.<sup>1</sup> Die Modifikation dieser Liganden führt zu Systemen, die in der Lage sind, eine Vielzahl von Polymeren mit neuen Stereostrukturen darzustellen (vgl. Kapitel 1).<sup>2</sup> Forschergruppen wenden sich inzwischen aber zunehmend auch Alternativen wie Amido- und Alkoxid-Liganden zu. Insbesondere die chelatisierenden Alkoxide erscheinen hier vielversprechend. Entsprechende Alkoxid-Komplexe sind wesentlich hydrolyseunempfindlicher und daher bestens für Katalysebedingungen geeignet. Außerdem können die stereochemisch rigiden Strukturen der Liganden leicht modifiziert werden.

Trotz dieser Vorteile wurden Alkoxidmetall-Komplexe jedoch bisher kaum in Polymerisationsprozessen eingesetzt. 1989 beschrieb *Kakugo* erstmals, daß der Prekatalysator 2,2-Thio-bis(6-*tert*-butyl-1,4-methylphenoxy)titandichlorid nach Aktivierung mit Methylalumoxan eine hohe Aktivität bei der Olefinpolymerisation aufweist.<sup>3</sup> Das System wurde in erster Linie für die Copolymerisation von Ethen mit Styrol verwendet.



**Abb. 4-1:** Prekatalysatoren für die Olefinpolymerisation nach *Kakugo*, *Okuda* und *van der Linden*.

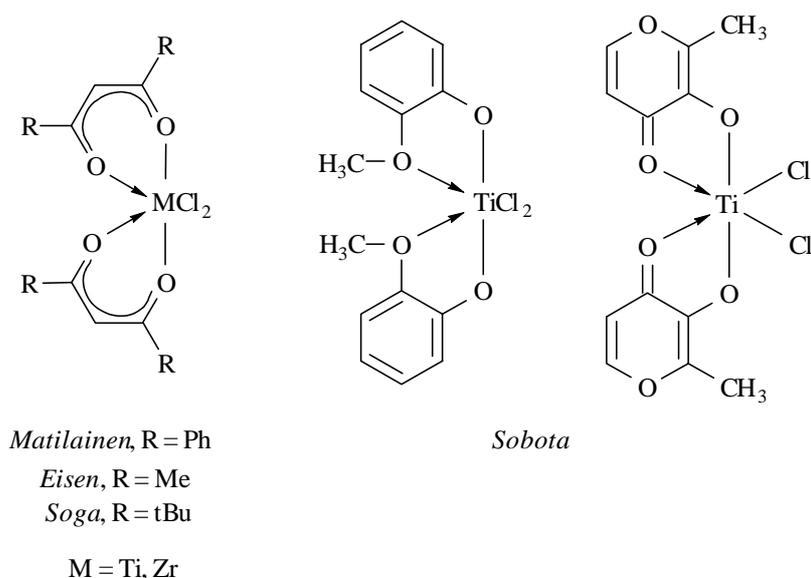
<sup>1</sup> C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 291.

<sup>2</sup> Eine umfassende Übersicht zu stereoselektiven Katalysatoren bietet: G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1223.

<sup>3</sup> a) T. Miyatake, K. Mizunuma, Y. Seki, M. Kakugo, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1989**, 10, 349; b) T. Miyatake, K. Mizunuma, M. Kakugo, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1993**, 66, 203.

Eine Charakterisierung des Prekatalysators erfolgte einige Jahre später durch *Mülhaupt* und *Okuda*.<sup>4</sup> Die hohe Aktivität des 2,2-Thiobis(6-*tert*-butyl-1,4-methylphenoxy)titan-dichlorid wurde auf Grundlage von theoretischen Berechnungen auf die Koordination des Schwefels an das Metallzentrum zurückgeführt.<sup>5</sup>

Die Arbeitsgruppen *van der Linden*<sup>6</sup> und *Okuda*<sup>7</sup> publizierten in den folgenden Jahren weitere Gruppe-4 Alkoxid-Prekatalysatoren (siehe Abb. 4-1), die nach Aktivierung mit Methylalumoxan Ethen und Hexen polymerisieren und darüber hinaus in der Lage sind Ethen-Styrol-Copolymere darzustellen. Propen wurde erstmals 1998 von *Soga* et al. mit einem Magnesiumchlorid-geträgerten Bis( $\beta$ -diketonato)dichlorotitan-Katalysator polymerisiert (siehe Abb. 4-2).<sup>8</sup> *Eisen* et al. verwendeten analoge Alkoxide und konnten damit sowohl elastomeres (max. 28 % *mmmm*) als auch isotaktisches Polypropylen (99 % *mmmm*) synthetisieren.<sup>9</sup>



**Abb. 4-2:** Prekatalysatoren für die Olefinpolymerisation nach *Matilainen*,<sup>10</sup> *Eisen*, *Soga* und *Sobota*.

Liganden mit einer Etherfunktion (Guaiacol = O,O'-2-Methoxyphenol) bzw. einer Keto-funktion (Maltol = O,O'-3-Oxy-2-methylpyran-4-on) wurden jüngst für die Polymerisation von Ethen verwendet.<sup>11</sup> Hierbei wurden bereits hohe Aktivitäten erzielt.

<sup>4</sup> F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, S. Fokken, J. Okuda, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1562.

<sup>5</sup> R. D. J. Froese, D. G. Musaeu, T. Matsubara, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7190.

<sup>6</sup> A. v. d. Linden, C. J. Schaverien, N. Meijboom, C. Ganter, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3008.

<sup>7</sup> S. Fokken, J. Okuda, F. G. Sernetz, R. Mülhaupt, *Organometallics* **1997**, *16*, 4240.

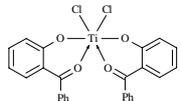
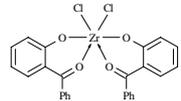
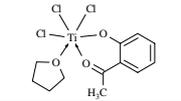
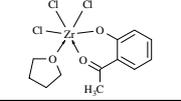
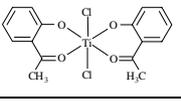
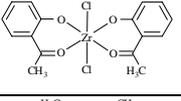
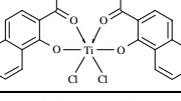
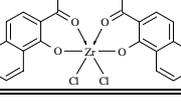
<sup>8</sup> K. Soga, E. Kaji, T. Uozumi, *J. Polymer Sci.: Part A* **1998**, *36*, 129.

<sup>9</sup> M. Shmulinson, M. Galan-Fereres, A. Lisovskii, E. Nelkenbaum, R. Semiat, M. S. Eisen, *Organometallics* **2000**, *19*, 1208.

<sup>10</sup> L. Matilainen, I. Mutikainen, M. Leskelä, *Acta Chem. Scan.* **1996**, *50*, 755.

## 4.2 Polymerisation von Ethen mit Gruppe-4 Alkoxid-Metallkomplexen

Alle in Kapitel 2 vorgestellten Alkoxidmetallkomplexe wurden bezüglich ihrer Eigenschaften als Katalysatoren für die Ethenpolymerisation getestet. Sämtliche Polymerisationsexperimente wurden in einem 1l-Glasautoklaven bei 20 und 60 °C durchgeführt, um so einen möglichen Temperatureinfluß untersuchen zu können. Die katalytisch aktive Spezies wurde durch Aktivierung des Alkoxidmetallkomplexes mit Methylalumoxan-Lösung in Toluol generiert und dann in den Autoklaven eingespritzt.

Nr.	Prekatalysator	Verb. Nr.	T [°C]	PE [g]	Aktivität <sup>a)</sup>	Smp. [°C]
1		<b>48</b>	20	0.93	155	126.7
2		<b>48</b>	60	0.38	63	124.0
3		<b>49</b>	20	1.58	264	129.5
4		<b>49</b>	60	2.89	482	129.3
5		<b>50</b>	20	1.57	261	122.8
6		<b>50</b>	60	0.84	140	130.3
7		<b>51</b>	20	2.61	435	127.4
8		<b>51</b>	60	3.15	525	125.8
9		<b>52</b>	20	1.71	285	123.1
10		<b>52</b>	60	1.48	247	124.8
11		<b>53</b>	20	2.57	428	128.3
12		<b>53</b>	60	1.28	213	126.6
13		<b>54</b>	20	0.88	147	127.2
14		<b>54</b>	60	0.96	160	128.3
15		<b>55</b>	20	1.61	268	134.8
16		<b>55</b>	60	1.13	188	130.3

**Tab. 4-1:** Ergebnisse der Ethenpolymerisationen mit Alkoxid-Metallkomplexen. Das Verhältnis von Metall im Prekatalysator zu Aluminium im Aktivator beträgt in sämtlichen Experimenten 1 mol zu 1700 mol. <sup>a)</sup> Aktivität = [kg PE (mol [Kat.]·bar·h)<sup>-1</sup>]

Der heute allgemein anerkannte Mechanismus von *Cossee* und *Arlman*<sup>12</sup> für die Olefin-Polymerisation durch Übergangsmetallkatalysatoren (vgl. Kapitel 1) kann auch für Alkoxid-

<sup>11</sup> P. Sobota, K. Przybylak, J. Utko, L. B. Jerzykiewicz, A. J. L. Pombeiro, M. F. C. Guedes da Silva, K. Szczegot, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 951.

<sup>12</sup> a) P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 80; b) E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 99; c) M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395.

metall-Komplexe angenommen werden.<sup>5</sup> In den Polymerisationsexperimenten wurden Aktivitäten von bis zu 525 kg PE (mol [Kat.]·bar·h)<sup>-1</sup> gefunden. Verglichen mit den publizierten Aktivitäten der Bisphenoxid- und Bisnaphthoxid-Metall-Komplexen (152 - 390 kg PE (mol [Kat.]·bar·h)<sup>-1</sup>)<sup>6</sup> sind sie deutlich höher; dem Vergleich mit dem *Kaminsky*-System (Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO)<sup>13</sup> halten sich jedoch nicht stand.

Einige qualitative Tendenzen können in Tabelle 4-1 beobachtet werden. Die Aktivitäten der Zirconium-Alkoxidkomplexe sind höher als die der Titan-Komplexe. Während die Titan-Verbindungen mit erhöhter Temperatur in ihrer Reaktivität abnehmen, zeigen vor allem die Zirconium-Verbindungen **49** und **51** eine bessere Aktivität bei 60 °C. Der Effekt einer sterischen Abschirmung des Reaktionshalbraumes kann bei den Naphthol-substituierten Komplexen **54** und **55** beobachtet werden; denn bei ihnen finden sich geringe Aktivitäten. Die im Festkörper gefundene *trans*-Stellung der Chloride in Verbindung **52** wirkt sich offensichtlich nicht stark auf die Aktivität aus. Es wurde bereits in Kapitel 2 aufgrund der NMR-Daten auf eine hohe Dynamik der Liganden in Lösung geschlossen. Die Schmelzpunkte (DSC) der synthetisierten Polymere liegen zwischen 122.8 und 134.8 °C. Der Schmelzpunkt von HDPE beträgt mit ungefähr 135 °C wohingegen der von LDPE um 20 °C niedriger ist.<sup>14</sup> Deshalb kann auf ein Polymer mit nur geringen Verzweigungen geschlossen werden.

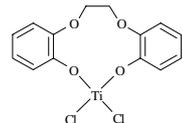
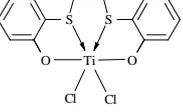
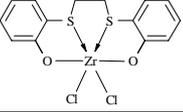
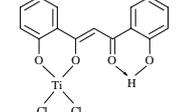
Bei Polymerisationsexperimenten mit den verbrückten Ligandsystemen **26**, **30** und **32** werden moderate Ausbeuten von 133 bis 243 kg PE (mol [Kat.]·bar·h)<sup>-1</sup> erreicht (siehe Tabelle 4-2), die mit *van der Lindens*<sup>6</sup> Bisphenoxid- und Bisnaphthoxid-Metallkomplexen vergleichbar sind. Zwar zeigt der Titan-Komplex **68** mit zwei Schwefelatomen im Liganden die höchste Aktivität, jedoch ist nicht der drastische Anstieg wie bei *Kakugos*<sup>3</sup> Komplex (siehe Abb. 4-1) von 820 kg PE (mol [Kat.]·bar·h)<sup>-1</sup> zu beobachten. Es wird vermutet, daß das katalytisch aktive Kation in *Kakugos* System durch das einzelne Schwefelatom eine zusätzliche Stabilisierung zu einem tetravalenten System erfährt.<sup>5</sup> Die Aktivitäten direkt zu vergleichen ist jedoch schwierig, da *Kakugo* ungewöhnliche Reaktionsbedingungen gewählt hat: sehr kurze Reaktionszeit (10 Sekunden), sehr geringes Reaktorvolumen (10 ml Toluol) und einen hohen Überschuß an Methylalumoxan<sup>15</sup> (5000 Äquivalente). Auffallend ist die Aktivität der Disulfid-verbrückten Zirconiumverbindung **69** von 175 kg PE

<sup>13</sup> W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, 7, 2375.

<sup>14</sup> R. Mülhaupt, B. Rieger, *Chimia* **1995**, 49, 486.

<sup>15</sup> Ein Anstieg der katalytischen Aktivität proportional zum Verhältnis [MAO]/[Zr] wurde von *Chien* et al. beobachtet: G. H. Llinas, R. O. Day, M. D. Rausch, J. C. Chien, *Organometallics* **1993**, 12, 1283.

(mol [Kat.]·bar·h)<sup>-1</sup>. Sowohl *van der Linden*<sup>6</sup> als auch *Okuda*<sup>16</sup> berichteten, daß ihre Zirconium-Schwefel-Komplexe inaktiv waren. Insgesamt fallen die Aktivitäten für die verbrücketen Alkoxid-Komplexe **67** - **70** niedriger aus als bei den unverbrückten Systemen **48** - **55**. Mögliche Ursache könnte eine teilweise Spaltung der Brücke durch den reduzierenden Aktivator Methylalumoxan und die anschließende Zersetzung sein.

Nr.	Prekatalysator	Verb. Nr.	T [°C]	PE [g]	Aktivität <sup>a)</sup>	Smp. [°C]
17		<b>67</b>	20	0.80	133	130.1
18		<b>68</b>	20	1.46	243	127.0
19		<b>69</b>	20	1.05	175	129.4
20		<b>70</b>	20	0.89	148	126.9

**Tab. 4-2:** Ergebnisse der Ethenpolymerisationen mit Alkoxid-Metallkomplexen. Das Verhältnis von Metall im Prekatalysator zu Aluminium im Aktivator beträgt in sämtlichen Experimenten 1 mol zu 1700 mol. <sup>a)</sup> Aktivität = [kg PE (mol [Kat.]·bar·h)<sup>-1</sup>]

### 4.3 Polymerisation von Styrol mit Gruppe-4 Alkoxidmetall-Komplexen

Seit der Entdeckung der Ziegler-Natta-Katalysatoren wurden intensive Studien bezüglich der stereospezifischen Polymerisation von Olefinen unternommen. In den meisten Fällen resultiert die Polymerisation von Vinyl-Monomeren in der Bildung von isotaktischem Polymer. Isotaktisches Polystyrol, daß erstmals 1955 von *Natta* synthetisiert wurde,<sup>17</sup> ist ein semi-kristallines Polymer mit hohem Schmelzpunkt (240 °C). Verschiedene Unternehmen haben versucht, dieses Polymer zu kommerzialisieren. Die Kristallisationsrate ist aber zu niedrig für gängige Spritzgußverfahren.

<sup>16</sup> J. Okuda, S. Fokken, T. Kleinhenn, T. P. Spaniol, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1321.

<sup>17</sup> G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, *Macromol. Chem.* **1958**, 28, 253.

Die erste syndiospezifische Styrolpolymerisation wurde 1986 von *Ishihara et al.* mit dem Katalysatorsystem Bis(cyclopentadienyl)titan-dichlorid/Methylalumoxan durchgeführt.<sup>18</sup> Syndiotaktisches Polystyrol weist eine wesentlich höhere Kristallisationsrate als isotaktisches Polystyrol auf. Die geringe Dichte, die geringe Dielektrizitätskonstante und das hohe Elastizitätsmodul sowie die hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasser und anderen Chemikalien macht das Polymer zu einem vielversprechendem Material mit großem Anwendungsspektrum.<sup>19</sup> Es wird derzeit von *Idemitsu Petrochemical Co. Ltd.* unter dem Handelsnamen XAREC sowie von *Dow Chemical Co.* unter dem Handelsnamen QUESTRA vermarktet.

Katalysatoren für die syndiospezifische Polymerisation von Styrol sind typischerweise Gruppe-4 Metallkomplexe, vor allem Titan-Verbindungen mit Methylalumoxan oder Boraten als Cokatalysatoren. Industrielle Anwendung findet heutzutage (Pentamethylcyclopentadienyl)titantrimethoxid in Verbindung mit Methylalumoxan und Triisobutylaluminium.<sup>20</sup>

Basierend auf mechanistischen Untersuchungen wird das  $\eta^2$ -koordinierte Styrolmolekül durch [2,1]-Insertion in das entstehende Polymer eingebaut (siehe Abb. 4-3). Dies konnten *Ishihara et al.* durch Methanolyse der Polymermischung beweisen, bei der sie ausschließlich *n*-Propylbenzol isolierten (bei einer primären Insertion würde man *i*-Propylbenzol erhalten).<sup>19b</sup> *Grassi et al.* konnten durch Experimente mit dem syndiotaktischen Copolymer von *cis*- $\beta$ -Deuterostyrol mit Perdeuterostyrol zeigen, daß die Addition des Kettenendes an die Doppelbindung in *cis*-Stellung zum Monomer verläuft<sup>21</sup> und daß die Kettenfortpflanzung einer *Markov*-Statistik erster Ordnung folgt.<sup>22</sup> Der Kettenabbruch findet vorzugsweise durch  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung statt. Da die Zugabe von Wasserstoff die Aktivität erhöht (0.5 bar H<sub>2</sub> führt zu 100 %iger Aktivitätserhöhung) wurde die Hypothese aufgestellt, daß die Polymerisation primär durch einen Titanhydrid-Komplex katalysiert wird. ESR-Studien deuten ferner auf Titan(III) als katalytisch aktive Spezies hin, da die Zugabe von Styrol deren Anteil drastisch erhöht (von 27 % auf 48 % für das System Tetrabenzyltitan/Methylalumoxan).<sup>23</sup>

<sup>18</sup> a) N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2464; b) N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules* **1988**, *21*, 3356.

<sup>19</sup> Übersichten: a) N. Ishihara, *Makromol. Symp.* **1995**, *89*, 553; b) N. Tomotsu, N. Ishihara, T. H. Newman, M. T. Malanga, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 167; c) P. Longo, A. Proto, A. Zambelli, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3015; d) A. Zambelli, C. Pellecchia, A. Proto, *Makromol. Symp.* **1995**, *89*, 373; e) S. W. Ewart, M. C. Baird, in *Metallocene-based Polyolefins*, Wiley Series in Polymer Science, Eds. J. Scheirs, W. Kaminsky, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2000**, Seite 119ff.

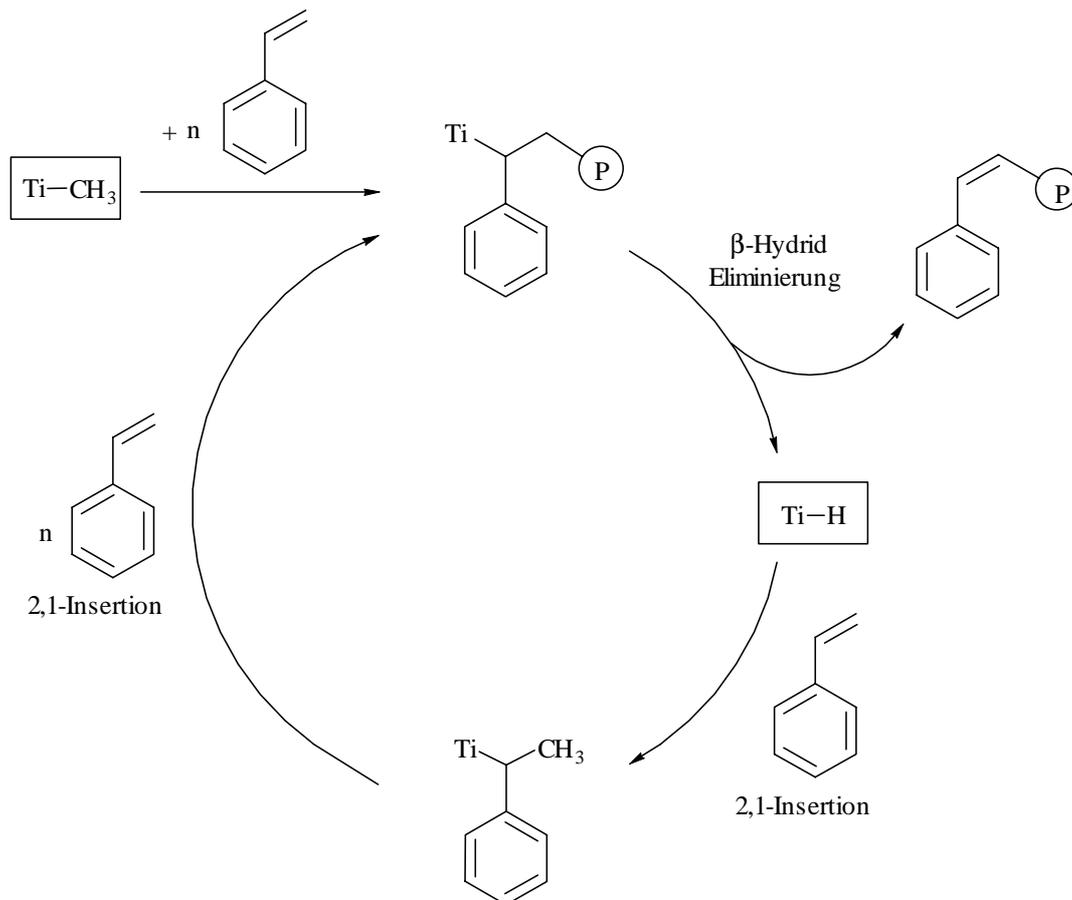
<sup>20</sup> K. B. Sinclair, R. B. Wilson, *Chem. Ind.* **1994**, 857.

<sup>21</sup> P. Longo, A. Grassi, A. Proto, P. Ammendola, *Macromolecules* **1988**, *21*, 24.

<sup>22</sup> A. Zambelli, P. Longo, C. Pellecchia, A. Grassi, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2035.

<sup>23</sup> a) A. Grassi, C. Pellecchia, L. Olivia, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1093; b) A. Grassi, A. Zambelli, F. Laschi, *Organometallics* **1996**, *15*, 480; T. E. Ready, R. Gurge, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1998**, *17*, 5236.

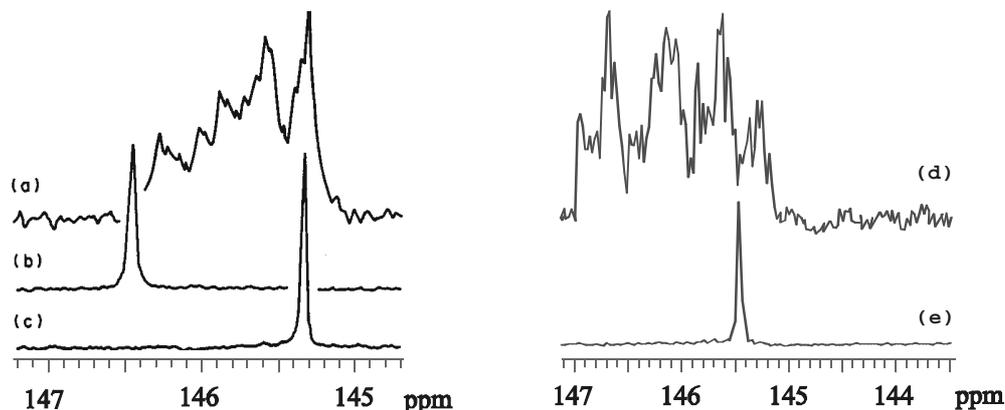
Reduziert wird das Metall vermutlich durch Methylalumoxan. Stärkere Reduktionsmittel wie beispielsweise Trimethylaluminium senken die Reaktivität, da sie die Titanverbindung vermutlich bis zum Titan(II) oder Titan(I) reduzieren. Im Gegensatz dazu führt die Zugabe von Triisobutylaluminium zu einem Anstieg der Aktivität. Es reduziert Titan höchstwahrscheinlich selektiv zum Titan(III); außerdem reagiert es mit Verunreinigungen im Styrol und dient als Kettentransfer-Reagenz.<sup>19b</sup>



**Abb. 4-3:** Postulierter Mechanismus der syndiospezifischen Polymerisation von Styrol.

Die Konfigurationsbestimmung der einzelnen Polymerproben erfolgt mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektroskopie (siehe Abb. 4-4). Ataktisches Polystyrol zeigt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vier Signale im Bereich von 145.8 bis 147.4 ppm entsprechend den unterschiedlichen Konfigurationssequenzen des Polymers. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von syndiotaktischem Polystyrol beobachtet man einen chemischen Shift des Phenyl C-1 Kohlenstoffatoms zu höherem Feld ( $\delta = 145.7$  ppm). Dabei handelt es sich um einen isolierten und scharfen Peak, der der *rr*-Triaden-Konfiguration zuzuordnen ist. Der *ipso*-Kohlenstoff von isotaktischem Polystyrol ist um ca. 1 ppm tieffeldverschoben und zeigt ein

scharfes Signal bei 146.5 ppm. Die Signale der tertiären und sekundären Kohlenstoffe liegen für alle drei Konfigurationen bei ca. 45.0 bzw. 41.3 ppm.



**Abb. 4-4:** links: 67.8 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale des *ipso*-Kohlenstoffatoms von (a) ataktischem, (b) isotaktischem und (c) syndiotaktischem Polystyrol, entnommen aus: Sir C. Allen, in *Comprehensive Polymer Science*, Oxford, Pergamon Press, **1988**, Vol. 1, S. 356. rechts: 200.1 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale (1:1 Mischung  $[\text{D}_6]$ -Benzol und 1,2,4-Trichlorbenzol, 350 K) des *ipso*-Kohlenstoffatoms von (d) ataktischem Polystyrol, dargestellt mit dem Katalysatorsystem **57/1** (siehe Seite 54) und (e) syndiotaktischem Polystyrol, dargestellt mit dem Katalysatorsystem **48/MAO**.

Die Polymerisationsexperimente mit den in dieser Arbeit synthetisierten Gruppe-4 Alkoxidkomplexen wurden mit 0.03 mmol Katalysator, gelöst in 20 ml einer Methylalumoxan-Lösung in Toluol, durchgeführt. Nach einer fünfminütigen Voraktivierung wurden 10 ml (86.5 mmol) Styrol zu der Reaktionslösung zugegeben. Die Polymerisationsdauer lag bei 60 Minuten. Die Tabelle 4-3 führt die Ergebnisse für den Halbsandwich-Komplex **45** auf; die Tabelle 4-4 zeigt die Ergebnisse für die Komplexe **48 - 55** sowie **67 - 69**.

Nr.	Kat.	mg/ $\mu\text{mol}$ Kat.	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Zeit [h]	PS [g]	Aktivität <sup>(c)</sup>
1 <sup>a)</sup>	 <b>45</b>	18/30	20	1	3.06	1172
2 <sup>a)</sup>		18/30	20	2	4.13	791
3 <sup>b)</sup>		18/30	20	1	7.90	3026
4 <sup>b)</sup>	<b>Cp*TiCl<sub>3</sub> (43)</b>	9/30	20	1	3.18	1218
5	<b>MAO</b>	20 ml	20	1	0	0

**Tab. 4-3:** Ergebnisse der Styrolpolymerisation mit Komplex **45**, **43** und mit Methylalumoxan.

- a) Verhältnis Metall im Prekatalysator zu Aluminium im Aktivator: 1 mol zu 568 mol.  
 b) Verhältnis Metall im Prekatalysator zu Aluminium im Aktivator: 1 mol zu 1135 mol.  
 c) Aktivität = kg PS (mol [Kat.]·mol [Styrol]·h)<sup>-1</sup>

Bis[ $\mu$ -1,2-propyldioxy- $\kappa^2$ -O,O']( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)titanchlorid] (**45**) ist ein sehr guter Katalysator für die syndiotaktische Polymerisation von Styrol. Die Aktivität

erreicht 3026 kg Polystyrol ( $\text{mol [Kat.]}\cdot\text{mol [Styrol]}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Berücksichtigt man, daß der Komplex als Dimer vorliegt und somit über zwei Metallzentren verfügt, so liegt die Aktivität mit 1513 kg Polystyrol ( $\text{mol [}\frac{1}{2}\text{ Kat.}]\cdot\text{mol [Styrol]}\cdot\text{h}^{-1}$ ) um 24 % höher als die von Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid (**43**).

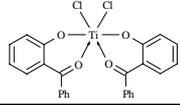
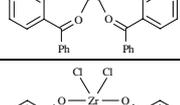
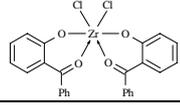
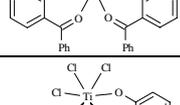
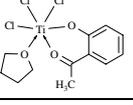
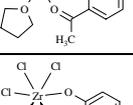
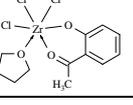
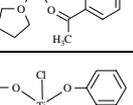
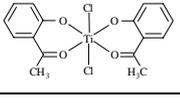
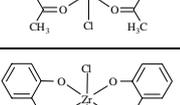
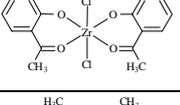
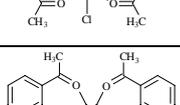
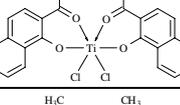
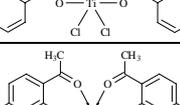
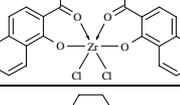
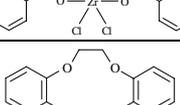
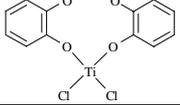
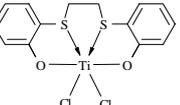
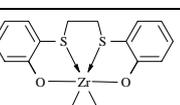
Die Polymerisationsaktivität verschiedener  $\text{Cp}^*\text{TiR}_3$ -Verbindungen, bei denen R ein Alkoxid oder Chlorid ist, wurde von *Campell* bei abnehmender Aktivität wie folgt aufgestellt:  $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3 > \text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3 > \text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OPh})_3 > \text{Cp}^*\text{TiCl}_3 > \text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_3 > \text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{HF}_6)_3$ .<sup>19b</sup> Besondere Bedeutung im Katalysatordesign kommt dem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zu. Er steigert die Aktivität von  $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$  im Vergleich zu  $\text{CpTi}(\text{OMe})_3$  um den Faktor 20. Es wird angenommen, daß er durch den induktiven Effekt der Methylgruppen das aktive Zentrum besser stabilisiert und die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung verlangsamt. Ebenfalls bei den Polymerisationsergebnissen in Tabelle 4-3 zu erkennen ist der bereits diskutierte Effekt des Methylalumoxans auf die Polymerisationsreaktivität. Möglicherweise kommt dem Methylalumoxan im untersuchten System größere Bedeutung zu, zum Beispiel durch Aufbrechen der dimeren Struktur von Verbindung **45**.

Die Aktivitäten der Katalysatoren **48 - 55** und **67 - 69** liegen zwischen 133 und 617 kg Polystyrol ( $\text{mol [Kat.]}\cdot\text{mol [Styrol]}\cdot\text{h}^{-1}$ ) (siehe Tab. 4-4). Die sterisch weniger gehinderten Komplexe **48 - 51** weisen die höchsten Reaktivitäten auf, während die Verbindungen **52** und **53** deutlich weniger Styrol polymerisieren. Ebenfalls festzustellen ist die Tendenz, daß umgekehrt zur Ethenpolymerisation hier die Titanverbindungen eine höhere Aktivität aufweisen. Dies geht einher mit der bereits beobachteten Temperaturempfindlichkeit dieser Komplexe.

Die Molgewichte  $M_n$  der Polystyrolproben liegen zwischen  $8.27\cdot 10^5$  und  $6.36\cdot 10^6$  g/mol. Teilweise erwiesen sich die Proben als unlöslich. Verglichen mit 2,2-Thiobis(6-*tert*-butyl-1,4-methylphenoxy)titan dichlorid liegen die Molgewichte um durchschnittlich eine Zehnerpotenz höher. Die Polydispersität ist mit durchschnittlich 1.3 sehr niedrig und deutet auf wenige Abbruchreaktionen hin.

Bei den mit den Katalysatoren **48 - 55** und **67 - 69** dargestellten Polymeren ergibt die Konformationsanalyse, daß es sich um syndiotaktisches Polystyrol handelt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man breite Multipletts bei 1.80 und 1.35 ppm für die Methylen- und Methin-Gruppen. Die breiten Phenyl-Signale liegen im Bereich zwischen 7.3 bis 6.4 ppm. Die *trans*-ständige Endgruppe erscheint als Dublett vom Dublett bei 5.75 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 17.8$  Hz); die *cis*-ständige Endgruppe ergibt bei 5.25 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 10.0$  Hz) ein Dublett vom Dublett.

Die Endgruppenanalyse ist ein Indiz für den [2.1]-Insertionsmechanismus bei der Bildung von Polystyrol.

Nr.	Prekatalysator	Verb. Nr.	T [°C]	PS [g]	Aktivität <sup>a)</sup>	M <sub>n</sub> <sup>b)</sup>	d
1		<b>48</b>	20	1.60	617	2.81·10 <sup>6</sup>	1.44
2		<b>48</b>	60	0.74	287	2.19·10 <sup>6</sup>	1.07
3		<b>49</b>	20	1.31	502	1.36·10 <sup>6</sup>	1.36
4		<b>49</b>	60	1.40	536	2.36·10 <sup>6</sup>	1.24
5		<b>50</b>	20	1.48	570	3.49·10 <sup>6</sup>	1.06
6		<b>50</b>	60	0.91	351	-	-
7		<b>51</b>	20	0.92	352	-	-
8		<b>51</b>	60	0.80	306	3.10·10 <sup>6</sup>	1.11
9		<b>52</b>	20	0.44	168	4.78·10 <sup>6</sup>	1.11
10		<b>52</b>	60	0.38	145	4.30·10 <sup>6</sup>	1.03
11		<b>53</b>	20	0.68	260	8.26·10 <sup>5</sup>	2.23
12		<b>53</b>	60	0.72	275	-	-
13		<b>54</b>	20	0.73	279	3.57·10 <sup>6</sup>	1.08
14		<b>54</b>	60	0.62	237	-	-
15		<b>55</b>	20	0.59	226	3.92·10 <sup>6</sup>	1.11
16		<b>55</b>	60	0.62	237	1.67·10 <sup>6</sup>	1.35
17		<b>67</b>	20	0.80	306	-	-
18		<b>68</b>	20	1.46	344	-	-
19		<b>69</b>	20	1.55	594	-	-

**Tab. 4-4:** Ergebnisse der Styrolpolymerisationen mit Alkoxid-Metallkomplexen. Das Verhältnis Metall im Prekatalysator zu Aluminium im Aktivator beträgt 1 mol zu 1135 mol.

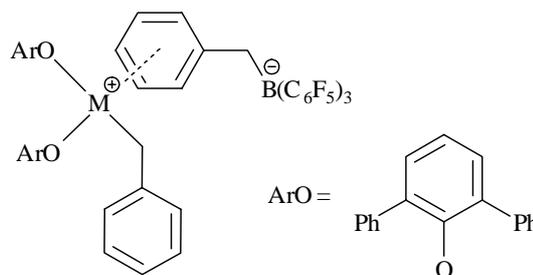
a) Aktivität = [kg PS (mol [Kat.]·mol [Styrol]·h)<sup>-1</sup>]

b) teilweise ist das Polymer in Tetrahydrofuran unlöslich, deshalb konnte keine GPC-Messung durchgeführt werden.

Alternativ zur Aktivierung mit Methylalumoxan hat sich die Generierung von Kationen durch Borate etabliert. Diese Borate sind zwar synthetisch aufwendiger zu generieren, weisen jedoch einige entscheidende Vorteile auf: Sie werden stöchiometrisch mit Alkylmetallverbin-

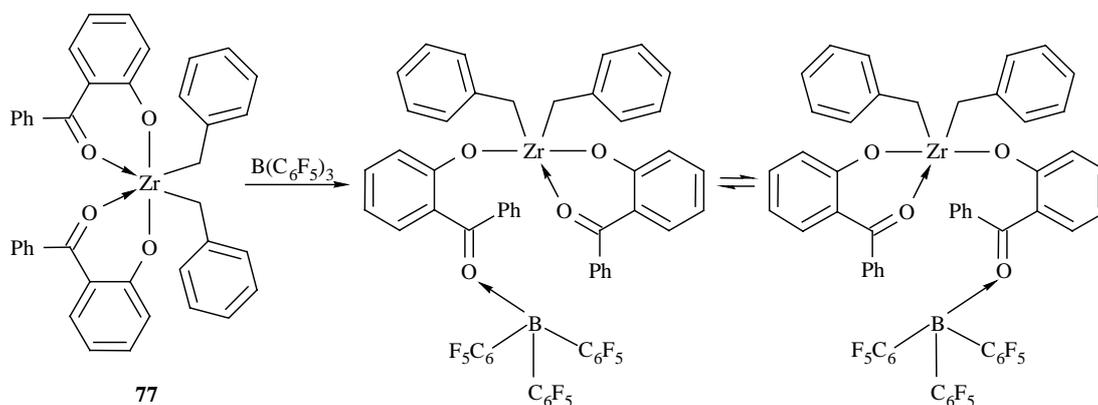
dungen umgesetzt, wodurch sie wesentlich ökonomischer als das mit  $10^2$  bis  $10^4$  : 1 zuge-setzte Methylalumoxan sind. Ihre Struktur ist im Gegensatz zu Methylaluminoxan aufgeklärt, und sie lassen sich auch NMR-spektroskopisch leicht identifizieren. Ferner läßt sich die Polymorphologie mit ihnen besser kontrollieren.<sup>24</sup>

Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) als der am häufigsten verwendete Vertreter dieser Gruppe wurde von *Rothwell* et al. eingesetzt, um aus Bis(2,6diphenylphenoxid)dibenzylmetall-Komplexen der 4. Nebengruppe kationische Verbindungen herzustellen.<sup>25</sup> Dabei konnten sie eine Koordination des abstrahierten Benzylliganden an das Metallzentrum beobachten (siehe Abb. 4-5). Das System erwies sich allerdings mit durchschnittlich  $3 \text{ kg (mol [Kat.] \cdot \text{mol [Styrol]} \cdot \text{h})}^{-1}$  Polymer als nur wenig katalytisch aktiv bezüglich der Ethen- und Propenpolymerisation.



**Abb. 4-5:** Kationische Gruppe 4 Metall Alkylverbindung nach *Rothwell*. M = Ti, Zr.

Setzt man Bis(2-oxobenzophenon)dibenzylzirconium (**57**) mit Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) um, so kann keine Abstraktion des Benzylliganden detektiert werden. Vielmehr koordiniert das Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) temporär an die Carbonylsauerstoffe (siehe Abb. 4-6).



**Abb. 4-6:** Umsetzung von Bis(2-oxobenzophenon)dibenzylzirconium (**57**) mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**1**).

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum erkennt man deutlich eine breite Resonanz bei  $-2.8 \text{ ppm}$ . Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) bildet aufgrund seiner Eigenschaften als starke *Lewis*-Säure mit donorfähigen Substanzen leicht Addukte. Anhand der chemischen Verschiebung läßt sich unterscheiden, ob eine trivalente oder tetravalente Bor-Spezies vorliegt. Trivalente Aryl- und

<sup>24</sup> E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.

<sup>25</sup> M. G. Thorn, Z. C. Etheridge, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1998**, *17*, 3636.

Allylborane zeigt Verschiebungen im Bereich von 90 bis 50 ppm (z. B. freies  $B(C_6F_5)_3$  in Benzol:  $\delta^{11}B = 60$ ), wohingegen die Resonanzen von tetrakoordinierten Boraten bei 10 bis -40 ppm (Beispiel  $B(C_6F_5)_3$  in THF:  $\delta^{11}B = 2.5$ ) liegen.<sup>26</sup> Daher läßt die Lage des Singulett bei -2.8 ppm auf eine tetravalente Bor-Verbindung schließen. Für vergleichbare Koordinationen von **1** an Keto-Sauerstoffe konnte Vagedes <sup>11</sup>Bor-Resonanzen zwischen -0.4 und -3.0 ppm finden.<sup>27</sup> Die Styrolpolymerisationsergebnisse bestätigen diese Annahme. Das System weist zwar eine sehr hohe Aktivität von 3335 kg (mol [Kat.]·mol [Styrol]·h)<sup>-1</sup> Polystyrol (8.65 g Ausbeute, 11.0 g Styrol wurden eingesetzt) auf, es handelt sich hierbei jedoch ausschließlich um ataktisches Polystyrol. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erkennt man deutlich die vier Signale der *ipso*-Kohlenstoffatome (siehe Abb. 4-4). Ferner löst sich das Polymer im Gegensatz zu syndiotaktischem Polystyrol in Aceton.<sup>18</sup> Das ataktische Polystyrol wird durch die Lewis-Säure **1** gebildet, wie ein Kontrollexperiment ohne Verbindung **57** zeigt (8.67 g Ausbeute entsprechen einer Aktivität von 3340 kg (mol [Kat.]·mol [Styrol]·h)<sup>-1</sup>). Die Alkoxidkomplexe mit koordinierender Carbonylfunktion sind somit für die Aktivierung mit Boraten ungeeignet.

#### 4.4 Fazit

Die in dieser Arbeit synthetisierten Alkoxid-Komplexe **48 - 55** und **67 - 70** sind nach Aktivierung mit Methylalumoxan moderate Katalysatoren für die Polymerisation von Ethen und Styrol. Ihre Aktivitäten übersteigen die anderer Alkoxid-Komplexen. Das System **45**/Methylalumoxan eignet sich mit einer Aktivität von 3026 kg Polystyrol (mol [Kat.]·mol [Styrol]·h)<sup>-1</sup> hervorragend für die syndiospezifische Styrolpolymerisation. Alkylverbindungen wie Komplex **57** sind hingegen nicht zweckmäßig. Aktiviert man Verbindung **57** mit  $B(C_6F_5)_3$  (**1**) so wird nur ataktisches Polystyrol gebildet, was auf die Lewis-Säure-Aktivität von  $B(C_6F_5)_3$  (**1**) zurückgeführt wird.

<sup>26</sup> a) C. D. Vagedes, *Diplomarbeit*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **1997**; b) B. Wrackmeyer, G. Köster, in *Analytik von Organobor-Sauerstoff-Verbindungen, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)* **1984**, 13, 3c, 464.

<sup>27</sup> C. D. Vagedes, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2001**.

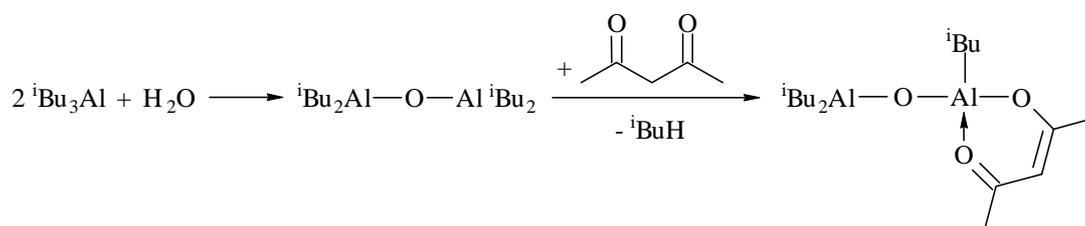
## Kapitel 5

### Polymerisation von Propylenoxid

#### 5.1 Polymerisation von Oxiranen

Polyether-Polyole sind wichtige Intermediate bei der Herstellung von Polyurethan-Schäumen und -Elastomeren. Sie sind durch anionisch (Molgewicht 3000-5000 g/mol)<sup>1</sup> oder kationisch (Molgewicht 2000-3000 g/mol)<sup>2</sup> katalysierte Polymerisationen von Oxiranen zugänglich. Steigende Ansprüche an Polyurethane machen jedoch die Synthese von Polyethern mit höheren Molekulargewichten zwischen 8000-12000 g/mol bei gleichzeitig sehr geringen Strukturdefekten notwendig. Hierbei kommen koordinative Katalysatoren zum Einsatz.

Das erste hochmolekulare Polyepoxid (Polyethylenoxid) wurde 1933 von *Staudinger* beschrieben<sup>3</sup> und 1957 von der *Union Carbide Corp.* kommerzialisiert. 1955 verwendeten *Pruitt* und *Bagget* ein Katalysatorsystem basierend auf FeCl<sub>3</sub>, mit dem sie kristallines, hochmolekulares Polypropylenoxid erhielten.<sup>4</sup> Zwei Jahre später entdeckte *Vandenberg*, daß der Zusatz von Wasser zu Triisobutylaluminium einen effektiven Katalysator ergab.<sup>5,6</sup> Um einen koordinierenden Mechanismus zu prüfen, setzte er Acetylacetonat zu, um so die Koordinationsfähigkeit des Aluminiums zu blockieren und die Polymerisation zu unterdrücken. Tatsächlich erhöhte dies jedoch die Aktivität des Systems. Vermutlich sind zwei Aluminiumzentren für das Lösen und die Neubildung der Metall-Sauerstoff-Bindungen beim Polymerisationsprozeß erforderlich. Die koordinativen Bindungen im chelatisierenden Liganden stabilisieren dabei die Metallzentren, während die Polymerkette auf ein anderes Metall übertragen wird.



**Abb. 5-1:** Koordinativ polymerisierender Aluminium-Katalysator nach *Vandenberg*.

<sup>1</sup> C. C. Price, L. E. St. Pierre, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3432.

<sup>2</sup> a) F. E. Bailey, J. V. Koleske, in *Alkylene Oxides and Their Polymers*, Surfactant Science Series, Vol. 35, New York **1990**, Seite 39ff.

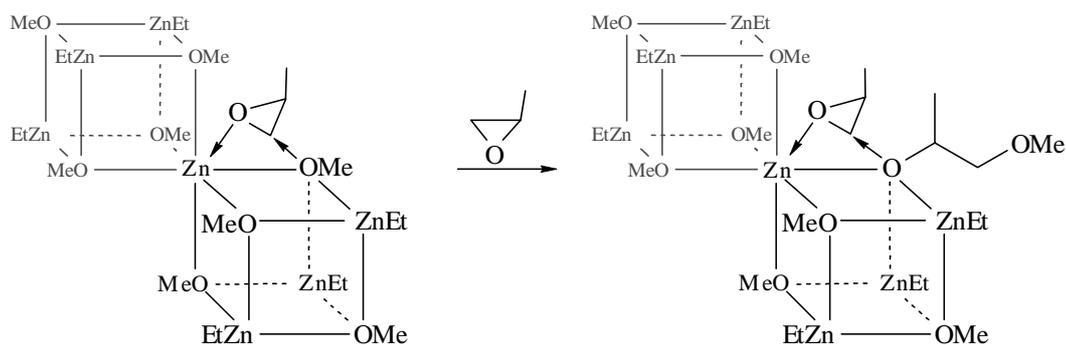
<sup>3</sup> H. Staudinger, H. Lohmann, *Ann. Chim.* **1933**, 41, 505.

<sup>4</sup> a) M. E. Pruitt, J. M. Baggett (Dow Chemical Co.), U.S. Pat. 2706181, **1955**; b) A. B. Borkovec (Dow Chemical Co.), U.S. Pat. 2873258, **1959**.

<sup>5</sup> E. J. Vandenberg, *J. Polymer Sci.: Part A1* **1969**, 7, 525.

<sup>6</sup> E. J. Vandenberg, in *Catalysis in Polymer Synthesis*, E. J. Vandenberg, J. C. Salamone Eds, ACS Symposium Series, Vol. 496, American Chemical Society, Washington DC **1992**, Seite 2ff.

Zeitgleich beschrieb *Tsuruta*, daß Diethylzink die Polymerisation von Propylenoxid initiiert, wenn zum Zinkalkyl sauerstoffhaltige Verbindungen wie Wasser oder Alkohole zugesetzt werden.<sup>7</sup> Seine Studien an diesen aus zwei über ein zentrales Zink-Atom verknüpften Kubanen zeigten, daß die Polymerisationen gemäß einem „*enantiomorphic site control*“-Mechanismus verlaufen.<sup>8</sup> Propylenoxid koordiniert zunächst an das zentrale Zink-Atom und gleichzeitig an einen Alkoxid-Liganden. Es folgt die Öffnung des Oxiranrings durch einen nukleophilen Angriff des prekoordinierten Sauerstoffatoms der Methoxygruppe. Die Polymerkette wächst an dieser selektiven Seite durch erneute Koordination eines Monomers an das zentrale Zink-Atom.



**Abb. 5-2:** Polymerisationsmechanismus am  $[\text{Zn}(\text{OMe})_2 \cdot (\text{EtZnOMe})_6]$ -Komplex nach *Tsuruta*.

Ähnliche, meist heterodimetallische Systeme wurden u. a. von *Steward*,<sup>9</sup> *Teyssié*,<sup>10</sup> *Kuntz*<sup>11</sup> und *Shen*<sup>12</sup> vorgestellt. Eine Weiterentwicklung dieser Systeme sind die Doppel-Metall-Cyanide (DMC) (siehe Abb. 5-3), die von *General Tire and Rubber Company* (jetzt *GenCorp*) entdeckt wurden.<sup>13</sup> DMC-Katalysatoren haben die generelle Zusammensetzung  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{ZnCl}_2 \cdot y \text{Ligand} \cdot z \text{H}_2\text{O}$  und ermöglichen die Produktion von Polyethern mit einem Molgewicht weit über 50000 g/mol. Katalysatoren dieser Art werden seit kurzem industriell von der *Bayer AG* eingesetzt (IMPACT-Technologie).<sup>14</sup>

<sup>7</sup> a) J. Furukawa, T. Tsuruta, R. Sakata, T. Saegusa, A. Kawasaki, *Makromol. Chem.*, **1959**, 32, 90; b) R. Sakata, T. Tsuruta, T. Saegusa, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* **1960**, 40, 64.

<sup>8</sup> a) T. Hagiwara, M. Ishimori, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1981**, 182, 501; b) N. Yoshino, C. Suzuki, H. Kobayashi, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 1903.

<sup>9</sup> D. G. Steward, U.S. Pat. 2870110, **1959**.

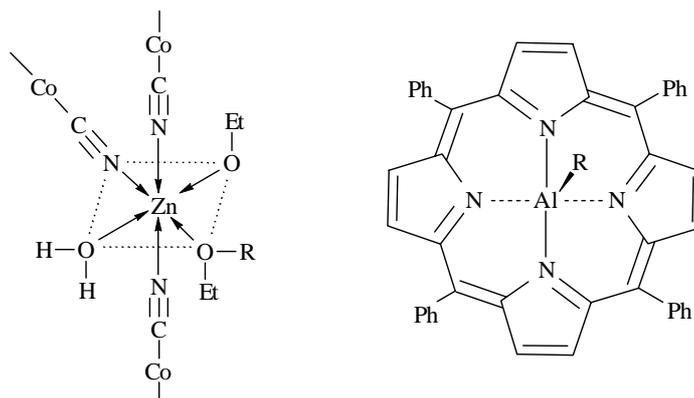
<sup>10</sup> a) Ph. Condé, L. Hocks, Ph. Teyssié, R. Warin, in *Catalysis in Polymer Synthesis*, E. J. Vandenberg, J. C. Salamone Eds, ACS Symposium Series, Vol. 496, American Chemical Society, Washington DC **1992**, Seite 149ff; b) A. Taquet, R. Jérôme, Ph. Teyssié, J. P. Masy, E. Goethals, *J. Polymer Sci.: Part A* **1995**, 33, 1169.

<sup>11</sup> I. Kuntz, C. Cozewith, H. T. Oakley, G. Via, H. T. White, Z. W. Wilchinsky, *Macromol.* **1971**, 4, 4.

<sup>12</sup> Y. Zhang, X. Chen, Z. Shen, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 155, 263.

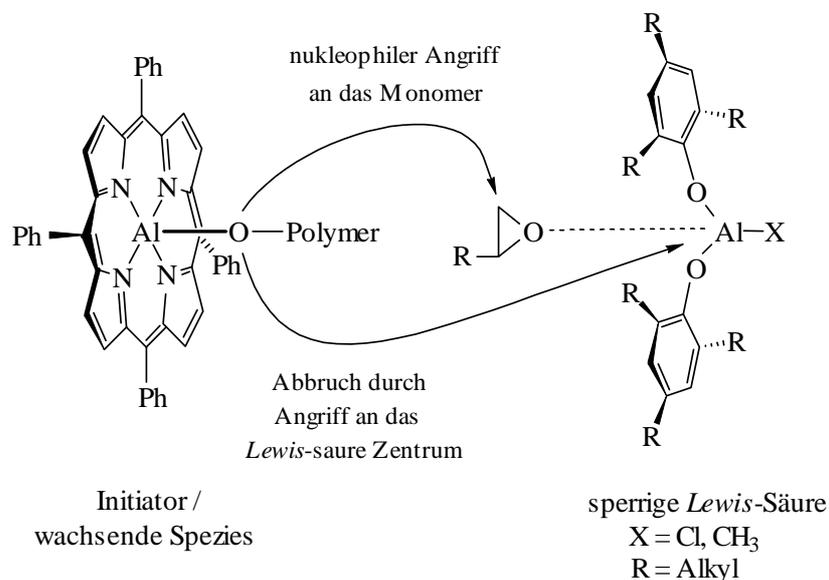
<sup>13</sup> a) R. J. Herold, U.S. Pat. 3278459, **1966**; b) R. J. Herold, R. A. Livigni, *Advances in Chemistry Series-Polymerisation Kinetics and Technology*, **1973**, 128, 208; c) J. L. Schuchardt, S. D. Harper auf der 32<sup>nd</sup> Annual Polyurethane Technical Marketing Conference, **1989**.

<sup>14</sup> H.-W. Engels, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **2000**, 9, 1051.



**Abb. 5-3:** Doppel-Metall-Cyanid-Katalysator nach Herold und Aluminium-Porphyrin nach Inoue.

1981 gelang Inoue unter Verwendung von Aluminium-Porphyrinen die lebende Polymerisation von Methyloxiranen.<sup>15</sup> Die Polymerisationsrate kann dabei durch Zugabe eines sterisch anspruchsvollen Organo-Aluminium-Reagenzes (beispielsweise Bis(tri-*tert*-butylphenolato)aluminiummethyl (**8**)) noch erhöht werden, da diese *Lewis*-Säuren das Monomer für einen nukleophilen Angriff aktivieren (siehe Abb. 5-4).<sup>16</sup>



**Abb. 5-4:** Konzept der *Lewis*-Säure assistierten „living immortal anionic polymerisation“ nach Inoue.

Ein Abbruch durch Reaktion des Initiatormoleküls mit der *Lewis*-Säure wird durch die sperrigen Liganden verhindert. Zugabe von einfachen Alkoholen terminiert einerseits die

<sup>15</sup> S. Asano, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1148.

<sup>16</sup> a) T. Aida, M. Kuroki, H. Sugimoto, T. Watanabe, T. Adachi, C. Kawamura, S. Inoue, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **1993**, 67, 125; b) H. Sugimoto, C. Kawamura, M. Kurdi, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1994**, 27, 2013; c) M. Akatsuka, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1994**, 27, 2820; d) T. Aida, S. Inoue, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 39; e) S. Inoue, *J. Polym. Sci.: Part A* **2000**, 38, 2861.

Polymerkette, führt aber andererseits zu einer Reaktivierung des Initiatormoleküls. Auch die Zugabe von Chlorwasserstoff bewirkt dies, da sowohl der Alkoxid-Porphyrin-Komplex wie auch der Halogen-Porphyrin-Komplex katalytisch aktiv sind. Das System polymerisiert nach einem lebenden Mechanismus (*living immortal anionic polymerisation*)<sup>17</sup> und kann auch für die Polymerisation anderer Heterocyclen und für Methylmethacrylate eingesetzt werden.<sup>18</sup> Da aus ökonomischer Sicht die Metallaporphyrine für die industrielle Anwendung ungeeignet sind, wurde in jüngerer Zeit versucht, einfachere Alkoxide mit definierter Struktur für die Polymerisation von Propylenoxid einzusetzen. Zum Einsatz kamen dabei unter anderem Schiff'sche Base<sup>19</sup> und Bisphenoxid-Aluminiumkomplexe.<sup>20</sup> Erreicht wurden damit bisher mittlere Molgewichte  $M_n$  von ca. 2000 g/mol.

## 5.2 Untersuchungen an Halbsandwich-Komplexen

Wie *Vandenberg* durch seine Experimente zeigen konnte, verläuft die Aktivierung des Epoxids zunächst nach einem kationischen Mechanismus, bevor das Monomer anschließend koordinativ inseriert.<sup>5</sup> Ein für die koordinative Polymerisation von Propylenoxid geeignetes System sollte demzufolge in der Lage sein sowohl nach einem kationischen als auch nach einem Koordinationsmechanismus zu polymerisieren. Als Katalysator wurde deshalb zunächst das System  $Cp^*TiMe_3$  (**44**) /  $B(C_6F_5)_3$  (**1**) untersucht, für das bereits bei der Styrolpolymerisation zwei Mechanismen gefunden wurden.<sup>21</sup> Während bei höheren Temperaturen ein Insertionsmechanismus dominiert, verläuft die Reaktion bei tiefen Temperaturen ( $< 0^\circ C$ ) vermutlich nach einem kationischen Mechanismus. Setzt man (Pentamethylcyclopentadienyl)trimethyltitan (**44**) mit der starken *Lewis*-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) um, entsteht in Dichlormethan durch Methylabstraktion der korrespondierende Komplex  $[Cp^*TiMe_2(\mu-Me)B(C_6F_5)_3]$ ,<sup>21a</sup> in dem das Borat-Anion über die abstrahierte Methylgruppe

<sup>17</sup> O. W. Webster, *Science* **1991**, 251, 887.

<sup>18</sup> a) M. Kuroki, T. Watanabe, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5903; b) T. Adachi, H. Sugimoto, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1992**, 25, 2280; c) H. Sugimoto, M. Kuroki, T. Watanabe, C. Kawamura, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1993**, 26, 3403; d) T. Adachi, H. Sugimoto, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1993**, 26, 1238; e) T. Adachi, H. Sugimoto, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1993**, 26, 4751; f) M. Akatsuka, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1994**, 27, 2820; g) H. Sugimoto, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1994**, 27, 3672; h) K. Maruoka, M. Akakura, H. Yamamoto, *Synlett* **1995**, 81.

<sup>19</sup> V. Vincens, A. Le Borgne, N. Spassky, *Macromol. Chem., Rapid. Commun.* **1989**, 10, 623.

<sup>20</sup> B. Antelmann, M. H. Chisholm, S. S. Iyer, J. C. Huffman, D. Navaro-Llobet, M. Pagel, W. J. Simonsick, W. Zhong, *Macromolecules* **2001**, 34, 3159.

<sup>21</sup> a) Q. Wang, D. J. Gillis, R. Quym, D. Jeremic, B. K. Hunter, M-J. Tudoret, M. C. Baird, *Organometallics* **1996**, 15, 693; b) A. Zambelli, C. Pellecchia, A. Proto, *Macromol. Symp.* **1995**, 89, 373. c) A. Zambelli, C. Pellecchia, L. Olivia, D. Pappalardo, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6593. d) A. Snell, *Diplomarbeit*, Westfälische-Wilhelms Universität Münster, **1998**.

an das elektrophile Metallzentrum koordiniert. In Toluol erfolgt in einer Gleichgewichtsreaktion ein Austausch des Borates gegen ein aromatisches Lösungsmittelmolekül; die Koordination ist folglich nicht sehr stark.

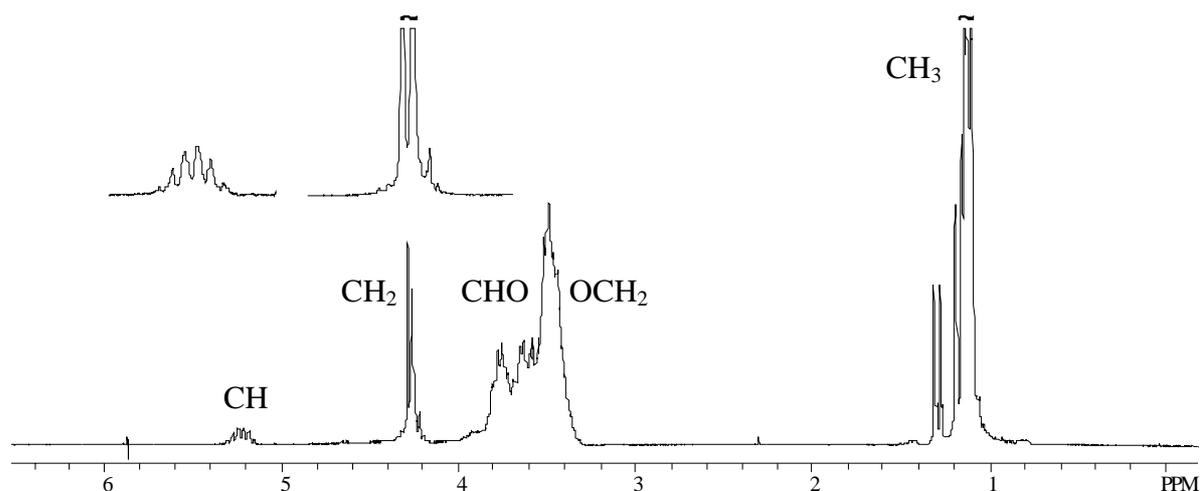
Die Polymerisationsexperimente mit dem System  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$  (**44**)/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**1**) in Toluol zeigen sowohl bei 20 °C als auch bei 100 °C eine hohe Aktivität von 711.6 bzw. 641.3 kg Polypropylenoxid pro mol Katalysator und Monomer (siehe Tab. 5-1).

Katalysator-System	T [°C]	Glykol <sup>a)</sup>	Ausbeute [g]	Aktivität <sup>b)</sup>	prim. OH	M <sub>n</sub> [g/mol]
<b>44 / 1</b>	20	-	28.9	712	49%	1120
<b>44 / 1</b>	100	-	26.2	641	58%	1294
<b>44 / 1</b>	100	✓	23.3	544	62%	598
<b>1</b>	20	-	23.7	552	54%	888
<b>1</b>	100	-	21.1	493	51%	1062
<b>1</b>	100	✓	14.0	313	65%	540

**Tab. 5-1:** Repräsentative Ergebnisse der Propylenoxid-Polymerisationen.

Sämtliche Experimente wurden in Toluol durchgeführt, eingesetzt wurden 41.3 g Monomer.  
a) Glykol = 10 mol% Propylenglykol; b) Aktivität = kg PPOX (mol [Kat.]·mol [Monomer]·h)<sup>-1</sup>

Zur Bestimmung der Anzahl primärer und sekundärer Hydroxyl-Endgruppen sowie der Polymermolmasse M<sub>n</sub>, wurde das Polymer in Chloroform mit Trifluoressigsäureanhydrid verestert und der Wert durch Integration ermittelt (siehe Abb. 7-5).<sup>22</sup>



**Abb. 5-5:** 200.1 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Polypropylenoxid nach Endgruppenmarkierung mit  $(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$  in [D]-Chloroform bei 300 K.

<sup>22</sup> Zur Bestimmung der mittleren Molmasse M<sub>n</sub> wurden die Integrale für CHO und OCH<sub>2</sub> der Polymerkette zur Summe der Integrale der Endgruppen CH und CH<sub>2</sub> ins Verhältnis gesetzt.

Das tieffeldverschobene AB-System bei 4.20 ppm ist der Methyleinheit  $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$  zuzuordnen und das Sextett bei 5.17 ppm dem Methinproton  $\text{CF}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ . Das bei 1.27 ppm liegende Dublett ist der Methylgruppe zugehörig, die benachbart zur veresterten Hydroxylgruppe  $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$  ist. Die Signale der Polymereinheiten befinden sich bei 3.7 ppm ( $\text{O}-\text{CH}$ ), 3.5 ppm ( $\text{O}-\text{CH}_2$ ) und 1.2 ppm ( $\text{CH}_3$ ). Die Methylgruppe, die benachbart zur Endgruppe ist, zeigt ein Dublett bei 1.30 ppm.

Das mittlere Molgewicht  $M_n$  liegt zwischen 1100 und 1300 g/mol; die Endgruppenverteilung der primären zu sekundären Hydroxylgruppen beträgt ca. 1 : 1 bis 2 : 1. Die Kettenlänge und die Endgruppenverteilung sprechen für einen *Lewis*-Säure-katalysierten Polymerisationsprozeß.<sup>23,24</sup> Zusatz von 10 Mol% Propylenglykol verringert durch Kettentransfer erwartungsgemäß<sup>25</sup> das mittlere Molgewicht, welches sich hierdurch steuern läßt. Der Aktivitätsrückgang ist auf die Bildung von Bis( $\mu$ -1,2-propylenedioxy- $\kappa^2$ -O,O')(1,2-propylenedioxy- $\kappa^2$ -O,O')bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopenta-dienyl)ditan (**47**) (siehe Abb. 5-6) und ähnlichen Alkoxiden zurückzuführen. Der Einsatz von Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) ohne den Titan-Komplex **44** verringert die Aktivität um 25% bei ähnlicher Endgruppenverteilung. Dies macht deutlich, daß **44** bei der Polymerisation nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Experimente mit der *Brønstedt*-Säure [Pyrrolium][N-tris(pentafluorphenyl)borat (**3**)] als Cokatalysator liefern vergleichbare Ergebnisse. Auch hier werden sehr gute Aktivitäten erzielt. Wird nur der Cokatalysator **3** eingesetzt, kann die Aktivität sogar auf 1028 kg/mol Katalysator fast verdoppelt werden.

Katalysator-System	T [°C]	Glykol <sup>a)</sup>	Ausbeute [g]	Aktivität <sup>b)</sup>	prim. OH	$M_n$ [g/mol]
<b>44</b> / <b>3</b>	100	-	25.2	619	51%	1004
<b>44</b> / <b>3</b>	100	✓	23.0	565	65%	424
<b>3</b>	100	-	22.4	969	47%	1120
<b>3</b>	100	✓	23.8	1028	64%	772

**Tab. 5-2:** Repräsentative Polymerisationsergebnisse für die Systeme  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3$  (**44**)/[Pyrrolium][N-tris(pentafluorphenyl)borat (**3**)] und [Pyrrolium][N-tris(pentafluorphenyl)borat (**3**)]. Sämtliche Experimente wurden in Toluol durchgeführt, eingesetzt wurden 41.3 g Monomer. a) Glykol = 10 mol% Propylenglykol; b) Aktivität = kg PPOX (mol [Kat.]·mol [Monomer]·h)<sup>-1</sup>

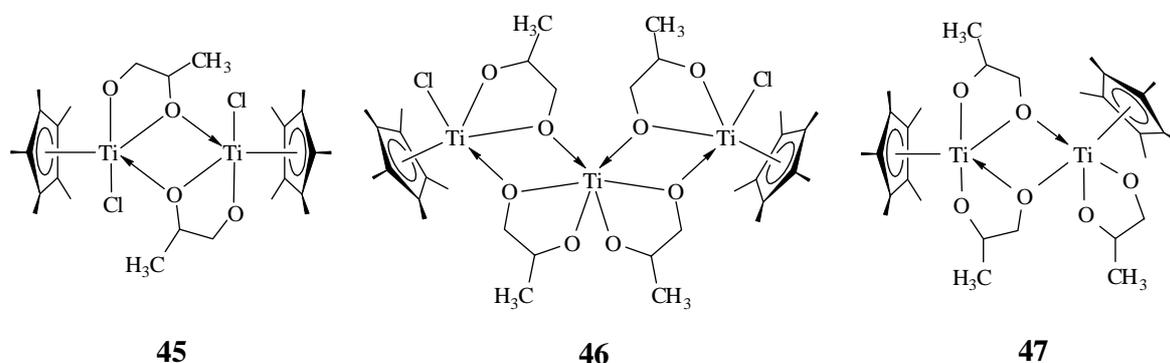
<sup>23</sup> a) P. Kubisa, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1988**, 13/14, 203; b) P. Kubisa, S. Penczek, *ACS Polym. Prepr.* **1990**, 31, 89.

<sup>24</sup> M. Wotjantia, P. Kubisa, S. Penczek, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1986**, 6, 201.

<sup>25</sup> W. T. Reichle (Union Carbide Corp.), U.S. Pat. 4667013, **1987** und darin zitierte Literatur.

Das Molgewicht liegt im Bereich zwischen 400 und 1120 g/mol und die Endgruppenverteilung bei 1 zu 1 bzw. bei 2 zu 1 (prim. zu sek. OH), wenn Propylenglykol zugesetzt wird.

Mit der bimetallicchen Verbindung **47**, die formal als Zwitterion betrachtet werden kann (siehe Kapitel 2, Seite 30), läßt sich keine Aktivität bei der Polymerisation von Propylenoxid feststellen. Die pentagonale Anordnung der Liganden schirmt die Metall-Zentren zu stark ab. Die Titan-Sauerstoff-Bindungen der verbrückten O-Atome sind mit durchschnittlich 2.05 Å sehr kurz - im Vergleich, die übrigen Ti-O-Bindungen der Propylenglykol-Liganden betragen 1.85 bzw 1.89 Å - und sind somit vermutlich zu stark gebunden, um aktiviert zu werden. Bei zusätzlicher Verwendung von Aktivatoren wie Trimethylaluminium oder Methylalumoxan reicht deren *Lewis*-Acidität nicht aus, um diese Ti-O-Bindungen zu öffnen.



**Abb. 7-6:** Die in Kapitel 2 beschriebenen di- bzw. trimetallicchen Titan-Komplexe **45** - **47**.

Die Komplexe **45** und **46** sind ohne Zusatz eines Aktivators ebenfalls inaktiv für die Polymerisation von Propylenoxid (drei Tage Rühren mit 10 Äquivalenten Propylenoxid in Dichlormethan bei Raumtemperatur führt zu keiner Öffnung des Epoxids). Eine Aktivierung der Systeme mit Lithium-Boraten unter Chlorid-Abstraktion<sup>26</sup> führt ebenfalls nicht zur Polymerbildung. Die Verwendung des von *Yamamoto* eingeführten Aktivators Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenolato)methylaluminium<sup>27</sup> (**8**) als ein die Polymerkette stabilisierendes Reagenz führt zur Bildung eines viskosen niedermolekularen Oligomers. Bei der Verwendung von Trimethylaluminium als Aktivator wird nur eine geringe Aktivität gefunden; mit Methylalumoxan werden mit 258 kg Polymer pro mol Katalysator und Stunde die höchsten Aktivitäten erzielt. Der Grund für die geringe Polymerisationsaktivität liegt vermutlich zum einen in der Abschirmung des Titans durch den sterisch anspruchsvollen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden und zum anderen in den starken Bindungen der Sauerstoffatome zum oxophilen

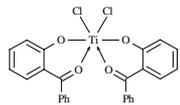
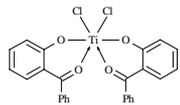
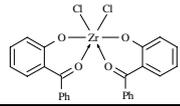
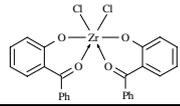
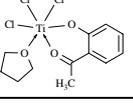
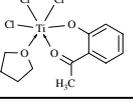
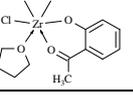
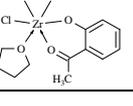
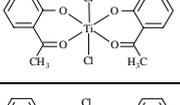
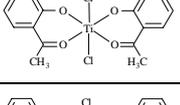
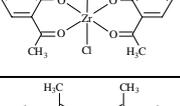
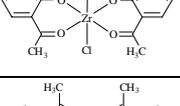
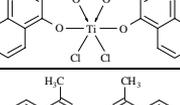
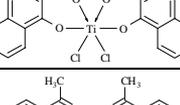
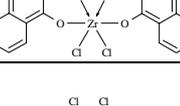
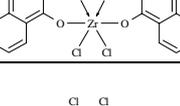
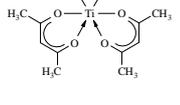
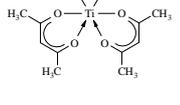
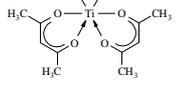
<sup>26</sup> S. Döring, *Dissertation*, Westfälische-Wilhelms Universität Münster, **2001**.

<sup>27</sup> K. Maruoka, T. Ito, M. Sakurai, K. Nonoshita, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3588.

Metall. Das Titanzentrum ist koordinativ abgesättigt; ein Öffnen der Metall-Sauerstoffbindungen wird nicht beobachtet.

### 5.3 Untersuchungen an Gruppe-4 Alkoxid-Komplexen

Die in Kapitel 2 vorgestellten Titan- und Zirconium-Komplexe **48 - 55** sowie **58 - 51** sind selbst nicht aktiv bezüglich der Polymerisation von Propylenoxid. Durch Zugabe eines Aktivators wie  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlMe}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (**7**) oder Methylalumoxan (MAO) werden Aktivitäten von 36 bis 85 kg Polymer pro mol Katalysator und Stunde erzielt (siehe Tab. 5-3).

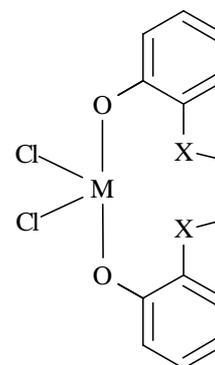
Nr.	Prekatalysator	Verb. Nr.	Aktivator	Ausbeute [g]	Aktivität <sup>a)</sup>	$M_n$ <sup>b)</sup>
1		<b>48</b>	$\text{AlMe}_3$	0.56	39.2	581
2		<b>48</b>	MAO	1.07	74.9	795
3		<b>49</b>	$\text{AlMe}_3$	0.61	43.0	429
4		<b>49</b>	MAO	0.83	58.5	795
5		<b>50</b>	$\text{AlMe}_3$	0.33	23.2	482
6		<b>50</b>	MAO	0.81	57.0	969
7		<b>52</b>	$\text{AlMe}_3$	0.46	32.4	429
8		<b>52</b>	MAO	0.77	53.9	854
9		<b>51</b>	$\text{AlMe}_3$	0.40	28.2	429
10		<b>51</b>	MAO	0.76	53.5	621
11		<b>53</b>	$\text{AlMe}_3$	0.51	35.9	372
12		<b>53</b>	MAO	0.71	50.0	503
13		<b>54</b>	$\text{AlMe}_3$	0.36	25.4	429
14		<b>54</b>	MAO	0.69	48.6	507
15		<b>55</b>	$\text{AlMe}_3$	0.27	19.0	429
16		<b>55</b>	MAO	0.58	40.8	482
17		<b>58</b>	$\text{AlMe}_3$	0.51	35.9	507
18		<b>58</b>	<b>7</b>	1.07	75.3	507
19		<b>58</b>	MAO	1.21	85.2	507

**Tab. 5-3:** Repräsentative Polymerisationsergebnisse für die Metall-Alkoxide **48 - 55** und **58**. Sämtliche Experimente wurden in Toluol durchgeführt, eingesetzt wurden 8.26 g Monomer. Zugewetzt wurde ein Äquivalent Aktivator.

a) Aktivität =  $\text{kg PPOX} (\text{mol} [\text{Kat.}] \cdot \text{mol} [\text{Monomer}] \cdot \text{h})^{-1}$ ;

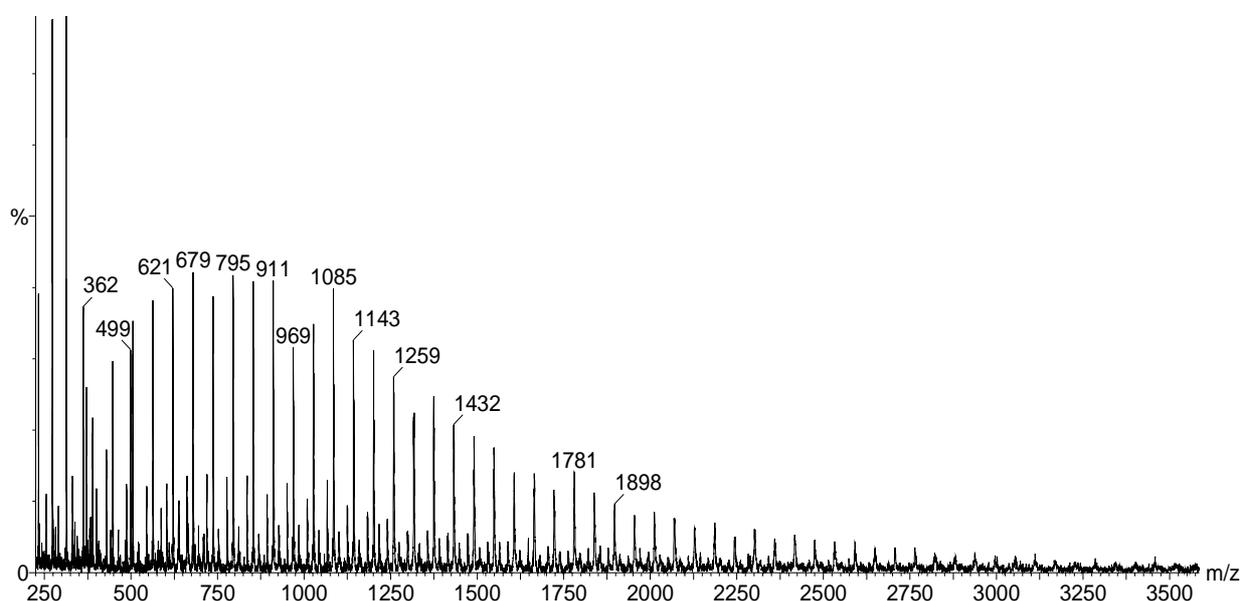
b) mittels MALDI ermitteltes Intensitätsmaximum.

Eine Variation der sterischen Abschirmung des Metallzentrums durch die Verwendung unterschiedlicher Ligandensysteme zeigt keinen nennenswerten Effekt auf die Ausbeuten oder Eigenschaften des Polymers. Die Verwendung des tetraedrisch koordinierten Systems **67** und der weit geöffneten Systeme **68** und **69** liefert nach Aktivierung mit Methylalumoxan vergleichbare Aktivitäten von 56 bis 73 kg Polymer pro mol Katalysator und Stunde. Die Kettenlängen liegen im Bereich von 500 bis 1800 g/mol. Die Aktivitäten und Polymereigenschaften bei den *in situ* generierten Verbindungen **65** und **66** (siehe Kapitel 3) sind doppelt so hoch. Es ist weder ein Effekt durch die starke Abschirmung des *Lewis*-sauren Titanzentrums durch drei Liganden zu beobachten noch beeinflusst das Zinkchlorid die Reaktion merklich. Bei Verwendung von Methylalumoxan als Aktivator werden generell die höchsten Molgewichte erreicht, wie Versuche mit Bis(2,4-pentadionato)titanidichlorid (**58**) zeigen konnten. Die Kettenlängen der erhaltenen Oligomere wurden mittels Matrix assistierter Laserdesorption/Ionisation (MALDI) bestimmt und liegen im Bereich von 500 bis 3000 g/mol (siehe Abb. 5-8).



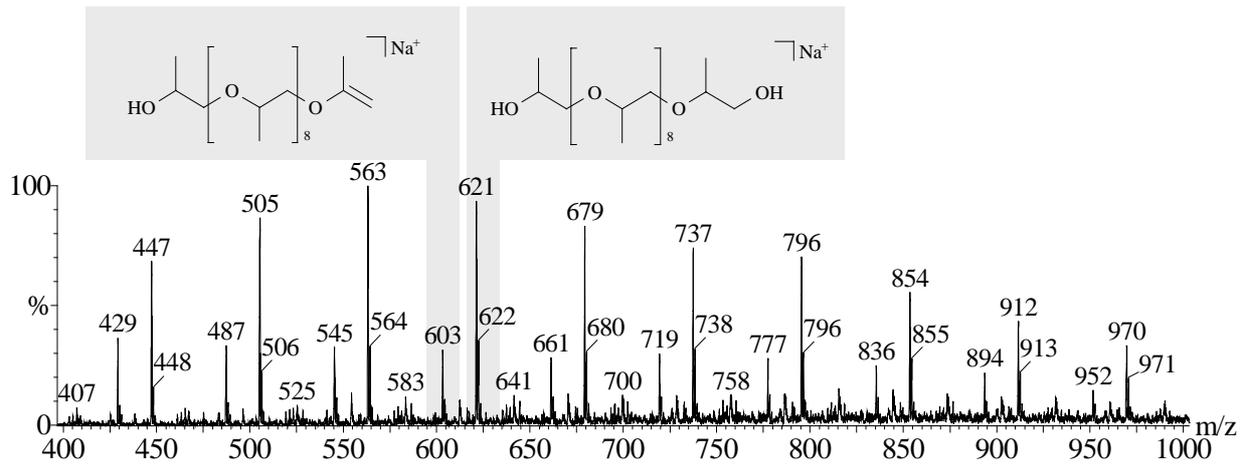
M = Ti, X = O (**67**)  
 M = Ti, X = S (**68**)  
 M = Zr, X = S (**69**)

**Abb. 5-7:** Verbrückte Komplexe **67** - **69**.



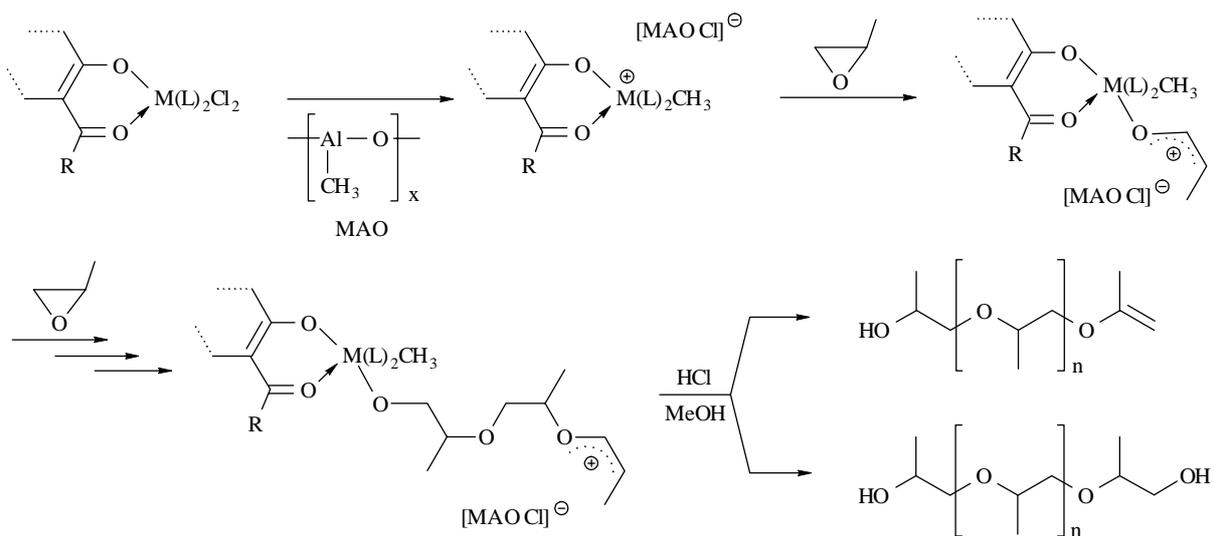
**Abb. 5-8:** MALDI-Spektrum des Polypropylenoxid-Oligomers, erhalten mit **48**/MAO.

Als Endgruppen können Hydroxy- und Doppelbindungs-Funktionalitäten detektiert werden (siehe Abb. 5-9). Chlor-Substituenten oder Butyl-Endgruppen, die bei einer koordinativen Polymerisation durch Insertion des Oxirans auftreten würden, werden nicht beobachtet.



**Abb. 5-9:** Ausschnitt aus einem MALDI-Spektrum von Polypropylenoxid, erhalten mit **48**/MAO.

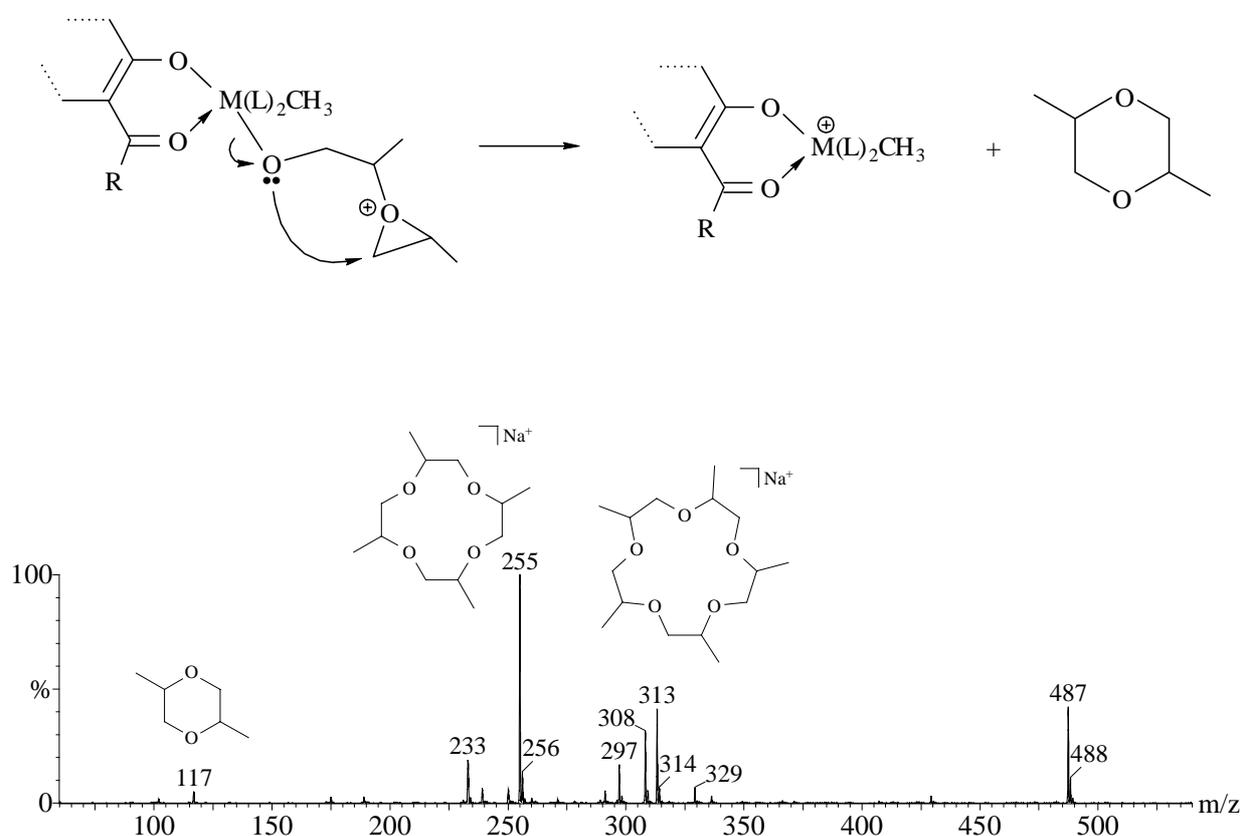
Demzufolge sollte ein kationischer Polymerisationsmechanismus vorliegen, wie er in Abbildung 5-10 dargestellt ist. Der Aktivator generiert die kationische Spezies. Diese öffnet den Epoxid-Ring, so daß ein sekundäres Carbenium-Ion ausgebildet wird. Anschließend addiert hier ein neues Monomer unter Ringöffnung; das sekundäre Carbenium-Ion verbleibt am wachsenden Kettenende. Abschließende Protonierung führt zu den beobachteten Endgruppen. Die wachsenden Makrokationen sind recht instabil. Dadurch treten häufig Kettenabbruchreaktionen auf.<sup>28</sup>



**Abb. 5-10:** Mechanismus der kationischen Propylenoxid-Polymerisation

<sup>28</sup> H.-G. Elias, in *Polymere – Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Hüthig & Wepf Verlag, Oxford, 1996, Seite 56ff.

Die bei kationischen Polymerisationen von Propylenoxid typischerweise auftretenden cyclischen Nebenprodukte<sup>24,29</sup> können ebenfalls massenspektrometrisch nachgewiesen werden (siehe Abb. 5-11). Dabei werden vor allem das 1,4,7,10-Tetraoxocyclododecan ( $M^+ = 255$ ) und das 1,4,7,10,13-Pentaoxocyclopentadecan ( $M^+ = 313$ ) beobachtet. Sie werden durch einen unimolekularen Cyclisierungsschritt über ein tertiäres Oxonium-Ion gebildet. Auch das bei  $m/z = 117$  beobachtete 1,4-Dioxan ist typisch für kationische Polymerisationen von Propylenoxid, da es das thermodynamisch stabilste Endprodukt ist.<sup>30</sup> Hexamere und heptamere Kronenether werden nicht beobachtet. Daher ist davon auszugehen, daß es sich bei  $m/z = 487$  um ein *Coulomb*-Dimer bestehend aus zwei Tetrameren handelt, die gemeinsam ein Natrium-Ion komplexieren.



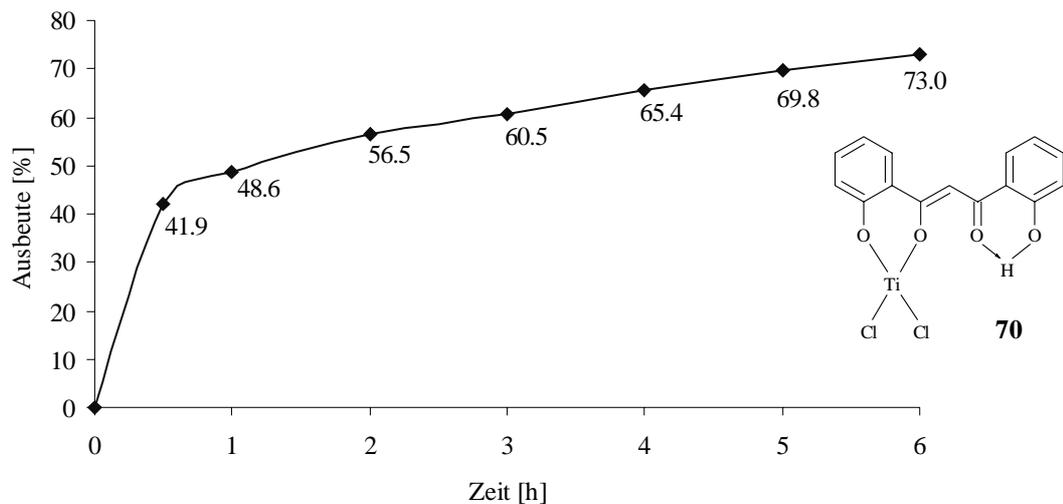
**Abb. 5-11:** Mechanismus zur Bildung von cyclischen Oligomerisierungsprodukten während der kationischen Polymerisation von Propylenoxid und Nachweis von dimeren, tetrameren und pentameren Cyclisierungsprodukten im  $ESI^+$ -Massenspektrum.

<sup>29</sup> a) R. J. Kern, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 388; b) K. Brzezińska, R. Szymański, P. Kubisa, S. Penczek, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, 7, 1.

<sup>30</sup> J. Dale, K. Daasvatn, T. Grønneberg, *Makromol. Chem.* **1977**, 178, 873.

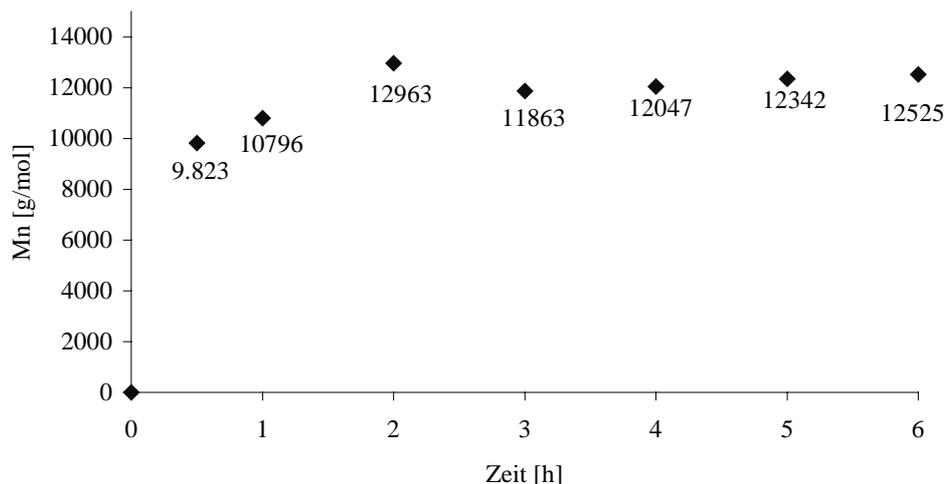
## 5.4 Polymerisationen mit 1-(2-Phenolato)-3-(2-hydroxyphenyl)-propan-3-on-1-onatotitandichlorid (70)

Die Titanverbindung (70) polymerisiert nach Zugabe von einem Äquivalent des Aktivators Trimethylaluminium Propylenoxid mit einer Aktivität von 282 kg Polymer pro mol Katalysator und Stunde und einem Molgewicht von 2338 g/mol. Der Komplex ist jedoch aus den in Kapitel 2 bereits beschriebenen Gründen nur sehr schlecht löslich. Um diesen Nachteil zu umgehen, wurde der Komplex 70 in Masse-Polymerisationen getestet, bei denen das Monomer gleichzeitig auch als Lösungsmittel fungiert. Der Komplex löst sich in Propylenoxid binnen sieben Minuten vollständig (0.10 mmol Komplex 70 in 140 mmol Propylenoxid). Ohne Zusatz von Aktivatoren polymerisiert er nach dieser Initiierungsphase das Monomer in einer stark exothermen Reaktion. Nach ca. zwei Stunden ist die Reaktionsmischung so hochviskos, daß eine Durchmischung nur noch begrenzt möglich ist. Die Abbildung 5-12 zeigt die Zeit/Umsatz-Kurve für die Polymerisation mit dem Komplex 70.



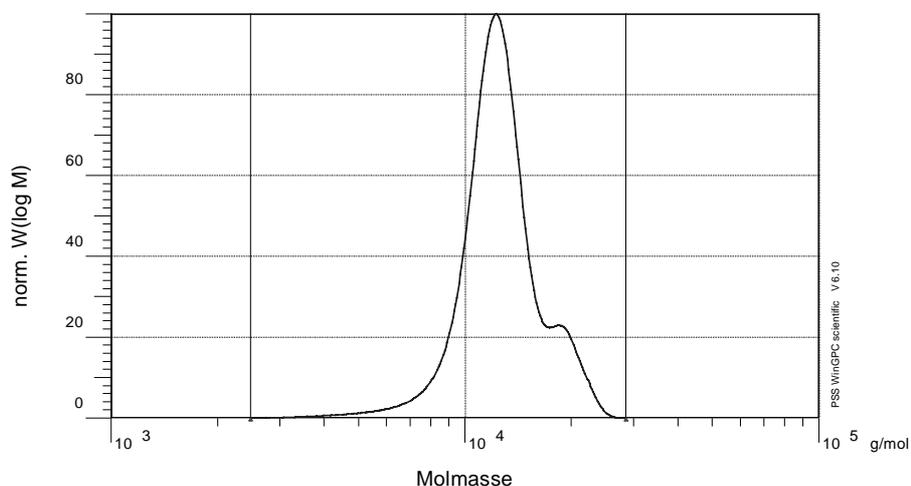
**Abb. 5-12:** Zeit/Umsatz-Kurve der Masse-Polymerisationen mit 1-(2-Phenolato)-3-(2-hydroxyphenyl)-propan-3-on-1-onatotitandichlorid (70).

Es ist deutlich zu erkennen, daß der Katalysator in den ersten 30 Minuten eine sehr hohe Aktivität aufweist, die mit Fortschreiten der Reaktion langsam abklingt. Nach 15 Stunden sind 79 % Monomer umgesetzt und nach 48 Stunden 86 %. Das erhaltene Polymer ist ataktisch und weist einen relativ hohen Anteil an Head-Head und Tail-Tail Verknüpfungen aus. Das Molgewicht der Polymere liegt zwischen 9823 g/mol und 14340 g/mol (siehe Abb. 5-13).



**Abb. 5-13:** Zeitabhängige Molgewichtswerte  $M_n$ .

Die Molgewichtsverteilungen folgen einer engen *Poisson*-Verteilung (siehe Abb. 5-14). Sie weisen zudem alle eine leicht bimodale Verteilung auf (Schulter im hochmolekularen Bereich). Dies ist kein Säulenausschlußproblem,<sup>31</sup> sondern deutet auf das Vorhandensein einer zweiten katalysierenden Spezies hin. Die Polydispersitätsindizes ( $M_w/M_n$ ) liegen für alle Polymere bei  $1.07 \pm 0.01$ .



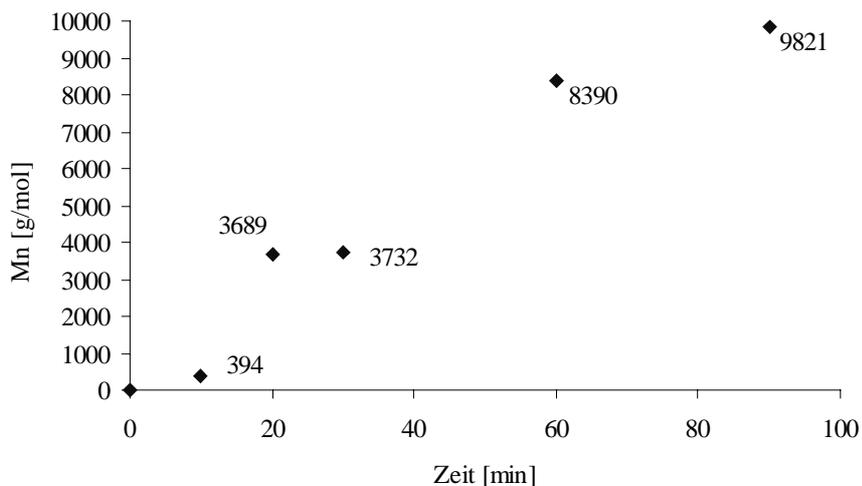
**Abb. 5-14:** GPC-Molgewichtsverteilung des Propylenoxid-Polymers nach 48 Stunden (Ultrastyragsäulen, 25 °C, Tetrahydrofuran, Kalibrierung gegen Polypropylenglykol-Standards).

Die hohen Molekulargewichte von ca.  $12100 \pm 400$  g/mol, die mit dem Katalysator **70** erreicht werden, weisen eindeutig auf einen koordinativen Mechanismus hin. Wahrscheinlich wird der Katalysator durch den starken Temperaturanstieg zu Beginn der Polymerisation langsam zersetzt und die Polymerisation anschließend durch das *Lewis*-saure Titan nach

<sup>31</sup> Persönliche Mitteilung: S. Reiners, Zentrale Analytik der Bayer AG, 2001.

einem kationischen Mechanismus fortgeführt. Experimente die bei 100 °C im Autoklaven durchgeführt wurden, ergaben maximal 5.4 % Umsatz und Molekulargewichte  $M_n$  bis 2726 g/mol.

Weitere Experimente wurden aufgrund der Temperaturempfindlichkeit des Systems in einem mit Kühlfinger versehenen Reaktionsgefäß ausgeführt, um so eine Kühlung sowohl von außen als auch von innen zu gewährleisten ( $T = 15\text{ °C}$ ). Die Abbildung 5-15 zeigt die Molgewichtswerte  $M_n$  in Abhängigkeit von der Zeit.



**Abb. 5-15:** Zeitabhängige Molgewichtswerte  $M_n$  bei Innen- und Außenkühlung.

Das Molgewicht steigt bis ca. 60 Minuten quasi-linear an und beschreibt dann im weiteren Verlauf eine asymptotische Annäherung an den Maximalwert von 15000 g/mol. Die erste Phase der Polymerisation erfüllt die Bedingungen für eine lebende Polymerisation (beschrieben durch eine Gerade für den zeitabhängigen Molgewichtsaufbau). Der theoretische Polydispersitätsindex konvergiert für lebende Polymerisationen gegen eins gemäß  $M_w/M_n = 1 + (1/M_n) - (1/M_n)^2$ ; experimentell werden jedoch selbst unter den günstigsten Bedingungen nur höhere Werte von 1.03 - 1.05 gefunden.<sup>32</sup> Ursache für diese Verbreiterung sind z. B. Diffusionseffekte. Es ist denkbar, daß die bei Massepolymerisationen erzeugte Polymerisationswärme pro Einheitsvolumen auch unter diesen Bedingungen nicht schnell genug abgeführt werden kann. Außerdem kann es durch einen dem *Trommsdorff-Norrish*-Effekt vergleichbaren Effekt zu einem Wärmestau kommen.<sup>33</sup> Dieses Phänomen beschreibt die Behinderung der Diffusion durch das entstehende Polymer. Es ist umso ausgeprägter, je

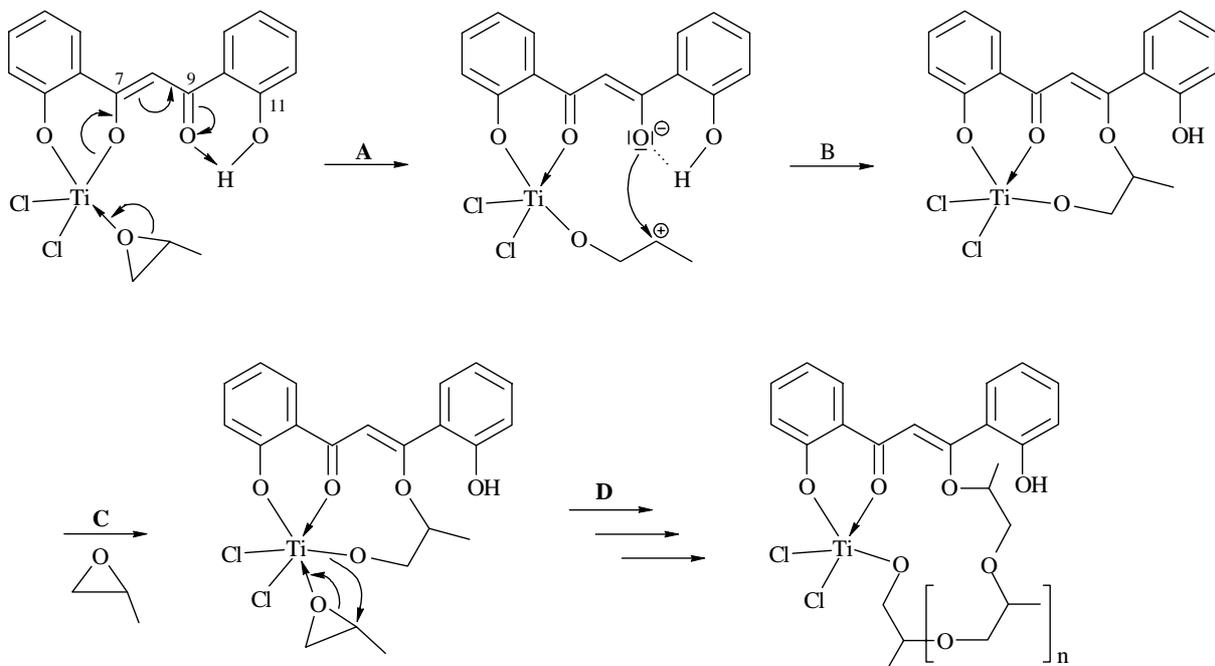
<sup>32</sup> H.-G. Elias, in *Polymere – Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg **1992**, Seite 51ff.

<sup>33</sup> H.-G. Elias, in *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg **1981**, 4. Auflage, Seite 589f.

viskoser das System ist. Dafür spricht auch die bimodale Molmassenverteilung, die auch bei allen Experimenten unter Kühlung gefunden wird.

Ein möglicher Mechanismus für die Polymerisation von Propylenoxid mit dem Katalysatorsystem **70** ist in Abbildung 5-16 dargestellt. Im ersten Schritt koordiniert ein Monomer an das *Lewis*-saure Titan-Zentrum. Unter Öffnung des Epoxids und Anlagerung an das Metall geht die Titan-Sauerstoff-Bindung am C-7 Kohlenstoff von einer  $\sigma$ -Bindung in eine koordinative Bindung über (**A**). Die Doppelbindung tautomerisiert und die Carbonylfunktion am C-9 Kohlenstoff bildet ein Enolat-Ion. Dieses addiert im zweiten Schritt an das Carbokation des geöffneten Epoxids (**B**). Weitere Monomere inserieren in die neue Titan-Sauerstoff-Bindung und führen so zum Kettenwachstum (**C** und **D**).

Experimente mit 1-(2-Phenolato)-3-(phenyl)-prop-2-en-3-ol-1-onato-titantrichlorid (**71**), welches sich von diesem System prinzipiell nur durch die fehlende zweite Keto-Funktion unterscheidet, zeigten keine Polymerisationsaktivität. Ebenfalls vollkommen polymerisationsinaktiv erwies sich der freie Ligand Bis(hydroxyphenyl)dioxopropan (**26**). Das acide Proton an der Hydroxyphenylgruppe (C11) ist somit nicht an der Polymerisation beteiligt. Vielmehr ist zu vermuten, daß das Proton über eine Wasserstoffbrücke das benachbarte Enolat (C9) stabilisiert. Das  $\alpha$ -Hydroxyphenyl-carbonylfragment im Ligandsystem (C9-C11) ist folglich essentiell für den Initiierungsschritt **A** der Polymerisation.



**Abb. 5-16:** Postulierter Mechanismus der Propylenoxidpolymerisation mit 1-(2-Phenolato)-3-(2-hydroxyphenyl)-propan-3-on-1-onatotitandichlorid (**70**)

Der postulierte Initiationsschritt steht in Einklang mit dem von *Inoue* formulierten Konzept der sterischen Separation von nukleophilen und elektrophilen Seiten.<sup>16,18</sup> Während das Titanzentrum als *Lewis*-Säure das Epoxid durch Koordination aktiviert, dient die freie Carbonylfunktion als Nukleophil. Nach erfolgter Addition des ersten Monomers inserieren weitere Monomereinheiten zwischen das Metallzentrum und die wachsende Polymerkette.

In weiteren Experimenten wurde die Verträglichkeit des Katalysators gegenüber Alkoholen getestet. Wie bereits erwähnt, werden Alkohole zur Kontrolle der Molgewichte verwendet. Zum Einsatz kamen Isopropanol, Propylenglykol und Desmophen.<sup>34</sup> In allen Versuchen reagierte der Katalysator sofort mit dem zugeführten Alkohol, erkennbar an einem Farbwechsel von rot nach gelb. Das System erwies sich anschließend als vollkommen inaktiv. Eine Substitution der Chloride gegen stabilere Liganden wie beispielsweise perfluorierte Aryle sollte dieses Problem lösbar machen. Ein *in situ* generierter Dimethylamido-substituierter Komplex erwies sich als katalytisch inaktiv. Bei Copolymerisation von Propylenoxid mit Styrol nimmt die Aktivität merklich ab. Das isolierte Polymer zeigt in der GPC-Analyse deutlich zwei Peaks, so daß hier vermutlich zwei Polymere in einer Blend-Mischung vorliegen.

## 5.5 Fazit

Das System Cp\*TiMe<sub>3</sub> (**44**)/*Lewis*-Säure (**1** und **3**) polymerisiert Propylenoxid nach einem kationischen Mechanismus mit sehr hohen Aktivitäten. Das Polypropylenoxid besteht aus oligomeren Ketten mit einem Molgewicht zwischen 500 und 1300 g/mol. Die dimetallischen Titankomplexe **45** und **46** hingegen sind sterisch zu anspruchsvoll, um Propylenoxid in guten Ausbeuten zu polymerisieren. Bei den Titan- und Zirconiumalkoxiden **48** - **55**, **58** - **61** und **67** - **69** liegt ebenfalls ein kationischer Mechanismus vor, wie massenspektrometrisch eindeutig nachgewiesen werden kann. Die Molgewichte liegen zwischen 500 und 3000 g/mol.

1-(2-Oxophenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-1,3-dioxopropyltitan(IV)dichlorid (**70**) kann Propylenoxid in Masse-Polymerisationen mit einem Molgewicht von bis zu 14340 g/mol und einem Polydispersitätsindex von 1.07 polymerisieren. Dieser Komplex ist das erste nur auf Titan basierende Katalysatorsystem, das in der Lage ist, Propylenoxid nach einem Koordinations-Mechanismus zu polymerisieren.

---

<sup>34</sup> Desmophen 4000 Z: Polyetherpolyol der Bayer AG.

## Kapitel 6

# Metallkomplexe mit fluorierten Cyclopentadienyl-Liganden

### 6.1 Fluorous Biphasic Systems

Auch wenn die heterogene Katalyse in technischen Prozessen eindeutig dominiert, so gewinnt doch die homogene Katalyse immer mehr an Bedeutung. Ihr Anteil wird inzwischen auf 10 - 15 % geschätzt.<sup>1</sup> Der Einsatz homogener Übergangsmetallkatalysatoren bedingt jedoch häufig Probleme in der Katalysatorabtrennung. Die dazu erforderlichen Verfahrensschritte umfassen meist Operationen wie Destillation, Umwandlung, Zersetzung und Rektifikation, welche eine thermische Belastung des Katalysators beinhalten. Damit verbunden sind Abbaureaktionen, die vor allem bei den erwünschten langen Standzeiten zu sukzessiver Desaktivierung führen. Ferner gewährleisten die thermischen Trennverfahren oft keine quantitative Abtrennung des Katalysators vom Produkt, was zu Metallaustrag und damit zu weiterem Produktivitätsverlust führt.<sup>2</sup>

Wesentlich einfacher gestaltet sich die Produktabtrennung durch Einsatz von Zwei-Phasensystemen. Dadurch, daß sich der Katalysator und das Produkt (und Restedukt) in verschiedenen Phasen befinden, kann das Produkt leicht durch einfache Phasentrennung vom Katalysator, der sofort wieder einen neuen katalytischen Zyklus durchlaufen kann, abgetrennt werden. Erstmals industriell verwirklicht wurde dieses Konzept im *Shell Higher Olefin Process* (SHOP).<sup>3</sup> Hierbei wird Ethen zunächst bei 80 - 120 °C und 70 - 140 bar in Gegenwart eines Katalysators, der sich aus  $[\text{Ni}(\text{1,5-Cyclooctadien})_2]$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{COOK}$  in 1,4-Butandiol bildet, zu einem geradzahligen, linearen  $\alpha$ -Olefin-Gemisch oligomerisiert. Die Produkte scheiden sich als zweite, wasserklare Flüssigphase über dem 1,4-Butandiol ab. Katalysatorreste werden aus der Olefinphase ausgewaschen. Die  $\text{C}_{10}$  bis  $\text{C}_{18}$ -Olefine werden direkt für den Detergentien-Sektor isoliert. Vor- und Nachlaufolefine werden in nachfolgende Katalysestufen eingespeist und einer Kombination von Doppelbindungs-Isomerisierung und Metathese unterzogen. Die weltweite Herstellkapazität für lineare  $\alpha$ -Olefine nach dem SHOP-Prozeß betrug 1993 ca. 1 Mio. jato.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> J. Hagen, in *Technische Katalyse*, VCH Weinheim, **1996**, Seite 67.

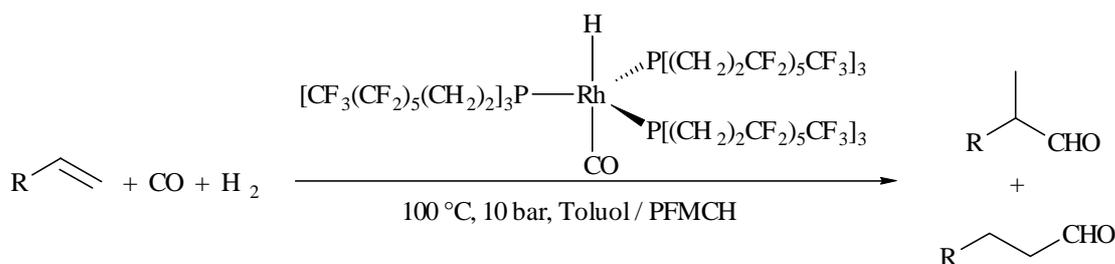
<sup>2</sup> W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588.

<sup>3</sup> W. Keim, T. M. Shryne, R. S. Bauer, P. W. Glockner, H. van Zwet (Shell Int. Res.), DE-P 2054009, **1969**.

<sup>4</sup> K. Weissermel, H.-J. Arpe, in *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Seite 97.

Vergleichsweise erfolgreich wird seit 1984 im zweiphasigen *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc*-Verfahren *n*-Butyraldehyd produziert (ebenfalls ca. 1 Mio. t/a).<sup>5</sup>

Nachteilig ist hierbei jedoch, daß hydrolyseempfindliche Katalysatoren unter diesen Bedingungen nicht eingesetzt werden können. Hier bieten perfluorierte Kohlenwasserstoffe eine Alternative, in welchen der Katalysator bei Raumtemperatur im Zwei-Phasengemisch von der organischen Phase abgetrennt werden kann und sich bei höheren Temperaturen in einem homogenen Reaktionsgemisch befindet. Erstmals war dieses Prinzip 1991 Gegenstand einer Dissertation an der TH Aachen,<sup>6</sup> hat aber erst durch bahnbrechende Arbeiten von *Horvath* und *Rabai* drei Jahre später allgemeine Aufmerksamkeit erregt.<sup>7</sup> Sie führten die Hydroformylierung von höheren in Wasser unlöslichen Olefinen im System Toluol/Perfluormethylcyclohexan (PFMCH) in Anwesenheit eines Rhodiumkatalysators durch, der aufgrund seiner fluorierten Liganden („*Fluorous Ponytails*“) nur in der fluorigen Phase löslich ist (siehe Abb. 6-1).



**Abb. 6-1:** Hydroformylierung im fluorigen Zwei-Phasensystem nach *Horvath* und *Rabai*.

Bereits kurz nach der Einführung der *Fluorous Biphasic Systems* (FBS, *fluorous* in Anlehnung an *aquaeous*) wurden eine ganze Reihe von Übergangsmetallkatalysatoren mit fluorierten Liganden modifiziert und erfolgreich unter den Bedingungen der FBS in wichtigen Syntheseschritten eingesetzt.<sup>8</sup> Neben der Hydroformylierung,<sup>9</sup> Hydroborierung,<sup>10</sup> Hydrosilylierung,<sup>11</sup>

<sup>5</sup> B. Cornils, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1709.

<sup>6</sup> M. Vogt, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen, **1991**.

<sup>7</sup> a) I. T. Horvath, J. Rabai, *Science* **1994**, *266*, 72; b) I. T. Horvath, J. Rabai (Exxon R&D Co.), U.S. Pat. 5463082, **1995**.

<sup>8</sup> Übersichtsartikel: a) F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *213*, 1; b) A. Endres, G. Maas, *Chem. unserer Zeit* **2000**, 382; c) M. Cavazzini, F. Montanari, G. Pozzi, S. Quici, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *94*, 183; d) E. de Wolf, G. van Koten, B.-J. Deelman, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 37; e) E. G. Hope, A. M. Stuard, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *100*, 75; f) U. Diederichsen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, *47*, 805; g) R. H. Fish, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1677; h) B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2147; i) J. A. Gladysz, *Science* **1994**, *266*, 55.

<sup>9</sup> a) I. T. Horvath, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641; b) I. T. Horvath, G. Kiss, R. A. Cook, J. E. Bond, P. A. Stevens, J. Rabai, E. J. Mozelesski, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3133.

<sup>10</sup> a) J. J. J. Juliette, I. T. Horvath, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1682; b) J. J. J. Juliette, D. Rutherford, I. T. Horvath, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2696.

<sup>11</sup> a) E. de Wolf, E. A. Speets, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Organometallics* **2001**, *20*, 3686; b) L. V. Ginh, J. A. Gladysz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8995.

Hydrogenierung,<sup>12</sup> Oxidation von Alkenen<sup>13</sup> sowie Aldehyden,<sup>14</sup> Heck-Reaktion<sup>15</sup> und Palladium-katalysierten Kreuzkupplung<sup>16</sup> sind hier verschiedene Oxidationsreaktionen zu nennen, in denen eine chirale teilfluorierte Version des *Jacobsen-Katsuki*-Katalysators<sup>17</sup> oder Chelatkomplexe zum Einsatz kommen.<sup>18</sup> Für verschiedene Anwendungen konnte gezeigt werden, daß der nach Reaktionsende in der Fluorphase befindliche Katalysator ohne gravierende Aktivitätsverluste recycled und mehrfach wiederverwendet werden kann.

FBS stellen somit zusammen mit ionischen Flüssigkeiten<sup>19</sup> für Übergangsmetallkatalysatoren eine Alternative zu klassischen wäßrigen Zwei-Phasensystemen dar.

## 6.2 Synthese der Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)metall-Komplexe 74 - 79

Das Prinzip der Fluorous Biphasic Systems soll in der vorliegenden Dissertation erstmals bei Olefin-Polymerisationen eingesetzt werden. Nach dem Grundsatz „*similia similibus solvuntur*“ muß ein dafür verwendbarer Katalysator einen hohen Fluorgehalt aufweisen, um gut in perfluorierten Solventien löslich zu sein. Obwohl viele metallorganische Komplexe Fluorliganden enthalten,<sup>20</sup> sind darunter nur wenige mit ausgezeichneten Löslichkeitseigenschaften in Fluorkohlenwasserstoffen bekannt. Gerade bei dem in der Metallorganik am häufigsten verwendeten Liganden, dem Cyclopentadienyl, sind bisher nur wenige Fluor-substituierte Beispiele publiziert worden. Die bekannten Beispiele stammen aus den Arbeitsgruppen von *Gassman*,<sup>21</sup> *Hughes*<sup>22,23</sup> und *Deck*<sup>24</sup> und wurden in erster Linie entworfen, um elektronische Effekte auf das Metallzentrum zu untersuchen (siehe Abb. 6-2).

<sup>12</sup> a) B. Richter, A. L. Spek, G. van Koten, B.-J. Deelman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3945; b) E. G. Hope, R. D. W. Kemmitt, D. R. Paige, A. M. Stuard, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *99*, 197.

<sup>13</sup> a) B. Betzemeier, F. Llermitte, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6667; b) I. Klement, H. Lütjens, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1605.

<sup>14</sup> G. Pozzi, M. Cavazzini, S. Quinci, S. Fontana, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7605.

<sup>15</sup> M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, S. Villarroya, *Organometallics*, **2001** (web-publishing November 2001).

<sup>16</sup> B. Betzemeier, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2736.

<sup>17</sup> G. Pozzi, F. Cianto, F. Montanari, S. Quinci, *Chem. Commun.* **1998**, 877.

<sup>18</sup> a) P. Dani, B. Richter, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *125*; b) P. Bhattacharyya, B. Croxtall, J. Fawcett, J. Fawcett, D. Gudmunsen, E. G. Hope, R. D. W. Kemmitt, D. R. Paigne, D. R. Russell, A. M. Stuard, D. R. W. Wood, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 247; c) B. Betzemeier, P. Knochel, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *206*, 61; d) H. Kleijn, J. T. B. H. Jastrzebski, R. A. Gossage, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1145.

<sup>19</sup> P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926.

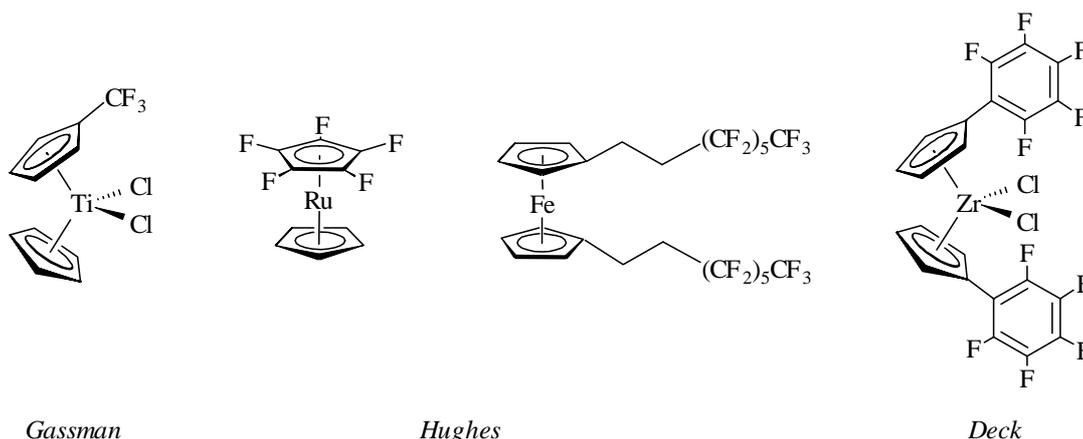
<sup>20</sup> Übersichtsartikel: D. J. Burton, L. Lu, *Top. Curr. Chem.* **1997**, *193*, 45.

<sup>21</sup> a) L. P. Barthel-Rosa, J. R. Sowa, P. G. Gassman, J. Fischer, B. M. McCarty, S. L. Goldsmith, M. T. Gibson, *Organometallics* **1997**, *16*, 1595; b) P. G. Gassman, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4228.

<sup>22</sup> a) R. P. Hughes, X. Zheng, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1994**, *13*, 1567; b) O. J. Curnow, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5895.

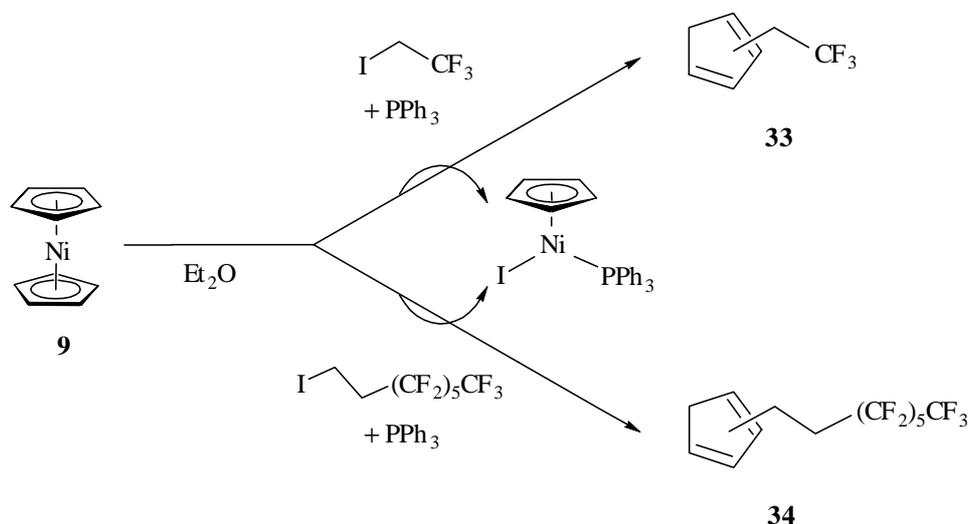
<sup>23</sup> R. P. Hughes, H. A. Trujillo, *Organometallics* **1996**, *15*, 286.

<sup>24</sup> P. A. Deck, W. F. Jackson, *Organometallics* **1996**, *15*, 5287.



**Abb. 6-2:** Beispiele für Fluor-substituierte Metallocene nach *Gassman*, *Hughes* und *Deck*.

Die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten fluoralkylierten Cyclopentadienylliganden erfolgt nach einer Vorschrift, die von *Olsson* und *Wennerström* eingeführt<sup>25</sup> und von *Hughes* modifiziert wurde.<sup>23</sup> Dabei wird Nickelocen (**9**) mit fluorierten Alkyljodiden in Gegenwart von Triphenylphosphin umgesetzt. Es bildet sich ein violett Nickel Salz sowie die fluorsubstituierten Cyclopentadiene **33** und **34**. Das Nickelsalz wird chromatographisch abgetrennt. Die Cyclopentadiene werden destillativ aufgearbeitet und mit einer Ausbeute von ca. 75 % isoliert. Die alternative Syntheseroute, Cyclopentadienyllithium mit fluorierten Alkyljodiden umzusetzen, liefert wesentlich schlechtere Ausbeuten.



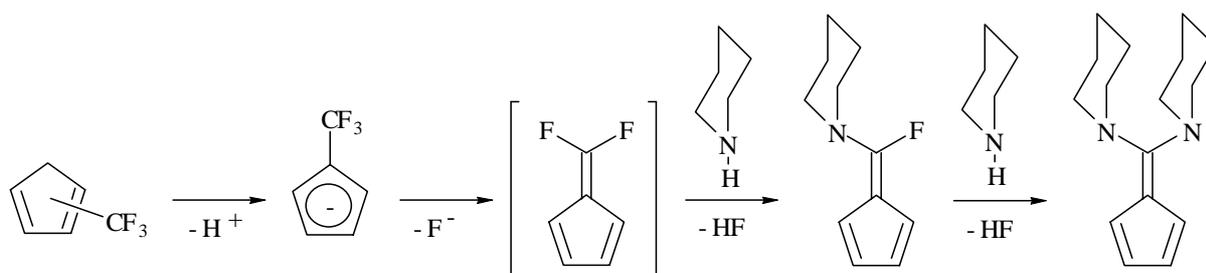
**Abb. 6-3:** Synthese der fluorierten Cyclopentadiene nach *Olsson*, *Wennerström* und *Hughes*.

Auf diesem Darstellungsweg sind prinzipiell auch Cyclopentadiene ohne C1 bzw. C2-Spacer zwischen dem Ring und dem perfluorierten Alkylrest zugänglich. Bei den

<sup>25</sup> T. Olsson, O. Wennerström, *Acta Chem. Scan.* **1978**, B32, 293.

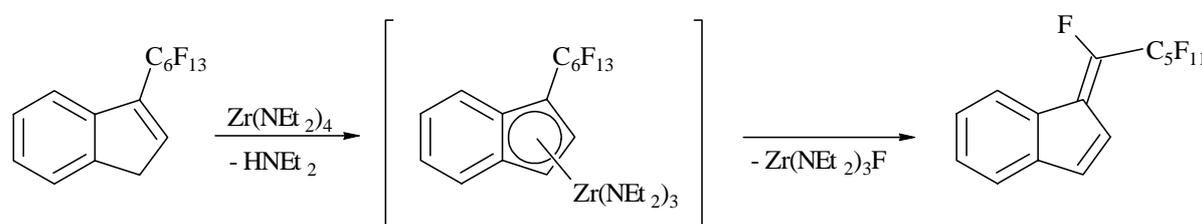
entsprechenden Alkyljodiden ist die Polarität der Iod-Kohlenstoffbindung aufgrund der stark elektronegativen Fluorsubstituenten allerdings umgekehrt ( $F_3C^{\delta-}-I^{\delta+}$ ).<sup>26</sup> Zusätzlich schirmen die Fluorsubstituenten durch sterische Effekte und einsame Elektronenpaare den Kohlenstoff ab. Methylenspacer hingegen unterbinden diese Umpolung. Da sowohl negativ als auch positiv polarisierte Alkyljode mit Nickelocen (**9**) reagieren, kann eine elektrophile Addition bei dieser Cyclopentadien-Darstellung ausgeschlossen werden. Vielmehr ist wegen ihres Reduktionspotentials<sup>27</sup> ein Elektronentransfer-Mechanismus zu vermuten.<sup>28</sup>

Die Umsetzung von fluoralkylierten Cyclopentadienen ohne Methylenspacer zwischen dem Ring und dem perfluorierten Rest mit verschiedenen Basen führt meist zur Eliminierung von Fluorwasserstoff. So beobachteten *Olsson* et al. bei der Reaktion von Trifluormethylcyclopentadien mit Piperidin die Abspaltung von Fluorid unter Bildung eines reaktiven 6,6-Difluorfulvens, das direkt mit der eingesetzten Base zu aminosubstituierten Fulvenen weiterreagierte (siehe Abb. 6-4).



**Abb. 6-4:** Umsetzung von Trifluormethylcyclopentadien mit Piperidin nach *Olsson* und *Wennerström*.

Vergleichbare Ergebnisse erhielten *Erker* und *Ruwwe* bei der Umsetzung von perfluoralkylsubstituierten Indenen mit Tetrakis(diethylamido)zirconium (siehe Abb. 6-5).<sup>29</sup>



**Abb. 6-5:** Reaktion von perfluoralkylsubstituiertem Inden mit Tetrakis(diethylamido)zirconium nach *Erker* und *Ruwwe*.

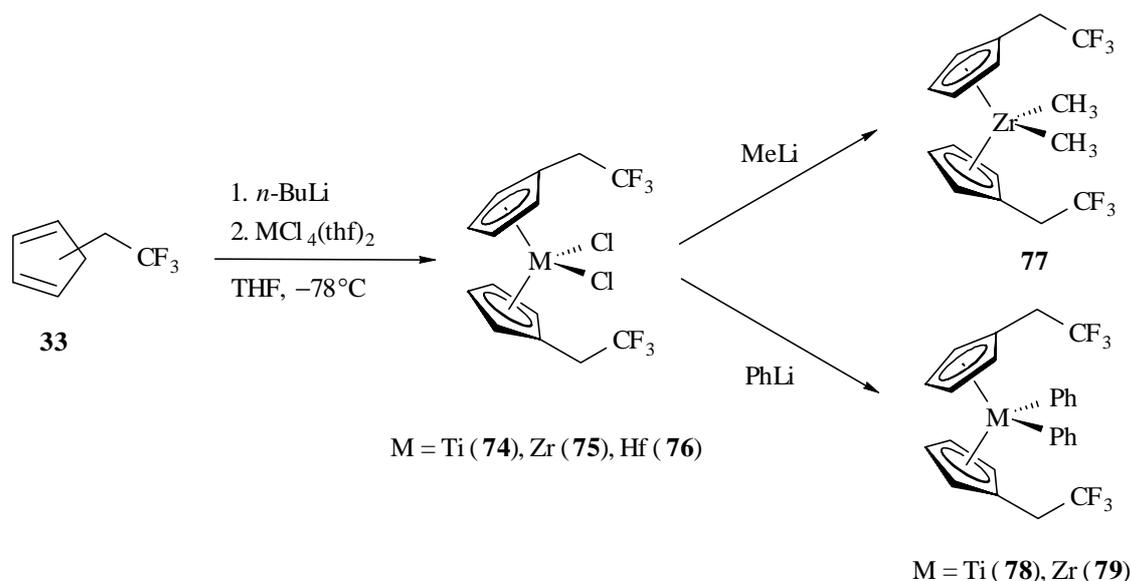
<sup>26</sup> C. Waskelman, A. Lantz, in *Organofluorine Chemistry – Principles and Commercial Applications*, R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow Eds, Plenum Press, New York, **1994**, Seite 178.

<sup>27</sup> I. Rozhov, G. Becker, S. Igumnov, S. Pletnev, G. Rempel, Y. Borisov, *J. Fluorine Chem.* **1989**, *45*, 114.

<sup>28</sup> a) D. P. Stevenson, G. M. Coppinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 149; b) S. Chowdbury, E. P. Grimsrud, T. Heinis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3630.

<sup>29</sup> J. Ruwwe, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **1998**.

Diese Schwierigkeiten bei der Deprotonierung der Liganden können durch den Einbau von Methylenspacern vermieden werden. Jedoch ist auch bei der Lithiierung der fluoralkylierten Cyclopentadiene **33** und **34** zu beachten, daß Lithiumfluorid nach dem *Pearson*-Konzept eine ideale Kombination eines harten Kations mit dem härtesten Anion darstellt.<sup>30</sup> Entsprechende Cyclopentadienyllithiumverbindungen lassen sich demzufolge nicht isolieren, sondern werden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  direkt *in situ* mit den Transmetallierungsreagenzien in Tetrahydrofuran umgesetzt.

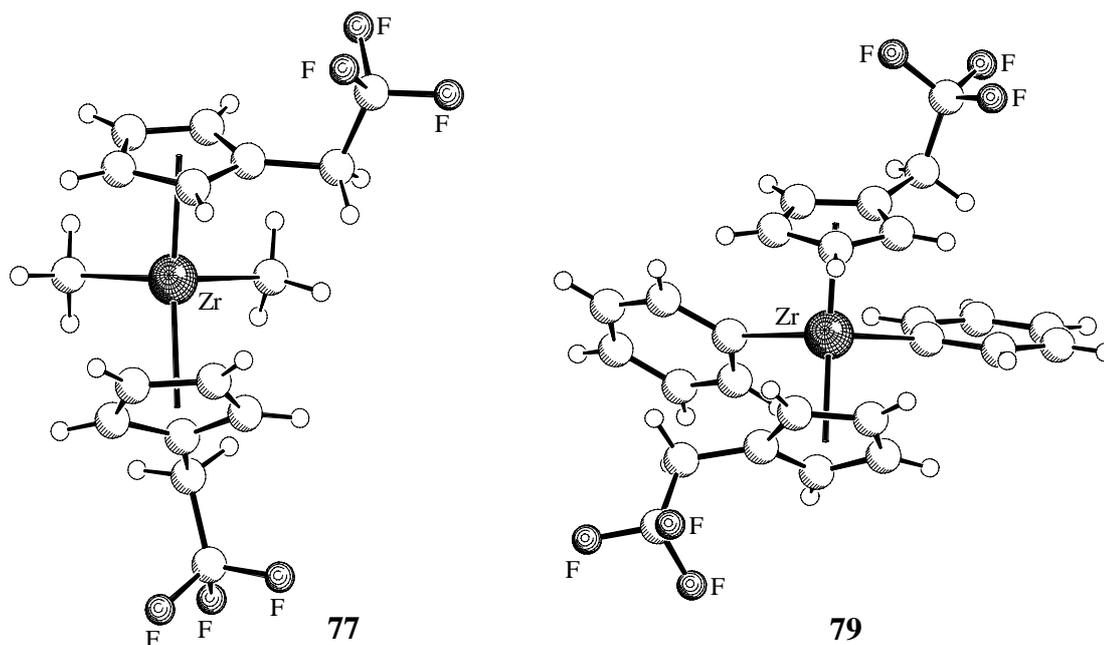


**Abb. 6-6:** Synthese der Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)metall-Komplexe.

Die Metallocendichloride **74**, **75** und **76** werden durch die Reaktion mit zwei Äquivalenten Methyllithium<sup>29</sup> bzw. Phenyllithium in ihre alkylierten Analoga umgesetzt (siehe Abb. 6-6). Die Produkte werden mit Pentan extrahiert und können nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum mit hohen Ausbeuten von ca. 72 % isoliert werden.

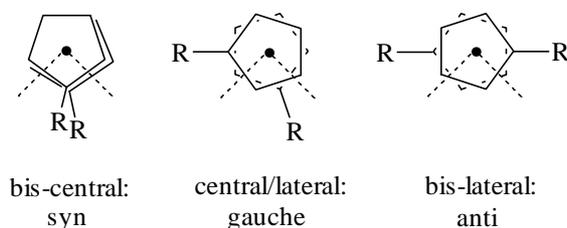
Nach fünf Tagen kristallisiert die Dimethylzirconocenverbindung **77** bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus Pentan in Form farbloser röntgenfähiger Nadeln aus. Die Festkörperstruktur ist in Abbildung 6-7 wiedergegeben. Die beiden Diphenylmetallocene **78** und **79** können unter gleichen Bedingungen als röntgenfähige Einkristalle isoliert werden. Sie sind isostrukturell aufgebaut, weshalb in Abbildung 6-7 nur Verbindung **79** dargestellt ist.

<sup>30</sup> a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533; b) R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512.



**Abb. 6-7:** Festkörperstruktur von Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)dimethylzirconium (**77**) und Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)diphenylzirconium (**79**), kristallisiert aus Pentan.

Im festen Zustand nimmt Verbindung **77** eine *gauche*-Metallocen-Konformation an (siehe Abb. 6-8). Die beiden Substituenten am Cyclopentadienylring bilden einen Winkel von  $127^\circ$  zueinander. In den Phenyl-substituierten Metallocenen **78** und **79** liegt hingegen im Festkörper eine bis-laterale : anti-symmetrische Konformation vor; die Trifluorethyl-Substituenten weisen in entgegengesetzte Richtungen. Die Verbindung **75** ist bis-central : syn angeordnet.<sup>29</sup> Es können demzufolge in Abhängigkeit vom  $\sigma$ -Substituenten am Metall drei unterschiedliche Konformere beobachtet werden. Dies ist nicht ungewöhnlich. Drei unterschiedliche Rotamere wurden bereits von *Erker* und *Thiele* in ein und derselben Verbindung, dem Bis(isopropyl-cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, beobachtet.<sup>31</sup>



**Abb. 6-8:** Konformere 1,1'-substituierter Metallocene.

<sup>31</sup> S. Thiele, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1994.

Die Strukturen unterscheiden sich auch in ihrer Raumgruppe. Während **75** in einem orthorombischen Kristallsystem vorliegt, kristallisieren **77**, **78** und **79** monoklin. Der Abstand der Cyclopentadienylliganden zum Metall beträgt in Komplex **77** durchschnittlich 2.51 Å, der in Verbindung **79** liegt zwischen 2.46 und 2.56 Å. Bedingt durch die sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten ist der Cyclopentadienylring geringfügig fehlgeordnet. Im Titankomplex **78** befindet sich der Cyclopentadienylligand erwartungsgemäß näher am Metallzentrum. Er weist mit einem Abstand zwischen 2.34 und 2.45 Å ebenfalls einen leicht gekippten Ring auf. Die Trifluormethylgruppen stehen jeweils senkrecht zur  $\sigma$ -Ebene (Cl-M-Cl) der gewinkelten Metallocene in entgegengesetzte Richtung zueinander. Diese Geometrie wird durch die abstoßenden Wechselwirkungen der Substituenten erzwungen. Die stark elektronegativen Fluoratome verzerren außerdem die Cyclopentadienylringe (teilweise Verkürzung der C-C-Bindung, siehe Anhang A) geringfügig. Der Methylenspacer isoliert diesen Substituenten also nicht vollständig.

### 6.3 Kationische Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)metall-Komplexe

Fluorierte Liganden spielen eine wichtige Rolle in der Stabilisierung von elektronendefizienten Metallzentren. Meist stammt das stabilisierende Fluoratom von aromatischen Substituenten wie die in Abbildung 6-9 gezeigten Beispiele.

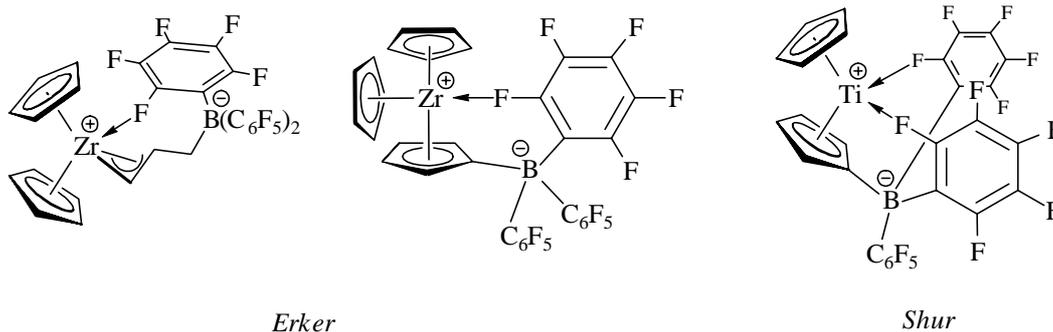
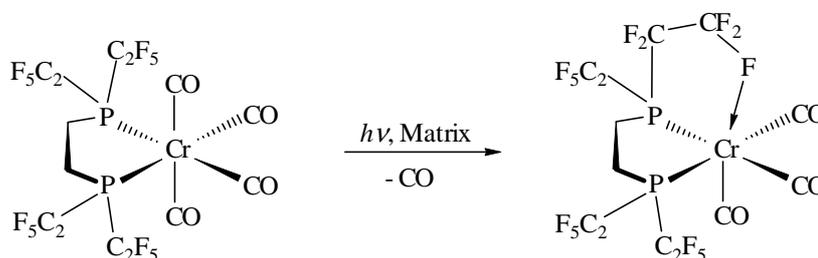


Abb. 6-9: Aromatische intramolekulare Fluorkoordinationen nach Erker et al.<sup>32</sup> und Shur et al.<sup>33</sup>

<sup>32</sup> a) G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 309 und darin zitierte Literatur; b) N. Kleigrewe, T. Brackemeyer, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2001**, *20*, 1952; c) M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **2000**, *19*, 2956; d) J. Karl, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11165.

<sup>33</sup> V. V. Bulakov, S. I. Troyanov, A. V. Letov, L. I. Strunkina, M. K. Minacheva, G. G. Furin, U. Rosenthal, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 243.

Eines der wenigen Beispiele eines nicht-aromatischen Fluorsubstituenten, der durch eine intramolekulare Koordination reversibel eine freie Koordinationsstelle am Metall besetzt, ist der von *Brookhart* et al. beschriebene Phosphino-Carbonyl-Chrom-Komplex (siehe Abb. 10).<sup>34</sup>



**Abb. 6-10:** Reversible Fluor-Koordination in einem ungesättigten Phosphino-Carbonyl-Chrom-Komplex nach *Brookhart* et al.

Durch Belichtung konnten *Brookhart* et al. einen der Carbonylliganden entfernen und so die freie Koordinationsstelle am Chromatom durch ein terminales Fluoratom besetzen. Die Verwendung von fluorierten Alkanen als reversibel koordinierenden Liganden ist ebenfalls bekannt. Dabei handelt es sich jedoch immer um intermolekulare Prozesse durch externe Donoren.<sup>35</sup>

Erste Untersuchungen zur Stabilisierung elektronendefizienter, koordinativ ungesättigter Metalle in kationischen Systemen durch die intramolekulare Koordination eines Fluorsubstituenten wurden bereits von *Erker* und *Ruwwe* beschrieben.<sup>29</sup> Sie sollen im folgenden unter Verwendung weiterer Methoden vertieft werden.

Die Darstellung kationischer Metallocene erfolgt durch Abstraktion einer Methylgruppe aus Verbindung **77**. Die eingesetzten Reagenzien wirken als *Lewis*- oder *Brønsted*-Säuren und entfernen einen der  $\sigma$ -gebundenen Liganden vom Metallzentrum. In Abhängigkeit von der Methode kann das sich ausbildende Gegenion unterschiedlich stark an das kationische Metallzentrum koordinieren.<sup>36</sup> Dies wirkt sich nicht nur auf die Polymerisationseigenschaften aus, sondern auch auf die Möglichkeit einer intramolekularen Fluorkoordination, die in Konkurrenz zur externen Koordination steht.

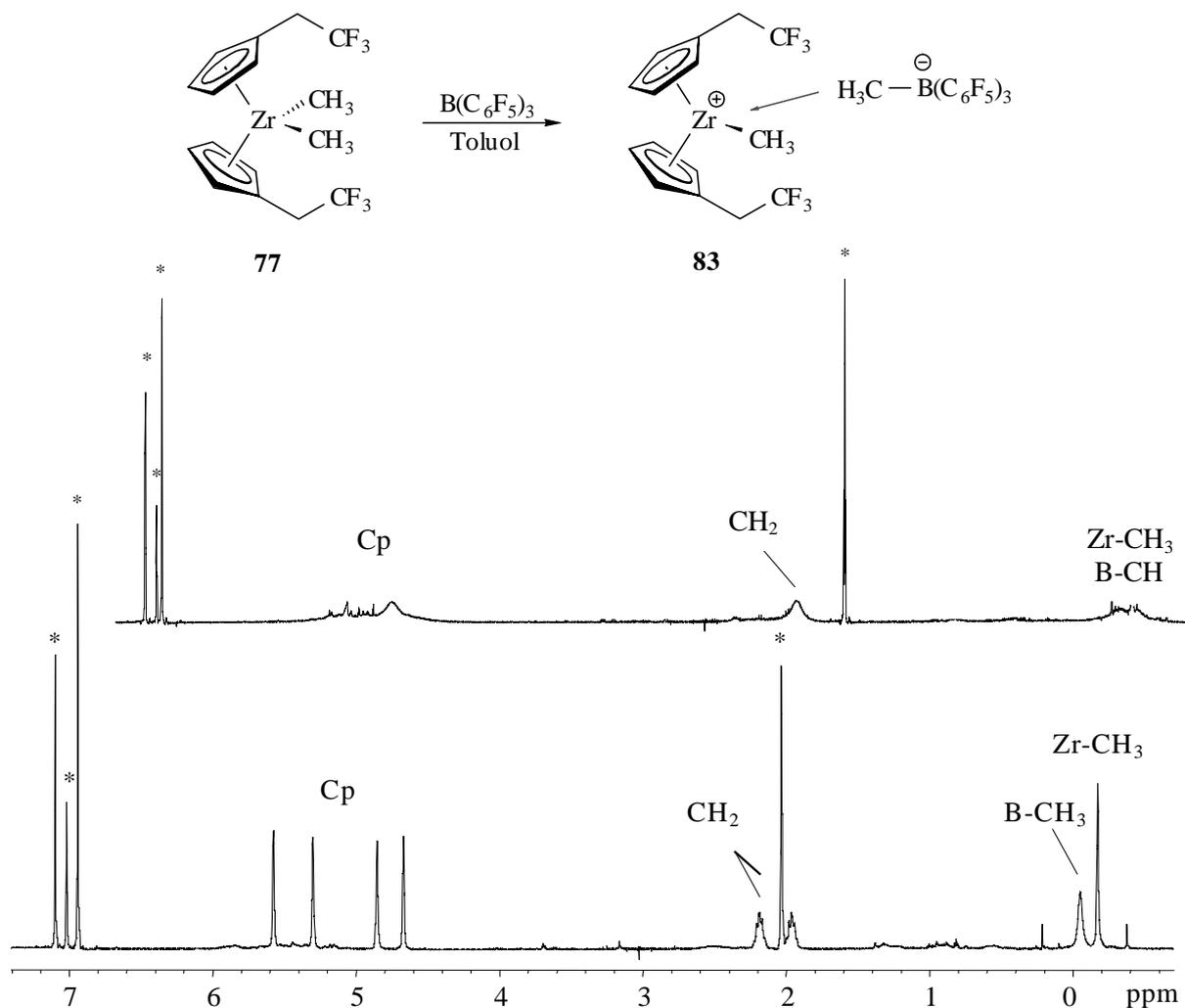
Setzt man die Dimethylverbindung **77** mit Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) um, so erfolgt unter Methylabstraktion die Bildung von Verbindung **83** (siehe Abb. 6-11). Diese Verbindung

<sup>34</sup> M. Brookhart, W. Chandler, R. J. Kessler, Y. Liu, N. J. Pientra, C. C. Santini, C. Hall, R. N. Perutz, J. A. Timney, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3802.

<sup>35</sup> a) P. L. Bodgan, J. R. Wels, E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *13*, 1294; b) S. K. Nayak, T. J. Bukey, *Organometallics* **1991**, *10*, 3745; c) A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics*, **1991**, *10*, 3910; d) C. E. Brown, Y. Ishikawa, P. A. Hackett, D. M. Rayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2530.

<sup>36</sup> E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.

zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein dynamisches Verhalten. Die Resonanzen der Cyclopentadienylprotonen zeigen bei Raumtemperatur ein breites Signal bei 5.27 ppm. Die Methylenprotonen am fluorierten Substituenten geben ein breites Signal bei 2.38 ppm und die der Methylgruppen am Zirconium und am Borat ein breites Signal im Bereich von 0.05 bis -0.03 ppm. Beim Abkühlen der Probe unter  $0\text{ }^\circ\text{C}$  spalten sämtliche Signale auf, wie in der Abbildung 6-11 zu erkennen ist.



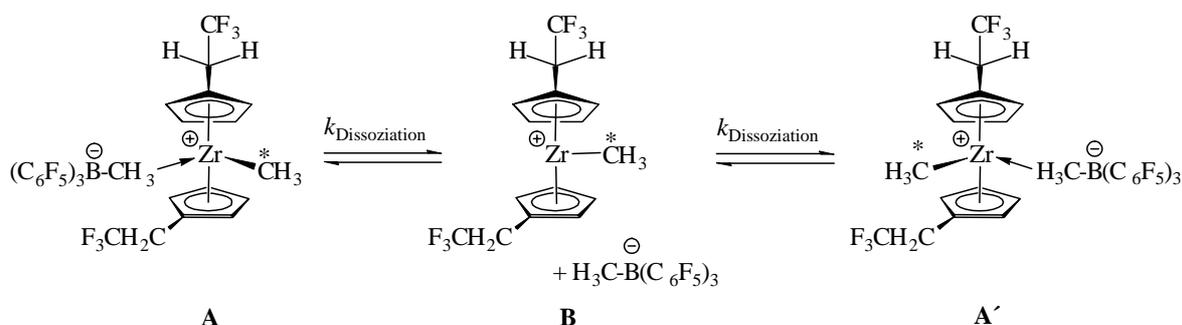
**Abb. 6-11:** Reaktion von Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)dimethylzirconium (77) mit Tris(pentafluorophenyl)boran (1). 600 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 300 K (oben) und 213 K (unten) in  $[\text{D}_8]$ -Toluol (\*).

Das breite Signal der Cyclopentadienylprotonen spaltet zu insgesamt vier Resonanzen bei 5.65, 5.35, 5.07 und 4.97 ppm auf. Dies kann auf die chemisch inäquivalenten Protonen des Cyclopentadienylrings zurückgeführt werden. Bei 2.34 und 2.13 ppm sind zwei Pseudoquintetts für die paarweise diastereotopen Protonen der enantiotopen Methylenheiten zu erkennen. Die Pseudoquintetts dieses  $\text{ABX}_3$ -Systems resultieren aus einer  $^3J_{\text{FH}}$ -Kopplung zu den Fluoratomen sowie geminalen Kopplungen zwischen den beiden diastereotopen Protonen.

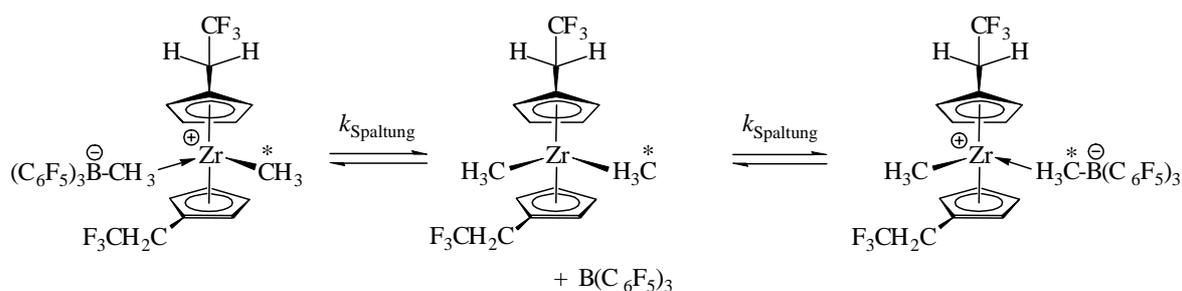
Zwei getrennte Signale erhält man für die Methylgruppe am Borat (0.01 ppm) und die Methylgruppe am Zirconium (-0.08 ppm).

Die Dynamik von Verbindung **83** ist im wesentlichen auf zwei unterschiedliche Koaleszenzphänomene im Ionenpaar zurückzuführen (siehe Abb. 6-12).

a) Ionenpaar-Dissoziation



b) Bor-Kohlenstoff-Bindungsspaltung



**Abb. 6-12:** Dynamische Ionenpaar-Reorganisation von Komplex **83** durch  
a) Ionenpaar-Dissoziation und b) Bor-Kohlenstoff-Spaltung.

Der Prozeß der Ionenpaar-Dissotiation ( $\Delta G_{\text{Dissoziation}}^{\#}$ ) beschreibt die Ablösung des Methylborats vom Zirconium-Zentrum unter Ausbildung eines getrennten Ionenpaares (**B**). Die Assoziation von der entgegengesetzten Seite führt anschließend zur Bildung von **A'**. Durch die beiden unterschiedlichen  $\sigma$ -gebundenen Liganden am Zirconiumatom erhält man bei tiefen Temperaturen für die Cyclopentadienylprotonen ein ABCD-Spinsystem und für die Methylenprotonen am Trifluorethyl-Substituenten ein AB-Spinsystem. Bei höheren Temperaturen bildet sich eine virtuelle Spiegelebende im Molekül aus, so daß die Cyclopentadienylprotonen zu einem AA'BB'-Spinsystem und die diastereotopen Protonen der Methylengruppe zu einem A<sub>2</sub>X<sub>3</sub>-Spinsystem äquilibrieren.

Im zweiten Prozeß, der Bor-Kohlenstoff-Spaltung ( $\Delta G_{\text{Spaltung}}^{\#}$ ) bildet sich intermediär Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)dimethylzirconium (**77**) und Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) zurück. Anschließend abstrahiert das Boran **1** die andere Methylgruppe vom Zirconium-Zentrum. Dies führt bei hohen Temperaturen zur Äquilibrierung der Methylgruppen.

Marks et al. beschrieben dynamische  $^1\text{H}$ -NMR-Experimente, mit deren Hilfe sich beide Barrieren in substituierten Metallocenen bestimmen lassen.<sup>37</sup> Ihre Bestimmung setzt voraus, daß die größere Koaleszens anhand von Signalen ermittelt werden kann, die unabhängig von der kleineren sind. Beeinflussen sich diese Koaleszensphänomene gegenseitig, so läßt sich lediglich die kleinere Barriere angeben.

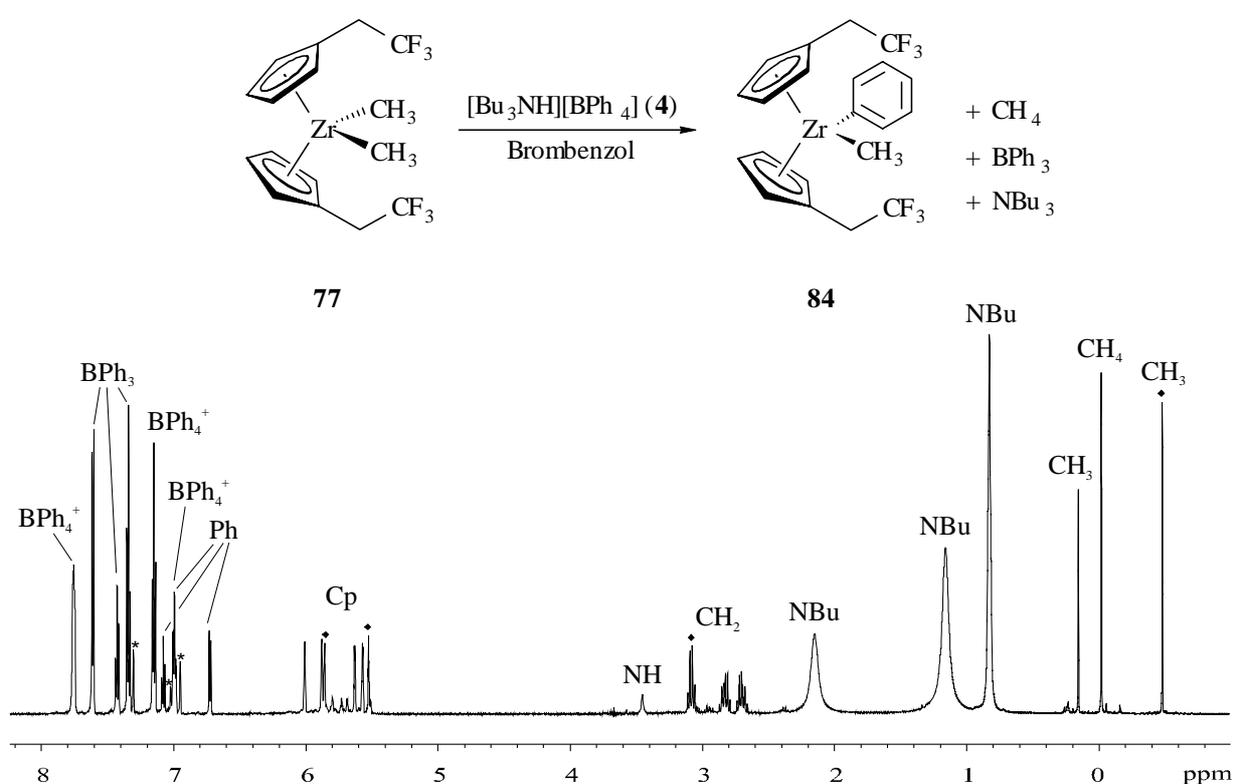
$\Delta G_{\text{Diss}}^\ddagger$  wird aus der Koaleszens der Methylsignale des Substituenten am Cyclopentadienylliganden zu 14 (1) kcal/mol ermittelt. Die Barriere  $\Delta G_{\text{Spalt}}^\ddagger$  wird aus der Signaläquibrierung der Methylgruppe am Zirconium und am Bor mit 15 (1) kcal/mol bestimmt. Sie sollte grundsätzlich bei Metallocenen mit elektronenziehenden Substituenten größer sein.<sup>37a</sup> Ein koordinativ ungesättigtes Metall mit stark elektrophilen Substituenten ist energetisch ungünstiger. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, daß die nur geringe Differenz zwischen den ermittelten Werten von  $\Delta G_{\text{Diss}}^\ddagger$  und  $\Delta G_{\text{Spalt}}^\ddagger$  daher rührt, daß hier nur ein Prozeß, nämlich  $\Delta G_{\text{Spalt}}^\ddagger$ , beobachtet wird.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Resonanzen weisen für den Temperaturbereich von 300 bis 213 K keine Veränderungen auf. Daher kann weder auf eine Beteiligung der Fluoratome im beobachteten dynamischen Prozeß noch auf eine Koordination an das kationische Metallzentrum geschlossen werden. Die Koordination des Methylborats wird folglich bevorzugt.

Um die Ionenpaar-Wechselwirkung zu minimieren, wurde anstelle der Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) die Brønsted-Säure [Tributylammonium][tetraphenylborat] (**4**) eingesetzt. Diese Verbindung generiert Metallocenkationen durch Protonierung einer Methylgruppe zu Methan. Da die Reaktion nur langsam verläuft, wurde sie in 5 ml  $[\text{D}_5]$ -Brombenzol für 30 Minuten auf 65 °C erhitzt. Das resultierende  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gibt Abbildung 6-13 wieder. Überraschenderweise entsteht bei dieser Reaktion kein beobachtbares Metallocenkation. Vielmehr wird nach Protonierung der Methylgruppe zum Methan ein Phenylligand durch das nun elektronendefiziente Metall vom Tetraphenylborat abstrahiert. Es entstehen Verbindung **84**, Methan und Triphenylboran. Im 600 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkennt man für die Protonen des Phenylsubstituenten am Zirconium drei Signale bei 7.33 (triploid), 7.07 (triploid, teilweise überlagert durch eine Tetraphenylborat-Resonanz) und 7.00 (Multipllett) ppm, die dem *meta*-, *para*- und dem etwas hochfeldverschobenen *ortho*-Proton zugewiesen werden können. Die chemisch inäquivalenten Protonen des Cyclopentadienylrings spalten zu vier Signalen bei 6.01, 5.88, 5.63 und 5.57 ppm auf, entsprechend den beiden

<sup>37</sup> a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015; b) P. A. Deck, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6128; E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.

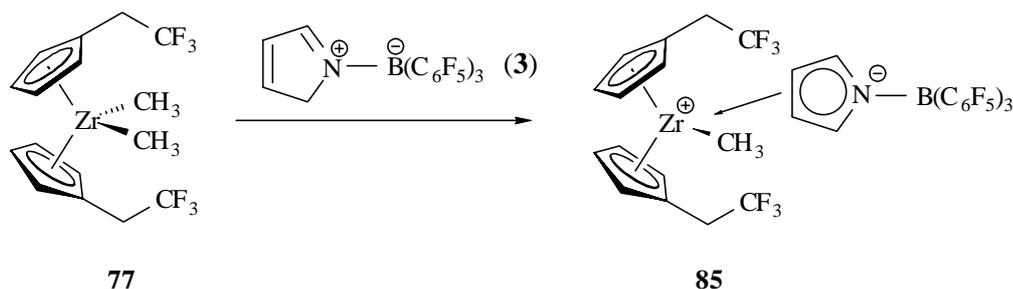
unterschiedlichen  $\sigma$ -Liganden am Zirconiumatom. Ebenfalls zu beobachten ist die Signalaufspaltung der paarweise diastereotopen Methylenprotonen am Trifluorethylsubstituenten zu zwei Dubletts von Quartetts. Dabei handelt es sich um ein  $ABX_3$ -Spinsystem mit gegenläufigem Dacheffekt. Die am Metall verbliebene Methylgruppe wird bei  $-0.16$  ppm als Singulett detektiert. Methan erscheint im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $0.16$  ppm. Die Protonen des Triphenylborans geben Signale bei  $7.61$  ppm (Multipllett, *ortho*-H),  $7.42$  ppm (triploid, *para*-H) und  $7.33$  ppm (Multipllett, *meta*-H). Vermutlich bildet Triphenylboran ein Addukt mit Tributylamin. Die Abstraktion des Phenylsubstituenten vom Borat ist für das System offenbar energetisch günstiger als eine andere Form der Stabilisierung.



**Abb. 6-13:** Reaktion von Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)dimethylzirconium (**77**) mit [Tributylammonium][tetrphenylborat] (**4**).  $600\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $300\text{ K}$  in  $[\text{D}_5]$ -Brombenzol(\*).  $\blacklozenge$  kennzeichnet Eduktsignale von Verbindung **77**.

Zum Vergleich wurde zusätzlich das von *Erker* et al. publizierte [Pyrrolium][N-tris-(pentafluorphenyl)borat] (**3**) eingesetzt,<sup>38</sup> welches ebenfalls eine der Methylgruppen protoniert. Die Umsetzung erfolgte in  $5\text{ ml } [\text{D}_8]$ -Toluol; die Probe wurde für  $60\text{ Minuten}$  auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei lässt sich die Bildung der Verbindung **85** verfolgen (siehe Abb. 6-14).

<sup>38</sup> G. Kehr, R. Roesmann, R. Fröhlich, C. Holst, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 535.



**Abb. 6-14:** Reaktion von Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)dimethylzirconium (77) mit [Pyrrolium][N-tris(pentafluorophenyl)borat] (3).

Es kann erneut die Aufspaltung der Cyclopentadienylprotonen zu vier Signalen bei 5.55, 5.12, 5.03 und 4.77 ppm sowie die der Methylenprotonen bei 2.58 und 2.29 ppm beobachtet werden. Die Protonen am Pyrrolring zeigen zwei Signalgruppen bei 7.00 ppm (H-2 und H-5) und 4.92 ppm (H-3 und H-4). Methan ist bei 0.11 ppm zu erkennen; die Methylgruppe am Zirconium liegt bei -0.40 ppm. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Resonanzen weisen nicht auf eine Koordination hin. Die Koordination des Pyrrolrings ist höchstwahrscheinlich energetisch günstiger.

Die Abstraktion eines Chloridsubstituenten aus der Metallocendichloridverbindung 75 mit verschiedenen Lithium-Boraten<sup>39</sup> resultiert nur in der Bildung unspezifischer Produkte, in denen eindeutig keine Fluorkoordination nachgewiesen werden kann.

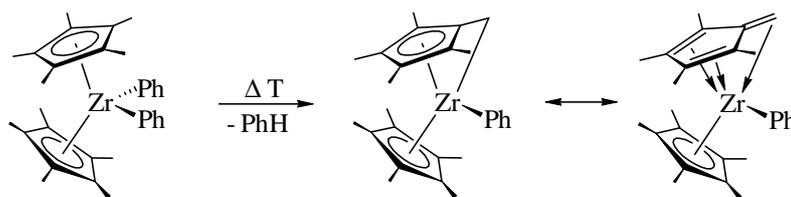
Mit den in dieser Arbeit verwendeten Abstraktoren 1, 3 und 4 kann das elektronendefiziente Metallzentrum in Bistrifluorethylcyclopentadienyl-Metallkationen demzufolge nicht durch eine intramolekulare Koordination eines Fluoratoms stabilisiert werden. Vermutlich ist der resultierende Energiegewinn durch Koordination eines externen Donors größer.

## 6.4 Photolyse und Thermolyse der Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)-diphenylmetall-Komplexe 78 und 79

Von Schrock und Marks wurde 1987 die thermisch induzierte intramolekulare C-H Aktivierung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)diphenylzirconium beschrieben (siehe Abb. 6-15).<sup>40</sup>

<sup>39</sup> Diese Methode wird von Döring beschrieben: S. Döring, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2001. Zum Einsatz kamen Lithium[tetrabutylborat] sowie Lithium[tetrakis(pentafluorophenyl)borat].

<sup>40</sup> L. E. Schrock, C. P. Brock, T. J. Marks, *Organometallics* 1987, 6, 232.



**Abb. 6-15:** Intramolekulare thermolytische C-H-Aktivierung nach Schrock und Marks zu einem „tucked in“ Komplex.

Ein vergleichbarer „tucked in“ Komplex konnte aus Bis(methylcyclopentadienyl)diphenyltitan dargestellt werden.<sup>41</sup> Die photolytische Spaltung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung wurde erstmals 1961 von *Razuaev* mit Bis(cyclopentadienyl)diphenyltitan in Chloroform zu Titanocendichlorid, Benzol und einer geringen Menge an Biphenyl durchgeführt.<sup>42</sup> Ersetzt man bei der Reaktion die Titanverbindung gegen Bis(cyclopentadienyl)di-*para*-tolylzirconium, so kann die nahezu quantitative Bildung von polymeren Zirconocen(II), dem „schwarzen Zirconocen“ ( $\text{Cp}_2\text{Zr}$ )<sub>n</sub>, beobachtet werden.<sup>43</sup>

Mit den beiden Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)diphenylmetall-Komplexen **78** und **79** wurden analoge Experimente durchgeführt, um so eine Fluorkoordination zu erzwingen. Dazu wurden die Komplexe in [D<sub>8</sub>]-Toluol gelöst und im abgeschmolzenen NMR-Rohr in einem Rayonet-Reaktor<sup>44</sup> mit UV-Strahlung ( $\lambda = 350 \text{ nm}$ ) bei Raumtemperatur belichtet bzw. bei 60 °C erhitzt. Die Probe verfärbt sich dabei zunehmend von gelb nach dunkelrot. Bei den Produkten handelt es sich um eine oligomere Zirconocenspezies mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Cyclopentadienylsignalen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, vergleichbar mit dem schwarzen Zirconocen und Fluorbenzol. Eine intramolekulare Koordination der Fluorsubstituenten wird nicht gefunden.

## 6.5 Synthese der Bis[ $\eta^5$ -(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorooctyl)cyclopentadienyl]metallocendichloride **80** - **82**

Nach einer Faustregel muß ein Molekül einen Fluorgehalt von mind. 50 % aufweisen, um gut in perfluorierten Solventien löslich zu sein.<sup>8b</sup> Für die in Kapitel 7 beschriebenen Zwei-

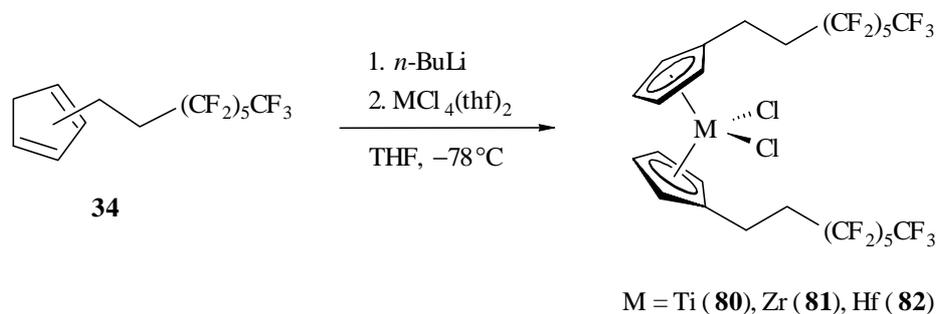
<sup>41</sup> G. Erker, U. Korrek, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1593.

<sup>42</sup> G. A. Razuaev, V. N. Latyaeva, L. I. Vyshinskaya, *Zh. Obshch. Khim.* **1961**, 31, 2667.

<sup>43</sup> G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 134, 189.

<sup>44</sup> Rayonet Ultraviolet Products, Photochemischer Reaktor bestückt mit 6 Röhren, *Southern N. E. Ultraviolet Co.*

Phasen-Polymerisationen von Ethen unter Verwendung von Perfluormethylcyclohexan wurden aus diesem Grund die Komplexe **80** - **82** synthetisiert, die über jeweils 26 Fluoratome verfügen (siehe Abb. 6-16).



**Abb. 6-16:** Synthese der Bis( $\eta^5$ -(1'H, 1'H, 2'H, 2'H)-perfluorooctyl)cyclopentadienyl-metalloendichloride **80** - **82** nach *Ruwwe*.<sup>29</sup>

Für Komplexe mit so hohem Fluorgehalt wurde gravimetrisch eine Verteilung von über 95 % in der Fluorphase (Toluol : Perfluormethylcyclohexan) bestimmt.<sup>45</sup> Sie sind somit gut in fluorierten Solventien löslich und daher für Emulsionspolymerisationen geeignet. Die Darstellung der Komplexe **80** - **82** erfolgt analog zu den Metallocenen **74** - **76**. Allerdings benötigt der Lithiierungsschritt von **34** eine höhere Reaktionszeit von 15 Minuten und die Ausbeuten liegen mit 12 %, 44 % und 26 % deutlich unter denen der Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)metall-Komplexe. Hierfür ist vermutlich eine verstärkte Lithiumfluoridbildung ursächlich.

## 6.6 Synthese von fluorierten Halbsandwich-Komplexen

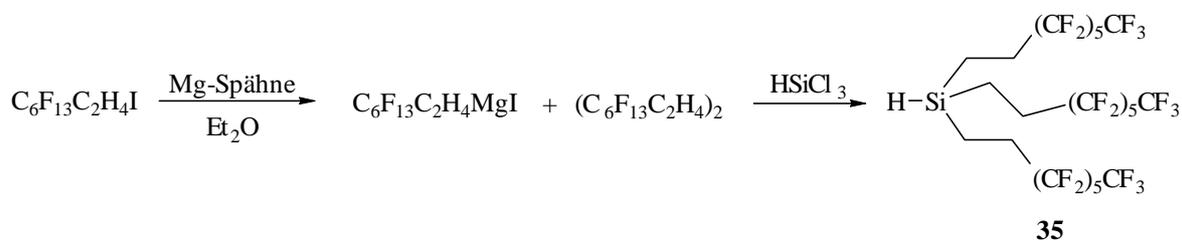
Neben der Methode, polyfluorierte Alkylsubstituenten via Alkyliodid an einem Cyclopentadienylliganden einzuführen, gelingt dies auch unter Verwendung von fluorierten Silanen, wie im folgenden beschrieben werden soll. Auf diesem Weg lässt sich der Fluoranteil im Molekül weiter erhöhen.

Die Synthese des Tris(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silans (**35**) wurde 1993 von *Guida-Pietrasanta* et al. beschrieben.<sup>46</sup> Sie gelingt durch Umsetzung der schon bekannten fluorierten Alkyliodide in einer *Grignard*-Reaktion mit Magnesium und anschließender Reaktion mit Trichlorsilan zum Produkt **35** (siehe Abb. 6-17). Bei der *Grignard*-Reaktion fällt als Neben-

<sup>45</sup> L. P. Barthel-Rosa, J. A. Gladysz, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190, 587.

<sup>46</sup> B. Boutevin, F. Guida-Pietrasanta, A. Ratsimihety, G. Caporiccio, G. Gornowicz, *J. Fluorine Chem.* **1993**, 60, 211.

produkt das Dimer  $C_6F_{13}C_2H_4-C_2H_4C_6F_{13}$  zu ca. 20 % an. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, das Alkyljodid in 1.5-fachem Überschuß einzusetzen. Bei der destillativen Aufarbeitung wird das dimere Nebenprodukt bei 90 °C und 40 mbar als farblose Flüssigkeit abgetrennt (die bei Raumtemperatur auskristallisiert); das gewünschte Produkt **35** kann bei 150 °C und 40 mbar als farbloses Öl isoliert werden.



**Abb. 6-17:** Grignard-Reaktion von 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyljodid zum Silan **35** nach Guida-Pietrasanta.

Das Silan **35** läßt sich durch Umsetzung mit Brom (siehe Abb. 6-18) leicht in das Bromsilan **36** umwandeln.<sup>47</sup> Hierbei macht man sich bereits die gute Löslichkeit des Silans in fluorierten Medien zunutze: nach erfolgter Reaktion in Perfluormethylcyclohexan (PFMCH) wird das im Überschuß zugesetzte Brom mit Dichlormethan extrahiert. Anschließend wird nur noch PFMCH im Ölpumpenvakuum entfernt und Bromtris(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silan (**36**) in nahezu quantitativer Ausbeute (94 %) als farbloses Öl isoliert.

Curran et al. setzten dieses Bromsilan **36** in verschiedenen Nitriloxidationen, der Ugi- sowie der Biginelli-Multikomponenten-Reaktion, als Markierungsgruppe ein, um so die Anwendbarkeit des FBS-Konzepts auf die kombinatorische Chemie zu prüfen.<sup>48</sup> Die Phasenwechsel in und aus der Fluorphase ermöglichen die Abtrennung von Edukten und Nebenprodukten, so daß durch diese Reaktionsführung das eine Synthese häufig limitierende Reinigungsproblem überwunden werden kann.<sup>49</sup> Die Fluoralkylreste lassen sich abschließend einfach abspalten und das Produkt mit organischen Solventien extrahieren. Diese leichte Abspaltbarkeit der Fluorsilylgruppe durch saure Reagenzien wirkt sich bei der metallorganischen Synthese allerdings nachteilig aus, wie später noch besprochen werden soll (vgl. Seite 89).

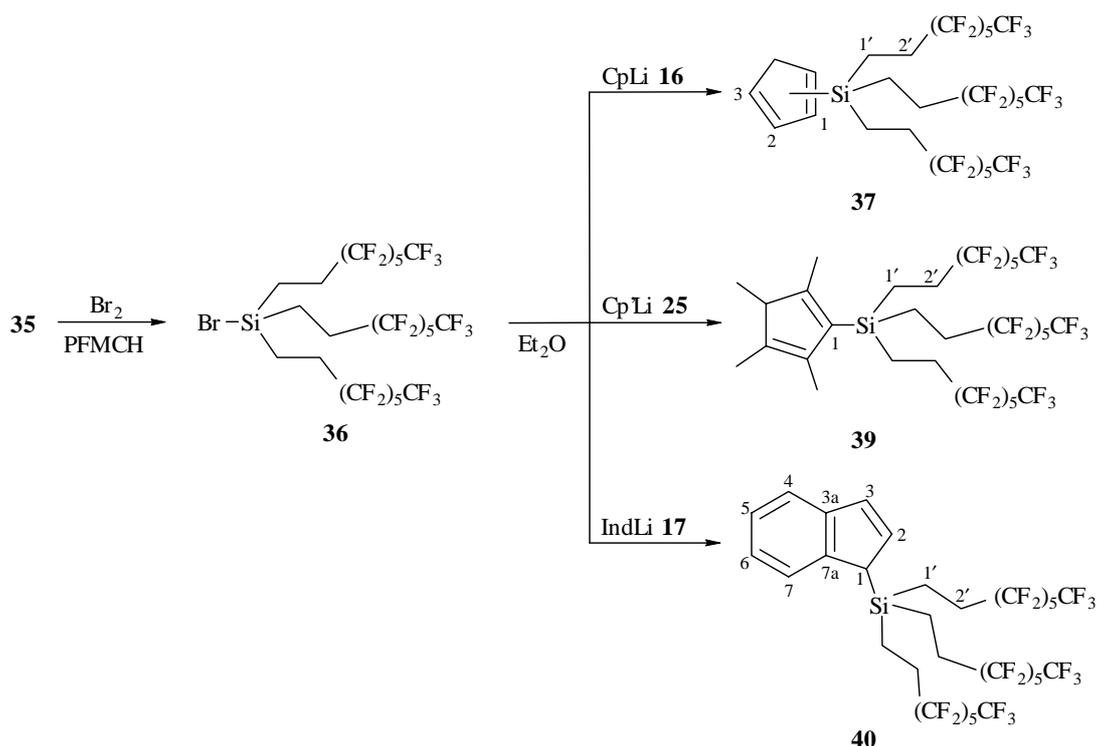
Das soeben vorgestellte Synthesekonzept kann man sich auch bei der Darstellung der Cyclopentadien-Derivate **37**, **39** und **40** zu eigen machen (siehe Abb. 6-18). Die Umsetzung der Lithiumverbindungen **16**, **17** und **25** mit dem Bromsilan **36** erfolgt in Diethylether. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Der weiße Rückstand

<sup>47</sup> A. Struder, D. P. Curran, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 6681.

<sup>48</sup> A. Struder, S. Hadida, R. Ferrito, S.-Y. Kim, P. Jeger, P. Wipf, D. P. Curran, *Science* **1997**, 275, 823.

<sup>49</sup> D. P. Curran, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1231.

wird in Perfluormethylcyclohexan aufgenommen und die unlöslichen Lithiumsalze sowie nicht umgesetztes Edukt über eine Glassinterfritte abgetrennt. Schließlich wird das fluorierte Solvens ebenfalls im Vakuum entfernt. Bei den Produkten handelt es sich um farblose bis leicht gelbe Öle. Die Ausbeuten sind mit 93 % (**37**) und 88 % (**39**) sehr gut verglichen mit den Ergebnissen, die für die Cyclopentadiene **33** und **34** erzielt werden. Im Hinblick auf die Synthese des Indens **40** ist die Ausbeute quantitativ (99 %). Außerdem ist sie - bei gleichzeitiger Einführung von 39 Fluoratomen in das Molekül - atomökonomischer im Vergleich zur Synthese des in Abbildung 6-5 gezeigten perfluoralkylierten Indens.<sup>50</sup>



**Abb. 6-18:** Synthese von Bromtris(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silan (**36**) und anschließende Umsetzung zu den Cyclopentadien-Derivaten **37**, **39** und **40**.

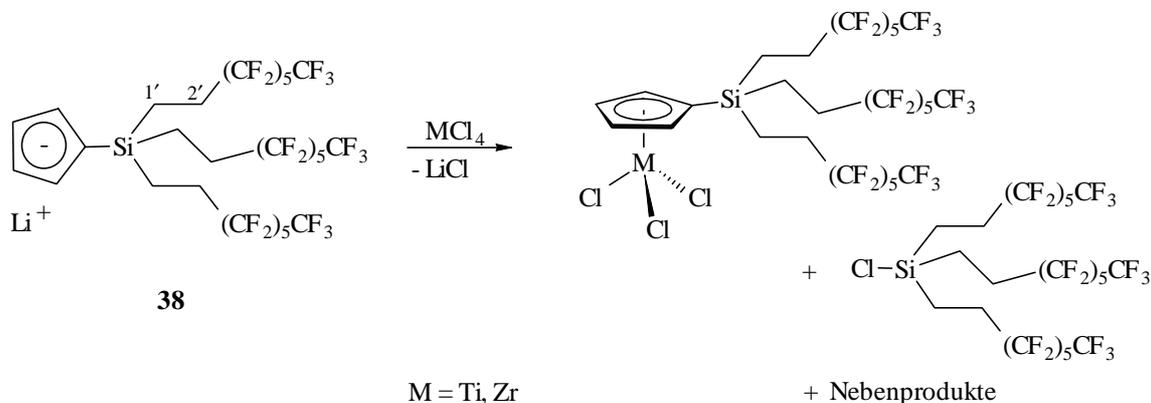
Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen die drei Derivate **37**, **39** und **40** jeweils zwei Multipletts für die MethylenSpacer der Fluoralkylsubstituenten. Um ca. 1 ppm deutlich hochfeldverschoben ist dabei die zum Siliciumatom benachbarte H-1'-Methylengruppe. Die Multiplettaufspaltung rührt sowohl von Fluor-Wasserstoff-Kopplungen als auch vom ABCD-Spinsystem (außer bei **37**) her. Alle anderen Resonanzen sind mit unfluorierten silylierten Analog-Verbindungen vergleichbar.<sup>51,52</sup>

<sup>50</sup> P. G. Gassman, J. A. Ray, P. G. Wenthold, J. W. Mickelson, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5143.

<sup>51</sup> a) P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4623; b) L. Kloppenburg, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **1997**; c) M. Dahlmann, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2000**.

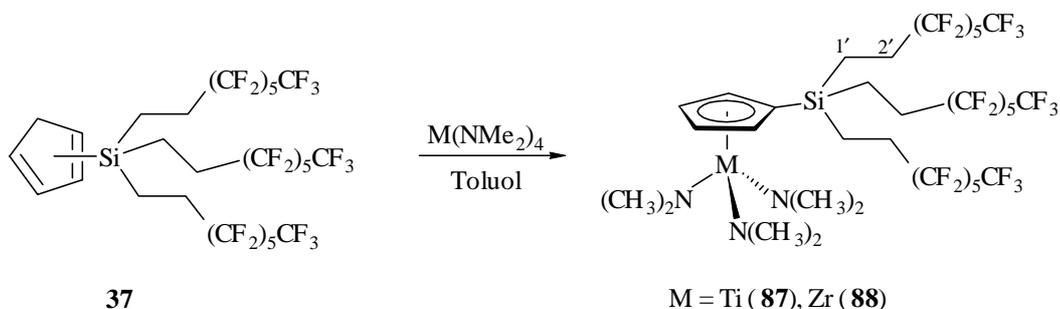
<sup>52</sup> a) G. A. Taylor, P. E. Rakita, *Org. Magnet. Reson.* **1974**, 6, 644; b) P. E. Rakita, B. Worsham, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 137, 145.

Die Verbindungen lassen sich bei 0 °C in Pentan mit einer 1.7 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zu den entsprechenden Lithiumverbindungen deprotonieren. Eine anschließende Umsetzung mit Metallchloriden zu den Halbsandwich-Zielverbindungen führt teilweise zur Abspaltung der fluorierten Silylgruppe (ca. 50 %).



**Abb. 6-19:** Umsetzung von **38** mit Metallchloriden.

Dieses Problem ist in der metallorganischen Synthese bekannt und auf die *Lewis*-Acidität der Transmetallierungsreagenzien zurückzuführen. In einem wesentlich schonenderem Ansatz<sup>53</sup> wird der neutrale Ligand über eine Amineliminierungsreaktion in den Komplex eingeführt (siehe Abb. 6-20). Die treibende Kraft derartiger Reaktionen ist die Freisetzung flüchtiger Amine, die sich im Vakuum leicht abtrennen lassen.



**Abb. 6-20:** Darstellung der Tris(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorooctyl)cyclopentadienyl-tris(dimethylamido)metal-Komplexe **87** und **88**, analog gestaltet sich die Synthese von **90** (Cp') und **91** (Ind).

Die Umsetzung der Liganden **37**, **39** und **40** erfolgt in Toluol mit Tetrakis(dimethylamido)titan (**12**) bzw. dem analogen Zirconiumreagenz (**13**). Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand

<sup>53</sup> a) D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 1572; b) C. T. Jekel-Vroegop, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *286*, 309; c) D. M. Giolando, K. Kirschbaum, L. J. Graves, U. Bolle, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3887; d) Y. Bay, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1357; e) Y. Bay, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, M. Witt, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 825.

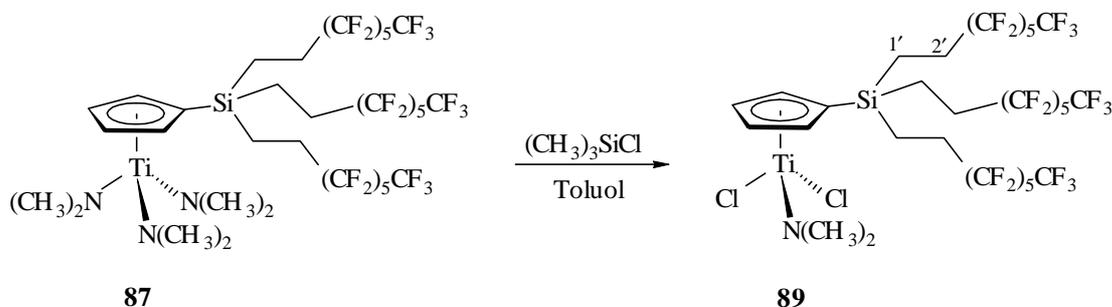
in Pentan aufgerührt und anschließend über eine Glassinterfritte filtriert. Nachdem das Pentan im Vakuum abgetrennt wurde, erhält man die Produktverbindungen **87** - **88** und **90** - **91** als viskose rote (Ti) bzw. gelbe (Zr) Öle. Die Ausbeuten liegen zwischen 75 % und 99 %. Die entsprechenden Indenyl-Komplexe sind auf diesem Weg zwar zugänglich, Komplex **92** zersetzt sich allerdings bereits während der Darstellungsreaktion. Die Nebenprodukte zeigen gleiche Löslichkeitseigenschaften, so daß eine Aufarbeitung beispielsweise durch Extraktion mit perfluoriertem Lösungsmittel nicht möglich ist. Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen **87** und **88** sind ähnlich und werden in Tabelle 6-1 aufgeführt.

Verbindung	CpH		N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H-2' (CH <sub>2</sub> )	H-1' (CH <sub>2</sub> )
<b>87</b> (Ti) <sup>a)</sup>	6.25	6.13	3.05	2.05	1.05
<b>88</b> (Zr) <sup>b)</sup>	6.52	6.48	2.89	2.18	1.18
<b>89</b> (Ti) <sup>a)</sup>	6.86	6.66	3.84	2.08	1.19

**Tab. 6-1:** 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der Verbindungen **87** - **89**, aufgenommen bei 300 K, a) in [D]-Chloroform; b) in [D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran.

Die NMR-Daten der Verbindungen **90** und **91** zeigen keine ungewöhnlichen Charakteristika verglichen mit analogen unfluorierten Halbsandwich-Komplexen. Die Daten werden in Kapitel 9 aufgeführt.

Eine klassische Methode zur Transformation von Amido- zu Chloro-Komplexen beruht auf der Protonierung des Liganden mit dem korrespondierenden Amin-Hydrochlorid. Die Verwendung von Trimethylsilylchlorid ist ebenfalls eine geeignete Methode<sup>54,55</sup> und soll hier zur Anwendung kommen. Das Chlorierungsreagenz wurde über Magnesiumspäne absolutiert. *Erker* und *Warren* berichteten zwar von der katalytischen Wirkung von Hydrochlorid im Reagenz auf die Amineliminierungsreaktion;<sup>55</sup> dies könnte aber gleichzeitig zur Eliminierung des Silylsubstituenten führen.



**Abb. 6-21:** Darstellung von Verbindung **89**.

<sup>54</sup> G. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 4045.

<sup>55</sup> T. H. Warren, G. Erker, R. Fröhlich, B. Wibbeling, *Organometallics* **2000**, *19*, 127.

Die Umsetzung von **87** in Toluol mit 3.3 Äquivalenten Trimethylsilylchlorid resultiert in der Substitution von zwei der drei Amidofunktionen gegen Chloride. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanz der noch verbleibenden Amidofunktion für Tris( $1\text{H}$ ,  $1\text{H}$ ,  $2\text{H}$ ,  $2\text{H}$ -perfluorooctyl)cyclopentadienyl(dimethylamido)titan dichlorid (**89**) kann eindeutig nachgewiesen werden (siehe **Tab. 6-1**). Das Dimethylamido-Signal ist, bedingt durch die benachbarten Chloridsubstituenten, um 0.79 ppm hochfeldverschoben. Halbsandwichkomplexe mit zwei Chloro- und einer Amidofunktion werden üblicherweise ausgehend von den Trichloriden durch Reaktion mit einem Äquivalent Lithiumdimethylamid synthetisiert.<sup>56</sup> Daher ist dieser Darstellungsweg ungewöhnlich, eröffnet er doch Zugang zu Komplexen, die die elektronischen Eigenschaften der „constrained geometry“-Komplexe<sup>57</sup> aufweisen. Eingesetzt werden analoge unfluorierte  $\text{CpMCl}_2\text{NMe}_2$ -Komplexe ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) in der katalytischen Isocyanat-Copolymerisation.<sup>58</sup>

## 6.7 Fazit

Durch Verwendung von fluorierten Alkyljodiden sind die fluorierten Metallocene **74 - 82** und die Halbsandwich-Komplexe **87 - 91** zugänglich. Ihr katalytisches Potential unter den Konditionen der Fluorous Biphase Systems ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

Die Umsetzung von Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)dimethylzirconium (**77**) mit den Aktivatoren **1**, **3** und **4** liefert keine Hinweise auf eine intramolekulare Fluorkoordination im kationischen Metallocen. Die Spaltung einer Bor-Kohlenstoffbindung im Fall der Umsetzung von **77** mit **4** macht deutlich, daß die intramolekulare Koordination vermutlich aus energetischen Gründen ungünstig ist. Auch in Photolyse- und Thermolyseexperimenten mit den Diphenylmetallocenen **78** und **79** wird keine Koordination beobachtet.

---

<sup>56</sup> a) A. Martin, M. Mena, C. Yelamos, R. Serrano, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 467, 79; b) A. M. Irigoyen, A. Martin, M. Mena, F. Palacios, C. Yelamos, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 494, 255; c) M. Galakhov, P. Gomez-Sal, A. Martin, M. Mena, C. Yelamos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1319.

<sup>57</sup> Übersichtsartikel: G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448.

<sup>58</sup> a) A.-J. DiMaio (Quantum Chemical Corp.), U. S. Pat. 5587439, **1996**; b) G. Maxein, S. Mayer, R. Zentel, *Macromolecules* **1999**, 32, 5747.

## Kapitel 7

# Olefinpolymerisationen unter Ein- und Zwei-Phasenbedingungen

### 7.1 Ein-Phasen-Polymerisation von Ethen

Wie bereits in Kapitel 1 angeführt, setzte die Anwendung von Metallocen-Katalysatoren in großtechnischen Verfahren erst Anfang der 90er Jahre ein. 1997 wurden gerade 120000 t Metallocen-Polyethylen (mPE) hergestellt.<sup>59</sup> Der Zuwachs auf 400000 t im Jahr 2000 macht jedoch deutlich, welchen Stellenwert die Metallocenkatalyse inzwischen in der Produktion von Polyethylen hat.

Die in dieser Arbeit synthetisierten Metallocene unterscheiden sich prägnant durch ihren hohen Anteil an Fluorsubstituenten und den daraus resultierenden elektronischen und sterischen Eigenschaften von gängigen Metallocen-Vertretern. Fluorsubstituenten wurden bisher nur vereinzelt in Olefinpolymerisations-Katalysatoren verwendet. Die wenigen Beispiele stammen aus den Gruppen von *Jany*<sup>60</sup> und *Alt*<sup>61</sup> und führten bei der Polymerisation von Ethen immer zu einer Verringerung der Aktivität im Vergleich zum unfluorierten Analogon. Bei diesen Katalysatoren handelte es sich jedoch, im Unterschied zu den in dieser Arbeit untersuchten, um Systeme mit nur einem einzelnen Fluorsubstituenten.

Die Polymerisationsexperimente wurden übereinstimmend mit den Versuchen zu Alkoxidmetall-Komplexen (vgl. Kapitel 4, Seite 45) im 1l *Büchi*-Glasautoklaven mit 300 ml Lösungsmittel und Methylalumoxan als Aktivator durchgeführt. Die Polymerisationsdauer betrug 15 Minuten und die Temperatur 25 °C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-1 dargestellt. Zu erkennen ist, daß die Aktivitäten der Metallocene mit langem Fluoralkylsubstituent in Toluol im Bereich zwischen 27 und 518 kg PE (mol [Kat.]·bar [Ethen]·h)<sup>-1</sup> liegen. Sie sind damit merklich geringer als die Aktivitäten der unfluorierten Zirconiumverbindung **73**.

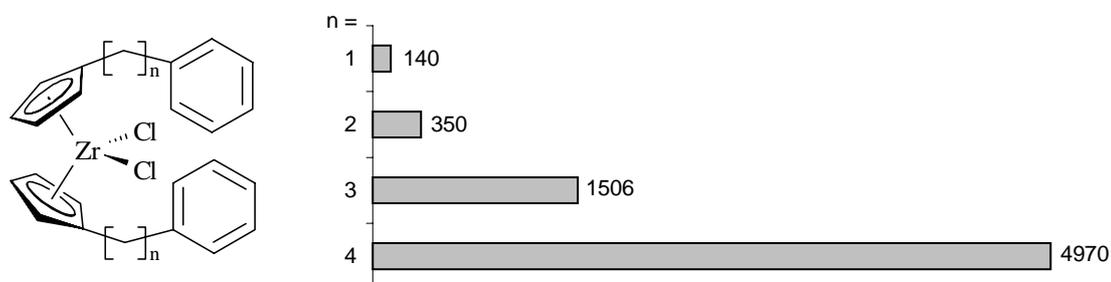
Sterische Effekte spielen offenbar aufgrund des nur geringfügig höheren Anspruches der Fluorsubstituenten keine tragende Rolle. Ansonsten läge auch die Aktivität von Verbindung **73** nicht so hoch. Wie *Alt* durch Untersuchungen an alkylsubstituierten Zirconocendichloriden zeigen konnte, wirkt sich ein längerer Alkylsubstituent durchaus positiv auf die Polymerisa-

<sup>59</sup> G. Luft, *Chem. unserer Zeit* **2000**, 34, 190.

<sup>60</sup> G. Jany, M. Gustafsson, T. Repo, E. Aitola, J. A. Dobado, M. Klinga, M. Leskelä, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 173.

<sup>61</sup> H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205.

tionsaktivität aus (siehe Abb. 7-1).<sup>61</sup> Während ein Methylen- oder Ethylenspacer am Cyclopentadienylliganden zu deutlich weniger aktiven Katalysatoren führt, ist die Reaktivität bei einem Propylenspacer vergleichbar mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  (Aktivität =  $1490 \text{ kg PE (g [Zr] \cdot \text{h})}^{-1}$ ). Bei einem Butylenspacer übersteigt sie die Reaktivität von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  um mehr als 300 %.



**Abb. 7-1:** Alkylsubstituierte Zirconocene nach *Alt*. MAO wurde in 3000fachem Überschuß zugesetzt, der Druck (10 bar Ethen) wurde nicht berücksichtigt.

Anders verhält es sich bei den fluorierten Metallocenen mit langer Kette. Ihre Aktivitäten liegen unter denen des unfluorierten Zirconocendichlorids **73**. Hier ist zu vermuten, daß die Fluorsubstituenten mit dem Anion oder dem katalytischen Zentrum<sup>62</sup> in Wechselwirkung treten und so die Aktivität negativ beeinflussen. Möglicherweise konkurriert eines der Fluoratome auch mit dem Monomer um eine freie Koordinationsstelle.

Katalysator	M	mg/ $\mu\text{mol Kat}$	Lgsmittel	PE [g]	Aktivität <sup>b)</sup>	Smp [ °C]
	Ti <b>80</b>	21.6/23	Toluol	5.96	518	128.2
	Zr <b>81</b>	22.6/23	Toluol	3.34	290	127.7
	Zr <b>81</b>	22.6/23	Pentan	0.31	27	131.1
	Zr <b>81</b>	22.6/23	PFMCH	11.1	965	129.6
	Hf <b>82</b>	24.7/23	Toluol	0.30	26	125.1
	Zr <b>73</b> <sup>a)</sup>	11.9/23	Toluol	42.8	3722	128.2
	Zr <b>73</b> <sup>a)</sup>	11.9/23	Pentan	20.9	1817	128.4
	Ti <b>74</b>	9.47/23	Toluol	4.90	426	128.6
	Zr <b>75</b>	10.5/23	Toluol	8.15	709	131.0
	Hf <b>76</b>	11.9/23	Toluol	3.10	270	132.1
	Zr <b>72</b> <sup>a)</sup>	8.00/23	Toluol	9.73	846	123.8

**Tab. 7-1:** Ergebnisse der Ethenpolymerisationen mit Metallocenen. Das Verhältnis von Metall im Prekatalysator zu Aluminium im Aktivator beträgt in sämtlichen Experimenten 1 mol zu 1112 mol.  
a) unfluoriertes Analogon; b) Aktivität =  $\text{kg PE (mol [Kat.] \cdot \text{bar [Ethen]} \cdot \text{h})}^{-1}$ .

<sup>62</sup> Für eine intramolekulare Koordination konnten jedoch keine spektroskopischen Beweise gefunden werden.

Eine weitere Ursache für die niedrigen Aktivitäten ist die Löslichkeit dieser Komplexe in Toluol. In Perfluormethylcyclohexan zeigt Komplex **81** eine um 300 % gesteigerte Polymerisationsreaktivität, während sie in Pentan weniger als 10 % ausmacht. Dieser Effekt ist bei Verbindung **73** nicht so stark ausgeprägt.

Entsprechend der Resultate aus Kapitel 6 kann bei den Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)-dichlorometall-Komplexen **74 - 76** eine intramolekulare Fluor-Koordination an das Metall unter den gegebenen Bedingungen ausgeschlossen werden. Hier werden auch prägnant höhere Aktivitäten gefunden. Die fluorierte Zirconiumverbindung **75** zeigt eine mit der unfluorierten Analogverbindung **72** vergleichbare Reaktivität von 709 kg PE (mol [Kat.]·bar [Ethen]·h)<sup>-1</sup> bezüglich der Ethenpolymerisation.

Die Hafniumkomplexe weisen sowohl im Fall der langen Fluoralkylkette **82** als auch beim Trifluorethyl-substituierten Metallocen **76** die geringste Aktivität auf. Dies ist auf die häufig beobachtete Tatsache zurückzuführen, daß Hafnocene deutlich weniger aktiv sind als vergleichbare Zirconocene.<sup>63</sup> Ursächlich hierfür ist unter anderem die stärkere Hafnium-Kohlenstoff-Bindung.

## 7.2 Polymerisationen in Emulsion

Emulsionspolymerisationen sind zumeist radikalische Polymerisationen von in Wasser unlöslichen Monomeren unter Zugabe von wasserlöslichen Initiatoren (z. B. K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) und oberflächenaktiven Emulgatoren.<sup>64</sup> Die industrielle Anwendung vor allem bei der Herstellung von Latex geht auf die dreißiger Jahre des vergangenen Jahrhunderts zurück, als das Deutsche Reich im Rahmen seiner Autarkiebestrebungen große Synthesekautschukfabriken baute.<sup>65</sup>

Heute werden nahezu 50 % aller radikalischen Polymerisationen in Emulsion durchgeführt.<sup>66</sup> Die verfahrenstechnischen Vorteile sind vor allem die leichte Abführung der Reaktionswärme, die hohen Polymerisationsgrade sowie die Morphologie des Polymers, das als

<sup>63</sup> a) P. Pino, R. Mühlhaupt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 869; b) E. Giannetti, G. M. Nicoletti, R. Mazzochi, *J. Polym. Sci., Part A* **1985**, 23, 2117; c) J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255.

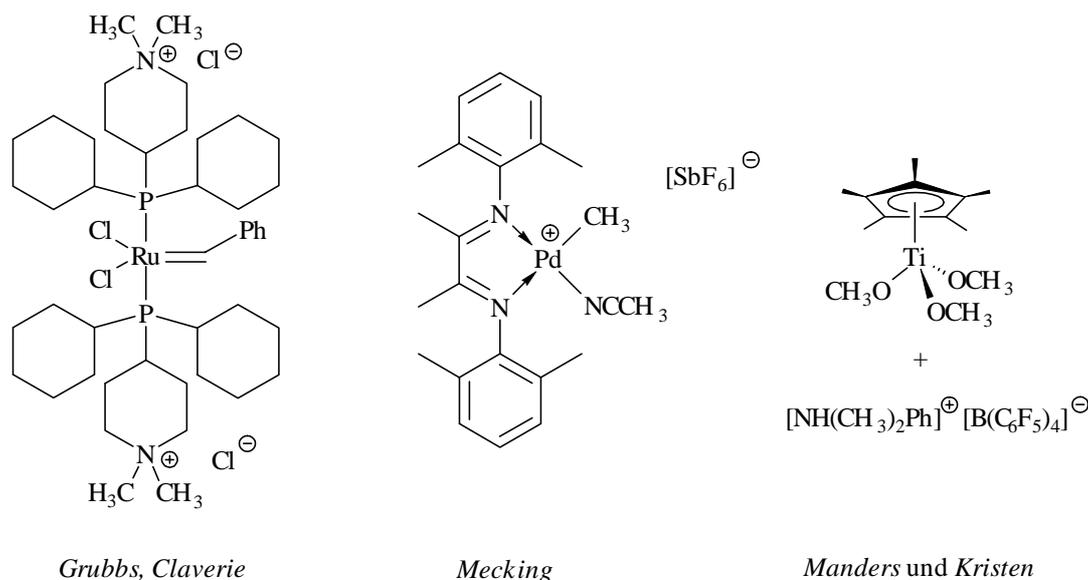
<sup>64</sup> H.-G. Elias, in *Polymere – Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg, **1996**, Seite 86.

<sup>65</sup> a) A. S. Dunn, in *Harkins, Smith-Ewart and Related Theories, Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers*, P. A. Lovell, M. S. El-Aasser (Eds.), Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1997**, Seite 126f; b) O. Krätz, in *7000 Jahre Chemie*, Nikol Verlagsgesellschaft, Hamburg, **1999**, Seite 100.

<sup>66</sup> D. S. Breslow, *Prog. Polym. Sci* **1993**, 18, 1141.

rieselfähiges Produkt gewonnen werden kann. Nachteilig ist die schwierige Entfernung von Emulgatorresten.

Im Gegensatz zu radikalischen Emulsionspolymerisationen, die problemlos in Wasser durchgeführt werden können, ist die Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren aufgrund ihrer Hydrolyseempfindlichkeit bisher auf einige wenige Beispiele beschränkt (siehe Abb. 7-2).



**Abb. 7-2:** Beispiele für Übergangsmetallkatalysatorsysteme in Emulsionspolymerisationen nach Grubbs et al.<sup>67a,b</sup> und Claverie et al.<sup>67c,d</sup>, Mecking et al.<sup>68c,e</sup>, Manders und Kristen<sup>69</sup>.

Neben den Wasser tolerierenden Grubbs-Katalysatoren für die lebende *ring-opening metathesis polymerisation* (ROMP) von funktionalisierten 7-Oxanorbornen-Derivaten in Mikroemulsionen<sup>67</sup> sind hier vor allem späte Übergangsmetallkomplexe für die Emulsionspolymerisation von Ethen zu nennen.<sup>68</sup> In einem jüngst veröffentlichtem Artikel zeigten Mitarbeiter der BASF AG, daß auch die stark hydrolyseempfindlichen frühen Übergangsmetalle in wäßrigen Emulsionspolymerisationen von Styrol eingesetzt werden können.<sup>69</sup> Dies erreichten sie, indem sie den Katalysator durch eine Vorpolymerisation in Toluol gegen Wasser

<sup>67</sup> a) B. Mohr, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1996**, *15*, 4317; b) D. M. Lynn, B. Mohr, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4317; c) J. P. Claverie, S. Viala, C. Novat, S. Kanagasabapathy, *J. Polym. Prep.* **2000**, *41*, 422; d) J. P. Claverie, S. Viala, V. Maurel, C. Novat, *Macromolecules* **2001**, *34*, 382; e) R. Soula, C. Novat, A. Tomov, R. Spitz, J. P. Claverie, X. Drujon, J. Malinge, T. Saundemont, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2022.

<sup>68</sup> a) H. Ono, T. Kato, *J. Polym. Sci.: Part A* **2000**, *38*, 1083; b) A. Tomov, J. P. Broyer, R. Spitz, *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 53; c) A. Held, F. M. Bauers, S. Mecking, *Chem. Commun.* **2000**, 301; d) A. Held, S. Mecking, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4623; e) S. Mecking, F. M. Bauers, *Polym. Prepr.* **2000**, *41*, 209; f) F. M. Bauers, S. Mecking, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1165; g) K. A. Brown, M. R. Kesti, E. G. Stewart, J. M. McGrath (3M Corp.), WO Pat. 97/48740, **1997**; h) J. N. Henderson, K. W. Donber, J. J. Barfour, A. Bell (Goodyear Corp.), US Pat. 4429085, **1984**.

abschirmten. Diese Vorpolymerisationslösung wurde dann in Emulgator-haltiges Wasser eingetragen. Durch diese Art der Reaktionsführung wurde der Katalysator leicht verkapselt, das am Katalysator gebildete Polystyrol schützte den Katalysator zusätzlich vor Hydrolyse.

Der Alternative, statt Wasser ein fluorhaltiges Lösungsmittel in Polymerisationen zu verwenden, wurde bisher kaum Beachtung geschenkt. Eine Ausnahme stellt die Kupfer(I)-vermittelte lebende Radikalpolymerisation von Vinylmonomeren nach *Haddleton et al.* dar.<sup>70</sup>

### 7.3 Eigenschaften perfluorierter Kohlenwasserstoffe

Perfluorierte Lösungsmittel sind unpolar, hydrophob, gelten als nichttoxisch und sind chemisch inert. Sie haben eine deutlich höhere Dichte als die analogen Kohlenwasserstoffe, eine in Abhängigkeit von der Molmasse über weite Bereiche variierbaren Siedepunkt und eine hohe Löslichkeit für Gase.<sup>71</sup> Wegen dieser hohen Löslichkeit wurden perfluorierte Ether und Amine sowie Perfluoralkane schon vor zwanzig Jahren auf ihre Eignung als Blutersatzstoffe getestet.<sup>72</sup> Von besonderer Bedeutung für ihren Einsatz in der Synthese ist die thermoregulierbare Mischbarkeit von Perfluoralkanen mit herkömmlichen organischen Lösungsmitteln. Die meisten Kombinationen sind bei Raumtemperatur zweiphasig und bilden bei höheren Temperaturen homogene Lösungen. Als Hauptursache für die Nichtmischbarkeit von Fluorkohlenwasserstoffe mit Kohlenwasserstoffen wird inzwischen die unterschiedliche Konformation der Lösungsmittelmoleküle angesehen. Der bekannten Zick-Zack-Anordnung der Kohlenwasserstoffketten stehen als Folge der großen *van-der-Waals*-Radien der Fluoratome helicale Konformationen gegenüber. Als Konsequenz bilden sich Hohlräume aus, die es zusammen mit den äußerst geringen Anziehungskräften zwischen zwei perfluorierten Molekülen ermöglichen, daß sich Gasmoleküle (insbesondere O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>) sehr gut lösen.<sup>73</sup>

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Ethen im verwendeten Perfluormethylcyclohexan wurden 0.202 mg (0.28 mmol) 1,4-Di(perfluorooctyl)butan<sup>74</sup> in 10 ml Perfluormethylcyclohexan unter inerten Bedingungen gelöst. Von dieser Lösung wurden 1.00 ml in ein NMR-

<sup>69</sup> B. Manders, L. Sciandrone, G. Hauck, M. O. Kristen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4139.

<sup>70</sup> D. M. Haddleton, S. G. Jackson, S. A. F. Bon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1542.

<sup>71</sup> L. P. Barthel-Rosa, J. A. Gladysz, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 587.

<sup>72</sup> Übersichtsartikel: K. C. Lowe, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *109*, 59.

<sup>73</sup> A. Endres, G. Maas, *Chem. unserer Zeit* **2000**, 382.

<sup>74</sup> 1,4-Di(perfluorooctyl)butan fällt als sauberes Nebenprodukt bei der Grignard-Reaktion von 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyliodid mit Trichlorsilan an, siehe Kapitel 6.

Rohr gegeben und für fünf Minuten bei 0 °C im langsamen Gasstrom Ethen durchgeleitet. Anschließend wurde die Lösung mit [D<sub>6</sub>]-Benzol versetzt und der Gehalt an Ethen durch Integration im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestimmt. Er betrug 0.351 l Ethen pro Liter Perfluormethylcyclohexan bei 25 °C. Zum Vergleich: Ein Liter Perfluormethylcyclohexan löst bei dieser Temperatur 0.557 l Sauerstoff.<sup>75</sup>

Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Zwei-Phasen-Polymerisationen wurden mit dem Prekatalysator Bis(η<sup>5</sup>-(1<sup>1</sup>H, 1<sup>1</sup>H, 2<sup>1</sup>H, 2<sup>1</sup>H-Perfluorooctyl)cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (**81**) durchgeführt. Die Löslichkeit des Metallocendichlorids **81** wurde dadurch bestimmt, daß eine definierte Menge (98.5 g, 0.10 mmol) in 2.0 ml Perfluormethylcyclohexan gerührt wurde. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und der Niederschlag sorgfältig ausgewogen (70.0 mg). Das Filtrat wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet und der ölige Rückstand auf der Analysenwaage ebenfalls ausgewogen (28.1 mg). Folgende Ergebnisse wurden gefunden:

Unlöslich: (70 ± 2) mg von (99 ± 2) mg aus (2.00 ± 0.01) ml PFMCH

Löslich: (28 ± 2) mg von (99 ± 2) mg in (2.00 ± 0.01) ml PFMCH

Die Löslichkeit von Bis(η<sup>5</sup>-(1<sup>1</sup>H, 1<sup>1</sup>H, 2<sup>1</sup>H, 2<sup>1</sup>H-perfluorooctyl)cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (**81**) in PFMCH beträgt bei 25 °C somit  $L = (0.014 \pm 0.003)$  mol/l. Dieses Ergebnis stimmt mit bereits gefundenen Werten überein.<sup>76</sup>

## 7.4 Ethenpolymerisationen unter Zwei-Phasen-Bedingungen

Der Verteilungskoeffizient der Verbindung **81** zwischen Perfluormethylcyclohexan/Toluol wurde mit  $\alpha_{\text{PFMCH/Toluol}} = 21 \pm 4$  bestimmt.<sup>76</sup> Da dieser verglichen mit der analogen Dimethylverbindung dreimal so hoch ist und die Verbindung außerdem weniger hydrolyseempfindlich ist, wurden die Polymerisationsexperimente unter Zwei-Phasen-Bedingungen mit diesem Prekatalysator getätigt.

Wichtig für eine gute Durchmischung der Emulsion ist eine hohe Rührgeschwindigkeit. Deshalb wurden sämtliche Experimente in einem 1l-Glasautoklaven mit einer Rührgeschwindigkeiten von 2000 U/min durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden Toluol und Perfluor-

<sup>75</sup> R. Battino (Ed), in *IUPAC Solubility Data Series*, Vol. 7, Pergamon Press, New York, **1981**, Seite 301ff.

<sup>76</sup> J. Ruwwe, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms Universität Münster, **1998**.

methylcyclohexan zu gleichen Teilen (je 150 ml) verwendet. Alle anderen Bedingungen wurden analog den Ein-Phasen-Polymerisationen gewählt. Die beiden verwendeten Lösungsmittel mischen sich bei Raumtemperatur nicht miteinander. Ihre Mischungstemperatur liegt bei 88.6 °C.<sup>77</sup> Die sich ausbildende Emulsion entmischt sich sofort wieder; die Emulsion ist instabil. Die Polymerisationsergebnisse faßt Tabelle 7-2 zusammen:

Kat.	mg/ $\mu$ mol Kat	T [°C]	Lösungsmittel	PE [g]	Aktivität <sup>b)</sup>	Smp [°C]
81	22.6/23	25	Toluol : PFMCH	9.56	831	128.6
81	22.6/23	25	Toluol : PFMCH	10.31	897	128.3
73 <sup>a)</sup>	11.9/23	25	Toluol : PFMCH	25.7	2234	129.4

**Tab. 7-2:** Ergebnisse der Ethenpolymerisationen unter Zweiphasen-Bedingungen. Das Verhältnis von Metall im Prekatalysator zu Aluminium im Aktivator beträgt in sämtlichen Experimenten 1 mol zu 1112 mol. a) unfluorierte Analogverbindung; b) Aktivität = kg PE / (mol [Kat.]·bar [Ethen]·h).

Das isolierte Polymer ist wesentlich körniger, dichter und härter als die duktilen faserigen Polyethylene, die man bei homogener Reaktionsführung erhält. Außerdem handelt es sich um relativ gleichförmige, rieselfähige Feststoffe. Die Schmelzpunkte liegen mit  $128 \pm 1$  °C im selben Bereich wie die unter Ein-Phasen-Bedingungen gefundenen Werte (vgl. Tab. 7-1). Auch hier werden keine Hinweise auf einen hohen Verzweigungsgrad gefunden.

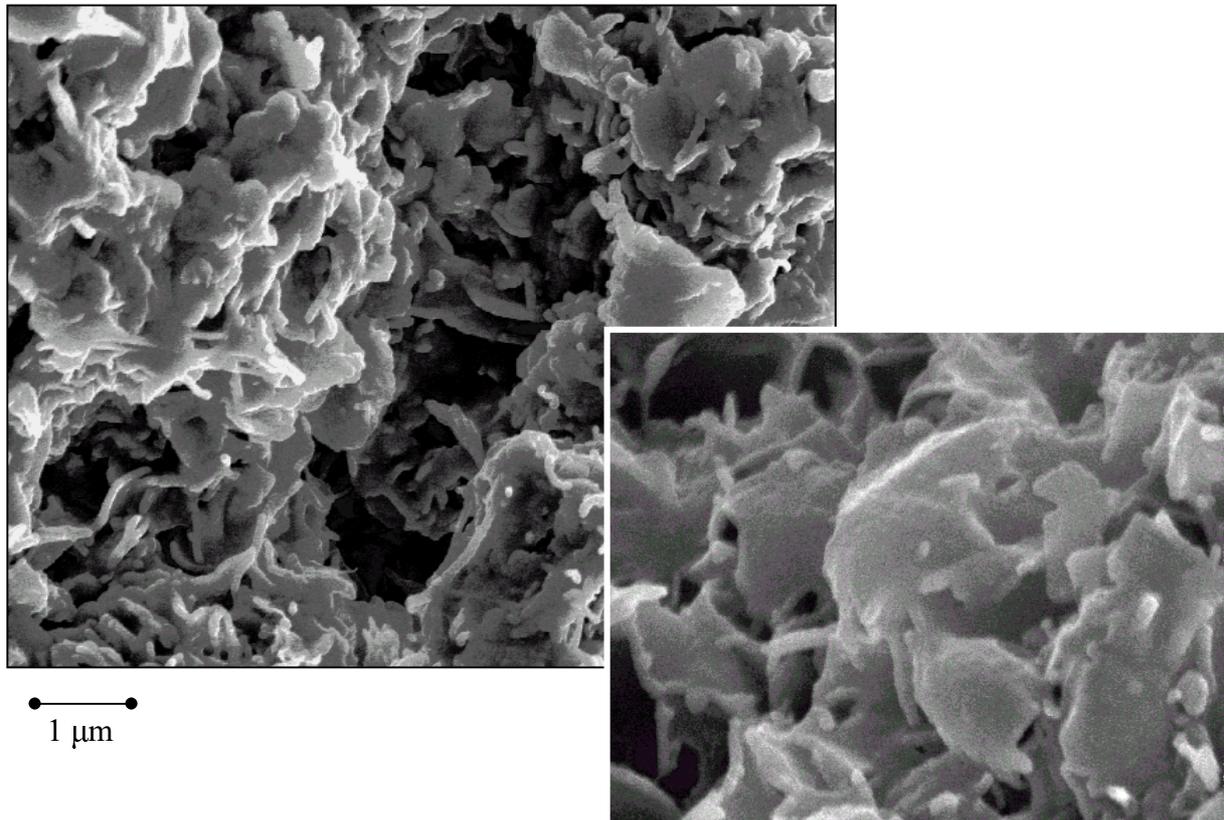
Um die Partikel-Morphologie der erhaltenen Polymere studieren zu können, wurden Proben auf ein Metall aufgetragen, mit Kohlestaub beschichtet und anschließend an einem *field-emission* Rasterelektronenmikroskop (REM) unter Hochvakuum vermessen. Das Rasterelektronenmikroskop ist neben der Transmissions-Elektronenmikroskopie die Methode der Wahl zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen bei Polymerpartikeln.<sup>78</sup> Die Abbildung der Objekt Oberfläche wird durch Sekundärelektronen ermöglicht, die durch Beschuß der Probe mit Elektronen erzeugt werden. Der Elektronenstrahl wird fokussiert und tastet rasterweise die Probenoberfläche ab. Die Intensität der erzeugten Sekundärelektronen – abhängig von der Proben topographie und Elementverteilung – wird zur Abbildung der Probe verwendet. Mit REM kann eine hohe Tiefenschärfe und eine laterale Auflösung von ca. 5 bis 7 nm erreicht werden.<sup>79</sup>

<sup>77</sup> J. H. Hildebrand, D. R. F. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 22.

<sup>78</sup> V. L. Dimonie, E. S. Daniels, O. L. Shaffer, M. S. El-Aasser, in *Control of Particle Morphology, Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers*, P. A. Lovell, M. S. El-Aasser (Eds.), Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1997**, Seite 319.

<sup>79</sup> J. Böcker, in *Spektroskopie: instrumentelle Analytik mit Atom- und Molekülspektrometrie*, 1. Aufl., Vogel Verlag, Würzburg, **1997**, Seite 457f.

Die Abbildung 7-3 zeigt eine mit dem System **81**/MAO dargestellte Polyethylenprobe bei 10000 und 25000-facher Vergrößerung. Diese Aufnahmen unterscheiden sich nur unwesentlich von Proben die unter homogenen Bedingungen erhalten wurden. Zu sehen sind weite Flächen von Agglomeraten.



**Abb. 7-3:** REM-Aufnahmen von Polyethylenpartikeln (10000 und 25000-fache Vergrößerung), dargestellt mit dem System **81**/MAO in Toluol/PFMCH bei Raumtemperatur.

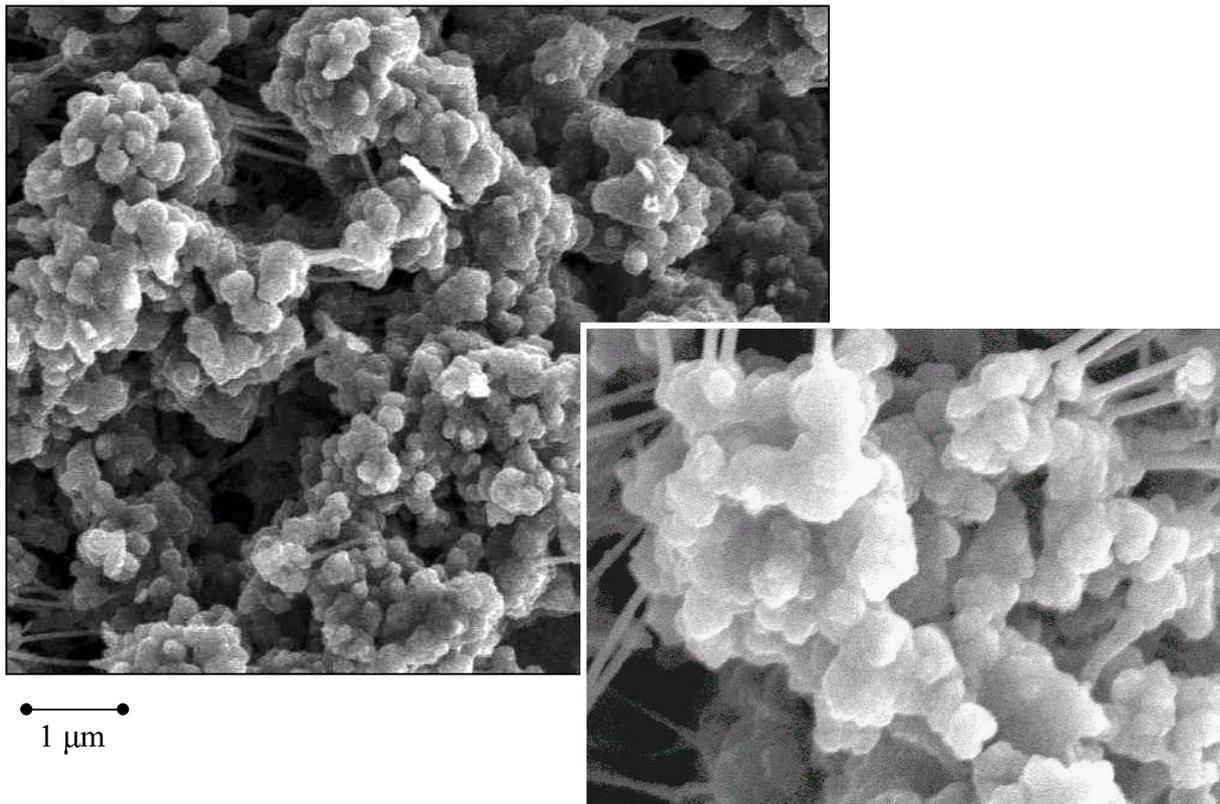
Die rieselfähige Konsistenz des durch Zwei-Phasen-Reaktionsführung gewonnenen Polymers ist wahrscheinlich nur auf mechanische Effekte durch die zweite Phase zurückzuführen. Der Aktivator Methylalumoxan löst sich gut in Toluol; der eingesetzte Prekatalysator **81** löst sich zumindest geringfügig in Toluol. Nach der Alkylierung und anschließenden Abstraktion einer Methylgruppe vom Prekatalysator durch Methylalumoxan entsteht eine ionische Spezies. Bedingt durch die Coulomb-Anziehungskräfte ist es daher wahrscheinlich, daß sich Kation und Anion sowohl in der Toluol als auch in der PFMCH-Phase aufhalten. Die Polymerisation läuft also prinzipiell in beiden Phasen ab. Sie ist daher nicht heterogen.

Um diese Schwierigkeit zu überwinden, wurde die Toluol-Phase durch Pentan ersetzt und als Aktivator Methylalumoxan in Pentan suspendiert. Die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 7-3 wiedergegeben.

Kat.	mg/ $\mu$ mol Kat	T [°C]	Lösungsmittel	PE [g]	Aktivität	Smp [°C]
81	22.6/23	25	Pentan : PFMCH	0.29	25	127.9
81	22.6/23	25	Pentan : PFMCH	0.21	18	128.7
81	22.6/23	-20	Pentan : PFMCH	0.20	17	125.8

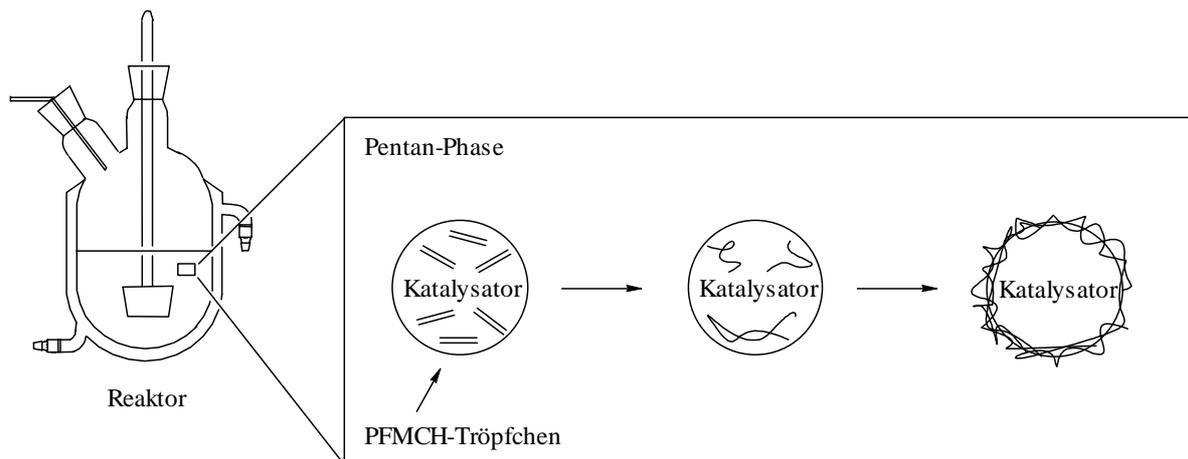
**Tab. 7-3:** Ergebnisse der Ethenpolymerisationen unter Zweiphasen-Bedingungen. Das Verhältnis von Metall im Prekatalysator zu Aluminium im Aktivator beträgt in sämtlichen Experimenten 1 mol zu 1112 mol. a) Aktivität = kg PE / (mol [Kat.]·bar [Ethen]·h).

Erwartungsgemäß sinken die Aktivitäten stark ab, da der Aktivator nun nur noch schlecht löslich ist. Das Polymer unterscheidet sich jetzt aber prägnant im REM von dem aus homogener Polymerisation oder aus Toluol/Perfluormethylcyclohexan isolierten Polyethylenproben (siehe Abb. 7-4). Um ideale Nichtmischbarkeit zu erzielen, wurden die Polymerisationen auch bei -20 °C durchgeführt.



**Abb. 7-4:** REM-Aufnahmen von Polyethylenpartikeln (10000 und 25000-fache Vergrößerung), dargestellt mit dem System 81/MAO in Pentan/PFMCH bei -20 °C.

Die Polymeroberfläche differenziert sich deutlich von dem in homogener Phase isolierten Polyethylen. Man erkennt aus kleinen Kugelchen bestehende Agglomerate. Diese Kugeln sind vermutlich Abbilder der Reaktionsräume, wie Abbildung 7-5 verdeutlicht.



**Abb. 7-5:** Schematische Darstellung der Bildung von Polymerkugeln in der Zwei-Phasen-Polymerisation von Ethen.

Ethen löst sich bevorzugt in der Perfluormethylcyclohexanphase. Das Monomer dringt in die Perfluormethylcyclohexan-Tröpfchen ein, in denen sich der Katalysator befindet, und wird dort zu Polymeren verknüpft. Dabei wird der Katalysator eingeschlossen und die Form der Tröpfchen nachgebildet. Die Form des Polymers repliziert somit die Form des Reaktionsraumes mit dem Katalysator. Nachdem der Katalysator vollständig von Polymer umschlossen wurde und das Tröpfchen an Monomer verarmt, kommt die Reaktion zum Erliegen. Neues Monomer diffundiert wahrscheinlich nicht mehr in die Perfluormethylcyclohexan-Tröpfchen. Die Pentanphase dient als Hilfsphase. Sie könnte prinzipiell zur Wärmeabfuhr genutzt werden (und dazu durch ein geeigneteres Lösungsmittel mit höherer Wärmekapazität ersetzt werden). Die in der Abbildung 7-4 zu erkennenden langen Fäden werden auch bei Polymeren, die unter homogenen Bedingungen hergestellt wurden, gefunden. Sie sind auf die in der Vakuumkammer herrschenden Scherkräfte zurückzuführen, da sich die Probe dort unter dem Vakuum geringfügig auseinanderzieht.

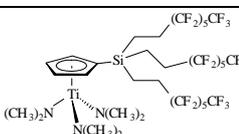
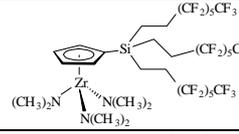
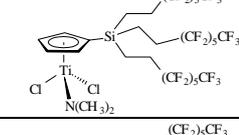
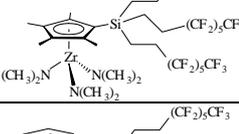
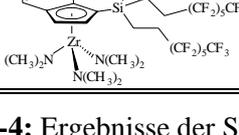
Das Prinzip, durch Polymerpartikel ein Abbild der Reaktionsräume zu erschaffen, ist bereits aus der Verwendung geträgerter Metallocen-Katalysatoren bekannt.<sup>80</sup> Der Vorteil derartiger Reaktionsführung liegt in der besseren Handhabung des rieselfähigen Polymers, das so einfacher aus dem Reaktor entfernt werden kann und somit Leerlaufzeiten verringert.

<sup>80</sup> a) K.-J. Chu, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *J. Polym. Sci., Part: A* **2000**, 38, 462; b) R. Goretzki, G. Fink, B. Tesche, B. Steinmetz, R. Rieger, W. Uzick, *J. Polym. Sci., Part: A* **1999**, 37, 677; c) K. Soga, M. Kaminaka, *Macromol. Chem., Rapid. Commun.* **1994**, 15, 593; d) K. Soga, M. Kaminaka, *Macromol. Chem., Rapid. Commun.* **1992**, 13, 221; e) K. Soga, J. R. Park, P. Shiono, *Polym. Commun.* **1991**, 10, 310; f) M. Kaminaka, K. Soga, *Macromol. Chem., Rapid. Commun.* **1991**, 12, 367.

## 7.5 Styrolpolymerisation unter Ein- und Zweiphasenbedingungen

Einer der Hauptaspekte der in Kapitel 6 vorgestellten Fluorous Biphasic Systems ist die quantitative Abtrennung des Katalysators vom Produkt und seine Wiedergewinnung für einen weiteren Katalyse-Zyklus. Besonders elegant sollte sich dieses Konzept in Polymerisationen nutzen lassen, in denen das Monomer selbst die zweite Phase bildet. Dies gelingt beispielsweise unter Verwendung von Styrol. Da für die Polymerisation von Styrol besonders Halbsandwich-Komplexe geeignet sind, wurden zu diesem Zweck die fluorierten Halbsandwich-Komplexe **87** - **91** entworfen.

Um eine Aussage über die Verwendbarkeit der Systeme in Emulsionspolymerisationen treffen zu können, werden zunächst sämtliche Halbsandwich-Komplexe in homogener Phase (Toluol) eingesetzt. Auf die Eignung von Halbsandwich-Komplexen speziell in der Styrolpolymerisation wurde bereits in Kapitel 4 eingegangen. Die Reaktionsbedingungen für die homogenen Styrolpolymerisationen wurden analog denen in Kapitel 4 gewählt. Aktiviert wurde mit Methylaluminoxan. Die Ergebnisse werden in Tabelle 7-4 dargestellt:

Nr.	Katalysator	Verb.-Nr.	T [°C]	mg/ $\mu$ mol	Ausbeute [g]	Aktivität <sup>b)</sup>
1		<b>87</b>	20	39.4/30	0.76	291
2		<b>88</b>	20	40.7/30	0.68	260
3		<b>89</b>	20	38.9/30	1.59	609
4		<b>90</b>	20	42.4/30	0.82	314
5		<b>91</b>	20	42.2/30	0.54	207

**Tab. 7-4:** Ergebnisse der Styrolpolymerisationen mit den fluorierten Halbsandwich-Komplexen **87** - **91**. Sämtliche Experimente wurden in je 10 ml Toluol unter Zusatz von 10 ml Styrol durchgeführt.

a) Verhältnis Metall: Methylaluminoxan = 1 mol : 1135 mol

b) Aktivität = [kg PS (mol [Kat.]·mol [Styrol]·h)<sup>-1</sup>].

Die Aktivitäten der Prekatalysatoren **87**, **88**, **90** und **91** sind signifikant niedriger als beim Alkoxid-Komplex **45** (vgl. Kapitel 4, Seite 51). Möglicherweise ist dies auf eine ineffiziente Alkylierung der Dimethylamido-substituierten Verbindungen durch Methylalumoxan zurückzuführen. Das dargestellte Polystyrol ist syndiotaktisch ( $^{13}\text{C}$ -NMR-Analyse, vgl. Kapitel 4)

Der Komplex **89** ist mit einem Dimethylamido- und zwei Chloridliganden wesentlich besser mit Methylalumoxan zu aktivieren und weist daher höhere Aktivitäten von  $609 \text{ kg Polystyrol} (\text{mol} [\text{Kat.}] \cdot \text{mol} [\text{Styrol}] \cdot \text{h})^{-1}$  auf. Daß die Aktivitäten noch immer hinter denen von  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  (**43**)/MAO und Komplex **45**/MAO zurückbleiben, kann möglicherweise auf die drei flexiblen fluorierten Alkylreste zurückgeführt werden, die bei der Katalysereaktion als Störfaktor auftreten.

Im Recycling-Experiment soll nun die Möglichkeit der Wiedergewinnung und erneuten Verwendung von Komplex **89** nach Aktivierung mit Methylalumoxan getestet werden. Dazu wurde Tris(tridecafluorooctyl)cyclopentadienyl(dimethylamido)dichlorotitan (**89**) zunächst mit toluolischer Methylalumoxanlösung aktiviert und dann mit 10 ml Styrol versetzt. Nach 15 Minuten Polymerisationszeit wurde der Katalysator mit 10 ml Perfluormethylcyclohexan extrahiert. Zur Perfluormethylcyclohexan-Phase wurden erneut 10 ml Styrol gegeben und die Polymerisation fortgesetzt. Dieser Vorgang wurde von Zyklus zu Zyklus wiederholt.

1. Zyklus: Ausbeute: 1.48 g (Aktivität:  $567 \text{ kg PS} / (\text{mol} [\text{Kat.}] \cdot \text{mol Styrol} \cdot \text{h})$ )
2. Zyklus: Ausbeute: 0.80 g (Aktivität:  $306 \text{ kg PS} / (\text{mol} [\text{Kat.}] \cdot \text{mol Styrol} \cdot \text{h})$ )
3. Zyklus: Ausbeute: 0.36 g (Aktivität:  $138 \text{ kg PS} / (\text{mol} [\text{Kat.}] \cdot \text{mol Styrol} \cdot \text{h})$ )
4. Zyklus: Ausbeute: 0 g

Wie zu erkennen ist, fällt die Aktivität bereits nach dem ersten Zyklus rapide ab. Ursache hierfür ist ein Austragen der katalytisch aktiven Spezies in die Monomer-Phase. Denn Methylalumoxan löst sich in dieser Phase sehr gut und bringt als Anion das Gegenion mit in diese Phase ein. Nach Extraktion mit Perfluormethylcyclohexan steht folglich weniger Katalysator zur Verfügung. Die Aktivität sinkt mit jedem Recycling-Schritt um 50 % ab.

## 7.6 Fazit

In homogener Phase zeigen die Komplexe **80** - **82** mit langem fluoriertem Alkylrest in Abhängigkeit vom gewählten Lösungsmittel moderate Ausbeuten bei der Ethenpolymerisation,

während die Komplexe **74** - **76** mit Trifluorethylfunktion am Cyclopentadienylliganden vergleichbar mit ihren unfluorierten Analoga sind. Unter geeigneten Bedingungen kann in Zwei-Phasen-Polymerisationen mit Verbindung **81** als Prekatalysator ein Replikat der Form des Reaktionsraumes mit dem Katalysator durch das Polymer erhalten werden. Hier wurde zum ersten Mal ein fluoriertes Lösungsmittel für die Zwei-Phasen-Polymerisation von Ethen erfolgreich eingesetzt.

Die synthetisierten Halbsandwich-Komplexe **87**, **88**, **90** und **91** zeigen nur geringe Aktivitäten bezüglich der Styrolpolymerisation. Mit Verbindung **89** wurden hohe Aktivitäten von 609 kg syndiotaktisches Polystyrol ( $\text{mol [Kat.]}\cdot\text{mol [Styrol]}\cdot\text{h}^{-1}$ ) erzielt, auch wenn sie hinter denen des Alkoxid-Komplexes **45** zurückbleiben. Im Recycling-Experiment wird der Katalysator jedoch zu gut in der Monomerphase Styrol gelöst, um ihn mit Perfluormethylcyclohexan ausreichend zu extrahieren und erneut einsetzen zu können. Ein anderer Aktivator, der sich besser in perfluorierten Lösungsmitteln löst, könnte dem Problem Abhilfe verschaffen. Es gibt jedoch zur Zeit für die Aktivierung von Dimethylamido- oder Chloro-Komplexen keine gute Alternative zu Methylalumoxan.

## Kapitel 8

### Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Verwendung von Alkoxid-Metallkomplexen in der Polymerisation von unpolaren und polaren Monomeren sowie der Einsatz von fluorierten Metallocenen in Emulsionspolymerisationen untersucht.

Die Reaktion von Hydroxyketonen mit verschiedenen Metallierungsreagenzien führt je nach verwendetem Reagenz zu verschiedenen oktaedrisch koordinierten Alkoxid-Metallkomplexen (vgl. Abb. 8-1). So zeigt sich, daß die Umsetzung von Hydroxyacetophenon mit Metallchloriden zu den Bis(2-oxoacetophenonato)metallchloriden **51** und **53** führt, während die Verwendung von Tetrahydrofurano-Addukten in der Bildung der (2-Oxoacetonato)(tetrahydrofurano)metalltrichloride **50** und **52** resultiert. Es wird demzufolge nur ein Chlorid substituiert; eine Position im Oktaeder wird von einem Tetrahydrofuran-Molekül eingenommen. Diese Spezifizierung wird bei den Komplexen **48**, **49**, **54** und **55** nicht beobachtet.

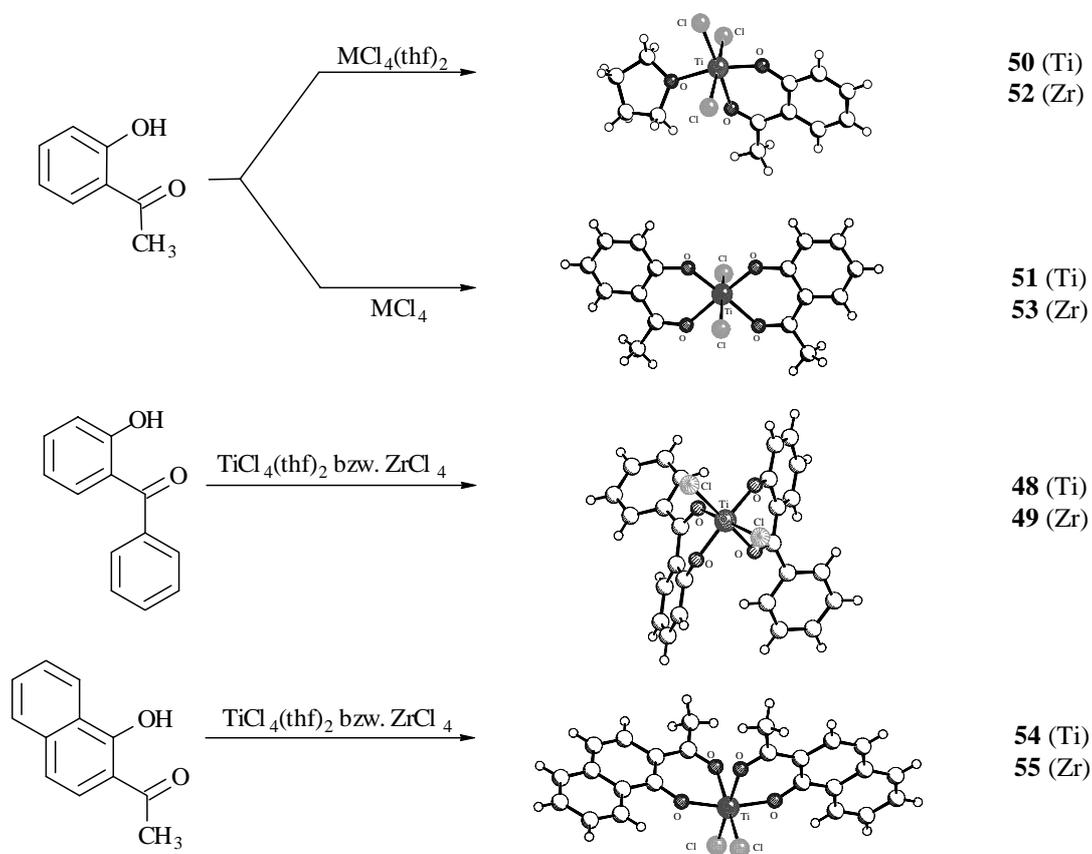


Abb. 8-1: Oxoketonato-Metallkomplexe **48** - **55**.

Die Verbindung **54** zeigt in Lösung ein Gleichgewicht zwischen einzelnen *cis*-(Cl, Cl)-Konformationsisomeren (*cis, cis, cis* und *cis, cis, trans*), wohingegen für den analogen Zirconium-Komplex **55** diese Isomerisierung nicht gefunden werden kann.

Sterisch anspruchsvollere Dihydroxy-Verbindungen wie 2,2'-(Ethylen-dioxy)diphenolato-dilithium (**31**), 1,3-Bis(2-hydroxyphenyl)-1,3-propandion (**26**) oder 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-phenyl-1,3-propandion (**28**) reagieren zu den Titan-Komplexen **67**, **70**, **71** mit tetrakoordiniertem Metall, während 2,2'-(Ethylen-disulfanyl)diphenol (**32**) zu den oktaedrisch koordinierten Komplexen **68** und **69** mit zwei koordinierenden Schwefelatomen führt (siehe Abb. 8-2).

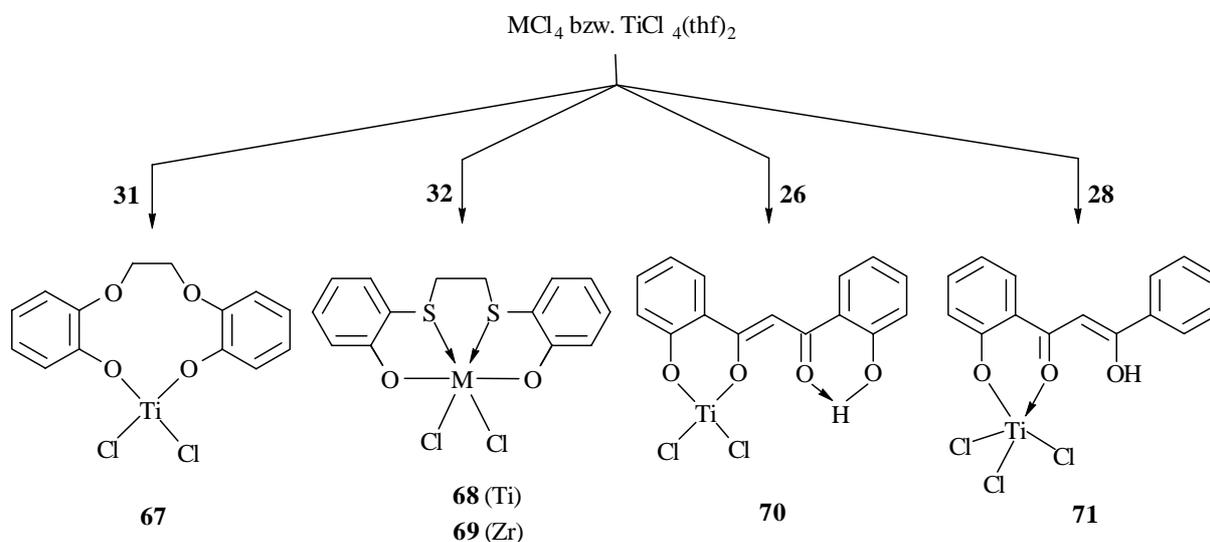


Abb. 8-2: Metallkomplexe **67** - **71**.

Mit dem Ligand Propylenglykol gelingt unter anderem die Darstellung des dimetallischen Titan-Komplex **45**, der in einer Kondensationsreaktion zum Komplex **46** weiterreagiert (siehe Abb. 8-3).

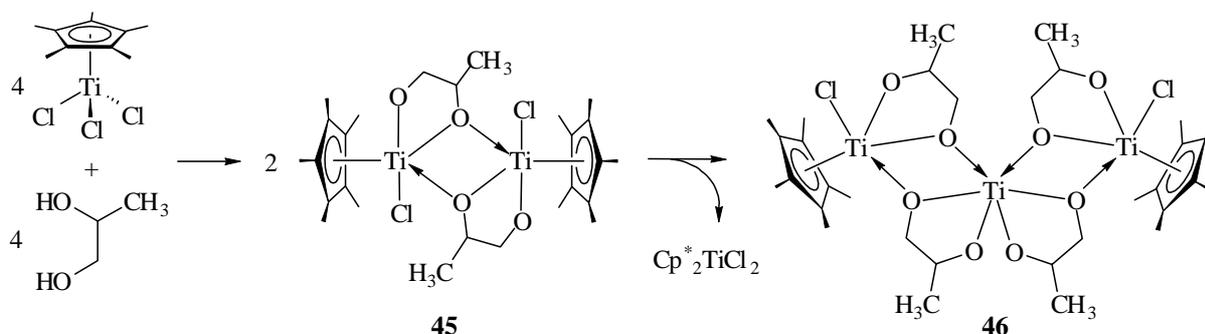
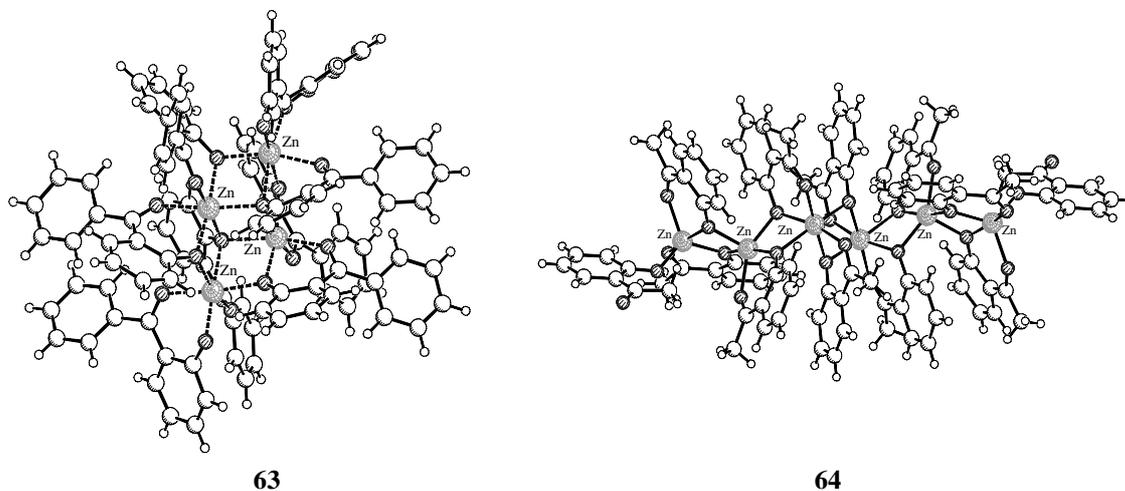


Abb. 8-3: Synthese des Dimetallkomplex **45** und des Trimetallkomplex **46**.

Zentrales Strukturelement in allen dimetallischen Komplexen ist ein  $M_2O_2$ -Vierring, über den sich die elektronendefizitären Metalle stabilisieren. Solche Vierringe werden auch in den beiden Zink-Clustern **63** und **64** gefunden (siehe Abb. 8-4).



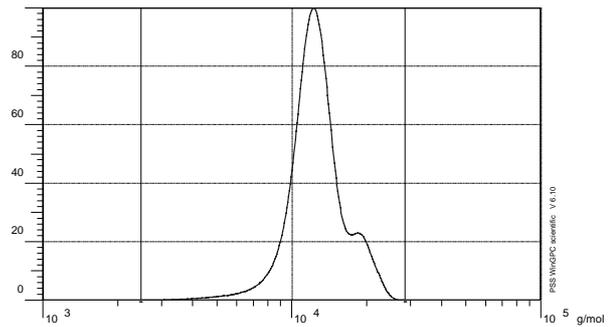
**Abb. 8-4:** Festkörperstrukturen von Bis(2-oxobenzophenonato)zink (**63**) und Bis(2-oxoacetophenonato)zink (**64**).

Alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Alkoxid-Metallkomplexe wurden bezüglich ihrer Eigenschaften als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation getestet und dazu mit Methylalumoxan (MAO) aktiviert. Hinsichtlich der Polymerisation von Ethen konnten Aktivitäten von bis zu 525 kg PE (mol [Kat.]·bar·h)<sup>-1</sup> gefunden werden. Sie übertreffen dabei die meisten bisher bekannten Alkoxid-Metallkomplexe, erreichen aber nicht die Aktivitäten von Metallocenen-Katalysatoren. Mit den Verbindungen **48** - **55** sowie **67** - **69** werden bei der syndiospezifischen Styrolpolymerisation Aktivitäten gefunden, die im gleichen Bereich wie die Aktivitäten der Ethenpolymerisation liegen.

Bis[ $\mu$ -1,2-propylendioxy- $\kappa^2$ -O,O']( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)titanchlorid] (**45**) ist nach Aktivierung mit MAO ein sehr guter Katalysator für die syndiotaktische Polymerisation von Styrol. Die Aktivität erreicht 3026 kg Polystyrol (mol [Kat.]·mol [Styrol]·h)<sup>-1</sup>. Berücksichtigt man, daß der Komplex als Dimer vorliegt und somit über zwei Metallzentren verfügt, so liegt die Aktivität mit 1513 kg Polystyrol (mol [ $\frac{1}{2}$ ·Kat.]·mol [Styrol]·h)<sup>-1</sup> um 24 % höher als die von Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid (**43**)/MAO.

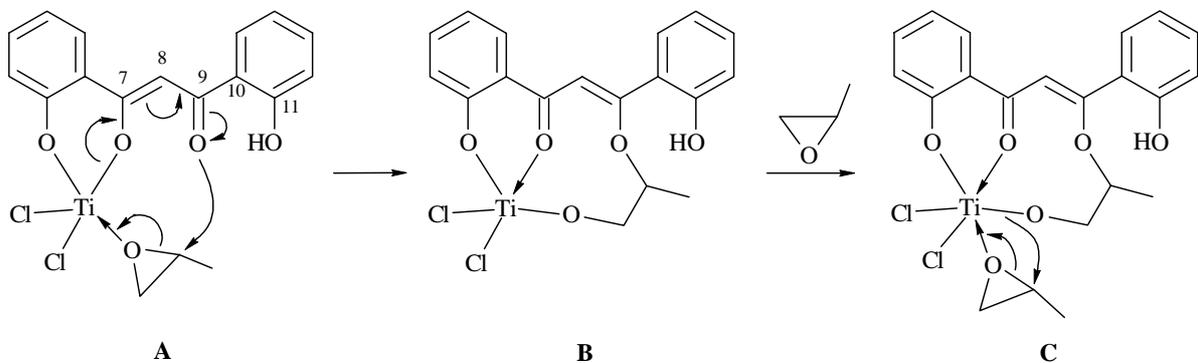
Propylenoxid wird mit den Alkoxid-Metallkomplexen **48** - **69** nach Aktivierung mit MAO oder Trimethylaluminium gemäß einem kationischen Prozeß polymerisiert. Die Aktivitäten liegen im Bereich von 30 - 85 kg Polypropylenoxid (mol [Kat.]·mol [Propylenoxid]·h)<sup>-1</sup> und die Molgewichte zwischen 500 - 3000 g/mol.

Mit dem Komplex **70** wurde der erste nur auf Titan basierende koordinative Katalysator für die Polymerisation von Propylenoxid gefunden. Das in Masse-Polymerisationen dargestellte Polymer erreicht ein Molgewicht von bis zu 14340 g/mol und weist einen Polydispersitätsindex von 1.07 auf (siehe Abb. 8-5).



**Abb. 8-5:** GPC-Molgewichtsverteilung des Polypropylenoxids, dargestellt mit **70**.

Ein möglicher Mechanismus für die Polymerisation von Propylenoxid mit dem Katalysatorsystem **70** ist in Abbildung 8-6 dargestellt.

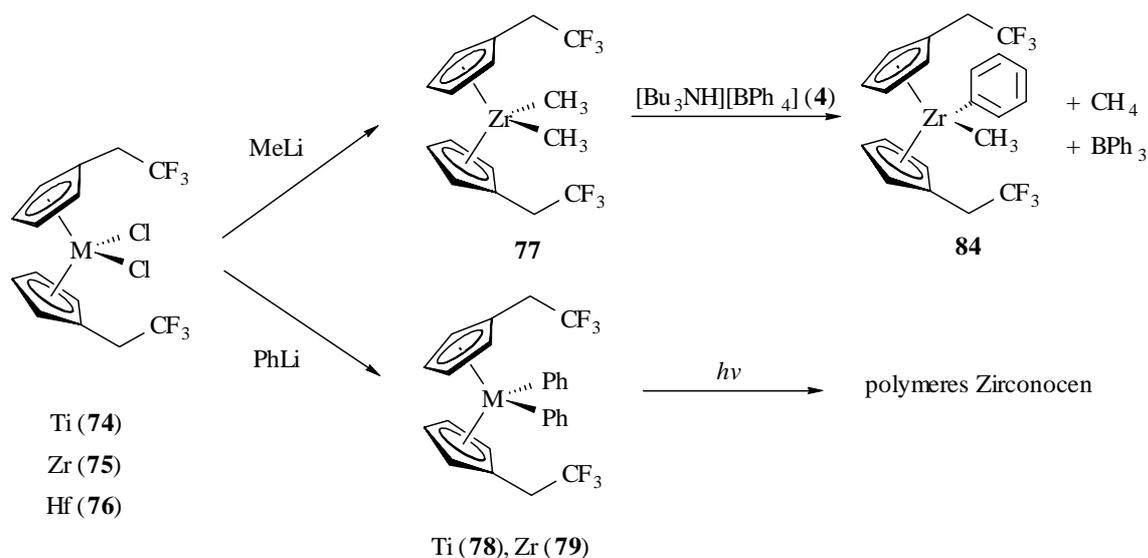


**Abb. 8-6:** Postulierter Mechanismus der Propylenoxid-Polymerisation mit Komplex **70**.

Im ersten Schritt lagert sich ein Epoxid an das *Lewis*-saure Titan-Zentrum an. Anschließend addiert die Carbonylfunktion am C-9 Kohlenstoff an das Carbokation des geöffneten Epoxids. Weitere Monomere insertieren in die neue Titan-Sauerstoff-Bindung und führen so zum Kettenwachstum. In diesem Mechanismus ist das  $\alpha$ -Hydroxyphenylcarbonylfragment im Ligandensystem (C9-C11) essentiell für den Initiierungsschritt **A**; in den Folgeschritten ist es nicht mehr am Polymerisationsprozeß beteiligt.

Die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten fluoralkylierter Metallocene sind Gegenstand des zweiten Teils dieser Dissertation. Dazu wurden verschiedene Cyclopentadienylliganden synthetisiert und mit den Tetrachlorobis(tetrahydrofurano)metall-Komplexen zu den Bis(trifluorethylcyclopentadienyl)metallocenendichloriden **74 - 76** umgesetzt (siehe Abb. 8-7). Diese reagieren mit zwei Äquivalenten Methylolithium zu **77** bzw. mit Phenyllithium zu **78** und **79**. Die Synthese der Gruppe-4 Metallocene **80 - 82** mit 1'H, 1'H, 2'H, 2'H-Perfluorooctyl-cyclopentadienylliganden gestaltet sich analog.

Das Dimethylzirconocen **77** wurde mit verschiedenen Abstraktoren versetzt und das resultierende Kation mechanistischen Studien unterzogen. Dabei konnte kein Hinweis auf eine intramolekulare Koordination eines der Fluorsubstituenten zum kationischen Metallzentrum gefunden werden. Das Kation stabilisiert sich vielmehr intermolekular durch Wechselwirkung mit dem Anion. Im Fall der Umsetzung mit [Tributylammonium][tetraphenylborat] (**4**) wird ein Phenylsubstituent vom Tetraphenylborat durch das Kation abstrahiert. Auch in Photolyse- und Thermolyseexperimenten mit den Diphenylmetallocenen **78** und **79** wird keine Koordination beobachtet.



**Abb. 8-7:** Bis(2', 2', 2'-trifluorethylcyclopentadienyl)metallocenendichloride **74 - 76** und **84**.

Die beschriebenen Metallocene wurden nach Aktivierung mit MAO in homogenen Ethenpolymerisationen verwendet. Hierbei wurden mit den Bis(2', 2', 2'-trifluorethylcyclopentadienyl)metallocenendichloriden **74 - 76** Aktivitäten zwischen 270 - 709 kg PE (mol [Kat.]·bar [Ethen]·h)<sup>-1</sup> erreicht und mit den Bis(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorocyclopentadienyl)metallocenen **80 - 82** Aktivitäten zwischen 290 - 965 kg PE (mol [Kat.]·bar [Ethen]·h)<sup>-1</sup>.

Der Komplex **81** wurde in Anlehnung an das Prinzip der Fluorous Biphasic Systems zusätzlich in Zwei-Phasen-Polymerisationen von Ethen eingesetzt. Als Lösungsmittel diente dabei eine 1 zu 1 Emulsion von Pentan und Perfluormethylcyclohexan. Die Oberfläche des erhaltenen Polymers wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Sie differenziert sich deutlich von dem in homogener Phase isolierten Polyethylen. Man erkennt aus kleinen Kügelchen bestehende Agglomerate. Diese Kugeln sind vermutlich Replikat der Form der Reaktionsräume mit dem Katalysator (siehe Abb. 8-8).

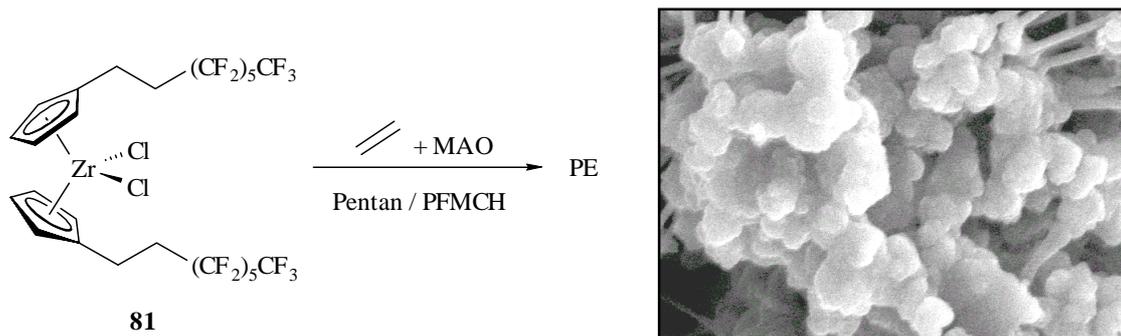


Abb. 8-8: REM-Aufnahme des unter Zwei-Phasen-Bedingungen erhaltenen Polyethylens.

Einer der Hauptaspekte der FBS ist die quantitative Abtrennung des Katalysators vom Produkt und seine Wiedergewinnung für einen weiteren Katalyse-Zyklus. Besonders elegant lässt sich dieses Konzept in Polymerisationen nutzen, in denen das Monomer selbst die zweite Phase bildet. Dieses gelingt beispielsweise unter Verwendung von Styrol. Zu diesem Zweck wurden die fluorierten Halbsandwich-Komplexe **87** - **90** (siehe Abb. 8-9) und **91** (Indenyl) synthetisiert und in Styrolpolymerisationen eingesetzt.

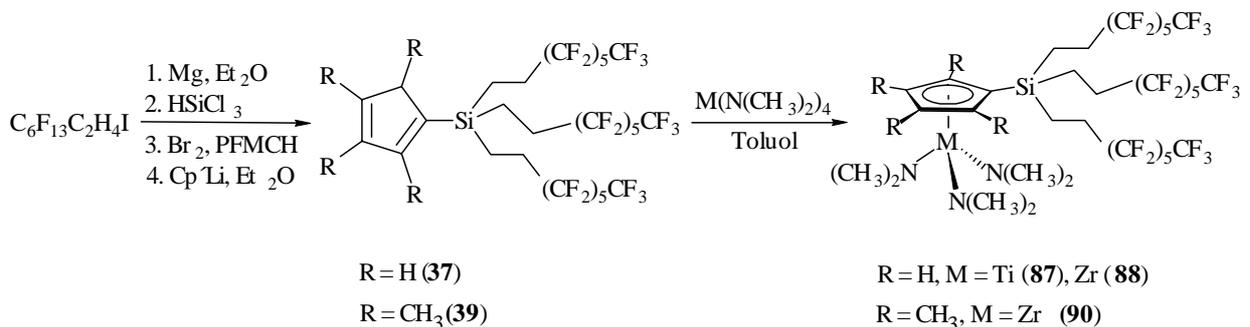


Abb. 8-9: Darstellung des Halbsandwich-Komplex **89**.

Bei der Darstellung wird die hohe Fluorophilie der Produkte genutzt und dadurch nahezu quantitative Ausbeuten erzielt. Die Metallierung gelingt nur mit Tetrakis(dimethylamido)-Reagenzien; anderenfalls erfolgt die Abspaltung der Silylgruppe.

Die Dimethylamido-Komplexe **87**, **88**, **90** und **91** weisen nach Aktivierung mit MAO eine geringe Aktivität bezüglich der syndiospezifischen Styrolpolymerisation auf. Der Komplex **89**, der durch Umsetzung von **87** mit Trimethylsilylchlorid generiert wird, polymerisiert Styrol syndiospezifisch mit einer Aktivität von  $609 \text{ kg Polystyrol} (\text{mol} [\text{Kat.}] \cdot \text{mol} [\text{Styrol}] \cdot \text{h})^{-1}$ . Im Recycling-Experiment wird der Katalysator zu gut in der Monomerphase Styrol gelöst, um ihn mit Perfluormethylcyclohexan ausreichend zu extrahieren und erneut einzusetzen.

## Kapitel 9

### Experimentalteil

#### 9.1 Allgemeines

##### *Arbeitstechnik*

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Substanzen erfolgte unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in einer Argonatmosphäre (Argon 4.8 der Firma *Westfalen*). Hierzu wurde eine modifizierte Schlenktechnik verwendet. Einige Arbeiten wurden in einer Glove-Box MB 150 B/G-II (Firma *MBraun*) mit nachgereinigter 4.8-Argonatmosphäre (ebenfalls Firma *Westfalen*) durchgeführt.

##### *Lösungsmittel und Chemikalien*

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über geeigneten Trockenmitteln refluxiert und anschließend unter Argon destilliert. Folgende Trockenmittel wurden verwendet:

Acetonitril	Phosphorpentoxid
Dichlormethan	Phosphorpentoxid
Diethylether	Lithiumaluminiumhydrid
Dimethylformamid	Calciumhydrid
Perfluormethylcyclohexan	Phosphorpentoxid
Pentan	Phosphorpentoxid
Pyridin	Lithiumaluminiumhydrid
Tetrahydrofuran	Kalium/Benzophenon
Toluol	Natrium/Benzophenon

Das für Polymerisationsexperimente verwendete Toluol wurde in einer Trocknungsanlage über Aluminiumoxid von Wasser und über einem Kupfer-Katalysator von Sauerstoff befreit.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> A. B. Pangborn, M. A. Giradello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, F. J. Timmers, *Organometallics* **1996**, *15*, 1518.

Die verwendeten käuflichen Chemikalien waren bei den Firmen *ABCR*, *Acros*, *Aldrich*, *Fluka* und *Strem* erhältlich und wurden, soweit nicht anders aufgeführt, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Faktoren der verwendeten Grignard-, *n*-Butyllithium- und Methyllithium-Lösungen wurden durch die Methode der *Gilmanschen* Doppeltitration bestimmt.<sup>2</sup>

Die folgenden, nicht kommerziell erhältlichen Verbindungen wurden mir freundlicherweise von Herrn Dr. S. Döring zur Verfügung gestellt: Lithium[tetrabutylborat] sowie Lithium[tetrakis(pentafluorphenyl)borat].

## 9.2 Analytik

Soweit nicht anders angegeben wurden die Analysen am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt.

### *Elementaranalysen*

Die CHN-Elementaranalysen wurden von Frau K. Gottschalk und Frau D. Wingbermühle an einem *Foss Heraeus CHN-O-Rapid* und einem *Vario El III Mikro* vorgenommen (Fehler:  $\pm 0.5$  %).

### *Gelpermeationschromatographie*

Die Molekulargewichte der Polystyrolproben wurden an einer umgebauten HPLC-Anlage der Firma *Knauer*, bestückt mit GPC-Säulen der Firma *Polymer Standard Service* bestimmt. Verwendet wurden Säulen des Typs PSS SDV (Gel), 8300 mm, 5  $\mu$  (Partikelgröße) mit einer Porösität von 100 Å, 1000 Å und 10000 Å. Die Messungen wurden bei 25 °C in Tetrahydrofuran durchgeführt; kalibriert wurde mit Standard-Proben von Polystyrol der Firma *Polymer Standard Service*, als interner Standard diente Jonol. Die Fließgeschwindigkeit betrug 1 ml/min. Die Detektion erfolgte sowohl UV-spektroskopisch als auch differentialrefraktometrisch. Die Daten werden in Anhang B aufgeführt.

---

<sup>2</sup> a) H. Gilman, A. H. Haubein, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1515; b) H. Gilman, F. K. Cartledge, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 447.

Die Vermessung der Polypropylenoxidproben erfolgte an einem *HP 1050* Flüssigchromatograph in der analytischen Abteilung der *Bayer AG*, Werk Uerdingen durch Frau S. Reiners. Die Säulenkombination bestand aus Ultrastyrigel-Säulen der Firma *Waters* mit einer Porösität von 500 Å, 1000 Å und 10000 Å, 300 x 8 mm und einer Partikelgröße von 10 µ. Die Messungen wurden bei 25 °C in Tetrahydrofuran bei einer Fließgeschwindigkeit von 0.8 ml/min durchgeführt. Die Kalibration erfolgte gegen Polypropylenglykol-Standards der Firma *Polymer Standard Service*. Die Detektion erfolgte an einem RI-Detektor Typ 410 der Firma *Waters*. Die Daten werden in Anhang B aufgeführt.

### *Infrarotspektroskopie*

Die Infrarot-Spektren wurden an einem *Nicolet 5DXC FT-IR*-Spektrometer aufgenommen, die Bearbeitung und Auswertung erfolgte mit dem Programm *OMNIC 1.2* der Firma *Nicolet*. Feste Proben wurden als KBr-Preßling, flüssige Proben als Film zwischen NaCl-Platten vermessen. Zur Beschreibung wird die relative Intensität der Signale zueinander durch folgende Abkürzungen angegeben: s: stark; m: mittel; w: schwach; br: breites Signal. Die Aufzählung der Banden beginnt mit größter Wellenzahl (Fehler:  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ).

### *Massenspektrometrie*

Für die Aufnahme der MALDI-Massenspektren (Matrix assistierte Laserdesorption / Ionisation) wurden die Proben im Gemisch mit einer DCTB-Matrix durch einen Stickstoff-Laser (Wellenlänge 337 nm, Pulslänge 3 ns) von einem Stahl-Target verdampft und ionisiert. Die Detektion erfolgte an einem Flugzeitmassenspektrometer *LAZARUS III DE* (Eigenbau), mit einer Massengenauigkeit von  $\pm 0.05 \%$ . Die Messungen wurden von Herrn M. Küpper und Herrn Dr. H. Luftmann durchgeführt. Elektronenspray-Massenspektren (Spannungsdifferenz von 0.8-3 kV) wurden an einem *Micromass-Quattro LC-Z-Elektrospray*-Massenspektrometer von Herrn Dr. H. Luftmann durchgeführt. Die MALDI-Spektren der Polypropylenoxide werden in Anhang C aufgeführt.

### NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte an einem *Bruker* AC 200 P FT-NMR-Spektrometer ( $^1\text{H}$ -Meßfrequenz: 200.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ -Meßfrequenz: 50.3 MHz), an einem *Bruker* ARX 300 FT-NMR-Spektrometer ( $^1\text{H}$ -Meßfrequenz: 300.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ -Meßfrequenz: 75.5 MHz,  $^{19}\text{F}$ -Meßfrequenz: 282.4 MHz) an einem *Bruker* AM 360 FT-NMR-Spektrometer ( $^1\text{H}$ -Meßfrequenz: 360.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ -Meßfrequenz: 90.6 MHz) und an einem *Varian* UNITY plus 600 MHz Spektrometer ( $^1\text{H}$ -Meßfrequenz: 599.9 MHz,  $^{13}\text{C}$ -Meßfrequenz: 150.8 MHz,  $^{19}\text{F}$ -Meßfrequenz: 564.2 MHz).

Die chemischen Verschiebungen beziehen sich bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren auf die Restwasserstoffsignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel und bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auf die Resonanzlage der entsprechenden Kohlenstoffatome des deuterierten Lösungsmittels:  $[\text{D}_3]$ -Acetonitril:  $\delta(^1\text{H}) / \delta(^{13}\text{C}) = 1.94 / 1.32, 118.2$ ;  $[\text{D}_6]$ -Benzol:  $\delta(^1\text{H}) / \delta(^{13}\text{C}) = 7.15 / 128.0$ ;  $[\text{D}_5]$ -Brombenzol:  $\delta(^1\text{H}) / \delta(^{13}\text{C}) = 7.30, 7.03, 6.96 / 131.0, 129.3, 126.2, 122.2$ ;  $[\text{D}]$ -Chloroform:  $\delta(^1\text{H}) / \delta(^{13}\text{C}) = 7.24 / 77.0$ ;  $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan:  $\delta(^1\text{H}) / \delta(^{13}\text{C}) = 5.32 / 53.8$ ;  $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran:  $\delta(^1\text{H}) / \delta(^{13}\text{C}) = 3.58, 1.73 / 67.4, 25.2$ ;  $[\text{D}_8]$ -Toluol:  $\delta(^1\text{H}) / \delta(^{13}\text{C}) = 7.09, 7.00, 6.98, 2.03 / 137.7, 128.9, 128.0, 125.2, 20.4$ . Die Referenzierung der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren erfolgte extern gegen  $\text{CFCl}_3$  ( $\delta(^{19}\text{F}) = 0$  MHz,  $\Xi(^{19}\text{F}) = 94.0$  MHz).

Die Auflistung der chemischen Verschiebung ( $\delta$ -Skala in ppm) beginnt bei tiefem Feld, wobei jeweils Multiplizität, Kopplungskonstanten, Integral (nur im  $^1\text{H}$ -NMR) und Zuordnung in Klammern angefügt sind. Zur Beschreibung der Signalmultiplizität der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren werden folgende Abkürzungen verwendet: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: Quartett; m: Multipllett; br: breites Signal. Die Verwendung des Index „ps-“ deutet die Vorsilbe „pseudo“ zur aufgeführten Multiplizität an, in diesen Fällen wird keine Kopplungskonstante angegeben. Die getroffenen Zuordnungen der Resonanzsignale wurde, soweit angegeben, durch folgende spezielle NMR-Techniken belegt: GCOSY (Gradient Pulsed Correlation Spectroscopy,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Korrelation), GHSQC (Gradient Pulsed Heteronuclear Single Quantum Coherence, C-H-Korrelation basierend auf  $^1J_{\text{CH}}$ ), GHMBC (Gradient Pulsed Heteronuclear Multiple Bond Correlation, C-H-Korrelation basierend auf  $^{2/3}J_{\text{CH}}$ ), 1D-TOCSY (Total Correlation Spectroscopy, eindimensionale Korrelation aller Signale eines Spinsystems), NOE-Diff. (Nuclear Overhauser Effekt Differenzspektroskopie, dipolare Kopplung).<sup>3</sup> Bei den Spektren

<sup>3</sup> S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *100 and More Basic NMR Experiments*, VCH Weinheim, 1996.

werden zuerst die betreffenden Meßfrequenzen genannt, die zusammengehörigen Signale werden mit einem Schrägstrich (/) voneinander separiert, anschließend folgt in Klammern die Zuordnung der Signale.

### *Rasterelektronenmikroskopie*

Die Aufnahmen der Polyethylenproben erfolgten am Institut für Mineralogie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster an einem JSM-6300F *field emission* Rasterelektronenmikroskop der Firma *Jeol Ltd.* durch Frau C. Putnis. Eine Auswahl der REM-Bilder wird in Anhang D aufgeführt.

### *Röntgenstrukturanalysen*

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. R. Fröhlich, Frau Dr. O. Kataeva und Frau B. Wibbeling vorgenommen. Details zu den verwendeten Aufnahmegeräten und zur Auswertung werden in Anhang A aufgeführt.

### *Schmelzpunkte*

Die Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte erfolgte mit einem Differential-Scanning-Calorimeter 2010 der Firma *TA-Instruments*. Die angegebenen Temperaturen stellen die Schnittpunkte der Wendetangente mit der Basislinie dar. Dabei zeigt ein negativer Wärmefluß einen Schmelzpunkt (endotherme Phasenumwandlung), ein positiver Wärmefluß einen Zersetzungspunkt (exotherme Phasenumwandlung) an. Polymerproben wurden zunächst einmal aufgeschmolzen, dann abgekühlt und anschließend vermessen.

### 9.3 Synthese der Abstraktoren

#### *Tris(pentafluorphenyl)boran (1)*<sup>4</sup>

Zu einer Lösung von 17.4 ml (140 mmol) Brompentafluorbenzol in 500 ml Pentan werden bei -78 °C innerhalb von 30 Minuten 88.0 ml (140 mmol, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium getropft. Nach einer Stunde werden zügig 47.0 ml (47.0 mmol) einer 1.0 M Bortrichlorid-Lösung zugegeben und anschließend noch zwei Stunden unter langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt (**Vorsicht:** Das *in situ* generierte Pentafluorphenyllithium ist explosionsgefährlich bei höheren Temperaturen!). Nachdem sich das Lithiumchlorid abgesetzt hat, wird die Pentanphase abgetrennt und der Rückstand mit wenig Pentan gewaschen. Beide Pentanphasen werden vereinigt, und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, bis sich ein weißer, flockiger Niederschlag bildet. Das Produkt wird bei -30 °C gelagert, bis die Masse soweit gefriert, daß man sie über eine Glassinterfritte abfiltrieren kann. Das Filtrat wird erneut bis zur Bildung eines weißen Niederschlages eingengt und das Produkt nochmals abfiltriert. Abschließend wird das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 15.7 g (30.7 mmol, 66 %) [Lit.: 30-50 %]

<sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 50.3 MHz, 300 K): δ = 148.5 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 252 Hz, ortho-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>); 145.2 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 249 Hz, para-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>); 137.8 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 252 Hz, meta-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>); 113.3 (br s, ipso-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 564.3 MHz, 298 K): δ = -157.3 (m, 6F, meta-F); -138.9 (m, 3F, para-F); -126.1 (m, 6F, ortho-F).

<sup>19</sup>F-NMR ([D<sub>2</sub>]-Dichlormethan; 564.3 MHz, 298 K): δ = -161.0 (m, 6F, meta-F); -143.8 (m, 3F, para-F); -128.2 (m, 6F, ortho-F).

---

<sup>4</sup>a) A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245. b) J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, 13, 2430.

*[Pyrrolium][N-tris(pentafluorphenyl)borat]*<sup>5</sup>a) *Lithium[pyrrolyl][N-tris(pentafluorphenyl)borat]* (**2**)

285 mg (3.90 mmol) N-Pyrrolyllithium in 50 ml Diethylether werden bei -78 °C mit 2.00 g (3.90 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) umgesetzt und 30 Minuten gerührt. Man läßt die Reaktionslösung über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur auftauen. Anschließend wird das Lösungsmittel durch Pentan ersetzt und der entstandene weiße Niederschlag auf einer Glassinterfritte isoliert.

**Ausbeute:** 2.12 g (3.08 mmol, 79 %) [Lit.: 91 %]

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 200.1 MHz, 300 K): δ = 6.72 (m, 2H, H-2, H-5); 5.84 (m, 2H, H-3, H-4); 2.80 (q, 4H, Et<sub>2</sub>O); 0.68 (t, 6H, Et<sub>2</sub>O).

b) *[Pyrrolium][N-tris(pentafluorphenyl)borat]* (**3**)

1.60 g (2.43 mmol) Lithium[pyrrolyl][N-tris(pentafluorphenyl)borat] (**2**) werden in 60 ml Diethylether gelöst und bei -78 °C mit 3.20 ml (3.20 mmol, 1 molare Lösung in Diethylether) Salzsäure versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich dabei gelb. Es wird noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 40 ml Pentan aufgerührt. Die Suspension wird über eine Glassinterfritte filtriert und aus dem Niederschlag das Produkt dreimal mit Toluol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt als beigen Feststoff.

**Ausbeute:** 605 mg (1.04 mmol, 43 %) [Lit.: 57 %]

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 200.1 MHz, 300 K): δ = 7.35 (br, 1H, H-2); 6.34 (m, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 180 Hz, 1H, H-4); 5.45 (m, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 182 Hz, 1H, H-3); 3.53 (br, 2H, H-5).

<sup>5</sup> G. Kehr, R. Roesmann, R. Fröhlich, C. Holst, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 535.

*[Tributylammonium][tetraphenylborat] (4)*<sup>6</sup>

7.80 g (42.1 mmol) Tributylamin werden in 400 ml Wasser gegeben und der pH-Wert mit 2 N Salzsäure auf 2.5 eingestellt. Zu dieser Lösung tropft man 13.0 g (38.0 mmol) Natriumtetraphenylborat, gelöst in 50 ml Wasser. Der sich bildende weiße Niederschlag wird isoliert und dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Das Produkt wird anschließend erst über Calciumchlorid, dann über Phosphorpentoxid getrocknet.

**Ausbeute:** 19.0 g (37.6 mmol, 99 %) [Lit.: 99 %]

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 7.90 (m, 8H, Ph); 7.15 (m, 8H, Ph); 7.05 (m, 4H, Ph); 3.60 (br s, 1H, NH); 1.55 (m, 6H, N-CH<sub>2</sub>); 1.4-0.4 (m, 21H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

*Trityltetraphenylborat*<sup>7</sup>*a) Trityltrifluormethansulfonat (5)*

7.40 g (26.5 mmol) Tritylchlorid werden in 80 ml Dichlormethan gelöst und mit 5.00 ml (5.80 g, 26.5 mmol) Trimethylsilyltrifluormethansulfonat versetzt. Die gelbe Lösung ändert dabei die Farbe nach rotbraun. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde gerührt, anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das gelb gefärbte Produkt wird mit wenig Toluol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 9.70 g (25.4 mmol, 98 %) [Lit.: 99 %]

<sup>1</sup>H-NMR ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.22 (m, 3H, Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>); 7.87 (m, 6H, Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>); 7.71 (m, 6H, Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>).

*b) Trityltetraphenylborat (6)*

9.70 g (25.4 mmol) Trityltrifluormethansulfonat (5) werden in 100 ml Acetonitril aufgenommen. Bei 0 °C wird unter Lichtausschluß eine Lösung von 9.00 g (31.1 mmol) Natriumtetraphenylborat in 50 ml Acetonitril langsam zugetropft. Der ausfallende, schwarze

<sup>6</sup> F. E. Cayne, *Analytical Chem.* **1956**, 28, 1794.

Niederschlag wird isoliert, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist licht- und temperaturempfindlich.

**Ausbeute:** 1.60 g (24.3 mmol, 78 %) [Lit.: 80 %]

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>3</sub>]-Acetonitril; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 7.6-6.7 (m, 15H, Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>); 7.3-7.2 (m, 8H, Ph); 7.1-6.9 (m, 8H, Ph); 6.9-6.7 (m, 4H, Ph).

*Trimethylaluminium · ½ H<sub>2</sub>O (7)*<sup>8</sup>

Bei 0 °C werden 2.70 g (4.05 mmol, entspricht 0.073 mol H<sub>2</sub>O) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O in exakt 100.0 ml Toluol suspendiert und dann mit 10.5 g (146 mmol) Trimethylaluminium via Spritze versetzt. Die Lösung wird zwei Stunden gerührt und taut dabei unter Gasentwicklung auf Raumtemperatur auf. Anschließend wird das Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> durch eine Glassinterfritte abgetrennt. Man erhält eine farblose toluolische Lösung von Trimethylaluminium · ½ H<sub>2</sub>O.

*Bis(2,4,6-tri(tert-butyl)phenolato)methylaluminium (8)*<sup>9</sup>

Zu einer Lösung von 3.30 g (12.6 mmol) 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenol in 20 ml Dichlormethan werden bei 0 °C 3.15 ml (6.30 mmol, 2 molare Lösung in *n*-Hexan) Trimethylaluminium gegeben. Die Reaktionslösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als weißer Feststoff isoliert.

**Ausbeute:** 3.17 g (5.62 mmol, 89 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Toluol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 7.37 (s, 4H, arom. H); 1.55 (s, 36H, ortho-<sup>t</sup>Bu); 1.31 (s, 18H, para-<sup>t</sup>Bu); -0.38 (br s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>7</sup> D. A. Straus, C. Zhang, T. D. Tilley, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, C13.

<sup>8</sup> J. Wu, Z. Shen, *J. Polym. Sci., Part A*, **1990**, 28, 1995.

<sup>9</sup> K. Maruoka, T. Ito, M. Sakurai, K. Nonoshita, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3588.

## 9.4 Metallorganischen Vorstufen

### 9.4.1 Metallierungsreagenzien

#### *Nickelocen (9)*<sup>10</sup>

29.4 g (0.50 mol) Nickelpulver werden in 400 ml Dimethoxyethan suspendiert und unter kräftigem Rühren mit 27.3 ml (0.50 mol) Brom versetzt. Nach beendetem Zutropfen wird noch 30 Minuten gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der braune Rückstand wird unter Eiskühlung mit 400 ml Diethylamin aufgenommen, wobei eine intensive Blaufärbung auftritt. Dazu werden 98.0 ml (1.20 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien zugetropft. Die Suspension färbt sich dabei grün. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt durch eine vierundzwanzigstündige Soxhlet-Extraktion mit *n*-Hexan extrahiert.

**Ausbeute:** 74.1 g (0.39 mol, 78 %)

**MS (EI<sup>+</sup>):** m/z = 188/190 [M]<sup>+</sup>; 123/125 [M-Cp]<sup>+</sup>; 58 [Ni]<sup>+</sup>.

#### *Tetrachlorobis(tetrahydrofurano)titan (10)*<sup>11</sup>

Zu einer Lösung von 10.0 g (53.0 mmol) Titantetrachlorid in 100 ml Dichlormethan werden unter starkem Rühren 11.0 ml (106 mmol) Tetrahydrofuran getropft. Die gelbe Reaktionslösung wird im Vakuum auf ein Fünftel reduziert, mit 50 ml Pentan versetzt und über Nacht bei -30 °C aufbewahrt. Anschließend wird der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 13.9 g (41.0 mmol, 78 %) [Lit.: 81%]

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 200.1 MHz, 300 K): δ = 4.42 (m, 4H, α-H-THF); 2.00 (m, 4H, β-H-THF).

<sup>10</sup> G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ed. Enke: Stuttgart, **1981**, 3. Aufl., 1849.

<sup>11</sup> L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 135.

**Tetrachlorobis(tetrahydrofurano)zirconium (11)**

Zu einer Lösung von 23.3 g (100 mmol) Zirconiumtetrachlorid in 300 ml Dichlormethan werden unter starkem Rühren 20.0 ml (200 mmol) Tetrahydrofuran bei 0 °C getropft. Die Reaktionslösung wird im Vakuum auf ein Fünftel reduziert, mit 50 ml Pentan versetzt und über Nacht bei -30 °C aufbewahrt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 26.4 g (70.0 mmol, 70 %) [Lit.: 59 %]

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 4.52$  (m, 4H,  $\alpha$ -H-THF); 2.10 (m, 4H,  $\beta$ -H-THF).

***Tetrakis(dimethylamido)titan (12)***<sup>12</sup>

Zu einer Suspension von 5.10 g (100 mmol) Lithiumdimethylamid in 60 ml Toluol werden bei -10 °C 4.75 g (25 mmol) Titan-tetrachlorid in 40 ml Toluol langsam über einen Zeitraum von 45 Minuten zugetropft. Nach zwei Stunden Rühren wird die überstehende Lösung abgetrennt und bis zur Trockene eingedunstet. Als Produkt erhält man ein orangefarbenes Öl.

**Ausbeute:** 3.41 (0.15 mmol, 61 %) [Lit.: 60 %]

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 3.09$  (s, 24H, N-CH<sub>3</sub>).

***Tetrakis(dimethylamido)zirconium (13)***<sup>12</sup>

Zu 10.2 g (200 mmol) Lithiumdimethylamid, suspendiert in 100 ml Toluol, wird eine Suspension von 11.7 g (50.0 mmol) Zirconiumtetrachlorid in 100 ml Toluol gegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Eine Sublimation bei 80 °C / 0.05 bar ergibt einen hellgelben kristallinen Feststoff. Alternativ kann das Produkt auch bei -30 °C aus Pentan auskri-

<sup>12</sup> D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3857.

stallisiert und dann durch Abhebern des Lösungsmittels und Trocknung im Vakuum isoliert werden.

**Ausbeute:** 12.0 g (45.0 mmol, 86 %) [Lit.: 59 %]

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 2.96$  (s, 24H, N-CH<sub>3</sub>).

#### *Tetrabenzyltitan (14)*<sup>13</sup>

3.74 g (0.20 mmol) Titantetrachlorid in 50 ml Pentan werden bei -10 °C über einen Zeitraum von zwei Stunden zu einer Lösung von 40.0 ml (0.80 mmol, 1 molare Lösung in Diethylether) Benzylmagnesiumchlorid in 50 ml Diethylether getropft. Die rotbraune Reaktionsmischung wird für weitere drei Stunden bei gleicher Temperatur gerührt und anschließend im Ölpumpenvakuum das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 50 ml Pentan extrahiert, die vereinigten Pentanphasen um 50 % eingeengt und anschließend über Nacht bei -30 °C gelagert. Die sich dabei ausbildenden dunkelroten Kristalle werden isoliert und getrocknet.

**Ausbeute:** 2.22 g (5.40 mmol, 27 %) [Lit.: 40 %]

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.25 - 7.14$  (m, 12H, arom. Ph); 6.69 (m, 8H, ortho-Ph); 2.91 (s, 8H, CH<sub>2</sub>).

#### *Tetrabenzylzirconium (15)*<sup>14</sup>

Unter Lichtausschluß wird eine Lösung von 60 ml (60 mmol, 1 molare Lösung in Diethylether) Benzylmagnesiumchlorid in 100 ml Diethylether auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird in drei Portionen eine ebenfalls auf -78 °C gekühlte Suspension von 3.50 g (15.0 mmol) Zirconiumtetrachlorid in 20 ml Diethylether gegeben. Anschließend läßt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur auftauen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

<sup>13</sup> U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 26, 357.

<sup>14</sup> J. J. Felten, W. P. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 36, 89.

Aus dem gelben Rückstand extrahiert man das Produkt in vier Fraktionen zu je 100 ml Pentan und entfernt anschließend das Pentan im Ölpumpenvakuum.

**Ausbeute:** 0.80 g (1.8 mmol, 12 %) [Lit.: 30 %]

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.20 - 7.07$  (m, 12H, arom. Ph); 6.35 (m, 8H, ortho-Ph); 1.53 (s, 8H, CH<sub>2</sub>).

#### 9.4.2 Lithium- und Kaliumorganische Ausgangsverbindungen

##### *Cyclopentadienyllithium (16)*

49.0 g (61.2 ml, 740 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien werden in 600 ml Pentan gelöst und bei 0 °C mit 461 ml (740 mmol, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Anschließend entfernt man das Eisbad und rührt 14 Stunden bei Raumtemperatur. Der weiße Feststoff wird auf einer Fritte isoliert, zweimal mit je 50 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 50.6 g (703 mmol, 95 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 5.80$  (s, CpH).

##### *Indenyllithium (17)*

Zu einer Lösung von 50.0 g (50.0 ml, 430 mmol) Inden in 350 ml Diethylether werden bei 0 °C 269 ml (430 mmol, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium getropft. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere zwei Stunden gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und suspendiert den verbleibenden Rückstand in 150 ml Pentan. Das hellbeige Produkt wird auf einer Glassinterfritte isoliert, zweimal mit 50 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 47.7 g (388 mmol, 90 %)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.89$  (m, 2H, H-4, H-7); 7.06 (m, 2H, H-5, H-6); 6.96 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz, 1H, H-2); 6.49 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz, 2H, H-1, H-3).

### *Ethylcyclopentadien (18)*

In 50 ml Tetrahydrofuran werden 2.74 g (38.0 mmol) Cyclopentadienyllithium (**16**) gelöst und mit 3.50 g (32 mmol) Bromethan versetzt. Man refluxiert zwei Stunden und versetzt die Reaktionslösung anschließend mit 50 ml Wasser und 70 ml Diethylether. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit Wasser gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend destilliert man das Produkt bei 102 °C unter Normaldruck über eine Vigreux-Kolonne.

**Ausbeute:** 5.17g (42.5 mmol, 65 %)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}]$ -Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 6.60, 6.52, 6.16, 6.03$ , (je m, 6H, CpH); 2.93, 2.87 (je m, 4H, CpH<sub>2</sub>); 2.39 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1.09 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). Das Produkt fällt in Form zweier Doppelbindungsisomere im Verhältnis 1 : 1 an.

### *Octylcyclopentadien (19)*

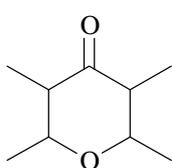
5.54 g (77.0 mmol) Cyclopentadienyllithium (**16**) werden in 60 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit 9.67 g (65.0 mmol) *n*-Octylchlorid versetzt und anschließend drei Stunden refluxiert. Die Lösung färbt sich dabei gelb, und ein Niederschlag bildet sich aus. Anschließend hydrolysiert man unter Eiskühlung mit 50 ml Wasser und fügt 60 ml Petrolether hinzu. Nach dem Entfernen der wäßrigen Phase wird diese nochmals mit 30 ml Petrolether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen viermal mit Wasser gewaschen. Eine anschließende Destillation bei 65 - 67 °C unter Normaldruck liefert das Produkt als farblose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 5.17g (42.5 mmol, 65 %)

**$^1\text{H-NMR}$**  ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 6.44$ ; 6.23; 6.13; 5.98 (je m, 6H, CpH); 2.94; 2.86 (je m, 4H, CpH<sub>2</sub>); 2.37 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1.50; 1.26; 0.87 (je br m, 30H, Octyl-H). Das Produkt fällt in Form zweier Doppelbindungsisomere im Verhältnis 1 : 1 an.

*1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylkalium*

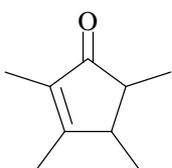
a) *2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl- $\gamma$ -pyron (20)*<sup>15</sup>



500 ml (4.74 mol) 3-Pentanon, 88.7 g (1.58 mol) Kaliumhydroxid und 13.4 g (31.0 mmol) Lithiumchlorid (wasserfrei) werden in 600 ml Methanol (p.a.) gelöst. Innerhalb von sechs Stunden werden bei Raumtemperatur 790 ml (14.0 mol) frisch destillierter Acetaldehyd durch einen Kühltrichter so hinzutropft, daß die Temperatur konstant bleibt. Man rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur, neutralisiert mit 2 M Salzsäure, wäscht zweimal mit je 100 ml Wasser und destilliert das Rohprodukt über eine Vigreux-Kolonne. Das Produkt wird zwischen 80 - 82 °C bei 30 mbar als farblose Flüssigkeit isoliert.

**Ausbeute:** 265 g (1.72 mol, 36 %) [Lit.: 42 %]

b) *2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-en-1-on (21)*<sup>16</sup>



Zu einer Lösung von 47.0 g (24.0 mol) *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat in 250 ml Toluol werden 265 g (1.72 mol) 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl- $\gamma$ -pyron (**20**) gegeben. Die rote Lösung wird am Wasserabscheider so lange unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Wasser mehr bildet (ca. 14 Stunden, 35 ml). Nach Neutralisation mit Natriumcarbonat wird die organische Phase einmal mit 100 ml Wasser gewaschen. Eine anschließende Destillation über eine Vigreux-Kolonne liefert das Produkt als farblose Flüssigkeit bei 20 mbar und 66 °C.

**Ausbeute:** 107 g (770 mmol, 45 %) [Lit.: 56 %]

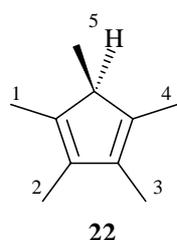
<sup>15</sup> F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 119.

<sup>16</sup> P. Jutzi, S. Pilotek, B. Neumann, H.-G. Stammer, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 552, 221.

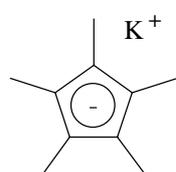
c) 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-1,3-dien (**22**)<sup>17</sup>

76.6 g (560 mmol) 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-en-1-on (**21**) werden in 400 ml Diethylether gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden 380 ml (610 mmol, 1.6 molare Lösung in Diethylether) Methyllithium innerhalb von drei Stunden zugetropft und über Nacht gerührt. Überschüssiges Methyllithium wird durch vorsichtige Zugabe von Isopropanol hydrolysiert und die gelbliche Lösung zweimal mit Wasser gewaschen. Zu der organischen Phase werden 0.80 g (3.15 mmol) Iod gegeben und die entstandene wäßrige Phase nach dreistündigem Rühren entfernt. Die tiefrote Etherphase wird mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung und anschließend mit Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand destilliert. Das Produkt wird in Form einer hellgelben Flüssigkeit bei 14 - 18 mbar und 49 - 53 °C isoliert.

**Ausbeute:** 38.6 g (280 mmol, 50 %) [Lit.: 57 %]



<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 200.1 MHz, 300 K): δ = 2.41 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1H, H-5); 1.78 (s, 6H, H-2, H-3); 1.73 (s, 6H, H-1, H-4); 1.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 3H, H-5).

d) 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienylkalium (**23**)<sup>17</sup>

4.71 g (36.0 mmol) Kaliumhydrid (35 %ige Suspension in Mineralöl) werden in 60 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Bei 0 °C tropft man 6.51 g (48.0 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-1,3-dien (**22**) hinzu, wobei es zur Gasentwicklung kommt. Es wird 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das

Produkt anschließend als weißer Feststoff auf einer Glassinterfritte isoliert. Nach zweimaligem Waschen mit Pentan wird das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 5.40 g (32.0 mmol, 86 %) [Lit.: 90 %]

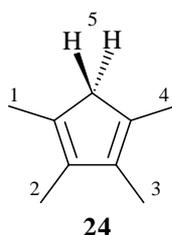
<sup>17</sup> U. Burger, A. Delay, F. Mazenod, *Helv. Chim. Acta.* **1974**, *57*, 2106.

## 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienyllithium

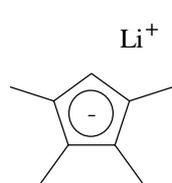
a) 1,2,3,4-Tetramethylcyclopenta-1,3-dien (**24**)<sup>18</sup>

In einem 1l Dreihalskolben mit Rückflußkühler werden unter Argon 6.80 g (180 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 350 ml Diethylether vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden 74.3 g (540 mmol) 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-en-1-on (**21**) langsam zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt 30 ml Wasser hinzu, um verbliebenes Lithiumaluminiumhydrid zu hydrolysieren und danach 20 ml einer 30 %igen Schwefelsäure. Die organische Phase wird abdekantiert und die wäßrige Phase mit so viel 30 %iger Schwefelsäure versetzt, bis sich der weiße Niederschlag vollständig gelöst hat. Anschließend extrahiert man die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Diethylether, vereinigt die organischen Phasen und engt auf ein Volumen von 200 ml ein. Die Etherphase wird mit wenigen Kristallen Iod versetzt. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung infolge Wasserabscheidung. Überschüssiges Iod wird durch Natriumthiosulfatlösung entfernt und die mit Magnesiumsulfat getrocknete Etherphase destilliert. Bei 20 mbar und 50 - 55 °C erhält man das Produkt als farblose Flüssigkeit.

**Ausbeute:** 36.3 g (300 mmol, 39 %) [Lit.: 46 %]



<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 200.1 MHz, 300 K): δ = 2.50 (s, 2H, H-5); 1.82 (s, 6H, H-2, H-3); 1.73 (s, 6H, H-1, H-4).

b) 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienyllithium (**25**)

20.0 g (164 mmol) 1,2,3,4-Tetramethylcyclopenta-1,3-dien (**24**) werden in 200 ml Pentan gelöst und bei 0 °C mit 92.5 ml (148 mmol, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Anschließend rührt man 14 Stunden bei Raumtemperatur. Der weiße Feststoff wird auf einer Fritte isoliert, zweimal mit Pentan gewaschen und getrocknet.

**Ausbeute:** 27.0 g (210 mmol, 70.3 %)

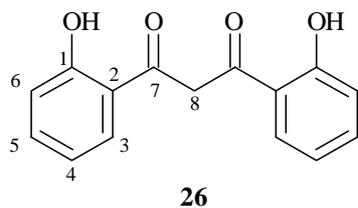
<sup>18</sup> a) C. M. Fendrick, *Organometallics* **1988**, 7, 1828; b) F. Köhler, K. Doll, *Z. Naturforschung* **1982**, 37b, 144.

## 9.5 Synthese von Hydroxyphenyl-Verbindungen

### 1,3-Bis(2-hydroxyphenyl)-1,3-propandion (**26**)<sup>19</sup>

Ein Gemisch von 13.6 g (0.10 mol) 2-Hydroxyacetophenon und 19.2 g (0.80 mol) Natriumhydrid (40 %ige Suspension in Mineralöl) werden in 200 ml Xylol unter Zusatz von zwei Tropfen Methanol zehn Minuten unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden 15.2 g (0.10 mol) Salicylsäuremethylester langsam zugetropft und das Gemisch weitere sieben Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der sich ausbildende Niederschlag wird isoliert, mit wenig Diethylether gewaschen und in 300 ml eines Eiswasser / Essigsäure-Gemisches (2:1) gegeben. Das leicht grünliche Produkt wird abgesaugt und aus Tetrachloromethan zweimal umkristallisiert. Durch langsames Abkühlen bei -30 °C bilden sich röntgenfähige Nadeln aus.

**Ausbeute:** 5.42 g (21.0 mmol, 21 %) [Lit.: 20 %]



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D]-Chloroform; 300.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 11.81 (s, 2H, OH-1); 7.76 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H, H-3); 7.51 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.6 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H, H-5); 7.00 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.2 Hz, 2H, H-6); 6.93 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.2 Hz, 2H, H-4) 4.63 (s, 2H, H-8).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D]-Chloroform; 75.5 MHz, 300 K):  $\delta$  = 199.7 (C-7); 163.3 (C-1); 137.7 (C-5); 136.3 (C-2); 131.1 (C-3); 119.8 (C-4); 119.2 (C-6); 50.0 (C-8).

### 2-Benzoyloxyacetophenon (**27**)<sup>20</sup>

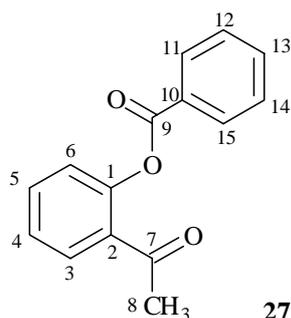
8.20 g (60.3 mmol) 2-Hydroxyacetophenon in 30 ml Pyridin werden mit 10.7 g (75.9 mmol) Benzoylchlorid versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gießt man die Reaktionslösung in eine Mischung von 120 ml Eis und 5 ml Salzsäure (konz.) und extrahiert zweimal mit je 100 ml Dichlormethan. Die Dichlormethanphase wird abgetrennt,

<sup>19</sup> F. Eiden, H.-D. Schweiger, *Synthesis Commun.* **1974**, 511.

<sup>20</sup> A. Fougerousse, E. Gonzalez, R. Brouillard, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 583.

dreimal mit wäßriger Natriumcarbonat-Lösung und dann dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man einen beigen Feststoff, der aus Ethanol umkristallisiert wird. Anschließend isoliert man das Produkt in Form von weißen Nadeln durch Filtration auf einem Büchner-Trichter.

**Ausbeute:** 14.08 g (58.7 mmol, 97 %)



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D]-Chloroform; 300.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.20 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.5 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H, H-11, H-15); 7.82 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.0 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.7 Hz, 1H, H-3); 7.66-7.32 (m, 4H, H-5, H-12, H-13, H-14); 7.35 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.2 Hz, 1H, H-4); 7.22 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.2 Hz, 1H, H-6); 2.52 (s, 3H, H-8).

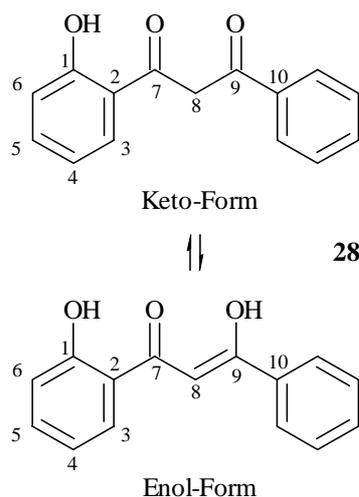
**<sup>13</sup>C-NMR** ([D]-Chloroform; 75.5 MHz, 300 K):  $\delta$  = 197.9 (C-9); 165.5 (C-7); 149.8 (C-1); 131.8, 129.7 (C-2, C-10); 134.2, 134.0, 133.7, 130.7, 130.6, 129.1, 126.5, 126.4, 124.3 (C-3 bis C-6, C-11 bis C-15); 30.1 (C-8).

### *1-(2-Hydroxyphenyl)-3-phenyl-1,3-propandion (28)*<sup>21</sup>

Unter Argon werden zu einer Lösung von 5.00 g (20.8 mmol) 2-Benzoyloxyacetophenon (**27**) in 30 ml Dimethylformamid (getrocknet über Calciumhydrid) bei 0 °C 4.68 g (41.6 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in 50 ml Dimethylformamid über einen Zeitraum von 30 Minuten zugegeben. Man läßt die Reaktionslösung eine Stunde bei Raumtemperatur rühren und gießt sie anschließend in 100 ml eisgekühlte Salzsäure (verd.). Der sich ausbildende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Anschließend wird der Niederschlag einmal aus Ethanol und dann einmal aus Dichlormethan umkristallisiert und die sich ausbildenden gelben Nadeln abfiltriert. Bei den Nadeln handelt es sich um röntgenfähige Kristalle des Enol-Tautomers.

**Ausbeute:** 3.89 g (16.2 mmol, 78 %) [Lit.: 83 %]

<sup>21</sup> A. Nishinaga, H. Ando, K. Maruyama, T. Mashino, *Synthesis* **1992**, 839.



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 300.1 MHz, 300 K): **Keto-Form:**  $\delta = 12.39$  (s, 1H, OH-1); 7.74-6.43 (m, 8H, arom. H); 6.51 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1H, H-4); 3.96 (s, 2H, H-8).

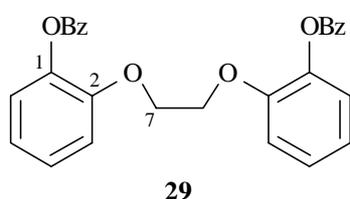
**Enol-Form:**  $\delta = 15.74$  (s, 1H, OH-9); 12.36 (s, 1H, OH-1); 7.68-6.99 (m, 8H, arom. H); 6.57 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1H, H-4); 6.43 (s, 1H, H-8). Das Produkt liegt in Lösung zu ca. 80 % in der Enol-Form vor.

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 75.5 MHz, 300 K):  $\delta = 196.5$  (C-7); 178.1 (C-9); 163.9 (C-1); 136.4 (C-5); 134.5 (C-2); 133.9, 132.7, 131.7, 129.4, 129.2, 129.0, 128.7, 128.2, 119.6 (arom C); 93.1 (C-8).

### 2,2'-(Ethylendioxy)diphenoldibenzylether (**29**)<sup>22</sup>

Zu einer unter Rückfluß erhitzten Lösung von 20.0 g (100 mmol) 2-(Benzyloxy)phenol, 5.84 (104 mmol) Kaliumhydroxid (zuvor in wenig Wasser gelöst) und 150 ml Ethanol (abs.) wird eine Lösung von 9.38 g (50.0 mmol) Dibromethan in 20 ml Ethanol langsam zugetropft. Das Gemisch wird weitere sechs Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend heiß filtriert. Nach dem Abkühlen wird die Lösung im Vakuum um 50 % eingeengt. Aus dem Filtrat kristallisiert das Produkt in langen farblosen Nadeln aus. Diese werden abgesaugt, gründlich mit Ethanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 12.60 g (29.6 mmol, 59 %) [Lit.: 87 %]



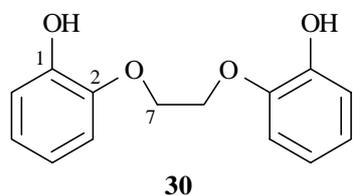
**<sup>1</sup>H-NMR:** ([D]-Chloroform; 300.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.6-6.8$  (m, 18 H, arom. H); 5.12 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-Ph); 4.45 (s, 4H, H-7).

<sup>22</sup> F. Vögtle, W. M. Müller, E. Weber, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1130.

2,2'-(Ethylendioxy)diphenol (**30**)<sup>22</sup>

3.89 g (9.10 mmol) 2,2'-(Ethylendioxy)diphenoldibenzylether (**29**) und 0.15 g Paladium (10 %ig auf Aktivkohle) werden in 100 ml Essigester suspendiert. Unter starkem Rühren wird anschließend an einer Hydrierapparatur über Nacht bei 35 °C hydriert. Dabei werden ca. 340 ml Wasserstoff verbraucht. Man filtriert, engt im Vakuum ein und kristallisiert den farblosen kristallinen Rückstand aus Chloroform / Petrolether (1:1 Gemisch) um. Nach dem Abkühlen erhält man farblose, schillernde Plättchen.

**Ausbeute:** 2.10 g (8.53 mmol, 94 %) [Lit.: 93%]

**30**

**<sup>1</sup>H-NMR:** ([D]-Chloroform; 300.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.12 (s, 2H, OH-1); 6.97-6.70 (m, 8H, arom. H); 4.40 (s, 4H, H-7).

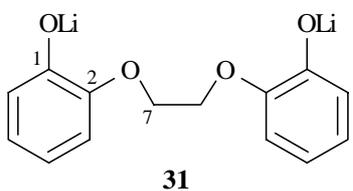
**<sup>13</sup>C-NMR:** ([D]-Chloroform; 75.5 MHz, 300 K):  $\delta$  = 178.5 (C-1); 146.7 (C-2); 145.9 (C-2'); 123.1; 120.7; 115.8; 113.5 (je arom. C); 68.5 (C-7).

2,2'-(Ethylendioxy)diphenolatodilithium (**31**)

246 mg (100 mmol) 2,2'-(Ethylendioxy)diphenol (**30**) werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei -78 °C mit 1.25 ml (200 mmol, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Unter Rühren läßt man die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur auftauen und entfernt nach insgesamt vier Stunden Reaktionszeit das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Das Produkt ist ein farbloses Pulver.

**Ausbeute:** 242 mg (9.40 mmol, 94 %)

**Smp.:** 165.1 °C

**31**

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 6.82 (m, 4H, arom. H); 6.69 (m, 2H, arom. H); 6.35 (m, 2H, arom. H); 4.18 (s, 4H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 159.9$  (C-1); 149.5 (C-2); 123.3; 121.2; 114.3; 113.7 (je arom. C); 68.5 (C-7).

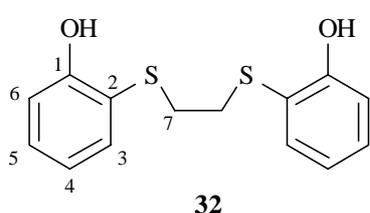
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3027$  (m, Aryl); 1596 (m); 1497 (s); 1458 (s); 1313 (s); 1254 (m); 1115 (m); 1050 (m); 918 (m); 852 (m); 747 (s); 595 (m), 457 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Li}_2 \cdot \text{THF}$  (257.8 g / mol) ber.: C: 66.88% H: 5.61%  
gef.: C: 66.86% H: 5.68%

*2,2'-(Ethylendisulfanyl)diphenol (32)*<sup>23</sup>

6.22 g (49.3 mmol) Mercaptophenol und 2.50 g Natriummethanolat werden in 100 ml abs. Ethanol 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden 5.10 g (27.0 mmol) Dibromethan (1.1 Äquivalente) durch den Rückflußkühler zugegeben und die Reaktionslösung weitere drei Stunden erhitzt. Dabei entfärbt sich die gelbe Lösung, und es bildet sich ein farbloser Niederschlag aus. Man läßt abkühlen und gibt 50 ml Salzsäure (verd.) hinzu. Die wäßrige Phase wird abgetrennt. Aus der organischen Phase kristallisiert das Produkt bei 0 °C in farblosen langen Nadeln binnen 30 Minuten aus. Die Kristalle werden abgesaugt und aus einem Petrolether / Chloroform-Gemisch (Verhältnis 1:3) umkristallisiert.

**Ausbeute:** 4.55 g (10.5 mmol, 39 %) [Lit.: 59 %]



$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}]$ -Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.93$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2H, H-3); 7.79 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H, H-5); 6.99 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H, H-6); 7.37 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H, H-4); 2.79 (s, 4H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}]$ -Chloroform; 75.5 MHz, 300 K):  $\delta = 156.2$  (C-1); 135.0, 130.5, 120.0, 114.2 (arom. C); 116.5 (arom. C-2); 34.8 (C-7).

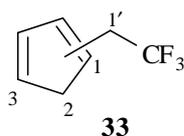
<sup>23</sup> D. Greenwood, H. A. Stevenson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1514.

## 9.6 Synthese fluorierter Ligandsysteme

### 2',2',2'-Trifluorethylcyclopentadien (**33**)<sup>24</sup>

Nach einer variierten Literaturvorschrift werden 5.15 g (27.2 mmol) Nickelocen (**9**) und 7.13 g (27.2 mmol) Triphenylphosphin in 40 ml Diethylether gelöst und mit 2.70 ml (27.2 mmol) 2',2',2'-Trifluorethylidid versetzt. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur kondensiert man die Reaktionslösung in eine auf -196 °C gekühlte Vorlage über. Aus dieser destilliert man bei einer maximalen Badtemperatur von 45 °C den Ether solange ab, bis die Temperatur des Destillats nicht mehr bei 35 °C liegt. Den Gehalt an verbliebenem Diethylether bestimmt man mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zu 1.96 Äquivalenten.

**Ausbeute:** 5.98 g (20.4 mmol, 75 %) [Lit.: 81 %]



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 6.46$  (m, 6H, CpH); 3.15 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 3.00 (m, 4H, CpH<sub>2</sub>). Die Doppelbindungsisomere treten im Verhältnis 1 : 1 auf.

**<sup>19</sup>F-NMR** ([D]-Chloroform; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -65.7$  (t, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 11.4 Hz, CF<sub>3</sub>); -65.9 (t, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 11.4 Hz, CF<sub>3</sub>).

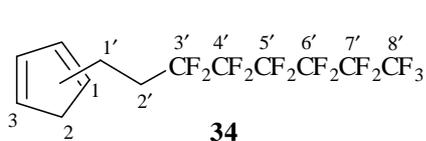
### 1'H, 1'H, 2'H, 2'H-Perfluorocyclopentadien (**34**)<sup>25</sup>

2.29 g (12.1 mmol) Nickelocen (**9**) und 3.17 g (12.1 mmol) Triphenylphosphin werden in 50 ml Diethylether gelöst, mit 3.00 ml (12.1 mmol) 1H', 1H', 2H', 2H'-Perfluorocyclopentadienidid versetzt und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefgrüne Lösung setzt sich dabei zu einer dunkelroten Suspension um. Das Lösungsmittel wird anschließend entfernt und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Die Nickelsalze werden abfiltriert und weitere Rückstände chromatographisch mit Pentan als Laufmittel abgetrennt. Anschließend engt man am Rotationsverdampfer ein und destilliert den Rückstand bei 100 °C im Ölpumpenvakuum. Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit.

<sup>24</sup> T. Olsson, O. Wennerström, *Acta Chem. Scan.* **1978**, B32, 293.

<sup>25</sup> R. P. Hughes, H. A. Trujillo, *Organometallics* **1996**, 15, 286.

**Ausbeute:** 3.67 g (8.95 mmol, 74 %) [Lit.: 71 %]



34

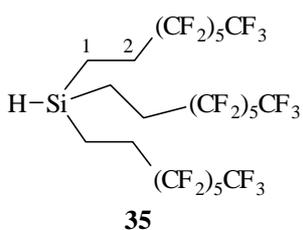
**<sup>1</sup>H-NMR** ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 6.45$ ; 6.39; 6.28; 6.22; 6.05 (je m, 3H, H-2, H-3); 2.97 (pq, 2H, H-1, 1. Doppelbindungsisomer); 2.91 (pq, 2H, H-1, 2. Doppelbindungsisomer); 2.67 (m, 4H, H-1'); 2.31 (m, 4H, H-2').

**<sup>19</sup>F-NMR** ([D]-Chloroform; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -81.2$  (m, 3F, F-8'); -114.8 (m, 2F, F-3'); -122.1 (m, 2F, F-4'); -123.1 (m, 2F, F-7'); -123.7 (m, 2F, F-6'); -126.4 (m, 2F, F-5'). Eine Differenzierung der Doppelbindungsisomere ist im <sup>19</sup>F-NMR nicht möglich.

*Tris(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silan (35)*<sup>26</sup>

100 g (211 mmol) 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctylidiodid werden in 600 ml Diethylether gelöst und langsam zu 6.15 g (211 mmol) Magnesiumspähne in 30 ml Diethylether getropft. Anschließend refluxiert man zwei Stunden und troft dann 5.72 g (42 mmol) Trichlorsilan in 10 ml Diethylether hinzu. Die Mischung wird weitere 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei kommt es zur Ausbildung einer zweiten Phase. Die Etherphase wird abgetrennt, eingengt und der Rückstand mit 100 ml Perfluormethylcyclohexan aufgenommen. Die ausfallenden Salze werden abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Das braune Rohprodukt wird schließlich über eine Mikrodestille bei 150 °C und 40 mbar als farbloses Öl isoliert. Bei dem bei 90 °C und 40 mbar erhaltenen weißen Feststoff handelt es sich um das Dimer C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>,<sup>27</sup> das bei der Reaktion zu 20 % als Nebenprodukt anfällt.

**Ausbeute:** 34.6 g (32.0 mmol, 77 %) [Lit.: 88%]



35

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 3.92$  (s, 1H, Si-H); 2.11 (m, 6H, H-2); 0.96 (m, 6H, H-1).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D]-Chloroform; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 26.1$  (C-2); 0.6 (C-1). Die Resonanzen von C-3 bis C-8 wurden nicht beobachtet.

<sup>26</sup> B. Boutevin, F. Guida-Pietrasanta, A. Ratsimihety, G. Caporiccio, G. Gornowicz, *J. Fluorine Chem.* **1993**, 60, 211.

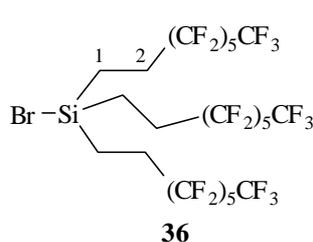
<sup>27</sup> CHN-Elementaranalyse für C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>F<sub>26</sub>: C (ber.): 27.68, (gef.): 27.61; H (ber.): 1.16, (gef.): 1.49.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** ([D]-Chloroform; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -80.9$  (m,  $\text{CF}_3$ ); -116.0, -122.0, -122.9, -123.4, -126.2 (je m,  $\text{CF}_2$ ).

*Bromtris(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silan (36)*<sup>28</sup>

11.4 g (10.7 mmol) Tris(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silan (**35**), gelöst in 10 ml Perfluormethylcyclohexan, werden bei 0 °C (Reaktion stark exotherm!) mit 0.90 ml (17.6 mmol) Brom versetzt. Man läßt acht Stunden rühren und wäscht die Reaktionslösung anschließend dreimal mit 10 ml Dichlormethan, bis sämtliches Brom aus der fluorigen Phase entfernt ist. Nach dem Entfernen des perfluorierten Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man das saubere Produkt als farbloses Öl.

**Ausbeute:** 11.6 g (10 mmol, 94 %) [Lit.: 99%]



**$^1\text{H}$ -NMR** ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 2.18$  (m, 6H, H-2); 1.25 (m, 6H, H-1)

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ([D]-Chloroform; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 25.5$  (C-2); 6.1 (C-1). Die Resonanzen von C-3 bis C-8 wurden nicht beobachtet.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** ([D]-Chloroform; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -80.8$  (m,  $\text{CF}_3$ ); -115.7, -121.9, -122.9, -123.2, -126.1 (je m,  $\text{CF}_2$ ).

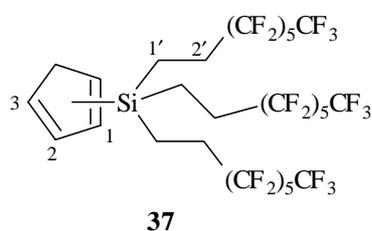
*[Tris(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorooctyl)]silylcyclopentadien (37)*

Eine Suspension von 0.31 g (4.30 mmol) Cyclopentadienyllithium (**16**) in 60 ml Diethylether wird mit 5.00 g (4.40 mmol) Bromtris(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silan (**36**) versetzt und für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der weiße Rückstand mit Perfluormethylcyclohexan aufgenommen,

<sup>28</sup> A. Struder, D. P. Curran, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 6681.

durch eine Glassinterfritte filtriert und das Filtrat eingengt. Zurück bleibt das Produkt in Form eines leicht gelbliches Öls.

**Ausbeute:** 4.61 g (4.10 mmol, 93 %)



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D]-Chloroform; 599.8 MHz, 300 K):  $\delta = 6.97, 6.80, 6.79, 6.73, 6.66, 6.51$  (je s, 3H, CpH, zwei Doppelbindungsisomere);  $3.12, 3.03$  (je s, 2H, CpH<sub>2</sub>, zwei Doppelbindungsisomere);  $1.99$  (m, 6H, H-2');  $0.93$  (m, 6H, H-1'). Die Isomere treten im Verhältnis 1 : 1 auf.

**<sup>19</sup>F-NMR** ([D]-Chloroform; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = -80.9$  (m, CF<sub>3</sub>);  $-116.1, -122.2, -123.1, -123.5, -126.4$  (je m, CF<sub>2</sub>).

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu} = 2940$  (vs);  $1453$  (s);  $1380$  (s);  $900$  (w);  $808$  (w);  $729$  (m) cm<sup>-1</sup>.

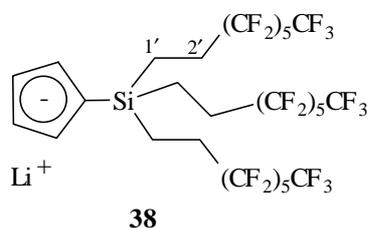
### Elementaranalyse

für C<sub>29</sub>H<sub>17</sub>SiF<sub>39</sub> (1134.5 g / mol): ber.: C: 30.70 % H: 1.51 %  
gef.: C: 30.41 % H: 1.63 %

### [Tris(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorooctyl)]silylcyclopentadienyllithium (**38**)

1.00 g (0.90 mmol) [Tris(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorooctyl)]silylcyclopentadien (**37**) werden in 10 ml Pentan gelöst und bei 0 °C mit 0.47 ml (0.90 mmol, 1.7 molare Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und taut dabei auf Raumtemperatur auf. Nach anschließendem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt als hochviskoses, farbloses Öl.

**Ausbeute:** 0.73 g (0.64 mmol, 71 %)



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 5.95$  (s, 4H, CpH);  $2.18$  (m, 6H, H-2');  $1.25$  (m, 6H, H-1').

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 6.20, 6.11$  (je s, 4H, CpH); 2.28 (m, 6H, H-2'); 1.24 (m, 6H, H-1').

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 113.0$  (Cp-Si); 109.3 (Cp); 67.9 (C-2'); 27.1 (C-1').

**$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -81.2$  (m, CF<sub>3</sub>); -116.8, -121.7, -123.9, -124.5, -126.1 (je m, CF<sub>2</sub>).

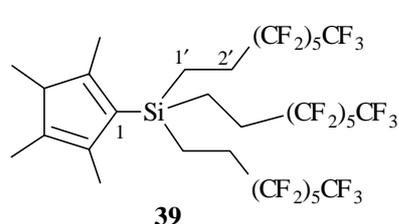
### Elementaranalyse

für C<sub>29</sub>H<sub>16</sub>SiF<sub>39</sub>Li (1140 g / mol): ber.: C: 30.54 % H: 1.41 %  
gef.: C: 29.73 % H: 1.40 %

### [Tris(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorooctyl)]silyltetramethylcyclopentadien (39)

Eine Suspension von 0.56 g (3.80 mmol) 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienyllithium (25) in 60 ml Diethylether wird mit 4.40 g (3.80 mmol) Bromtris(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silan (36) versetzt und für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der weiße Rückstand mit Perfluormethylcyclohexan aufgenommen, durch eine Glassinterfritte filtriert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Als Rückstand bleibt ein gelbes Öl, bei dem es sich um das Produkt handelt.

**Ausbeute:** 3.96 g (3.30 mmol, 88%)



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}]$ -Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 2.91, 2.68$  (je m, 1H, H-1, zwei Doppelbindungsisomere); 2.01 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 1.94 (m, 6H, H-2'); 1.78 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 0.85 (m, 6H, H-1'). Die Isomere treten im Verhältnis 1 : 1 auf.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $[\text{D}]$ -Chloroform; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 138.8$  (Cp\*); 138.3 (Cp\*); 132.1 (C-1); 50.8 (C-2'); 25.4 (C-1'); 14.43 (CpCH<sub>3</sub>); 11.0 (CpCH<sub>3</sub>).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $[\text{D}]$ -Chloroform; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -80.9$  (m, CF<sub>3</sub>); -116.1, -122.2, -123.1, -123.5, -126.4 (je m, CF<sub>2</sub>).

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 2921 (vs); 2861 (s); 1460 (s); 1380 (m); 1269 (w); 1078 (w); 907 (w); 821 (w); 729 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

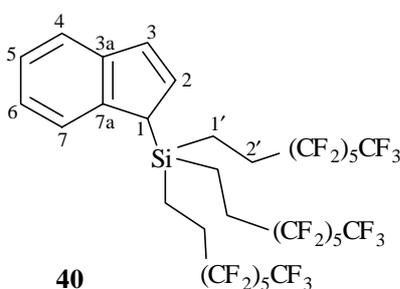
### Elementaranalyse

für  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{SiF}_{39}$  (1190.0 g / mol): ber.: C: 33.29 % H: 2.12 %  
gef.: C: 33.21 % H: 2.07 %

### [Tris(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorooctyl)]silylinden (**40**)

Eine Suspension von 0.43 g (3.52 mmol) Indenyllithium (**17**) in 60 ml Diethylether wird mit 4.00 g (3.52 mmol) Bromtris(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silan (**36**) versetzt und für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der weiße Rückstand mit Perfluormethylcyclohexan aufgenommen, durch eine Fritte filtriert und das Filtrat bis zur Trockene eingeeengt. Man erhält das Produkt in Form eines gelben Öls.

**Ausbeute:** 4.05 g (3.48 mmol, 99 %)



**$^1\text{H-NMR}$**  ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 7.52 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 1H, H-4); 7.31 (m, 3H, H-5, H-6, H-7); 7.04 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 1H, H-3), 6.57 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 1H, H-2); 3.65 (m, 1H, H-1); 1.80 (m, 6H, H-2'); 0.86 (m, 6H, H-1').

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ([D]-Chloroform; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta$  = 143.3, 142.3 (C-3a und C-7a); 131.7 (C-2); 130.6 (C-3); 125.3 (C-6); 123.9 (C-5); 121.5 (C-4); 121.1 (C-7); 41.0 (C-1); 24.4 (C-2'); 0.0 (C-1').

**$^{19}\text{F-NMR}$**  ([D]-Chloroform; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta$  = -80.9 (m,  $\text{CF}_3$ ); -116.1, -122.2, -123.1, -123.5, -126.4 (je m,  $\text{CF}_2$ ).

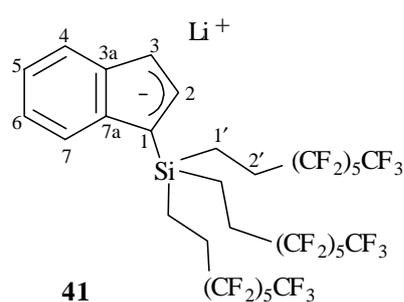
**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 1453 (m); 1367 (s); 1321 (s); 1203 (vs); 1071 (s); 913 (m); 821 (s); 716 (s); 663 (m); 538 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse**für C<sub>33</sub>H<sub>19</sub>SiF<sub>39</sub> (1184.5 g / mol): ber.: C: 30.70 % H: 1.51 %

gef.: C: 30.20 % H: 1.59 %

*[Tris(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorooctyl)]silylindenyllithium (41)*

0.20 g (0.17 mmol) [Tris(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorooctyl)]silylinden (40) wird in 5 ml Pentan gelöst und bei -10 °C mit 0.11 ml (0.17 mmol, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und taut dabei auf Raumtemperatur auf. Nach anschließendem Einengen bis zur Trockene im Ölpumpenvakuum erhält man das farblose amorphe Produkt.

**Ausbeute:** 0.19 g (0.16 mmol, 94 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 200.1 MHz, 300 K): δ = 7.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, H-4); 7.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, H-7); 6.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.6 Hz, 1H, H-3); 6.42-6.36 (m, 2H, H-5, H-6); 6.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.6 Hz, 1H, H-2); 2.19 (m, 6H, H-2'); 1.25 (m, 6H, H-1').

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 50.3 MHz, 300 K): δ = 138.1; 135.7 (C-3a, C-7a); 126.5 (C-2); 118.2, 118.0 (C-4, C-7); 113.1, 112.6 (C-5, C-6); 98.9 (C-1); 85.1 (C-3); 27.0 (C-2'); 4.2 (C-1').

**<sup>19</sup>F-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 284.1 MHz, 300 K): δ = -76.7 (m, CF<sub>3</sub>); -111.0, -117.2, -118.2, -118.5, -121.5 (je m, CF<sub>2</sub>).

**Elementaranalyse**für C<sub>33</sub>H<sub>18</sub>SiF<sub>39</sub>Li (1191 g / mol):

ber.: C: 33.29 % H: 1.52 %

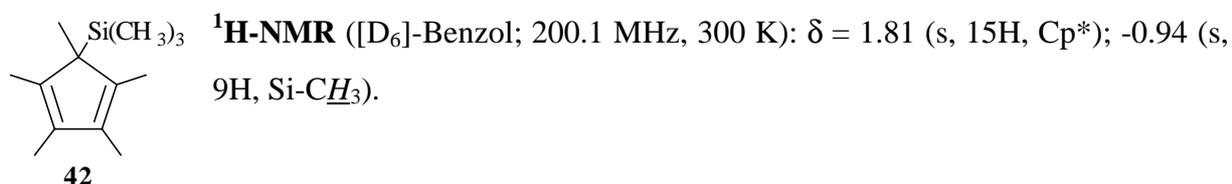
gef.: C: 33.26 % H: 1.59 %

## 9.7 Synthese der Pentamethylcyclopentadienyl-Metallkomplexe

(Pentamethylcyclopentadienyl)trimethylsilan (**42**)<sup>29</sup>

Zu einer Suspension von 2.70 g (16.0 mmol) Pentamethylcyclopentadienylkalium (**23**) in 25 ml Tetrahydrofuran werden bei 0 °C 2.00 ml (16.0 mmol) frisch destilliertes Trimethylsilylchlorid zugetropft. Die viskose Mischung wird zwei Stunden gerührt und dann über Celite abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt als gelbes Öl.

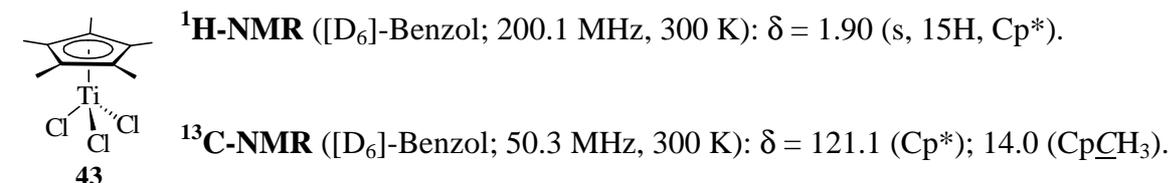
**Ausbeute:** 2.55 g (12.2 mmol, 77 %) [Lit.: 92 %]



(Pentamethylcyclopentadienyl)titantrichlorid (**43**)<sup>29</sup>

Zu 1.37 g (7.20 mmol) Titantrichlorid, gelöst in 10 ml Toluol, werden 1.50 g (7.20 mmol) Pentamethylcyclopentadienyltrimethylsilan (**42**) in 5 ml Toluol zugetropft. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Nach zweimaligem Waschen mit auf 0 °C vorgekühltem Pentan wird das Produkt als roter Feststoff auf einer Glassinterfritte isoliert.

**Ausbeute:** 1.90 g (6.60 mmol, 92 %) [Lit.: 99 %]

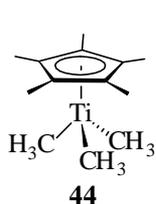


<sup>29</sup> G. H. Linas, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 37.

*(Pentamethylcyclopentadienyl)trimethyltitan* (**44**)<sup>30</sup>

6.50 ml (10.5 mmol, 1.6 molare Lösung in Diethylether) Methyllithium werden langsam zu einer eisgekühlten Suspension von 1.00 g (3.50 mmol) (Pentamethylcyclopentadienyl)titantrichlorid (**43**) in 40 ml Pentan gegeben. Die Lösung wird vier Stunden gerührt, dabei auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend filtriert. Man beseitigt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und erhält einen gelben Feststoff. Eine Umkristallisation aus Pentan bei -78 °C ergibt gelbe Prismen. Die Substanz verfärbt sich durch Einwirkung von Licht dunkel, dies hat jedoch keine Auswirkungen auf die Güte des Produktes (Kontrolle durch NMR-Spektroskopie).

**Ausbeute:** 0.63 g (2.80 mmol, 79 %) [Lit.: 98 %]



<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 200.1 MHz, 300 K): δ = 1.73 (s, 15H, Cp\*); 1.01 (s, 9H, Ti-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 50.3 MHz, 300 K): δ = 124.2 (Cp\*); 61.3 (Ti-CH<sub>3</sub>); 12.1 (Cp-CH<sub>3</sub>).

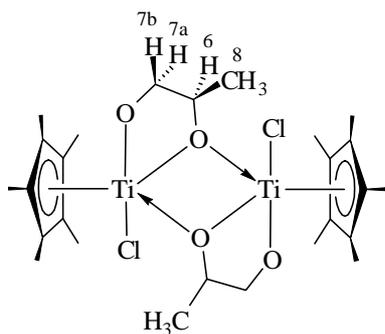
*Bis[μ-1,2-propylendioxy-κ<sup>2</sup>-O,O′](η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)titanchlorid* (**45**)

10.0 g (35.0 mmol) (Pentamethylcyclopentadienyl)titantrichlorid (**43**) werden in 50 ml Diethylether suspendiert und mit 2.66 g (35.0 mmol) Propylenglykol (getrocknet über Calciumsulfat) und 8.29 g (105 mmol) Pyridin versetzt. Die sich sofort ausbildende gelbe Suspension wird vier Stunden gerührt, anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und extrahiert den Rückstand acht Stunden auf einer Umkehrfritte mit Pentan. Aus der Pentanlösung fallen über Nacht bei -30 °C gelbe röntgenfähige Kristalle von Verbindung **45** aus. In Lösung bildet sich durch eine Kondensationsreaktion nach ca. zwölf Stunden Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> sowie die Verbindung **46**.

**Ausbeute:** 9.38 g (14.0 mmol, 41 %)

**Smp.:** 317.3 °C (Zersetzung)

<sup>30</sup> M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1989**, *8*, 476.



45

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 599.9 MHz, 300 K): **asymmetrisches Isomer** ( $\text{Cp}^*$  stehen *cis* zueinander)  $\delta = 4.36$  (m, 2H, H-6); 4.15 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 11.5$  Hz, 2H, H-7a, *cis* zu H-6); 3.86 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 11.5$  Hz, 2H, H-7b, *trans* zu H-6); 2.07 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ); 0.96 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H, H-8).

**symmetrisches Isomer** ( $\text{Cp}^*$  stehen *trans* zueinander)  $\delta = 4.31$  (m, 2H, H-6); 3.85 (m, 4H, H-7); 2.06 (s, 30H,  $\text{Cp}^*$ );

0.86 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H, H-8). Die Isomere treten im Verhältnis 1 : 1 auf.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 150.8 MHz, 300 K): **asymmetrisches Isomer**  $\delta = 129.8$  (quartäres C,  $\text{Cp}^*$ ); 84.2 (C-6); 82.2 (C-7); 20.0 (C-8); 11.6 ( $\text{Cp}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**symmetrisches Isomer**  $\delta = 128.6$  (quartäres C,  $\text{Cp}^*$ ); 84.4 (C-6); 82.0 (C-7); 18.8 (C-8); 12.0 ( $\text{Cp}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**GHSQC** ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 599.9 / 150.8 MHz, 300 K): **asymmetrisches Isomer**  $\delta = 4.36 / 84.2$  (H-6 / C-6); 4.15 / 82.2 (H-7a / C-7); 3.86 / 82.2 (H-7b / C-7); 2.07 / 11.6 ( $\text{Cp}^*$ ); 2.04 / 11.6 ( $\text{Cp}^*$ ); 0.96 / 20.0 (H-8 / C-8).

**symmetrisches Isomer**  $\delta = 4.31 / 84.4$  (H-6 / C-6); 3.85 / 82.0 (H-7 / C-7); 2.06 / 12.0 ( $\text{Cp}^*$ ); 0.86 / 18.8 (H-8 / C-8).

**1D-TOCSY** ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 599.9 MHz, 300 K): Einstrahlpunkt  $\delta = 2.07$  ( $\text{Cp}^*$ ):  $\delta = 4.36$  (H-6); 4.31 (H-6); 4.15 (H-7a); 3.86 (H-7b); 3.85 (H-7); 0.96 (H-8); 0.86 (H-8). **asymmetrisches Isomer** Einstrahlpunkt  $\delta = 0.96$  (H-8):  $\delta = 4.36$  (H-6); 4.15 (H-7a); 3.86 (H-7b).

**symmetrisches Isomer** Einstrahlpunkt  $\delta = 0.86$  (H-8):  $\delta = 4.31$  (H-6); 3.85 (H-7). Einstrahlpunkt  $\delta = 4.31$  (H-6):  $\delta = 3.85$  (H-7); 0.86 (H-8).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2966$  (s); 2920 (s); 2842 (s); 1492 (w); 1440 (m); 1380 (s); 1229 (m); 1124 (br s); 854 (m); 722 (s); 591 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Elementaranalyse

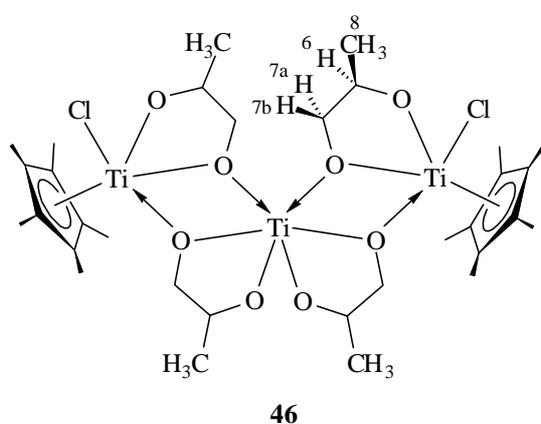
für $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Ti}_2$ (659.4 g / mol)	ber.:	C: 53.35 %	H: 7.23 %
	gef.:	C: 53.95 %	H: 8.05 %

*Tetra*( $\mu$ -1,2-propyldioxy- $\kappa^2$ -O,O')bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)trinitandichlorid (**46**)

Bei der Darstellung von Bis[ $\mu$ -1,2-propyldioxy- $\kappa^2$ -O,O')(pentamethylcyclopentadienyl)titanchlorid] (**45**) können durch fraktionierte Kristallisation aus der Reaktionslösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  orangefarbene röntgenfähige Kristalle isoliert werden.

**Ausbeute:** 413 mg (0.50 mmol, 1.5 %)

**Smp.:** 328.2  $^\circ\text{C}$



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 599.9 MHz, 300 K):  $\delta = 3.46$  (m, 4H, H-6); 3.14 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 3.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 10.7$  Hz, 4H, H-7a, *cis* zu H-6); 2.98 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 10.7$  Hz, 4H, H-7b, *trans* zu H-6); 2.07 (s, 15H, Cp\*); 2.04 (s, 15H, Cp\*); 0.82 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 12H, H-8). Ein symmetrisches Isomer wird nicht gefunden. Ferner wird nur ein Ligandensystem beobachtet, was eventuell auf eine schnelle Liganddynamik hindeutet.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 150.8 MHz, 300 K):  $\delta = 127.7$  (quartäres C, Cp\*); 84.2 (C-6); 82.2 (C-7); 20.0 (C-8); 11.8 (Cp\*CH<sub>3</sub>).

**1D-TOCSY** ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 599.9 MHz, 300 K): Einstrahlpunkt  $\delta = 0.82$  (H-8):  $\delta = 3.46$  (H-6); 3.14 (H-7a); 2.98 (H-7b). Einstrahlpunkt  $\delta = 3.46$  (H-6):  $\delta = 3.14$  (H-7a); 2.98 (H-7b); 0.82 (H-8). Einstrahlpunkt  $\delta = 3.14$  (H-7a):  $\delta = 3.46$  (H-6); 2.98 (H-7b); 0.82 (H-8).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2920$  (br s); 2861 (s); 1446 (m); 1381 (s); 1091 (br s); 979 (m); 735 (s); 624 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse**

für  $\text{C}_{32}\text{H}_{53}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Ti}_3 \frac{1}{2} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (818.9 g / mol) ber.: C: 50.60 % H: 6.71 % N: 0.86 %  
gef.: C: 51.22 % H: 7.52 % N: 0.56 %



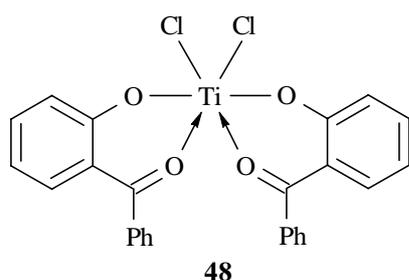
## 9.8 Synthese der Oxyphenolketonato Gruppe-4 Metallkomplexe

### *Bis(2-oxobenzophenonato)titanidichlorid (48)*

500 mg (1.50 mmol) Tetrachlorobis(tetrahydrofurano)titan (**10**) werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 594 mg (3.00 mmol) 2'-Hydroxybenzophenon versetzt. Die Lösung färbt sich dabei augenblicklich dunkelrot. Man läßt noch 30 Minuten bei Raumtemperatur rühren und engt die Reaktionslösung dann um 75% ein. Über Nacht kristallisiert das Produkt bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Form von röntgenfähigen roten Nadeln aus.

**Ausbeute:** 711 mg (1.19 mmol, 79%)

**Smp.:**  $149.9\text{ }^{\circ}\text{C}$



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.8\text{--}6.8$  (m, 18H, arom. H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 206.6$  ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ );  $167.3$  ( $\underline{\text{C}}-\text{O}$ ); 139.9, 135.9, 134.4, 131.6, 129.3, 129.0, 123.8, 121.4, 118.2 (je arom. C).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3050$  (w, Aryl); 1597 (m); 1568 (m); 1517 (s); 1462 (w); 1352 (m); 1232 (w); 1147 (w); 862 (m); 771 (m); 702 (m); 628 (m); 513 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Elementaranalyse

für  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Ti}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (598.13 g / mol) ber.: C: 50.55 % H: 3.14 %  
gef.: C: 50.70 % H: 3.16 %

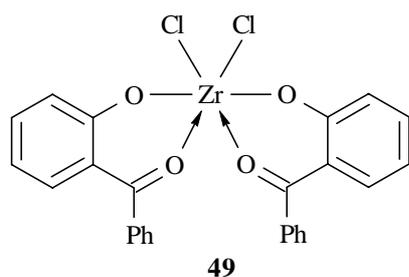
### *Bis(2-oxobenzophenonato)zirconiumdichlorid (49)*

Zu einer Suspension von 1.00 g (4.29 mmol) Zirconiumtetrachlorid in 10 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 1.70 (8.60 mmol) 2'-Hydroxybenzophenon gegeben. Nach einigen Minuten klart die Lösung auf und färbt sich gelb. Man läßt zwei Stunden bei Raumtempe-

ratur rühren und engt die Reaktionslösung anschließend um 75 % ein. Das Produkt kristallisiert bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Form von gelben, röntgenfähigen Nadeln aus.

**Ausbeute:** 1.63 g (2.54 mmol, 59%)

**Smp.:** 141.3  $^{\circ}\text{C}$



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.4\text{--}6.4$  (m, 18H, arom. H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 201.3$  ( $\text{C}=\text{O}$ ); 166.1 ( $\text{C}-\text{O}$ ); 139.8, 135.5, 134.1, 131.6, 128.4, 124.0, 122.3, 121.4, 119.5 (je arom. C).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3038$  (w, Aryl); 1583 (m); 1515 (w); 1465 (s); 1350 (m); 1241 (s); 1147 (s); 933 (m); 847 (w); 771 (m); 700 (s); 647 (s); 618 (w); 512 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Elementaranalyse

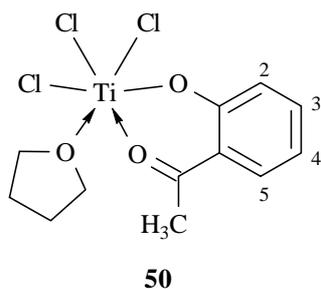
für  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Zr}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (641.5 g/mol) ber.: C: 54.22 % H: 3.37 %  
gef.: C: 53.97 % H: 3.37 %

### (2-Oxoacetophenonato)(tetrahydrofurano)titantrichlorid (**50**)

500 mg (1.50 mmol) Tetrachlorobis(tetrahydrofurano)titan (**10**) werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 410 mg (3.00 mmol) 2'-Hydroxyacetophenon versetzt. Die Lösung färbt sich dabei rot. Man läßt noch 30 Minuten bei Raumtemperatur rühren und engt die Reaktionslösung dann um 75 % ein. Das Produkt wird aus Dichlormethan umkristallisiert und kristallisiert anschließend bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  über Nacht in roten, röntgenfähigen Nadeln aus.

**Ausbeute:** 303 mg (0.68 mmol, 45 %)

**Smp.:** 209.3  $^{\circ}\text{C}$



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.96$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1H, H-2); 7.73 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.15$  Hz, 1H, H-3); 7.19 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 1H, H-4); 6.88 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 1H, H-5); 4.55 (m, 4H,  $\alpha$ -H-THF); 2.80 (s, 6H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ); 2.09 (m, 4H,  $\beta$ -H-THF).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 140.0, 133.0, 132.6, 122.5, 117.9, 116.7$  (je arom. C); 70.8 (THF); 26.3 (THF); 25.6 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ). Der Carbonyl-Kohlenstoff konnte nicht beobachtet werden.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3038$  (br, Aryl); 1597 (s); 1545 (s); 1434 (s); 1393 (s); 1367 (s); 1232 (s); 970 (s); 879 (m); 732 (m); 617 (m); 445 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Elementaranalyse

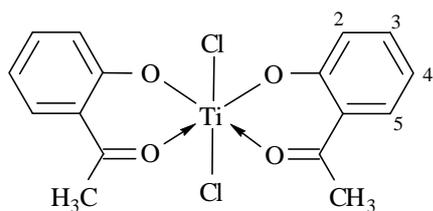
für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Ti} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (446.4 g / mol)	ber.:	C: 34.98 %	H: 3.84 %
	gef.:	C: 36.03 %	H: 4.12 %

### *Bis(2-oxoacetophenonato)titaniumdichlorid (51)*

2.72 g (20.0 mmol) 2'-Hydroxyacetophenon gelöst in 10 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur mit 2.09 g (10.0 mmol) Titan-tetrachlorid versetzt. Die Lösung färbt sich dabei sofort dunkelrot. Man läßt 30 Minuten bei Raumtemperatur rühren und engt die Reaktionslösung dann bis zur Trockene ein. Bei dem Produkt handelt es sich um ein rotes Pulver. Röntgenfähige Einkristalle können durch langsames Abdampfen einer gesättigten Chloroformlösung gewonnen werden.

**Ausbeute:** 4.80 g (10.1 mmol, 92 %)

**Smp.:** 211.2 °C



51

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.94$  (m, 2H, H-2); 7.68 (m, 2H, H-3); 7.07 (m, 2H, H-4); 6.93 (m, 2H, H-5); 2.85 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 202.3$  ( $\text{C}=\text{O}$ ); 140.0, 133.0, 132.6, 122.5, 117.9, 116.7 (je arom. C); 25.6 ( $\text{CH}_3$ ).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3007$  (w, Aryl); 1593 (s); 1544 (s); 1433 (w); 1305 (s); 1232 (s); 1134 (m); 972 (s); 879 (s); 758 (m); 734 (m); 651 (m); 617 (m); 447 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Elementaranalyse

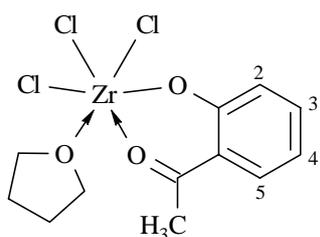
für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Ti}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (473.9 g/mol)      ber.: C: 43.08 %    H: 3.40 %  
    gef.: C: 41.82 %    H: 4.12 %

### (2-Oxoacetophenonato)(tetrahydrofuran)zirconiumtrichlorid (52)

Es werden 267 mg (7.00 mmol) Tetrachlorobis(tetrahydrofuran)zirconium (**11**) in 10 ml Dichlormethan gelöst. Dazu gibt man bei Raumtemperatur 960 mg (7.00 mmol) 2'-Hydroxyacetophenon. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das gelbe Reaktionsgemisch im Vakuum um 25 % eingengt und über Nacht bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und schließlich im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 130 mg (3.10 mmol, 44 %)

**Smp:**  $178.3^\circ\text{C}$



52

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_2]$ -Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.92$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz 1H, H-2); 7.69 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 1H, H-3); 7.15 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 1H, H-4); 6.95 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 1H, H-5); 4.45 (m, 4H,  $\alpha$ -H-THF); 2.82 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2.07 (m, 4H,  $\beta$ -H-THF).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_2]$ -Chloroform; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 206.8$  ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ); 141.2, 134.1, 132.4, 131.7, 118.3, 117.6 (je arom. C); 68.3 (THF); 26.8 (THF); 25.7 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3011$  (br, Aryl); 1593 (s); 1555 (s); 1431 (s); 1389 (s); 1366 (s); 1230 (s); 970 (s); 879 (m); 735 (m); 617 (m); 443 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Elementaranalyse

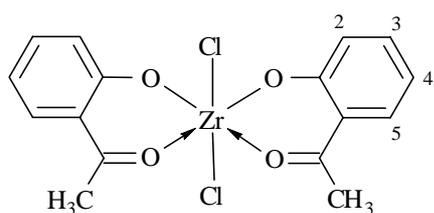
für  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Zr}$  (404.6 g / mol)    ber.:    C: 35.60 %    H: 3.73 %  
    gef.:    C: 35.51 %    H: 4.18 %

### *Bis(2-oxoacetophenonato)zirconiumdichlorid (53)*

350 mg (1.50 mmol) Zirconiumtetrachlorid werden in 10 ml Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur mit 408 mg (3.00 mmol) 2'-Hydroxyacetophenon versetzt. Man läßt zwei Stunden rühren, engt ein und suspendiert den Rückstand in Pentan. Nach dem anschließenden Filtrieren trocknet man das gelbe Pulver im Ölpumpenvakuum.

**Ausbeute:** 430 mg (1.00 mmol, 66 %)

**Smp:** 208.7 °C



53

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_2]$ -Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.85$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 2H, H-2); 7.63 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 2H, H-3); 6.98 (m, 4H, H-4, H-5); 2.27 (s, 6H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_2]$ -Chloroform; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 202.1$  ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ); 165.4 ( $\underline{\text{C}}-\text{O}$ ); 139.7, 132.6, 122.8, 117.9 (je arom. C); 26.7 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3038$  (w, Aryl); 1617 (s); 1593 (s); 1535 (s); 1454 (s); 1365 (s); 1319 (s); 1234 (s); 1159 (m); 1130 (m); 980 (s); 877 (s); 769 (s); 736 (s); 640 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Elementaranalyse

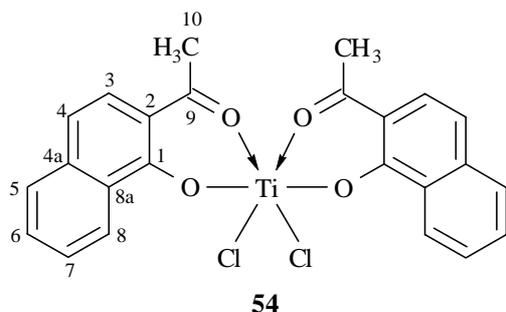
für  $C_{16}H_{14}O_4Cl_2Zr \cdot \frac{1}{2} CH_2Cl_2$  (474.9 g / mol) ber.: C: 39.47 % H: 3.12 %  
 gef.: C: 40.91 % H: 3.19 %

### Bis(2-oxoacetonaphthon)titan dichlorid (**54**)

1.00 g (5.37 mmol) 2-Hydroxyacetonaphthon und 0.90 g (2.69 mmol) Tetrachlorobis(tetrahydrofurano)titan (**10**) werden in 10 ml Dichlormethan gelöst. Dabei kommt es nach wenigen Sekunden zu einer Rotfärbung der Reaktionslösung. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur trocknet man im Ölpumpenvakuum und suspendiert den Rückstand in 20 ml Pentan. Man frittet ab und trocknet im Vakuum. Röntgenfähige Kristalle lassen sich bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus Dichlormethan generieren. Die Verbindung **54** zeigt in Lösung bei Raumtemperatur eine Dynamik aufgrund verschiedener Konfigurationsisomere.

**Ausbeute:** 1.19 g (1.80 mmol, 67 %)

**Smp:** 255.9 °C



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[D_2]$ -Dichlormethan; 599.1 MHz, 298 K):  $\delta = 8.68$  (br s, 2H, H-8); 7.9-7.5 (m, 8H, H-3, H-5, H-6, H-7); 7.43 (br s, 2H, H-4); 2.59 (br s, 6H, H-10,  $\underline{CH_3}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[D_2]$ -Dichlormethan; 599.1 MHz, 288 K):  $\delta = 8.68$  (br s, 4H, H-8); 7.9-7.5 (m, 16H, H-3, H-5, H-6, H-7); 7.43 (br s, 4H, H-4); 2.98 (br s, 3H, H-10,  $\underline{CH_3}$ , asymmetrisches Isomer); 2.66 (br s, 3H,  $\underline{CH_3}$ , asymmetrisches Isomer); 2.59 (br s, 6H, H-10,  $\underline{CH_3}$ , symmetrisches Isomer).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[D_2]$ -Dichlormethan; 599.1 MHz, 273 K):  $\delta =$  **symmetrisches Isomer:** 8.64 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H, H-8); 7.83 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H, H-5); 7.78 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H, H-6); 7.72 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 2H, H-3); 7.66 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H, H-7); 7.42 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 2H, H-4); 2.59 (s, 6H, H-10,  $\underline{CH_3}$ ).

**asymmetrisches Isomer:** 8.66 (br s, 2H, H-8); 7.84 (br s, H-5); 7.60 (br s, 2H, H-6); 7.53 (br s, 2H, H-3); 7.38 (br s, 2H, H-4); 7.28 (br s, 2H, H-7); 3.00 (br s, 3H, H-10,  $\underline{\text{CH}}_3$ ); 2.67 (br s, 3H, H-10',  $\underline{\text{CH}}_3$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan; 599.1 MHz, 253 K):  $\delta =$  **symmetrisches Isomer:** 8.63 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H, H-8); 7.83 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H, H-5); 7.78 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H, H-6); 7.72 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 2H, H-3); 7.66 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H, H-7); 7.42 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 2H, H-4); 2.59 (s, 6H, H-10,  $\underline{\text{CH}}_3$ ).

**asymmetrisches Isomer:** 8.66 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 1H, H-8); 8.63 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 1H, H-8'); 7.84 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 1H, H-5); 7.83 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 1H, H-5'); 7.60 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 1H, H-6); 7.78 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 1H, H-6'); 7.72 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 1H, H-3); 7.66 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 1H, H-7); 7.53 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 1H, H-3'); 7.42 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 1H, H-4); 7.38 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 1H, H-4'); 7.28 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 1H, H-7'); 3.00 (s, 3H, H-10,  $\underline{\text{CH}}_3$ ); 2.67 (s, 3H, H-10',  $\underline{\text{CH}}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $[\text{D}]$ -Chloroform; 150.8 MHz, 300 K):  $\delta =$  200.9 (C-9,  $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ); 166.5 (C-1,  $\underline{\text{C}}-\text{O}$ ); 139.1 (C-4a); 132.0 (C-6); 130.1 (C-5); 127.2 (C-8); 126.6 (C-8a); 125.4 (C-7); 124.6 (C-3); 119.4 (C-4); 116.2 (C-2); 30.9 (C-10,  $\underline{\text{CH}}_3$ ).

**1D-TOCSY** ( $[\text{D}]$ -Chloroform; 599.9 MHz, 300 K): Einstrahlpunkt  $\delta = 8.64$  (H-8):  $\delta = 7.83$  (H-5); 7.78 (H-6); 7.66 (H-7). Einstrahlpunkt  $\delta = 7.42$  (H-4):  $\delta = 7.72$  (H-3).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} =$  3052 (m, Aryl); 1749 (br m); 1639 (s); 1565 (s); 1525 (s); 1435 (s); 1400 (s); 1255 (s); 980 (m); 900 (s); 808 (s); 723 (s); 547 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Elementaranalyse

für  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Ti} \cdot 1\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (659.1 g / mol) ber.: C: 49.67 % H: 3.43 %  
gef.: C: 48.66 % H: 3.22 %

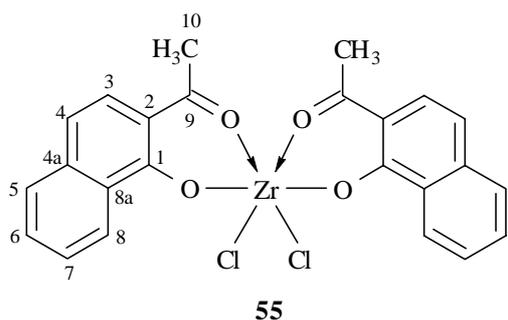
### *Bis*(2-oxoacetonaphthonato)zirconiumdichlorid (55)

Zu 625 mg (2.69 mmol) Zirconiumtetrachlorid, suspendiert in 10 ml Dichlormethan, werden 1.00 g (5.37 mmol) 2-Hydroxyacetonaphthon gegeben. Der sich bildende gelbe Niederschlag

wird noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend über eine Glassinterfritte filtriert, gründlich mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Röntgenfähige gelbe Kristalle erhält man aus einem (1:1) Dichlormethan-Pentan-Gemisch bei -30 °C.

**Ausbeute:** 1.38 mg (1.96 mmol, 73 %)

**Smp:** 281.4 °C



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D]-Chloroform; 599.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.62 (d, 2H, H-8); 7.72 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H, H-5); 7.70 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H, H-6); 7.62 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.6$  Hz, 2H, H-3); 7.53 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H, H-7); 7.25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.6$  Hz, 2H, H-4); 2.69 (s, 6H, H-10, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D]-Chloroform; 150.8 Mhz, 300 K):  $\delta$  = 202.9 (C-9, C=O); 166.5 (C-1, C-O); 138.9 (C-4a); 132.3 (C-6); 127.1 (C-5); 127.0 (C-8); 126.6 (C-8a); 125.7 (C-7); 125.1 (C-3); 119.4 (C-4); 116.3 (C-2); 26.8 (C-10, CH<sub>3</sub>).

**GCOSY** ([D]-Chloroform; 599.9 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.62 / 7.53 (H-8 / H-7); 7.53 / 8.62, 7.70 (H-7 / H-8, H-6); 7.70 / 7.53, 7.72 (H-6 / H-7, H-5); 7.72 / 7.70 (H-5 / H-6); 7.25 / 7.62 (H-4 / H-3); 7.62 / 7.25 (H-3 / H-4).

**GHSQC** ([D]-Chloroform; 599.9 / 150.8 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.62 / 127.0 (H-8 / C-8); 7.72 / 127.1 (H-5 / C-5); 7.70 / 132.3 (H-6 / C-6); 7.62 / 125.1 (H-3 / C-3); 7.53 / 125.7 (H-7 / C-7); 7.25 / 119.4 (H-4 / C-4); 2.69 / 26.8 (H-10 / C-10).

**GHMBC** ([D]-Chloroform; 599.9 / 150.8 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.62 / 138.9, 132.3 (H-8 / C-4a, C-6); 7.72 / 126.6, 125.7, 119.4 (H-5 / C-8a, C-7, C-4); 7.70 / 138.9, 127.0 (H-6 / C-4a, C-8); 7.62 / 202.9, 166.5, 138.9 (H-3 / C-9, C-1, C-4a); 7.53 / 127.1, 126.6 (H-7 / C-5, C-8a); 7.25 / 127.1, 126.6, 116.3 (H-4 / C-5, C-8a, C-2); 2.69 / 116.3 (H-10 / C-2).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3038 (m, Aryl); 1632 (s); 1584 (s); 1521 (s); 1385 (s); 1350 (m); 1248 (s); 1144 (s); 994 (m); 905 (m); 806 (m); 700 (m); 578 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse**

für  $C_{24}H_{18}O_4Cl_2Zr \cdot \frac{1}{2} CH_2Cl_2$  (747.4 g / mol) ber.: C: 51.18 % H: 3.33 %  
 gef.: C: 49.91 % H: 3.39 %

**Versuche zur Darstellung von Bis(2-oxobenzophenonato)dimethyltitan (56)**

Um Zugang zu Hydroxyketophenol-Komplexen mit Metall-Kohlenstoffbindung zu erhalten, wurde Bis(2-oxobenzophenonato)titan-dichlorid (**48**) mit zwei Äquivalenten Alkylierungsreagenz umgesetzt. Die Bedingungen gibt Tabelle 9.1 wieder.

Nr.	Reagenz	Bedingungen	Ergebniss
1	MeLi	Diethylether, -40 °C	unspezifische Reaktion
2	AlMe <sub>3</sub>	Dichlormethan, 0 °C	unspezifische Reaktion
3	MeMgCl	Diethylether, -40 °C	unspezifische Reaktion
4	BzMgCl	Diethylether, -40 °C	Produkt mit mehr als 50 % Verunreinigungen

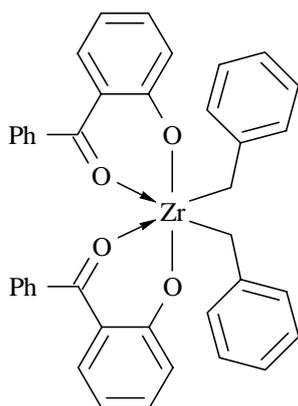
**Tab. 9-1:** Versuche zur Darstellung von Bis(2-oxobenzophenonato)dimethyltitan (**56**)

**Bis(2-oxobenzophenonato)dibenzylzirconium (57)**

300 mg (0.66 mmol) Tetrabenzylzirconium (**15**) werden in 10 ml Toluol gelöst und anschließend portionsweise mit insgesamt 261 mg (1.32 mmol) Hydroxybenzophenon versetzt. Dabei tritt zunächst eine Verfärbung nach rot, anschließend nach gelb ein, dann erfolgt nach ca. 10 Minuten eine Niederschlagsbildung. Dieser Niederschlag wird nach zweistündigem Rühren über eine Glassinterfritte abgetrennt, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 379 mg (0.57 mmol, 86 %)

**Smp.:** 243.4 °C

**57**

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>2</sub>]-Dichlormethan; 200.1 MHz, 300 K): δ = 7.8-6.5 (m, 28 H, arom. H); 2.30 (s, 4H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D<sub>2</sub>]-Dichlormethan; 50.3 MHz, 300 K): δ = 203.2 (C=O); 138.4, 131.4, 129.5, 128.5, 127.7, 126.8, 125.2, 119.2, 118.4 (je arom. C); 35.2 (CH<sub>2</sub>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3084 (m, Aryl); 2892 (s); 1580 (m); 1518 (w); 1462 (s); 1350 (m); 1240 (s); 1141 (s); 933 (m); 847 (w); 781 (m); 702 (s); 647 (s); 618 (w); 512 (s) cm<sup>-1</sup>.

### Elementaranalyse

für C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Zr (667.2 g / mol)      ber.:    C: 71.93 %    H: 4.83 %  
    gef.:    C: 71.71 %    H: 4.68 %

Setzt man Bis(2-oxobenzophenon)dibenzylzirconium (**57**) mit Tris(pentafluorphenyl)borat (**1**) um, so kann keine Abstraktion eines Benzyl liganden beobachtet werden. Vielmehr koordiniert das Tris(pentafluorphenyl)borat (**1**) temporär an die Carbonylsauerstoffe, zu erkennen an einer breiten Resonanz bei -2.8 ppm im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ([D<sub>2</sub>]-Dichlormethan; 200.1 MHz, 300 K).

## 9.9 Synthese der Acetylacetonato-Metallkomplexe

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Bis(acetylacetonato)titandichlorid-Komplexen*<sup>31</sup>

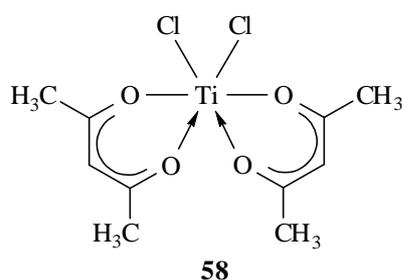
Ein Äquivalent Titantetrachlorid wird bei Raumtemperatur mit Hilfe einer Spritze langsam zu zwei Äquivalenten des 1,3-Diketons, gelöst in 50-100 ml Dichlormethan, getropft. Dabei ist eine starke Gasentwicklung zu beobachten. Es wird 20 Minuten im Argonstrom gerührt und dann im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene eingengt.

<sup>31</sup> R. C. Fay, R. N. Lowry, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1512.

*Bis(2,4-Pentandionato)titandichlorid (58)*

Die Gasentwicklung ist in diesem Fall so stark, daß 10.6 (55.0 mmol) Titantetrachlorid mit 50 ml Dichlormethan verdünnt und mit Hilfe eines Tropftrichters über einen Zeitraum von 30 Minuten zu 12.3 g (110 mmol) Acetylaceton zugetropft werden. Bei dem isolierten Produkt handelt es sich um ein gelb-oranges Pulver.

**Ausbeute:** 17.1 g



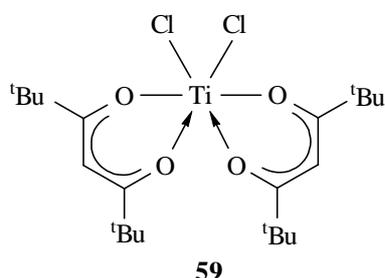
**<sup>1</sup>H-NMR** ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 5.92$  (s, 2H, CH); 2.10 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D]-Chloroform; 75.5 MHz, 300 K):  $\delta = 191.7$  (C=O); 108.7 (CH); 25.6 (CH<sub>3</sub>).

*Bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)titandichlorid (59)*

3.00 g (16.3 mmol) 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion werden mit 1.54 g (8.19 mmol) Titantetrachlorid umgesetzt. Das Produkt ist ein orangefarbenes Pulver.

**Ausbeute:** 3.72 g



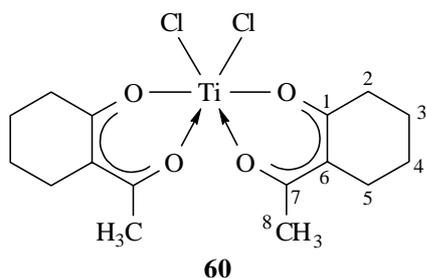
**<sup>1</sup>H-NMR** ([D]-Chloroform; 300.1 MHz, 300 K):  $\delta = 6.11$  (s, 2H, CH); 1.16 (s, 36H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D]-Chloroform; 75.5 MHz, 300 K):  $\delta = 201.1$  (C=O); 98.8 (CH); 40.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 27.5 (CH<sub>3</sub>).

*Bis(2-acetylcyclohexanonato)titandichlorid (60)*

5.61 g (40.0 mmol) 2-Acetylcyclohexanon werden mit 3.62 g (19.0 mmol) Titantetrachlorid umgesetzt. Das Produkt ist ein orangefarbenes Pulver.

**Ausbeute:** 5.40 g



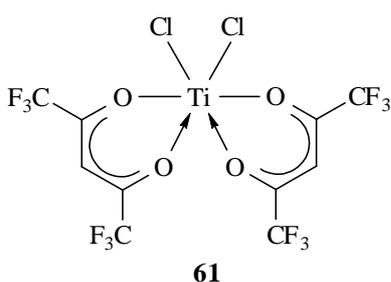
**$^1\text{H-NMR}$**  ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta =$  2.80 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , H-5); 2.64 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ , H-2); 2.44 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , H-8); 2.02 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ , H-3 und H-4).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ([D]-Chloroform; 75.5 MHz, 300 K):  $\delta =$  193.6 (C-1); 189.0 (C-7); 116.4 (C-6); 34.13 (C-8); 26.3, 25.0, 23.2, 21.75 (C-2 bis C-5).

*Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionato)titandichlorid (61)*

2.50 g (12.1 mmol) Hexafluoro-2,4-pentadion werden mit 1.03 g (5.48 mmol) Titantetrachlorid versetzt. Nachdem das Lösungsmittel nach zwei Stunden Reaktionszeit im Ölpumpenvakuum entfernt wurde, erhält man ein gelbes Öl. Hieraus lassen sich durch wechselndes Einfrieren bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  und Evakuieren im Ölpumpenvakuum für jeweils 12 Stunden nach zwei Tagen röntgenfähige Kristalle generieren.

**Ausbeute:** 1.73 g



**$^1\text{H-NMR}$**  ([D]-Chloroform; 300.1 MHz, 300 K):  $\delta =$  6.59 (s, 2H,  $\text{CH}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ([D]-Chloroform; 75.5 MHz, 300 K):  $\delta =$  201.1 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 116.9 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 287\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ ); 99.26 ( $\text{CH}$ ).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  ([D]-Chloroform; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -75.7$  (s,  $\text{CF}_3$ ).

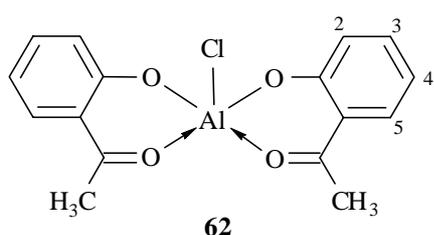
## 9.10 Synthese von Aluminium- und Zink-Alkoxiden

### *Bis(2-oxoacetophenonato)aluminium (62)*

Zu 5.00 ml (5.00 mmol, 1 molare Lösung in *n*-Hexan) Diethylaluminiumchlorid, gelöst in 10 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 1.36 g (10 mmol) Hydroxyacetophenon via Spritze zugetropft. Dabei ist eine starke Methangasentwicklung zu beobachten und die Lösung färbt sich gelb. Man läßt zwei Stunden rühren und engt anschließend die Lösung um 75 % ein. Aus der konzentrierten Lösung kristallisieren bei -30 °C über Nacht gelbe Prismen aus. Diese werden isoliert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 1.21 g (3.65 mmol, 73 %)

**Smp.:** 254.4 °C



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>2</sub>]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 7.74 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 2H, H-2); 7.53 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 2H, H-3); 6.98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 2H, H-5); 6.81 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz,

2H, H-4) 2.81 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D<sub>2</sub>]-Chloroform; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta$  = 205.1 (C=O); 167.2 (C-O); 139.8, 131.9, 124.0, 120.5, 115.1 (je arom. C); 26.2 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3033 (m, Alryl); 1676 (s); 1481 (s); 1403 (s), 1304 (s); 1196 (s), 1084 (s); 922 (s); 843 (m); 837 (m); 814 (m); 800 (m) cm<sup>-1</sup>.

### Elementaranalyse

für C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Al (332.7 g / mol)

ber.: C: 57.76 % H: 4.24 %

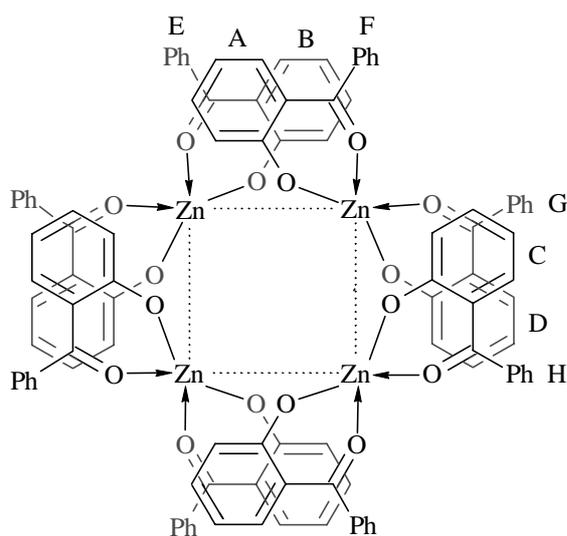
gef.: C: 56.85 % H: 4.33 %

**Bis(2-oxobenzophenonato)zink (63)**

2.00 ml (4.00 mmol, 2 molare Lösung in Hexan) Dimethylzink werden in 20 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.59 g (8.0 mmol) Hydroxybenzophenon versetzt. Dabei kommt es zu einer starken Methangasentwicklung. Nachdem die Gasentwicklung abgeschlossen ist wird noch eine Stunde nachgerührt. Durch vorsichtiges Abdampfen des Lösungsmittels im Argonstrom lassen sich röntgenfähige, gelbe Kristalle generieren.

**Ausbeute:** 1.65 g (2.91 mmol, 73 %)

**Smp.:** 115.7 °C

**63**

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>2</sub>]-Dichlormethan; 599.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.7-6.4$  (3 m, 18H, arom. H).

Die Dynamik des Systems kann bei 213 K bis auf die Rotation um die Phenyl-Carbonyl-Bindung eingefroren werden. Daraus ergeben sich insgesamt 8 Signalgruppen, von denen die Gruppen **A** bis **D** jeweils den vier Protonen (insges. 16) am Hydroxyphenol-Ring zuzuordnen sind, während die Gruppen **E** bis **H** jeweils den 5 Protonen am Phenylsubstituenten entsprechen (mit chemisch äquivalenten *ortho*- und *meta*-ständigen Protonen).

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>2</sub>]-Dichlormethan; 599.1 MHz, 213 K):  $\delta = 8.69, 7.19, 6.68, 6.26$  (Gruppe **A**). 8.32, 7.65, 6.94, 6.44 (Gruppe **B**). 7.75, 7.72, 6.97, 6.70 (Gruppe **C**). 7.35, 6.98, 6.88, 6.33 (Gruppe **D**). 7.65, 7.62, 7.51 (Gruppe **E**). 7.53, 7.04, 6.91 (Gruppe **F**). 6.93, 6.74, 6.51 (Gruppe **G**). 7.18, 6.68, 6.27 (Gruppe **H**).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D<sub>2</sub>]-Dichlormethan; 150.8 MHz, 213 K):  $\delta = 134.2, 134.0, 127.8, 116.2$  (Gruppe **A**). 132.3, 129.3, 123.2, 113.5 (Gruppe **B**). 135.4, 135.1, 124.7, 115.7 (Gruppe **C**).

135.6, 130.1, 124.9, 111.4 (Gruppe **D**). 134.6, 132.6, 128.0 (Gruppe **E**). 136.7, 135.5, 132.8 (Gruppe **F**). 131.9, 130.7, 126.3 (Gruppe **G**). 130.7, 128.8, die dritte Resonanz wurde nicht beobachtet (Gruppe **H**). (Je 1H, arom. C) Quartäre Kohlenstoff-Atome wurden nicht beobachtet.

**GCOSY** ([D<sub>2</sub>]-Dichlormethan; 599.9 MHz, 213 K):  $\delta = 8.69 / 7.19, 6.68, 6.26$  (Gruppe **A**). 8.32 / 7.65, 6.94, 6.44 (Gruppe **B**). 7.75 / 7.72, 6.97, 6.70 (Gruppe **C**). 7.35 / 6.98, 6.88, 6.33 (Gruppe **D**). 7.65 / 7.62, 7.51 (Gruppe **E**). 7.53 / 7.04, 6.91 (Gruppe **F**). 6.93 / 6.74, 6.51 ppm (Gruppe **G**). 7.18 / 6.68, 6.27 (Gruppe **H**).

**GHSQC** ([D<sub>2</sub>]-Dichlormethan; 599.9 / 150.8 MHz, 213 K):  $\delta = 8.69 / 127.8, 7.19 / 134.2, 6.68 / 134.0, 6.26 / 116.2$  (Gruppe **A**). 8.32 / 123.2, 7.65 / 129.3, 6.94 / 132.3, 6.44 / 113.5 (Gruppe **B**). 7.75 / 124.7, 7.72 / 135.4, 6.97 / 135.1, 6.70 / 115.7 (Gruppe **C**). 7.35 / 135.6, 6.98 / 130.1, 6.88 / 124.9, 6.33 / 111.4 (Gruppe **D**). 7.65 / 134.6, 7.62 / 132.6, 7.51 / 128.0 (Gruppe **E**). 7.53 / 136.7, 7.04 / 135.5, 6.91 / 132.8 (Gruppe **F**). 6.93 / 130.7, 6.74, 131.9, 6.51 / 126.28 (Gruppe **G**). 7.18 / 128.8, 6.68 / 130.7, 6.27 / nicht beobachtet (Gruppe **H**).

**1D-TOCSY** ([D<sub>2</sub>]-Dichlormethan; 599.9 MHz, 2130 K): Einstrahlpunkt  $\delta = 8.69$ :  $\delta = 7.19, 6.68, 6.26$  (Gruppe **A**). Einstrahlpunkt  $\delta = 8.32$ :  $\delta = 7.65, 6.94, 6.44$  (Gruppe **B**).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3098$  (m, Aryl); 3039 (m, Aryl); 1610 (br s); 1537 (m); 1435 (s); 1333 (br s); 1232 (br s); 1140 (m); 1037 (m); 940 (m); 841 (s); 768 (s); 703 (s); 657 (m); 597 (m); 512 (br m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Elementaranalyse

für  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Zn} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (565.9 g / mol)    ber.:    C: 59.53 %    H: 3.70 %  
gef.:    C: 59.23 %    H: 3.81 %

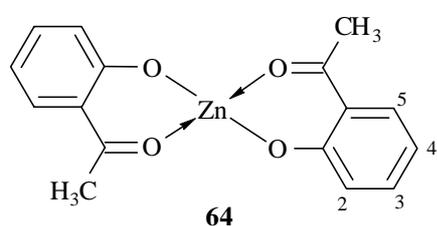
### *Bis(2-oxoacetophenonato)zink (64)*

Zu 7.50 ml (15.0 mmol, 2 molare Lösung in Hexan) Diethylzink gelöst in 30 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 4.09 g (30.0 mmol) Hydroxyacetophenon durch eine Spritze zugetropft. Dabei kommt es zu einer starken Methangasentwicklung, und die

Lösung färbt sich binnen weniger Minuten gelb. Man läßt zwei Stunden rühren und filtriert die Reaktionsmischung dann über eine Glassinterfritte. Der Rückstand wird mit wenig Pentan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Röntgenfähige Kristalle des hexameren Zink-Komplexes erhält man durch Diffusionskristallisation von Dichlormethan in Toluol bei Raumtemperatur.

**Ausbeute:** 4.83 g (14 mmol, 96%)

**Smp.:** 224.3 °C



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 7.49 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H, H-2); 7.19 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz;  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ , Hz, 2H, H-3); 6.91 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 2H, H-5); 6.51 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H, H-4); 2.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D]-Chloroform; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta$  = 205.6 (C=O); 170.1 (C-O); 136.7, 132.3, 129.3, 125.6, 122.7, 115.6 (je arom. C); 28.3 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3019 (s, Aryl), 1617 (s); 1530 (s); 1436 (s); 1338 (s); 1120 (s); 1102 (s); 1066 (s); 967 (m); 857 (m); 717 (m) cm<sup>-1</sup>.

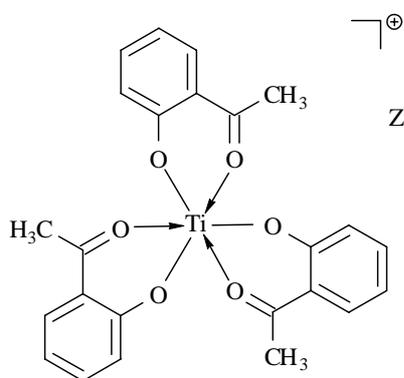
### Elementaranalyse

für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Zn (335.6 g / mol)	ber.:	C: 57.25 %	H: 4.20 %
	gef.:	C: 57.22 %	H: 4.19 %

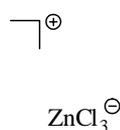
### Tris(2-oxoacetophenonato)titanzinktrichlorid (65)

67.0 mg (0.15 mmol) von (2-Oxoacetophenonato)(tetrahydrofurano)titantrichlorid (**50**) und 50.3 mg (0.15 mmol) Bis(2-oxoacetophenonato)zink (**59**) werden in 10 ml Dichlormethan über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Aus der orangenen Reaktionslösung wird

anschließend eine 1 ml-Probe entnommen und massenspektrometrisch vermessen. Nach dem Trocknen der verbleibenden Lösung im Ölpumpenvakuum erhält man ein rotes Pulver.



65



**Masse (ES<sup>+</sup>)** m/z: 453 [M<sup>+</sup>] identisch mit simulierten Spektren; Isotopenverteilung: 451 (12 %), 452 (15 %), 453 (100 %), 454 (50 %), 455 (20 %), 456 (8 %) entspricht Titan-Isotopenverteilung; 317 [M<sup>+</sup> -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>]; 299 [317 -H<sub>2</sub>O]; 281 [299 -H<sub>2</sub>O]; 273 [299 -CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]; 181 [317 -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>].

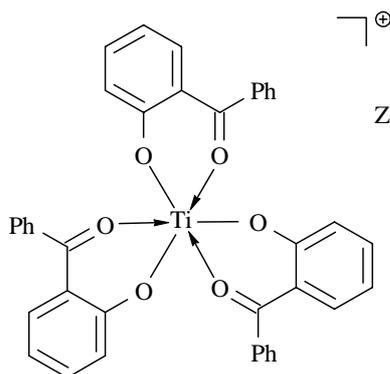
**Masse (ES<sup>-</sup>)** m/z: 205 [2 ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>].

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>2</sub>]-Dichlormethan; 200.1 MHz, 300 K): δ = 7.91-6.93 (m, 12H, arom. H); 2.85 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

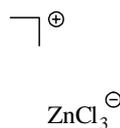
**<sup>13</sup>C-NMR** ([D<sub>2</sub>]-Dichlormethan; 50.3 MHz, 300 K): δ = 202.3 (C=O); 140.0, 133.0, 132.6, 122.5, 117.9, 116.7 (je arom. C); 25.6 (CH<sub>3</sub>).

#### *Tris(2-oxobenzophenonato)titanzinktrichlorid (66)*

150 mg (0.15 mmol) Bis(2-oxobenzophenonato)titanndichlorid (**48**) und 84.0 mg (0.15 mmol) Bis(2-oxobenzophenon)zink (**58**) werden in 10 ml Dichlormethan über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Aus der orangenen Lösung wird eine Probe von 1 ml entnommen und massenspektrometrisch vermessen. Nach dem Trocknen der verbleibenden Reaktionslösung im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt in Form eines roten Pulvers.



66



**Masse (ES<sup>+</sup>)** m/z: 639 [M<sup>+</sup>] identisch mit simulierten Spektren; Isotopenverteilung: 637 (12 %), 638 (15 %), 639 (100 %), 640 (50 %), 641 (20 %), 642 (8 %) entspricht Titan-Isotopenverteilung; 442 [M<sup>+</sup> -C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>]; 263 [442 -C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub> +H<sub>2</sub>O]; 245 [M<sup>+</sup> 244].

**Masse (ES<sup>-</sup>)** m/z: 205 [2 ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>].

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>2</sub>]-Dichlormethan; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.8\text{--}6.8$  (m, 18H, arom. H).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D<sub>2</sub>]-Dichlormethan; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 206.6$  (C=O); 167.3 (C-O); 139.9, 135.9, 134.4, 131.6, 129.3, 129.0, 123.8, 121.4, 118.2 (je arom. C).

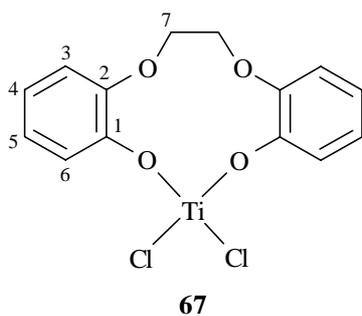
## 9.11 Synthese von Gruppe 4-Metallkomplexen mit mehrzähligen Liganden

### 2,2'-(Ethyldioxy)bisphenolatotitandichlorid (**67**)

Zu 129 mg (0.50 mmol) 2,2'-(Ethyldioxy)diphenolatodilithium (**31**) gelöst in 10 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur 95.0 mg (0.50 mmol) Titantetrachlorid zugetropft. Dabei kommt es augenblicklich zur Reaktion. Nach zweistündigem Rühren wird das entstandene Lithiumchlorid abfiltriert und das Filtrat mit wenig Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene eingengt.

**Ausbeute:** 169 mg (0.47 mmol, 93 %)

**Smp.:** 189.1 °C (Zersetzungspunkt bei 217.2 °C)



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 6.9\text{--}6.7$  (m, 8H, H-3 bis H-6); 4.39 (s, 2H, H-7).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D]-Chloroform; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 161.0$  (C-1); 143.3 (C-2); 121.8, 119.3, 114.4, 112.1 (C-3 bis C-6); 67.2 (C-7).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3065$  (w, Aryl); 1585 (w); 1486 (s); 1466 (m); 1269 (s); 1203 (m); 1117 (m); 1071 (m); 1032 (m); 933 (m); 863 (m); 797 (m); 749 (s); 624 (m) cm<sup>-1</sup>.

### Elementaranalyse

für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Ti (362.8 g / mol)	ber.:	C: 46.32 %	H: 3.33 %
	gef.:	C: 46.31 %	H: 3.70 %

Im NMR-Versuch kann durch Zusatz von Tetrahydrofuran zur Probe eine Koordination der Ether-Sauerstoffe an das Metallzentrum ausgeschlossen werden, da in diesem Fall Tetrahydrofuran koordiniert.

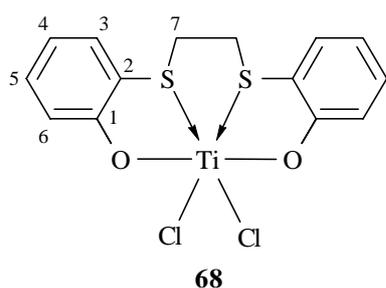
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.2\text{-}6.8$  (br m, 8H, H-3 bis H-6); 4.66 (br s, 2H, H-7); 3.90 (br m, 4H,  $\alpha$ -H-THF); 1.83 (br m, 4H,  $\beta$ -H-THF).

*[2,2'-(Ethylendisulfanyl)diphenolato]titandichlorid (68)*

Zu 0.50 g (1.80 mmol) 2,2'-(Ethylendisulfanyl)diphenol (**32**), gelöst in 10 ml Dichlormethan, werden mittels einer Spritze 0.34 g (1.80 mmol) Titantetrachlorid bei Raumtemperatur zugetropft. Die farblose Lösung färbt sich dabei augenblicklich orange, und nach einigen Minuten bildet sich ein bronzefarbener Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wird nach zwei Stunden Reaktionszeit im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt ist ein bronzefarbenes Pulver. Bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  lassen sich aus einer Dichlormethanlösung röntgenfähige Kristalle generieren.

**Ausbeute:** 610 mg (1.54 mmol, 86 %)

**Smp.:** 299.9  $^\circ\text{C}$



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran; 200.1 MHz, 200 K):  $\delta = 7.49$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H, H-6); 7.39 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H, H-4); 7.01 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H, H-3); 6.93 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H, H-5); 3.12 (s, 4H, H-7).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 158.5$  (C-1); 134.0, 133.1, 125.0, 123.7 (C-3 bis C-6); 116.5 (C-2); 41.1 (C-7).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3052$  (m, Aryl); 2960 (m); 1579 (m); 1455 (s); 1279 (s); 1240 (s); 1181 (w); 1161 (w); 1135 (m); 873 (s); 756 (s); 639 (s); 528 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse**

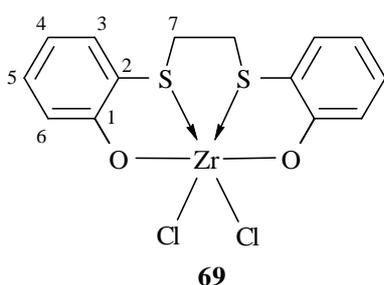
für  $C_{14}H_{12}O_2S_2Cl_2Ti$  (395.2 g / mol) ber.: C: 42.55 % H: 3.06 %  
 gef.: C: 41.97 % H: 3.09 %

*[2,2'-(Ethylendisulfanyl)diphenolato]zirconiumdichlorid (69)*

0.42 g (1.80 mmol) Zirconiumtetrachlorid werden in 10 ml Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur portionsweise mit 0.50 g (1.80 mmol) 2,2'-(Ethylendisulfanyl)diphenol (**32**) versetzt. Dabei klärt die Suspension auf. Nach zweistündigem Rühren entfernt man das Lösungsmittel und isoliert das Produkt in Form eines gelben Pulvers.

**Ausbeute:** 675 mg (1.53 mmol, 85 %)

**Smp.:** 234.7 °C (Zersetzungspunkt)



**$^1H$ -NMR** ( $[D_8]$ -Tetrahydrofuran; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 7.5-6.9 (m, 4H, H-3, H-6); 6.8-6.5 (m, 4H, H-4, H-5); 3.12 (s, 4H, H-7).

**$^{13}C$ -NMR** ( $[D_8]$ -Tetrahydrofuran; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta$  = 156.2 (C-1); 135.0, 130.5, 120.0, 114.2 (C-3 bis C-6); 116.5 (C-2); 34.8 (C-7).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3058 (Aryl, m); 2967 (m); 1584 (s); 1473 (s); 1275 (s); 1229 (s); 1064 (m); 854 (s); 755 (s); 597 (s)  $cm^{-1}$ .

**Elementaranalyse**

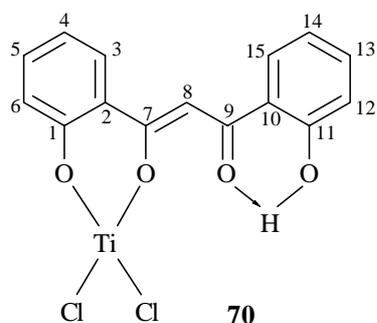
für  $C_{14}H_{12}O_2S_2Cl_2Zr$  (438.5 g / mol) ber.: C: 38.35 % H: 2.76 %  
 gef.: C: 37.93 % H: 2.88 %

*1-(2-Phenolato)-3-(2-hydroxyphenyl)-propan-3-on-1-onatotitandichlorid (70)*

284 mg (1.50 mmol) Titantetrachlorid werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 384 mg (1.50 mmol) 1,3-Bis(2-hydroxyphenyl)-1,3-propandion (**26**) versetzt. Nach wenigen Minuten bildet sich ein roter Niederschlag aus, der nach zwei Stunden Reaktionszeit abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

**Ausbeute:** 524 mg (1.40 mmol, 94 %)

**Smp.:** 251.8 °C



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 599.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 9.51 (br s, 1H, OH-11); 8.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, H-3); 7.93 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 1H, H-15); 7.69 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, H-5); 7.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, H-6); 7.39 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, H-4); 7.32 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 1H, H-13); 7.25 (br s, 1H, H-8); 6.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 1H, H-14); 6.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 1H, H-12).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 150.8 MHz, 300 K):  $\delta$  = 164.9 (C-7); 161.5 (C-9); 157.6 (C-11); 157.3 (C-1); 132.3 (C-5); 131.0 (C-13); 127.8 (C-15); 125.3 (C-2); 124.4 (C-3); 123.8 (C-4); 119.8 (C-10); 118.8 (C-14); 117.1 (C-6); 115.9 (C-12); 112.8 (C-8).

**GHSQC** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 599.9 / 150.8 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.14 / 124.4 (H-3 / C-3); 7.93 / 127.8 (H-15 / C-15); 7.69 / 132.3 (H-5 / C-5); 7.59 / 117.1 (H-6 / C-6); 7.39 / 123.1 (H-4 / C-4); 7.32 / 131.0 (H-13 / C-13); 7.25 / 112.8 (H-8 / C-8); 6.98 / 118.8 (H-14 / C-14); 6.95 / 115.9 (H-12 / C-12).

**GHMQC** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 599.9 / 150.8 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.14 / 164.9, 157.3, 132.3 (H-3 / C-7, C-1, C-5); 7.93 / 131.0 (H-15 / C-13); 7.69 / 157.3, 124.4 (H-5 / C-1, C-3); 7.59 / 125.3, 123.8 (H-6 / C-2, C-4); 7.39 / 125.3, 117.1 (H-4 / C-2, C-6); 7.32 / 157.6, 127.8 (H-13 / C-11, C-15); 7.25 / 164.9, 161.5 (H-8 / C-7, C-9); 6.98 / 115.9 (H-14 / C-12); 6.95 / 118.8 (H-12 / C-14).

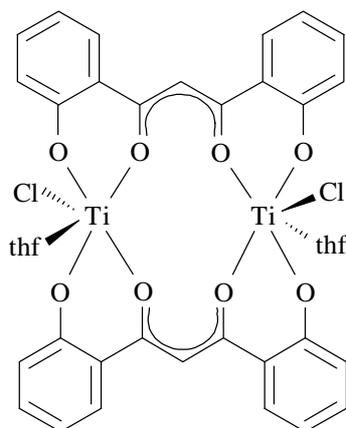
**GCOSY** ( $[D_8]$ -Tetrahydrofuran; 599.9 MHz, 300 K):  $\delta = 8.14 / 7.39$  (H-3 / H-4); 7.92 / 6.98 (H-15 / H-14); 7.69 / 7.39, 7.59 (H-5 / H-4, H-6); 7.59 / 7.69 (H-6 / H-5); 7.39 / 7.59, 7.69 (H-4 / H-6, H-5); 7.32 / 6.98, 6.95 (H-13 / H-14, H-12); 6.98 / 7.92, 7.32 (H-14 / H-15, H-13); 6.95 / 7.32 (H-12 / H-13).

**1D-TOCSY** ( $[D_8]$ -Tetrahydrofuran; 599.9 MHz, 300 K): Einstrahlpunkt  $\delta = 7.93$  (H-15):  $\delta = 7.32$  (H-13), 6.98 (H-14), 6.95 (H-12). Einstrahlpunkt  $\delta = 7.59$  (H-6):  $\delta = 8.14$  (H-3), 7.69 (H-5), 7.39 (H-4).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3028$  (w, Aryl); 1603 (s); 1535 (s); 1466 (s); 1425 (s); 1355 (s), 1322 (s); 1244 (s); 1215 (s); 1132 (s); 1041 (m); 997 (m); 881 (s); 748 (s); 687 (s); 642 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Elementaranalyse

für  $C_{15}H_{10}O_4Cl_2Ti$  (373.1 g / mol)      ber.:    C: 48.30 %    H: 2.70 %  
   gef.:    C: 47.67 %    H: 2.75 %



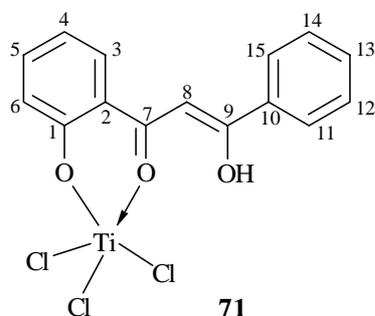
Die Verbindung **65** ist in gängigen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Tetrahydrofuran nur sehr schlecht löslich. Daher konnten bisher nur röntgenfähige Einkristalle des Dimers von 1-(2-Phenolato)-3-(2-hydroxyphenyl)-propan-3-on-1-onato-titandichlorid (**65**) durch einen Tetrahydrofuran / Toluol-Diffusionskristallisationsansatz bei 0 °C binnen einer Woche gezüchtet werden.

### 1-(2-Phenolato)-3-(phenyl)-prop-2-en-3-ol-1-onato-titantrichlorid (**71**)

374 mg (2.00 mmol) Titantetrachlorid werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 478 mg (2.00 mmol) 1,3-Bis(2-hydroxyphenyl)-1,3-propandion (**26**) versetzt. Nach wenigen Minuten bildet sich ein roter Niederschlag aus, der nach zwei Stunden Reaktionszeit über eine Glassinterfritte abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Das Produkt ist ein rotes Pulver und nur in Tetrahydrofuran gut löslich. Der Komplex **66** lagert sich in Lösung nach wenigen Stunden in höhere, spektroskopisch nicht näher differenzierbare Aggregate um.

**Ausbeute:** 722 mg (1.59 mmol, 80 %)

**Smp.:** 200.7 °C (Zersetzung bei 227.2 °C)



71

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 599.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 14.19 (s, 1H, H-1); 8.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H, H-3); 8.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2H, H-11, H-15); 7.67 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H, H-5); 7.66 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H, H-13); 7.56 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2H, H-12, H-14); 7.34 (s, 1H, H-8); 7.17 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H, H-4); 6.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H, H-6).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 150.8 MHz, 300 K):  $\delta$  = 189.0 (C-7); 181.7 (C-9); 165.0 (C-1); 136.8 (C-5); 134.9 (C-13); 133.3 (C-10); 131.7 (C-3); 129.9 (C-12, C-14); 128.9 (C-11, C-15); 123.9 (C-2); 123.8 (C-4); 117.4 (C-6); 93.3 (C-8).

**GHSQC** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 599.9 / 150.8 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.31 / 131.7 (H-3 / C-3); 8.17 / 128.9 (H-11, H-15 / C-11, C-15); 7.67 / 136.8 (H-5 / C-5); 7.66 / 134.9 (H-13 / C-13); 7.56 / 129.9 (H-12, H-14 / C-12, C-14); 7.34 / 93.3 (H-8 / C-8); 7.17 / 123.8 (H-4 / C-4); 6.80 / 117.4 (H-6 / C-6).

**GHMQC** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 599.9 / 150.8 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.31 / 189.0, 165.0, 136.8 (H-3 / C-7, C-1, C-5); 8.17 / 181.7, 134.9, 128.6 (H-11, H-15 / C-9, C-13, sym. C-Atom C-11 bzw. C-15); 7.67 / 165.0, 131.7 (H-5 / C-1, C-3); 7.66 / 128.9 (H-13 / C-11, C-15); 7.56 / 133.3, 129.9 (H-12 / C-10, sym. C-Atom C-12 bzw. C-14); 7.34 / 189.0, 181.7 (H-8 / C-7, C-9); 7.17 / 123.9, 117.4 (H-4 / C-2, C-6); 6.80 / 123.9, 123.8 (H-6 / C-2, C-4).

**GCOSY** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 599.9 MHz, 300 K):  $\delta$  = 8.31 / 7.17 (H-3 / H-4); 8.17 / 7.56 (H-11, H-15 / H-12, H-14); 7.67 / 7.17, 6.80 (H-5 / H-4, H-6); 7.66 / 7.56 (H-13 / H-12, H-14); 7.56 / 8.17, 7.66 (H-12, H-14 / H-11, H-15, H-13); 7.34 (H-8); 7.17 / 8.31, 7.67 (H-4 / H-3, H-5); 6.80 / 7.67 (H-6 / H-5).

**1D-TOCSY** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 599.9 MHz, 300 K): Einstrahlpunkt  $\delta$  = 6.80 (H-6):  $\delta$  = 8.31 (H-3), 7.67 (H-5), 7.17 (H-4). Einstrahlpunkt  $\delta$  = 8.17 (H-11, H-15):  $\delta$  = 7.66 (H-13), 7.56 (H-12, H-14).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3035 (w, Aryl); 1603 (s); 1535 (s); 1466 (s); 1425 (s); 1355 (s), 1322 (s); 1244 (s); 1215 (s); 1132 (s); 1041 (m); 997 (m); 881 (s); 748 (s); 687 (s); 642 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Elementaranalyse

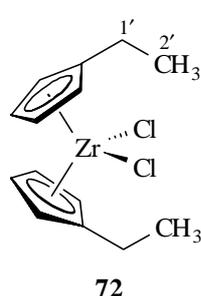
für  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Ti}$  (386.2 g / mol) ber.: C: 45.90 % H: 2.57 %  
gef.: C: 44.94 % H: 2.56 %

## 9.12 Synthese fluorierter und unfluorierter Metallocene

### *Bis*( $\eta^5$ -ethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (**72**)<sup>32</sup>

In 30 ml Tetrahydrofuran werden 0.43 g (4.60 mmol) Ethylcyclopentadien (**18**) gelöst und bei 0 °C mit 2.75 ml (4.55 mmol, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei dieser Temperatur gibt man eine Suspension von 824 mg (2.18 mmol) Zirconiumtetrachlorid in 30 ml Tetrahydrofuran hinzu und läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die erhaltene Suspension wird filtriert, bis zur Trockene eingengt und das verbleibende gelbe Pulver zweimal mit Pentan gewaschen.

**Ausbeute:** 435 mg (2.62 mmol, 57 %)



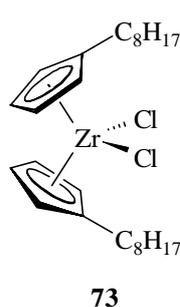
**<sup>1</sup>H-NMR:** ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300K):  $\delta$  = 6.28 (pt, 4H, CpH); 6.19 (pt, 4H, CpH); 2.27 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4H, H-1'); 1.72 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 6H, H-2')

### *Bis*( $\eta^5$ -octylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (**73**)<sup>32</sup>

3.54 g (20.0 mmol) Octylcyclopentadien (**19**) in 30 ml Tetrahydrofuran werden bei 0 °C mit 11.5 ml (19.0 mmol, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt und zwei Stunden gerührt. Dazu gibt man eine Suspension von 2.22 g (9.50 mmol)

Zirconiumtetrachlorid in 30 ml Tetrahydrofuran und rührt das erhaltene Gemisch über Nacht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum extrahiert man den Rückstand zweimal mit Dichlormethan. Die erhaltene Lösung engt man bis zur Trockne ein und wäscht das farblose Pulver mit 15 ml Pentan. Abschließend trocknet man im Vakuum.

**Ausbeute:** 2.65 g (5.13 mmol, 54 %).

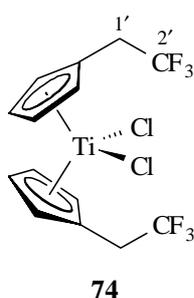


**<sup>1</sup>H-NMR:** ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300K):  $\delta$  = 6.27 (pt, 4H, CpH); 6.18 (pt, 4H, CpH); 2.60 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 4H, CpCH<sub>2</sub>R); 1.48, 1.25, 0.86 (je m, zusammen 30H, Octyl-H).

*Bis*[ $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl]titandichlorid (**74**)<sup>32</sup>

7.10 ml (11.4 mmol, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium werden bei -78 °C zu 1.72 g (11.7 mmol) 2',2',2'-Trifluorethylcyclopentadien (**33**) in 60 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach fünf Minuten Reaktionszeit wird eine ebenfalls auf -78 °C abgekühlte Suspension von 1.96 g (5.88 mmol) Tetrachlorobis(tetrahydrofurano)titan (**10**), gelöst in 40 ml Tetrahydrofuran hinzugegeben und die erhaltene Suspension langsam aufgetaut. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt anschließend zweimal mit je 60 ml Dichlormethan aus dem Rückstand extrahiert. Man engt bis zur Trockene ein, wäscht zweimal mit wenig Pentan und isoliert das Produkt als rotes Pulver.

**Ausbeute:** 727 mg (1.76 mmol, 30 %) [Lit.: 37 %]



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 5.39 (m, 8H, CpH); 3.24 (q,  $^3J_{\text{HF}} = 12.0$  Hz, 4H, H-1').

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D]-Chloroform; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta$  = 141.3 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 278$  Hz, C-2'); 125.8, 113.3 (Cp); 123.9 (ipso-Cp); 36.2 (q,  $^2J_{\text{FC}} = 30.5$  Hz, C-1').

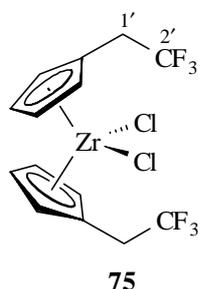
<sup>32</sup> J. Ruwwe, *Dissertation*, Münster **1998**.

$^{19}\text{F}$ -NMR ([D]-Chloroform; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -65.1$  (t,  $^3J_{\text{HF}} = 12.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ).

*Bis*[ $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl]zirconiumdichlorid (**75**)<sup>32</sup>

1.72 g (11.7 mmol) 2',2',2'-Trifluorethylcyclopentadien (**33**) werden in 60 ml Tetrahydrofuran gelöst, auf  $-78$  °C gekühlt und mit 7.10 ml (11.4 mmol, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Nach fünf Minuten Reaktionszeit wird eine ebenfalls auf  $-78$  °C abgekühlte Suspension von 2.22 g (5.88 mmol) Tetrachlorobis(tetrahydrofurano)zirconium (**11**) in 40 ml Tetrahydrofuran hinzugegeben und die erhaltene Suspension langsam aufgetaut. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt anschließend zweimal mit je 60 ml Dichlormethan aus dem Rückstand extrahiert. Man engt die organische Phase bis zur Trockene ein, wäscht zweimal mit wenig Pentan und isoliert das gelbe Pulver.

**Ausbeute:** 1.66 g (3.64 mmol, 62 %) [Lit.: 70 %]



$^1\text{H}$ -NMR ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 5.82$  (pt, 4H, Cp $\underline{H}$ ); 5.39 (pt, 4H, Cp $\underline{H}$ ); 3.24 (q,  $^3J_{\text{HF}} = 12.0$  Hz, 4H, H-1').

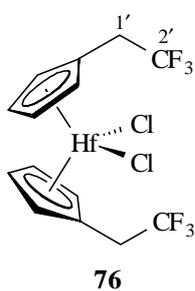
$^{13}\text{C}$ -NMR ([D]-Chloroform; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 125.4$  (q,  $^1J_{\text{CF}} = 275$  Hz, C-2'); 122.3 (ipso-Cp); 120.8, 119.9 (Cp); 35.2 (q,  $^2J_{\text{FC}} = 31$  Hz, C-1').

$^{19}\text{F}$ -NMR ([D]-Chloroform; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -65.1$  (t,  $^3J_{\text{HF}} = 12.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ).

*Bis*[ $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl]hafniumdichlorid (**76**)<sup>32</sup>

Zu 5.18 mmol 2',2',2'-Trifluorethylcyclopentadien (**33**) in 30 ml Tetrahydrofuran werden bei  $-78$  °C mit 3.14 ml (5.18 mmol, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Nach fünf Minuten Reaktionszeit werden 800 mg (2.50 mmol) Hafniumtetrachlorid gelöst in 30 ml Tetrahydrofuran zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene eingengt und das Produkt durch Extraktion mit Pentan isoliert. Anschließend trocknet man im Vakuum.

**Ausbeute:** 1.62 g (3.55 mmol, 58 %) [Lit.: 64 %]



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 5.73$  (pt, 4H, CpH); 5.31 (pt, 4H, CpH); 3.24 (q,  $^3J_{\text{HF}} = 11.3$  Hz, 4H, H-1').

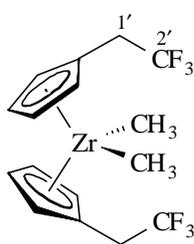
**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 129.7$  (ipso-Cp); 118.2, 110.4 (Cp); 36.1 (q,  $^2J_{\text{FC}} = 30$  Hz, C-1'). Die Resonanz des C-2' wurde nicht beobachtet.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 282.4 MHz, 300 K)  $\delta = -65.8$  (t,  $^3J_{\text{HF}} = 11.3$  Hz,  $\text{CF}_3$ ).

*Bis* $[\eta^5\text{-(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl}]$ dimethylzirconium (**77**)<sup>32</sup>

Zu einer Suspension von 510 mg (1.12 mmol) Bis $[\eta^5\text{-(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl}]$ zirconiumdichlorid (**75**) in 20 ml Diethylether werden bei  $-78$  °C langsam 1.24 ml (1.12 mmol, 1.8 molare Lösung in Diethylether) Methyllithium getropft. Anschließend läßt man die Reaktionslösung langsam auftauen, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und erhält das Produkt durch zweimalige Extraktion mit Pentan als beigen wachsartigen Feststoff. Aus Pentan lassen sich bei  $-30$  °C nach fünf Tagen röntgenfähige farblose Kristalle generieren.

**Ausbeute:** 300 mg (0.82 mmol, 73 %) [Lit.: 63 %]



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}]$ -Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 5.39$  (m, 8H, CpH); 3.24 (q,  $^3J_{\text{HF}} = 12.0$  Hz, 4H, H-1'); -0.52 (s, 6H, Zr-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $[\text{D}]$ -Chloroform; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 127.2$  (ipso-Cp); 112.5 (q,  $^1J_{\text{FC}} = 294$  Hz, C-2'); 112.9, 108.4 (Cp); 33.1 (t,  $^2J_{\text{FC}} = 22.8$  Hz, C-1'); 31.7 (CH<sub>3</sub>).

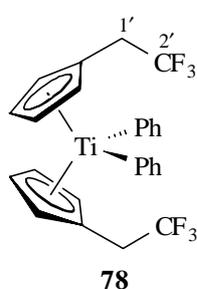
**$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $[\text{D}]$ -Chloroform; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -65.1$  (t,  $^3J_{\text{HF}} = 12.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ).

*Bis*[ $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl]titandiphenyl (**78**)

133 mg (0.32 mmol) Bis[ $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl]titandichlorid (**74**) werden in 10 ml Diethylether gelöst und bei -78 °C mit 0.29 ml (0.64 mmol, 2.2 molare Lösung in Diethylether) Phenyllithium versetzt. Man läßt die Reaktionslösung langsam auftauen, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert das Produkt zweimal mit Pentan. Bei -30 °C können über Nacht rote, röntgenfähige Nadeln generiert werden.

**Ausbeute:** 125 mg (0.25 mmol, 78 %)

**Smp.:** 121.8 °C



**$^1\text{H-NMR}$**  ([D<sub>8</sub>]-Toluol; 599.9 MHz, 300 K):  $\delta$  = 7.15 (m, 4H, ortho-Ph); 6.96 (m, 2H, para-Ph); 6.94 (m, 4H, meta-Ph); 5.66 (pt, 4H, CpH); 5.31 (pt, 4H, CpH); 2.04 (q,  $^3J_{\text{HF}} = 11.3$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ([D]-Chloroform; 50.3 MHz; 300 K):  $\delta$  = 135.3 (ipso-Cp); 112.0 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 291$  Hz, C-2'); 128.9, 128.6, 128.1 (Ph); 118.3, 113.0 (Cp); 33.4 (t,  $^2J_{\text{FC}} = 22.7$  Hz, C-1'). Die Resonanz der quartären C-Atome der Phenylsubstituenten wurden nicht beobachtet.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  ([D]-Chloroform; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta$  = -60.61 (t,  $^3J_{\text{HF}} = 11.3$  Hz, CF<sub>3</sub>).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3032 (w, Aryl); 2961 (m); 1417 (m); 1351 (m); 1248 (br s); 1070 (s); 917 (m); 815 (s); 670 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** für C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>F<sub>6</sub>Ti (495.9 g / mol):  
ber.: C: 62.92 % H: 4.47 %  
gef.: C: 62.59 % H: 4.58 %

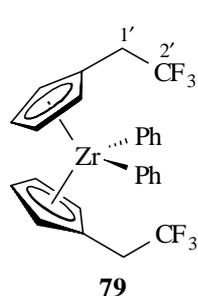
*Bis*[ $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl]zirconiumdiphenyl (**79**)

157 mg (0.34 mmol) Bis[ $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl]zirconiumdichlorid (**75**) in 10 ml Diethylether werden bei -78 °C langsam mit 0.31 ml (0.69 mmol, 2.2 molare Lösung

in Diethylether) Phenyllithium versetzt. Man läßt die gelbe Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur auftauen, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert das Produkt zweimal mit Pentan. Bei -30 °C bilden sich über Nacht farblose röntgenfähige Kristalle aus.

**Ausbeute:** 130 mg (0.25 mmol, 71 %)

**Smp.:** 122.8 °C (Zersetzung bei 209.6 °C)



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_8]$ -Toluol; 599.9 MHz, 300 K):  $\delta = 7.05$  (m, 4H, ortho-Ph); 6.96 (m, 2H, para-Ph); 6.94 (m, 4H, meta-Ph); 5.52 (pt, 4H, Cp $\underline{H}$ ); 5.41 (pt, 4H, Cp $\underline{H}$ ); 2.04 (q,  $^3J_{\text{HF}} = 11.3$  Hz, 4H, CH $\underline{2}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $[\text{D}]$ -Chloroform; 50.3 MHz, 300K):  $\delta = 137.3$  (ipso-Cp); 112.0 (q,  $^1J_{\text{FC}} = 294$  Hz, C-2'); 129.9, 129.7, 128.5 (Ph); 118.3, 112.0 (Cp); 33.1 (t,  $^2J_{\text{FC}} = 22.8$  Hz, C-1'). Die Resonanz der quartären C-Atome der Phenylsubstituenten wurden nicht beobachtet.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $[\text{D}]$ -Chloroform; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -87.6$  (t,  $^3J_{\text{HF}} = 11.3$  Hz, CF $\underline{3}$ ).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3046$  (w, Aryl); 2967 (m); 1427 (m); 1348 (m); 1262 (br s); 1078 (br s); 907 (m); 815 (s); 670 (s); 611 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

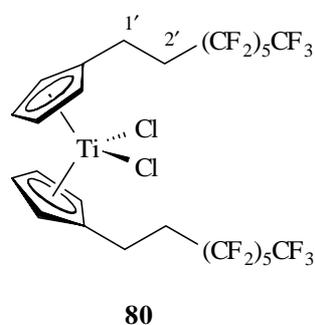
**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{Zr}$  (539.2 g / mol):  
ber.: C: 57.87 % H: 4.11 %  
gef.: C: 57.62 % H: 4.42 %

*Bis*[ $\eta^5$ -(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorocyclopentadienyl)titandichlorid (**80**)<sup>32</sup>

Eine Lösung von 750 mg (1.82 mmol) 1'H, 1'H, 2'H, 2'H-Perfluorocyclopentadien (**34**) in 40 ml Tetrahydrofuran wird bei -78 °C mit 1.04 ml (1.73, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt und nach fünfminütigem Rühren mit einer auf die gleiche Temperatur gekühlten Suspension von 168 mg (0.88 mmol) Tetrachlorobis(tetrahydrofurano)titan (**10**) in 45 ml Tetrahydrofuran versetzt. Man läßt die erhaltene braune Suspension auf Raumtemperatur auftauen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das Produkt wird

durch Extraktion mit Dichlormethan und Umkristallisation aus diesem Lösungsmittel in Form eines rotbraunen Pulvers isoliert.

**Ausbeute:** 100 mg (0.11 mmol, 12 %) [Lit.: 12 %]



**<sup>1</sup>H-NMR:** ([D]-Chloroform; 200.1 MHz; 300 K):  $\delta = 6.39$  (pt, 4H, CpH); 6.28 (pt, 4H, CpH); 3.12 (m, 4H, H-1'); 2.48 (m, 4H, H-2').

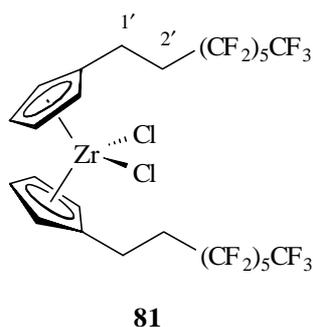
**<sup>13</sup>C-NMR:** ([D]-Chloroform; 50.3 MHz; 300 K):  $\delta = 120.2$ ; 115.1 (Cp); 111.4 (ipso-Cp); 30.8 (t,  $^2J_{FC} = 21$  Hz, C-2'); 21.0 (C-1'). Die Resonanzen der C-Atome C-3' bis C-8' wurden nicht beobachtet.

**<sup>19</sup>F-NMR:** ([D]-Chloroform; 282.4 MHz; 300 K):  $\delta = -81.0$  (m, 6F, CF<sub>3</sub>); -114.3, -122.1, -123.1, -123.6, -126.3 (je m, 20F, CF<sub>2</sub>).

*Bis*[ $\eta^5$ -(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorooctyl)cyclopentadienyl]zirconiumdichlorid (**81**)<sup>32</sup>

980 mg (2.38 mmol) 1'H, 1'H, 2'H, 2'H-Perfluorooctylcyclopentadien (**34**) werden in 60 ml Tetrahydrofuran gelöst, bei -78 °C mit 1.50 ml (2.38 mmol, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt und 15 Minuten gerührt. Zu dieser Lösung gibt man eine auf -78 °C gekühlte Suspension von 426 mg (1.13 mmol) Tetrachlorobis(tetrahydrofurano)zirconium (**11**) in 40 ml Tetrahydrofuran und läßt die Reaktionslösung über Nacht auftauen. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert das Produkt dreimal mit 50 ml Dichlormethan. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum erhält man ein farbloses Pulver.

**Ausbeute:** 490 mg (0.50 mmol, 44%) [Lit.: 50 %]



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 6.33$  (pt, 4H, CpH); 6.24 (pt, 4H, CpH); 2.98 (m, 4H, 1'-H); 2.09 (m, 4H, 2'-H).

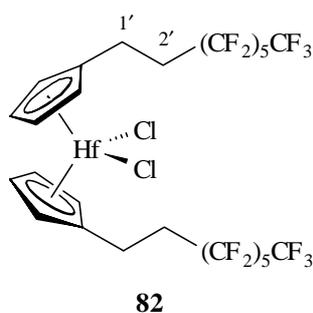
**<sup>13</sup>C-NMR**: ([D]-Chloroform; 50.1 MHz, 300 K):  $\delta = 121.2$ ; 117.2 (RCp); 111.6 (ipso-Cp); 31.3 (t,  $^2J_{FC} = 21$  Hz, C-2'); 21.0 (C-1'). Die Resonanzen der C-Atome C-3' bis C-8' wurden nicht detektiert.

**<sup>19</sup>F-NMR** ([D]-Chloroform; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -81.0$  (m, 6F, CF<sub>3</sub>); -114.5, -122.0, -123.0, -123.6, -126.3 (je m, 20F, CF<sub>2</sub>).

*Bis*[ $\eta^5$ -(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorooctyl)cyclopentadienyl]hafniumdichlorid (**82**)<sup>32</sup>

871 mg (2.11 mmol) 1'H, 1'H, 2'H, 2'H-Perfluorooctylcyclopentadien (**34**) in 40 ml Tetrahydrofuran werden bei -78 °C mit 1.31 ml (2.11 mmol, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt und nach fünfminütigem Rühren mit einer auf -78 °C gekühlten Suspension von 305 mg (1.05 mmol) Hafniumtetrachlorid in 45 ml Tetrahydrofuran versetzt. Man läßt die erhaltene braune Suspension auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das Produkt wird durch Extraktion mit Dichlormethan und zweimaligem Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel in Form eines grauen Pulvers isoliert.

**Ausbeute:** 304 mg (0.28 mmol, 26 %) [Lit.: 38 %]



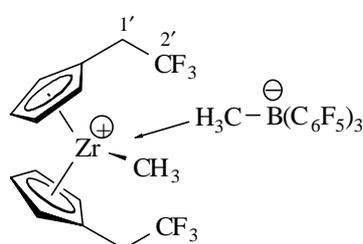
**<sup>1</sup>H-NMR**: ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 5.57$  (pt, 4H, CpH); 5.47 (pt, 4H, CpH); 2.86 (m, 4H, 1'-H); 2.10 (m, 4H, 2'-H).

**<sup>13</sup>C-NMR**: ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 125.0$  (ipso-Cp); 115.7, 110.2 (Cp); 31.5 (t,  $^2J_{FC} = 21$  Hz, C-2'); 20.9 (C-1'). Die Resonanzen von C-3' bis C-8' wurden nicht beobachtet.

**$^{19}\text{F}$ -NMR:** ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -81.2$  (m, 6F,  $\text{CF}_3$ ); -114.2, -121.9, -122.9, -123.4, -126.2 (je m, 20F,  $\text{CF}_2$ ).

Reaktion von Bis[ $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl]dimethylzirconium (**77**) mit Tris-(pentafluorphenyl)boran (**1**) zu (**83**)

170 mg (0.41 mmol) Bis[ $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl]dimethylzirconium (**77**) und 210 mg (0.41 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran (**1**) werden in 5 ml  $[\text{D}_6]$ -Benzol für 15 Minuten gerührt und anschließend NMR-spektroskopisch vermessen.

**83**

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $[\text{D}_8]$ -Toluol; 599.8 MHz, 300 K):  $\delta = 5.27$  (br s, 8H, CpH); 2.38 (br s, 4H,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ); 0.05 bis -0.03 (br s, 6H, Zr- $\text{CH}_3$  und  $(\text{CH}_3)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ).

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $[\text{D}_8]$ -Toluol; 599.8 MHz, 273 K):  $\delta = 5.65, 5.35, 5.07, 4.97$  (je br s, je 2H, CpH); 2.38 (br s, 2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ); 2.17 (br s, 2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ); 0.01 (br s, 3H, Zr- $\text{CH}_3$ ); -0.08 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ).

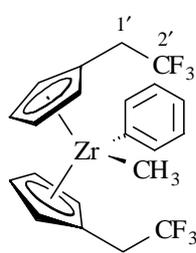
**$^1\text{H}$ -NMR** ( $[\text{D}_8]$ -Toluol; 599.8 MHz, 213 K):  $\delta = 5.61, 5.30, 4.92, 4.83$  (je m, je 2H, CpH); 2.34, 2.13 (je ps-quint,  $^2J_{\text{HH}} = 4.2$  Hz,  $^3J_{\text{HF}} = 10.2$ , je 2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ); -0.01 (br s, 3H, Zr- $\text{CH}_3$ ); -0.08 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $[\text{D}_8]$ -Toluol; 150.8 MHz, 300 K):  $\delta = 148.6$  (dm,  $^1J_{\text{FC}} = 233$  Hz, ortho- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ); 139.8 (d,  $^1J_{\text{FC}} = 246$  Hz, para- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ); 137.7 (d,  $^1J_{\text{FC}} = 249$  Hz, meta- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ); 125.0 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 275$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); 122.0 (Cp); 116.1 (br, ipso- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ); 114.6, 113.1, 112.9, 110.8 (je Cp); 45.5 (Zr- $\text{CH}_3$ ); 34.2 (q,  $^2J_{\text{FC}} = 31$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ); -0.8 ( $\text{CH}_3$ ) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** ( $[\text{D}_8]$ -Toluol; 564.2 MHz, 300 K):  $\delta = -63.3$  (t,  $^3J_{\text{HF}} = 10.2$  Hz, 6F,  $\text{CF}_3$ ); -135.1 (m, 6F, ortho- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ); -159.3 (m, 3F, para- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ); -164.9 (m, 6F, meta- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ).

Bis[ $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl]methylphenylzirconium (**84**)

32 mg (0.77 mmol) Bis[ $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl]dimethylzirconium (**77**) und 39 mg (0.77 mmol) [Tributylammonium][tetraphenylborat] (**4**) werden in 5 ml [D<sub>5</sub>]-Brombenzol für 30 Minuten auf 65 °C erhitzt und anschließend NMR-spektroskopisch vermessen. Bei der Umsetzung wird Methan frei. Als Produkt entstehen Bis( $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl)methylphenylzirconium (**54**) sowie Triphenylboran und Tributylamin und Methan. Außerdem sind im Spektrum aufgrund der nicht vollständigen Umsetzung noch Signale der Edukte zu beobachten. Die Signale von Tetraphenylborat wurden zur besseren Übersicht nur im <sup>1</sup>H-NMR aufgeführt.



**84**

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Toluol; 599.8 MHz, 300 K):  $\delta$  = 7.61 (m, 6H, ortho-BPh<sub>3</sub>); 7.42 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, para-BPh<sub>3</sub>); 7.33 (m, 6H, meta-BPh<sub>3</sub>); 7.07 (m, 2H, meta-Ph); 7.00 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, para-Ph, überdeckt durch BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>-Signal); 6.72 (m, 2H, ortho-Ph); 6.01 (m, 2H, CpH); 5.88 (m, 2H, CpH); 5.63 (m, 2H, CpH); 5.57 (m, 2H, CpH); 2.84 (dq, 2H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 10.5 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>); 2.72 (dq, 2H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 10.5 Hz, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>); 2.15 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>, NBu); 1.16 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>, NBu); 0.83 (br s, 3H, CH<sub>3</sub>, NBu); 0.16 (s, 4H, CH<sub>4</sub>); -0.16 (s, 3H, Zr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Toluol; 150.8 MHz, 300 K):  $\delta$  = 143.1 (ipso-BPh<sub>3</sub>); 138.6 (meta-BPh<sub>3</sub>); 131.0 (para-BPh<sub>3</sub>); 127.4 (ortho-BPh<sub>3</sub>); 127.2 (meta-Ph); 125.5 (para-Ph); 133.9 (ortho-Ph); 114.9 (Cp); 115.1 (Cp); 108.2 (Cp); 107.4 (Cp); 34.9 (CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>); 35.1 (CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>); 53.4 (CH<sub>2</sub>, NBu); 20.7 (CH<sub>2</sub>, NBu); 14.0 (CH<sub>3</sub>, NBu); 35.8 (Zr-CH<sub>3</sub>). Die CF<sub>3</sub>-Gruppen erzeugen ein breites Quartett bei 125.7 (<sup>1</sup>J<sub>FC</sub> = 278 Hz).

**GCOSY** ([D<sub>8</sub>]-Toluol; 599.8 MHz, 300 K):  $\delta$  = 7.61 / 7.42, 7.33 (ortho-BPh<sub>3</sub> / para-BPh<sub>3</sub>, meta-BPh<sub>3</sub>); 7.42 / 7.61, 7.33 (para-BPh<sub>3</sub> / ortho-BPh<sub>3</sub>, meta-BPh<sub>3</sub>); 7.33 / 7.61, 7.42 (meta-BPh<sub>3</sub> / ortho-BPh<sub>3</sub>, para-BPh<sub>3</sub>); 7.07 / 7.00, 6.72 (meta-Ph / para-Ph, ortho-Ph); 7.00 / 7.07, 6.72 (para-Ph / meta-Ph, ortho-Ph); 6.72 / 7.07, 7.00 (ortho-Ph / meta-Ph, para-Ph); 6.01 / 5.88, 5.63, 5.57 (CpH / CpH); 5.88 / 6.01, 5.63, 5.57 (CpH / CpH); 5.63 / 6.01, 5.88, 5.57 (CpH / CpH); 5.57 / 6.01, 5.88, 5.63 (CpH / CpH); 2.84 / 2.72 (CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> / CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>); 2.72 / 2.84 (CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> / CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>); 1.16 / 0.83 (CH<sub>2</sub>, NBu / CH<sub>3</sub>, NBu); 0.83 / 1.16 (CH<sub>3</sub>, NBu / CH<sub>2</sub>, NBu).

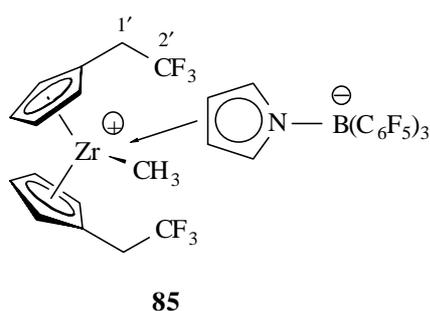
**GHSQC** ([D<sub>8</sub>]-Toluol; 599.8 MHz, 300 K):  $\delta = 7.61 / 138.6$  (meta-BPh<sub>3</sub>); 7.42 / 131.0 (para-BPh<sub>3</sub>); 7.33 / 127.4 (ortho-BPh<sub>3</sub>); 7.07 / 127.2 (meta-Ph); 7.00 / 125.5 (para-Ph); 6.72 / 133.9 (ortho-Ph); 6.01 / 114.9 (Cp $\underline{H}$  / Cp); 5.88 / 115.1 (Cp $\underline{H}$  / Cp); 5.63 / 108.2 (Cp $\underline{H}$  / Cp); 5.57 / 107.4 (Cp $\underline{H}$  / Cp); 2.84, 2.72 / 34.9 (CH $\underline{2}$ CF<sub>3</sub> /  $\underline{C}$ H<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>); 2.15 / 53.4 (CH $\underline{2}$ , NBu /  $\underline{C}$ H<sub>2</sub>, NBu); 1.16 / 20.7 (CH $\underline{2}$ , NBu /  $\underline{C}$ H<sub>2</sub>, NBu); 0.83 / 14.0 (CH $\underline{3}$ , NBu /  $\underline{C}$ H<sub>3</sub>, NBu); -0.16 / 35.8 (Zr-CH $\underline{3}$  / Zr- $\underline{C}$ H<sub>3</sub>).

**NOE-DIFF.** ([D<sub>8</sub>]-Toluol; 599.8 MHz, 300 K): Einstrahlpunkt  $\delta = 7.61$  (ortho-Ph): Signalverstärkung bei  $\delta = 7.07$  (meta-Ph); 5.88 (s, 2H, Cp $\underline{H}$ ); 5.63 (s, 2H, Cp $\underline{H}$ ); 5.57 (s, 2H, Cp $\underline{H}$ ); 0.16 (Zr-CH $\underline{3}$ ).

**<sup>19</sup>F-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Toluol; 564.2 MHz, 300 K):  $\delta = -65.7$  (t, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 10.5 Hz, 6F, CF $\underline{3}$ ).

Reaktion von Bis[ $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl]zirconiumdimethyl (**77**) mit [Pyrrolium][N-tris(pentafluor)phenylborat] (**3**) zu (**85**)

10.0 mg (0.02 mmol) Bis[ $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl]dimethylzirconium (**77**) und 13.9 mg (0.02 mmol) [Pyrrolium][N-tris(pentafluor)phenylborat] (**3**) werden in 5 ml [D<sub>8</sub>]-Toluol für 60 Minuten auf 60 °C erhitzt und anschließend NMR-spektroskopisch vermessen. Bei der Umsetzung wird Methan-Bildung beobachtet.



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Toluol; 599.8 MHz, 300 K):  $\delta = 7.00$  (s, 2H, H-2 und H-5 am Pyrrolring); 5.55 (m, 2H, Cp $\underline{H}$ ); 5.12 (m, 2H, Cp $\underline{H}$ ); 5.03 (m, 2H, Cp $\underline{H}$ ); 4.92 (m, 2H, H-3 und H-4 am Pyrrolring); 4.77 (m, 2H, Cp $\underline{H}$ ); 2.58 (dq, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 10.6 Hz, 2H, CH $\underline{2}$ CF<sub>3</sub>); 2.29 (dq, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 10.6 Hz, 2H, CH $\underline{2}$ CF<sub>3</sub>); 0.11 (s, 4H, CH $\underline{4}$ ); -0.40 (s, 3H, Zr-CH $\underline{3}$ ).

**GCOSY** ([D<sub>8</sub>]-Toluol; 599.8 MHz, 300 K):  $\delta = 7.00 / 4.92$  (H-2, H-5 am Pyrrolring / H-3, H-4 am Pyrrolring) 5.55 / 5.12, 5.03, 4.77 (Cp $\underline{H}$  / je 1H, Cp $\underline{H}$ ); 5.12 / 5.55, 5.03, 4.77 (Cp $\underline{H}$  / Cp $\underline{H}$ ); 5.03 / 5.55, 5.12, 4.77 (Cp $\underline{H}$  / Cp $\underline{H}$ ); 4.77 / 5.55, 5.12, 5.03 (Cp $\underline{H}$  / Cp $\underline{H}$ ); 4.92 / 7.00 (H-3, H-4 am Pyrrolring / H-2, H-5 am Pyrrolring); 2.58 / 2.29 (CH $\underline{2}$ CF<sub>3</sub> / CH $\underline{2}$ CF<sub>3</sub>); 2.29 / 2.58 (CH $\underline{2}$ CF<sub>3</sub> / CH $\underline{2}$ CF<sub>3</sub>).

**GHSQC** ([D<sub>8</sub>]-Toluol; 599.8 MHz, 300 K):  $\delta = 7.00 / 140.2, 137.8$  (H-2, H-5 am Pyrrolring / C-2, C-5); 5.55 / 118.0 (CpH); 5.12 / 109.7 (CpH); 5.03 / 115.5 (CpH); 4.92 / 103.2, 101.1 (H-3, H-4 am Pyrrolring / C-3, C-4); 4.77 / 112.0 (CpH); 2.58 / 34.3 (CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> / CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>); 2.29 / 34.6 (CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> / CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>); -0.40 / 45.0 (Zr-CH<sub>3</sub> / Zr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Toluol; 150.8 MHz, 300 K):  $\delta = 148.4$  (m, ortho-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 140.2, 137.8 (C-2, C-5 am Pyrrolring); 139.5 (m, para-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 137.2 (m, meta-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 118.0 (Cp); 116.3 (m, ipso-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 109.7 (Cp); 115.5 (Cp); 103.2, 101.1 (C-3, C-4 am Pyrrolring); 112.0 (Cp); 34.6 (CF<sub>3</sub>); 34.3 (CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>); 45.0 (Zr-CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Toluol; 564.2 MHz, 300 K):  $\delta = -65.9$  (t, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 10.2 Hz, 6F, CF<sub>3</sub>); -131.1 (m, 6F, ortho-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); -157.5 (m, 3F, para-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); -163.6 (m, 6F, meta-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

*Photolyse von Bis[ $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl]diphenylzirconium (79) zu (86)*

10.0 mg (1.85  $\mu$ mol) Bis[ $\eta^5$ -(2',2',2'-trifluorethyl)cyclopentadienyl]diphenylzirconium (79) werden in 0.8 ml [D<sub>8</sub>]-Toluol gelöst und im abgeschmolzenen NMR-Rohr in einem Rayonet-Reaktor<sup>33</sup> mit UV-Strahlung ( $\lambda = 350$  nm) bei Raumtemperatur belichtet. Nach drei, 15 und 30 Minuten wird die Probe NMR-spektroskopisch vermessen. Dabei kann eine zunehmende Verfärbung der Probe von gelb nach dunkelrot beobachtet werden. Bei den Produkten handelt es sich um eine oligomere Zirconocenspezies und Fluorbenzol. Vergleichbare Ergebnisse werden durch Erhitzen der Probe auf 60 °C für 1.5 Stunden oder bei der Verwendung der analogen Titan-Verbindung 78 erzielt. Durch Zugabe von Dimethylbutadien ließ sich kein identifizierbares Zwischenprodukt abfangen

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Toluol; 599.9 MHz, 300 K):  $\delta = 7.33$  (ps d, ortho-Ph-F); 7.13 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 2H, meta-Ph-F); 7.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 1H, para-Ph-F); 6.2-4.9 (m, CpH); 5.41 (pt, 4H, CpH); 2.04 (q, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 11.1 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Toluol; 564.2 MHz, 300 K):  $\delta = -87.1; -87.2; -87.3; -87.4; -87.5; -87.6; -88.0; -88.2; -88.3$  (je t, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 11.1 Hz).

<sup>33</sup> Rayonet Ultraviolet Products, Photochemischer Reactor bestückt mit 6 Röhren, Southern N. E. Ultraviolet Co.

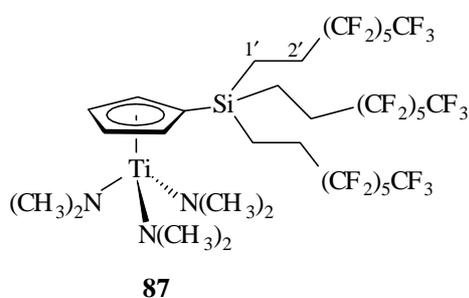
**1-TOCSY** ( $[D_8]$ -Toluol; 599.9 / 90.6 MHz, 300 K): Einstrahlpunkt  $\delta = 7.33$  (ortho-Ph-F) ppm;  $\delta = 7.13$  (meta-Ph-F); 7.06 (para-Ph-F) ppm.

### 9.13 Synthese fluorierter Halbsandwich-Komplexe

[Tris(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)silylcyclopentadienyl]tris(dimethylamido)titan (**87**)

1.00 g (0.88 mmol) [Tris(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)silylcyclopentadienyl] (**37**) werden in 10 ml Toluol gelöst und mit 198 mg (0.88 mmol) Tetrakis(dimethylamido)titan (**12**) umgesetzt. Die Lösung verfärbt sich dabei nach wenigen Minuten dunkelrot. Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, rührt den Rückstand mit Pentan auf, lagert die Reaktionslösung einige Stunden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  und filtriert anschließend die Pentanphase ab. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man ein tiefrotes, viskoses Öl.

**Ausbeute:** 1.04 g (0.79 mmol, 90 %)



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Benzol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 5.99$  (s, 2H, CpH); 5.89 (s, 2H, CpH); 2.97 (s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.03 (m, 6H, H-2'); 0.91 (m, 6H, H-1').

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Benzol; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 119.0$  (Cp); 114.4 (Cp); 112.3 (Cp-Si); 50.4 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 25.3 (C-2'); 3.4 (C-1').

**$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $[D_6]$ -Benzol; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -81.0$  (m,  $\text{CF}_3$ ); -115.4, -121.7, -122.7, -123.0, -126.1 (je m,  $\text{CF}_2$ ).

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu} = 2927$  (vs); 2861 (s); 1466 (s); 1387 (m); 1268 (w); 1137 (w); 808 (w); 729 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

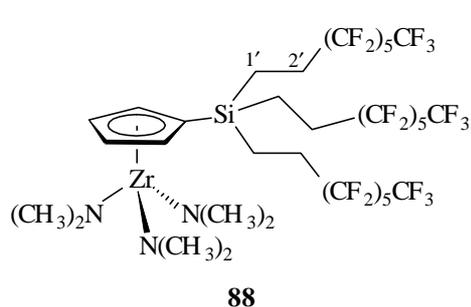
**Elementaranalyse**

für  $C_{35}H_{34}SiF_{39}N_3Ti$  (1313.6 g / mol) ber.: C: 32.00 % H: 2.61 % N: 3.20 %  
 gef.: C: 30.93 % H: 2.44 % N: 2.69 %

*[Tris(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)silylcyclopentadienyl]tris(dimethylamido)zirconium*  
**(88)**

1.00 g (0.88 mmol) [Tris(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)silylcyclopentadien] (**37**) werden in 10 ml Toluol gelöst und mit 235 mg (0.88 mmol) Tetrakis(dimethylamido)-zirconium (**13**) versetzt. Man läßt drei Tage bei Raumtemperatur rühren und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Zur Aufreinigung extrahiert man den Rückstand mit Pentan, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und isoliert das Produkt als gelbes Öl.

**Ausbeute:** 1.07 g (0.79 mmol, 90 %)



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta$   
 = 6.52 (s, 2H, CpH); 6.48 (s, 2H, CpH); 2.89 (s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.18 (m, 6H, H-2'); 1.18 (m, 6H, H-1').

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta$   
 = 120.3 (Cp); 116.3 (Cp); 111.4 (Cp-Si); 52.1 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 25.6 (C-2'); 3.1 (C-1').

**<sup>19</sup>F-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Tetrahydrofuran; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta$  = -80.9 (m, CF<sub>3</sub>); -115.3, -121.7, -122.7, -123.0, -126.1 (je m, CF<sub>2</sub>).

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 2919 (s); 2860 (s); 1448 (s); 1367 (m); 1256 (s); 808 (s); 730 (m); 570 (w) cm<sup>-1</sup>.

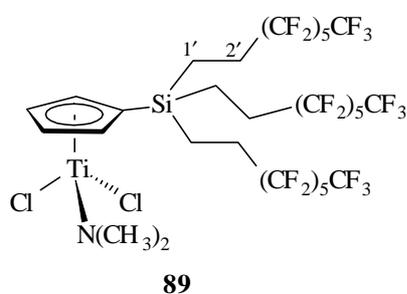
**Elementaranalyse**

für  $C_{35}H_{34}SiF_{39}N_3Zr$  (1356.9 g / mol) ber.: C: 30.98 % H: 2.53 % N: 3.10 %  
 gef.: C: 30.80 % H: 2.47 % N: 3.11 %

[Tris(1'-H,1''-H,2'-H,2''-H-perfluorooctyl)silylcyclopentadienyl](dimethylamido)dichlorotitan  
(89)

1.04 g (0.79 mmol) [Tris(1'-H,1''-H,2'-H,2''-H-perfluorooctyl)silylcyclopentadienyl]tris(dimethylamido)titan (**87**) werden in 30 ml Toluol gelöst und mit 2.84 mg (2.62 mmol) Trimethylsilylchlorid versetzt. Man läßt über Nacht rühren und extrahiert das Produkt anschließend mit Perfluormethylcyclohexan aus der Toluol-Phase. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt als dunkelrotes, hochviskoses Öl isoliert.

**Ausbeute:** 0.63 g (0.49 mmol, 62 %)



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D]-Chloroform; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 6.86$  (pt, 2H, CpH), 6.66 (pt, 2H, CpH), 3.84 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.08 (m, 6H, H-2'), 1.19 (m, 6H, H-1').

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D]-Chloroform; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 127.3$  (Cp), 122.4 (Cp), 119.9 (Cp-Si), 54.5 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.3 (C-2'), 4.2 (C-1').

**<sup>19</sup>F-NMR** ([D]-Chloroform; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -81.2$  (m, CF<sub>3</sub>); -116.2, -122.2, -123.2, -123.6, -126.4 (je m, CF<sub>2</sub>).

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu} = 2921$  (vs); 2855 (s); 1453 (s); 1387 (m); 1256 (s); 959 (m); 808 (s); 729 (m); 567 (m) cm<sup>-1</sup>.

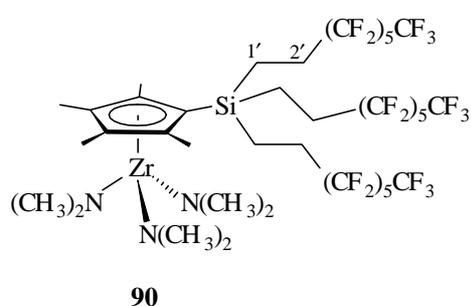
### Elementaranalyse

für C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>SiF<sub>39</sub>NCl<sub>2</sub>Ti (1296.4 g/mol): ber.: C: 28.72 % H: 1.71 % N: 1.08 %  
gef.: C: 28.34 % H: 1.72 % N: 0.93 %

*[Tris(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)silyltetramethylcyclopentadienyl]tris(dimethylamido)-zirconium (90)*

1.00 g (0.84 mmol) [Tris(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)]silyltetramethylcyclopentadien (**39**) werden in 10 ml Toluol gelöst und mit 224 mg (0.84 mmol) Tetrakis(dimethylamido)zirconium (**13**) versetzt. Man läßt drei Tage bei Raumtemperatur rühren und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Zur Aufreinigung extrahiert man den Rückstand mit Pentan und engt anschließend bis zur Trockene im Ölpumpenvakuum ein. Das Produkt ist ein gelbes Öl.

**Ausbeute:** 2.04 g (0.63 mmol, 75 %)



**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta$  = 2.80 (s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.11 (s, 6H, CpCH<sub>3</sub>); 2.01 (s, 6H, CpCH<sub>3</sub>); 1.95 (m, 6H, H-2'); 1.15 (m, 6H, H-1').

**<sup>19</sup>F-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Benzol; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta$  = -81.0 (m, CF<sub>3</sub>); -116.4, -122.1, -123.5, -126.3, -127.5 (je m, CF<sub>2</sub>).

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 2919 (vs); 2852 (s); 1457 (s); 1257 (s); 955 (m); 810 (m); 729 (s); 572 (m) cm<sup>-1</sup>.

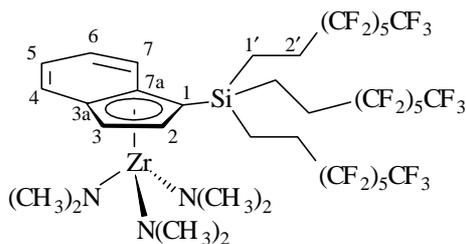
**Elementaranalyse**

für C<sub>39</sub>H<sub>42</sub>SiF<sub>39</sub>N<sub>3</sub>Zr (1413.2 g / mol) ber.: C: 33.15 % H: 3.00 % N: 2.97 %  
gef.: C: 32.56 % H: 2.86 % N: 2.24 %

*Tris(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)indenyltris(dimethylamido)zirconium (91)*

1.76 g (1.46 mmol) [Tris(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)silylinden (**40**) werden in 10 ml Toluol gelöst und mit 390 mg (1.46 mmol) Tetrakis(dimethylamido)zirconium (**13**) versetzt. Man läßt 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Das Produkt ist ein hellbraunes Öl.

**Ausbeute:** 2.04 g (1.45 mmol, 99 %)

**91**

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.5\text{-}7.3$  (m, 2H,  $\underline{\text{CH}}$ , H-4, H-7);  $7.0\text{-}6.9$  (m, 2H, H-5, H-6);  $6.41$  (m, 2H, H-2, H-3);  $2.67$  (s, 18H,  $\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ );  $1.95$  (m, 6H, H-2');  $1.15$  (m, 6H, H-1').

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 50.3 MHz, 300 K):  $\delta = 131.9, 130.0$  (C-3a, C-7a);  $124.4, 124.0$  (C-4, C-7);  $123.7, 123.5$  (C-5, C-6);  $104.1$  (C-1);  $96.8$  (C-3);  $92.5$  (C-2);  $43.9$  ( $\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ );  $25.9$  (C-2');  $3.1$  (C-1').

**$^{19}\text{F-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 282.4 MHz, 300 K):  $\delta = -81.3$  (m,  $\text{CF}_3$ );  $-115.9, -121.9, -123.0, -124.0, -126.3$  (je m,  $\text{CF}_2$ ).

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu} = 2921$  (vs);  $2852$  (s);  $1397$  (s);  $1248$  (m);  $1031$  (w);  $812$  (w);  $732$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Elementaranalyse

für $\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{SiF}_{39}\text{N}_3\text{Zr}$ (1407 g / mol)	ber.:	C: 33.29 %	H: 2.58 %	N: 2.99 %
	gef.:	C: 33.01 %	H: 2.74 %	N: 3.23 %

*Versuch zur Darstellung von [Tris(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)silylindenyl]tris(dimethylamido)titan (92)*

1.00 g (84.0 mmol) [Tris(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)]inden (**40**) werden in 10 ml Toluol gelöst und mit 188 mg (84.0 mmol) Tetrakis(dimethylamido)titan (**12**) versetzt. Man läßt zwei Stunden bei Raumtemperatur rühren und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Das Produkt ist ein dunkelrotes Öl. Die Verbindung zersetzt sich bereits während der Darstellung und Aufarbeitungsversuche blieben erfolglos.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $[\text{D}_6]$ -Benzol; 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 7.49\text{-}7.33$  (m, 2H,  $\underline{\text{CH}}$ , H-4, H-7);  $6.94\text{-}6.88$  (m, 2H, H-5, H-6);  $6.29$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz, H, H-2);  $6.25$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz, H, H-3);  $2.83$  (s, 18H,  $\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ );  $2.00$  (m, 6H, H-2');  $0.51$  (m, 6H, H-1').

Vergleichbare Probleme treten auch bei der Darstellung von [Tris(1'H,1'H,2'H,2'H-perfluorooctyl)silyltetramethylcyclopentadienyl]tris(dimethylamido)titan auf.

## 9.14 Löslichkeitsuntersuchungen

*Bestimmung der Löslichkeit von Ethen in Perfluormethylcyclohexan:*

In 10 ml Perfluormethylcyclohexan werden als interner Standard für die NMR-Integration 0.2015 mg (0.28 mmol) Bis(perfluorooctyl)butan (siehe bei **35**) unter Argon gelöst. Von dieser Lösung werden 1.00 ml in ein NMR-Rohr gegeben, auf 0 °C abgekühlt und für 5 Minuten im langsamen Gasstrom Ethen durchgeleitet. Die Lösung wird anschließend mit [D<sub>6</sub>]-Benzol versetzt und der Gehalt an Ethen im NMR-Integral zu  $(0.35 \pm 0.01)$  l Ethen pro Liter Perfluormethylcyclohexan bei 25 °C bestimmt. Das Experiment wurde dreimal wiederholt.

*Bestimmung der Löslichkeit von Bis( $\eta^5$ -(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorooctyl)cyclopentadienyl)-zirconiumdichlorid (**81**):*

98.5 g (0.10 mmol) Bis( $\eta^5$ -(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorooctyl)cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (**81**) werden mit 2.00 ml Perfluormethylcyclohexan versetzt und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wird über eine Fritte filtriert und der Niederschlag sorgfältig ausgewogen (70.0 mg). Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und der ölige Rückstand auf der Analysenwaage ausgewogen (28.1 mg).

Unlöslich:  $(70 \pm 2)$  mg von  $(99 \pm 2)$  mg aus  $(2.00 \pm 0.01)$  ml PFMCH

Löslich:  $(28 \pm 2)$  mg von  $(99 \pm 2)$  mg in  $(2.00 \pm 0.01)$  ml PFMCH

Die Löslichkeit von Bis( $\eta^5$ -(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorooctyl)cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (**81**) in Perfluormethylcyclohexan beträgt somit bei 25 °C:  $L = (0.014 \pm 0.003)$  mol/l

## 9.15 Polymerisation von Ethen

Ethen wird über eine Säule mit Molekularsieb zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren geleitet.<sup>34</sup>

<sup>34</sup> D. F. Shriver, M. A. Drezdon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2<sup>nd</sup> Ed. Wiley Interscience, 1986, 78.

*Polymerisation unter Ein-Phasen-Bedingungen:*

Die Polymerisationen werden in einem 11 *Büchi*-Glasautoklaven durchgeführt. In einem typischen Polymerisationsexperiment werden 300 ml Toluol im Argon-Gegenstrom in den Autoklaven gegeben, mit 20 ml einer 10.5 %igen Methylalumoxan-Lösung in Toluol versetzt und dann Ethen für ca. 45 Minuten bei einem Druck von 2 bar gesättigt. Dieser Druck wird auch während der Polymerisation konstant gehalten. Der Prekatalysator wird in 10 ml einer 10.5 %igen Methylalumoxan-Lösung in Toluol gelöst und fünf Minuten voraktiviert, bevor er dann in den Autoklaven eingespritzt wird. Nach 60 Minuten wird die Polymerisation durch Zugabe von 20 ml eines 1 : 1 Gemisches Methanol / verd. Salzsäure abgebrochen. Das ausgefallene Polyethylen wird auf einem Büchnertrichter isoliert und nacheinander mit Toluol, halbkonz. Salzsäure, Wasser und Aceton gewaschen. Anschließend wird das Polymer 12 Stunden im Vakuum getrocknet.

Nr.	Kat.	T [°C]	mg/ $\mu$ mol Kat	PE [g]	Aktivität	Smp. [°C]
1	<b>48</b>	20	18/30	0.93	155	126.7
2	<b>48</b>	60	18/30	0.38	63	124.0
3	<b>49</b>	20	19/30	1.58	264	129.5
4	<b>49</b>	60	19/30	2.89	482	129.3
5	<b>50</b>	20	13/30	1.57	261	122.8
6	<b>50</b>	60	13/30	0.84	140	130.3
7	<b>51</b>	20	15/30	2.61	435	127.4
8	<b>51</b>	60	15/30	3.15	525	125.8
9	<b>52</b>	20	14/30	1.71	285	123.1
10	<b>52</b>	60	14/30	1.48	247	124.8
11	<b>53</b>	20	15/30	2.57	428	128.3
12	<b>53</b>	60	15/30	1.28	213	126.6
13	<b>54</b>	20	20/30	0.88	147	127.2
14	<b>54</b>	60	21/30	0.96	160	128.3
15	<b>55</b>	20	20/30	1.61	268	134.8
16	<b>55</b>	60	21/30	1.13	188	130.3

**Tab. 9-2:** Ergebnisse der Ethenpolymerisationen mit Alkoxidmetall-Komplexen. Das Verhältnis von Metall im Prekatalysator zu Aluminium im Aktivator beträgt in sämtlichen Experimenten 1 mol zu 1700 mol. a) Aktivität = kg PE (mol [Kat.]·bar ·h)<sup>-1</sup>.

Nr.	Kat.	T [°C]	mg/μmol Kat	PE [g]	Aktivität	Smp. [°C]
1	<b>67</b>	20	11/30	0.80	133	130.1
2	<b>68</b>	20	11/30	1.46	243	127.0
3	<b>69</b>	20	12/30	1.05	175	129.4
4	<b>70</b>	20	13/30	0.89	148	126.9

**Tab. 9-3:** Ergebnisse der Ethenpolymerisationen mit verbrückten Alkoxidmetall-Komplexen. Das Verhältnis von Metall im Prekatalysator zu Aluminium im Aktivator beträgt in sämtlichen Experimenten 1 mol zu 1700 mol. a) Aktivität = kg PE (mol [Kat.]·bar ·h)<sup>-1</sup>.

Abweichend von den vorherigen Experimenten werden im folgenden die Prekatalysatoren in 10 ml des eingesetzten Lösungsmittels aufgenommen und dann in den Autoklaven eingespritzt werden. Die Polymerisationsdauer beträgt 15 Minuten. Abbruch der Reaktion und Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben.

Nr.	Katalysator	mg/μmol Kat	Lösungsmittel	PE [g]	Aktivität <sup>a)</sup>	Smp [° C]
1	<b>74</b>	9.47/23	Toluol	4.90	426	128.6
2	<b>75</b>	10.5/23	Toluol	8.15	709	131.0
3	<b>76</b>	11.9/23	Toluol	3.10	270	132.1
4	<b>72</b>	8.00/23	Toluol	9.73	846	123.8
5	<b>80</b>	21.6/23	Toluol	5.96	518	128.2
6	<b>81</b>	22.6/23	Toluol	3.34	290	127.7
7	<b>81</b>	22.6/23	Pentan	0.31	27	131.1
8	<b>81</b>	22.6/23	PFMCH	11.1	965	129.6
9	<b>82</b>	24.7/23	Toluol	0.30	26	125.1
10	<b>73</b>	11.9/23	Toluol	42.8	3722	128.1
11	<b>73</b>	11.9/23	Pentan	20.9	1817	128.4

**Tab. 9-4:** Ergebnisse der Ethenpolymerisationen mit Metallocen-Komplexen. Das Verhältnis von Metall im Prekatalysator zu Aluminium im Aktivator beträgt in sämtlichen Experimenten 1 mol zu 1112 mol. a) Aktivität = kg PE (mol [Kat.]·bar ·h)<sup>-1</sup>.

#### *Polymerisationen unter Zwei-Phasen-Bedingungen :*

In einem typischen Polymerisationsexperiment werden 150 ml Perfluormethylcyclohexan und 150 ml des anderen organischen Lösungsmittels im Argon-Gegenstrom in den Autoklaven

gegeben und mit Aktivator versetzt. Bei Versuchen mit Toluol werden 20 ml einer 10.5 %igen Methylalumoxan-Lösung in Toluol zugesetzt, bei Versuchen mit Pentan wird eine 10.5 %igen Methylalumoxan-Suspension in Pentan verwendet. Anschließend sättigt man die Reaktionslösung für ca. 45 Minuten mit Ethen bei einem Druck von 2 bar. Dieser Druck wird auch bei der Polymerisation konstant gehalten. Der Prekatalysator wird in 5 ml Perfluormethylcyclohexan gelöst und dann in den Autoklaven gespritzt. Während der Reaktion wird der Rührer mit 2000 Umdrehungen pro Minute betrieben. Nach 15 Minuten Reaktionszeit wird die Polymerisation durch Zugabe von 20 ml eines 1 : 1 Gemisches Methanol / verd. Salzsäure abgebrochen. Das ausgefallene Polyethylen wird auf einem Büchnertrichter isoliert und nacheinander mit Toluol, halbkonz. Salzsäure, Wasser und Aceton gewaschen. Anschließend wird das Polymer 12 Stunden im Vakuum getrocknet.

Nr.	Kat.	mg/ $\mu$ mol Kat	T [°C]	Lgsmittel	PE [g]	Aktivität	Smp [°C]
1	<b>81</b>	22.6/23	25	Toluol : PFMCH	9.56	831	128.6
2	<b>81</b>	22.6/23	25	Toluol : PFMCH	10.31	897	128.3
3	<b>81</b>	22.6/23	25	Pentan : PFMCH	0.29	25	127.9
4	<b>81</b>	22.6/23	25	Pentan : PFMCH	0.21	18	128.7
5	<b>81</b>	22.6/23	-20	Pentan : PFMCH	0.20	17	125.8
6	<b>73</b>	11.9/23	25	Toluol : PFMCH	25.7	2234	129.4

**Tab. 9-5:** Ergebnisse der Zwei-Phasen-Ethenpolymerisationen mit Metallocen-Komplexen. Das Verhältnis von Metall im Prekatalysator zu Aluminium im Aktivator beträgt in sämtlichen Experimenten 1 mol zu 1112 mol. a) Aktivität = kg PE (mol [Kat.]·bar·h)<sup>-1</sup>.

## 9.16 Polymerisation von Styrol

Das verwendete Styrol wird über Calciumhydrid getrocknet und vor Gebrauch unter Argon frisch destilliert.

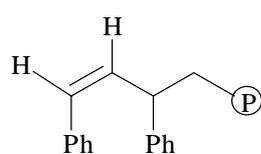
### Allgemeine Versuchsbeschreibung:

Alle Polymerisationsexperimente werden mit 0.03 mmol des Katalysators, gelöst in 20 ml einer 10.5 gew.-prozentigen Methylalumoxan-Lösung in Toluol, in einem Schlenkgefäß durchgeführt. Nach fünf Minuten Voraktivierungszeit werden 10 ml (9.00 g, 86.5 mmol) Styrol zu der Reaktionslösung zugegeben. Die Polymerisationsdauer liegt bei 60 Minuten.

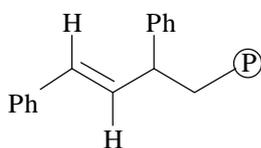
Anschließend wird die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von 20 ml eines 1 : 1 Gemisches Methanol / verd. Salzsäure abgebrochen. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, einmal mit 20 ml Toluol extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen im Vakuum eingengt. Das isolierte Polymer wird in 30 ml Aceton unter Rückfluß erhitzt, um ataktische Polystyrolbestandteile in die Acetonphase zu extrahieren. Das unlösliche syndiotaktische Polystyrol wird über einen Büchner-Trichter abgesaugt und anschließend 12 Stunden im Vakuum getrocknet.

### Charakterisierung der Polymere

Die Konfigurationsbestimmung der Polystyrolproben erfolgt mittels Kernresonanzspektroskopie.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden bei 350 K in 1,2,4-Trichlorbenzol mit deuteriertem  $[\text{D}_6]$ -Benzol als internem Standard vermessen.



$^1\text{H}$ -NMR von **ataktischem Polystyrol**:  $\delta = 7.30 - 6.40$  (m, Phenylgruppen); 5.75 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 17.8$  Hz, 1H, zueinander *trans*-ständige H-Atome der Endgruppe); 5.25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 10.0$  Hz, 1H, zueinander *cis*-ständige H-Atome der Endgruppe); 1.87 (br s,  $\underline{\text{CH}}$ ); 1.46 (br s,  $\underline{\text{CH}_2}$ ).



$^1\text{H}$ -NMR von **syndiotaktischem Polystyrol**:  $\delta = 7.30 - 6.40$  (m, Phenylgruppen); 5.75 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 17.8$  Hz, 1H, zueinander *trans*-ständige H-Atome der Endgruppe); 5.25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 10.0$  Hz, 1H, zueinander *cis*-ständige H-Atome der Endgruppe); 1.80 (t, 1H,  $\underline{\text{CH}}$ ); 1.35 (t, 2H,  $\underline{\text{CH}_2}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR von **ataktischem Polystyrol**:  $\delta = 146.6 - 145.6$  (arom. ipso-C); 133.9 (arom. C); 133.8 (arom. C); 133.3 (arom. C); 45.0 ( $\underline{\text{CH}}$ ); 41.3 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR von **syndiotaktischem Polystyrol**:  $\delta = 145.7$  (arom. ipso-C); 133.9 (arom. C); 133.8 (arom. C); 133.3 (arom. C); 44.9 ( $\underline{\text{CH}}$ ); 41.4 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ).

Bei den dargestellten Polymeren handelt es sich in allen Fällen um syndiotaktisches Polystyrol, dokumentiert durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms (vgl. Abb. 4-4, Seite 50).

Nr.	Kat.	mg/ $\mu$ mol Kat	T [°C]	Zeit [h]	PS [g]	Aktivität
1 <sup>a)</sup>	<b>45</b>	18/30	20	1.0	3.06	1172
2 <sup>a)</sup>	<b>45</b>	18/30	20	2.0	4.13	791
3 <sup>b)</sup>	<b>45</b>	18/30	20	1.0	7.90	3026
4 <sup>b)</sup>	<b>43</b>	9/30	20	1.0	3.18	1218
5	<b>MAO</b>	20 ml	20	1.0	0	0

**Tab. 9-6:** Ergebnisse der Styrolpolymerisation mit Komplex **45**, **43** und mit Methylalumoxan. Verhältnis Metall im Prekatalysator zu Aluminium im Aktivator: a) 1 mol zu 568 mol, b) 1 mol zu 1135 mol. c) Aktivität = kg PS (mol [Kat.]·mol [Styrol]·h)<sup>-1</sup>

Nr.	Kat.	T [°C]	mg/ $\mu$ mol Kat	PS [g]	Aktivität	$M_n^{35}$	$M_w/M_n$
1	<b>48</b>	20	18/30	1.60	617	$2.81 \cdot 10^6$	1.44
2	<b>48</b>	60	18/30	0.74	287	$2.19 \cdot 10^6$	1.07
3	<b>49</b>	20	19/30	1.31	502	$1.36 \cdot 10^6$	1.36
4	<b>49</b>	60	19/30	1.40	536	$2.36 \cdot 10^6$	1.23
5	<b>50</b>	20	13/30	1.48	570	$3.49 \cdot 10^6$	1.06
6	<b>50</b>	60	13/30	0.91	351	-	-
7	<b>51</b>	20	15/30	0.92	352	-	-
8	<b>51</b>	60	15/30	0.80	306	$3.10 \cdot 10^6$	1.11
9	<b>52</b>	20	14/30	0.44	168	$4.78 \cdot 10^6$	1.11
10	<b>52</b>	60	14/30	0.38	145	$4.30 \cdot 10^5$	1.03
11	<b>53</b>	20	15/30	0.68	260	$8.26 \cdot 10^5$	2.23
12	<b>53</b>	60	15/30	0.72	275	-	-
13	<b>54</b>	20	20/30	0.73	279	$3.57 \cdot 10^6$	1.08
14	<b>54</b>	60	21/30	0.62	237	-	-
15	<b>55</b>	20	20/30	0.59	226	$3.92 \cdot 10^6$	1.11
16	<b>55</b>	60	21/30	0.62	237	$1.67 \cdot 10^6$	1.35
17	<b>67</b>	20	11/30	0.80	306	-	-
18	<b>68</b>	20	11/30	1.46	344	-	-
19	<b>69</b>	20	12/30	1.55	594	-	-
20	<b>57</b> <sup>36</sup>	20	20/30	a-PS <sup>37</sup>	-	-	-

**Tab. 9-7:** Ergebnisse der Styrolpolymerisationen mit Alkoxidmetall-Komplexen. Das Verhältnis von Metall im Prekatalysator zu Aluminium im Aktivator beträgt in sämtlichen Experimenten 1 mol zu 1135 mol. a) Aktivität = kg PE (mol [Kat.]·mol [Styrol]·h)<sup>-1</sup>.

<sup>35</sup> Einige Polymerproben erwiesen sich als in Tetrahydrofuran unlöslich, daher war eine Messung aus apparativen Gründen nicht möglich.

<sup>36</sup> Als Coaktivator wurde  $B(C_6F_5)_3$  (**1**) verwendet.

<sup>37</sup> Bei dem Polymer handelt es sich um ataktisches Polystyrol, polymerisiert durch freies  $B(C_6F_5)_3$  (**1**).

### Polymerisation mit fluorierten Halbsandwich-Komplexen

Alle Experimente wurden in 20 ml Toluol mit 0.03 mmol Prekatalysator durchgeführt. Die Aktivierung erfolgte mit 20 ml einer 10.5 %igen Methylalumoxanlösung in Toluol zugegeben. Durchführung und Aufarbeitung der Experimente erfolgte wie bereits oben beschrieben.

Nr.	Kat.	Coaktivator	mg/ $\mu$ mol	T [°C]	Ausbeute [g]	Aktivität <sup>b)</sup>
1	<b>87</b>	MAO	39.4/30	20	0.76	291
2	<b>88</b>	MAO	40.7/30	20	0.68	260
3	<b>89</b>	MAO	38.9/30	20	1.59	609
4	<b>90</b>	MAO	42.4/30	20	0.82	314
5	<b>91</b>	MAO	42.2/30	20	0.54	207

**Tab. 9-8:** Ergebnisse der Styrolpolymerisationen mit Halbsandwich-Komplexen.

- a) Das Verhältnis von Metall im Prekatalysator zu Aluminium im Aktivator beträgt 1 mol zu 1135 mol.  
 b) Aktivität = kg PE (mol [Kat.]·mol [Styrol] · h)<sup>-1</sup>.

### Recyclingexperiment

Zunächst werden 0.03 mmol (38.9 mg) Tris(1'H, 1'H, 2'H, 2'H-perfluorooctyl)cyclopentadienyl(dimethylamido)dichlorotitan (**89**) in 20 ml einer 10.5 %igen Methylalumoxanlösung in Toluol gelöst und mit 10 ml Styrol versetzt. (1. Zyklus) Nach 10 Minuten Polymerisationsdauer wird der Katalysator mit 10 ml Perfluormethylcyclohexan extrahiert. Diese Phase wird in einem neuen Schlenkgefäß mit weiteren 10 ml Styrol versehen (Ausbildung einer zweiten Phase) und die Polymerisation fortgesetzt (2. Zyklus). Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt (3. und 4. Zyklus). Die organischen Phasen (Toluol bzw. nicht umgesetztes Styrol) werden im Vakuum getrocknet und der Rückstand in 30 ml Aceton unter Rückfluß erhitzt. Das unlösliche syndiotaktische Polystyrol wird abgesaugt und anschließend getrocknet.

1. Zyklus: Ausbeute: 1.48 g (Aktivität: 567 kg PS / (mol Kat. · mol Styrol · h))
2. Zyklus: Ausbeute: 0.80 g (Aktivität: 306 kg PS / (mol Kat. · mol Styrol · h))
3. Zyklus: Ausbeute: 0.36 g (Aktivität: 138 kg PS / (mol Kat. · mol Styrol · h))
4. Zyklus: Ausbeute: 0 g

## 9.17 Polymerisation von Propylenoxid

### *Allgemeine Versuchsbeschreibung:*

Propylenoxid wird über Calciumhydrid getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. Es werden 0.03 mmol Katalysator und die äquivalente Menge Aktivator in ein Schlenkgefäß (ggf. mit Tropftrichter und Rückflußkühler) eingewogen und in 10 ml Toluol gelöst. Anschließend werden 41.3 g (50.0 ml, 712 mmol) Propylenoxid innerhalb von einer Minute zugetropft. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktion durch Zugabe von 20 ml eines 1 : 1 Gemisches Methanol / verd. Salzsäure hydrolysiert. Nach Trennung der Phasen wird die wäßrige Phase noch zweimal mit 10 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden bis zur Trockene eingeeengt. Beim Produkt handelt es sich um ein gelbes bis farbloses, viskoses Öl.

Der in einigen Experimenten zugesetzte Alkohol (Propylenglykol) dient zur Reduzierung der Polymermolekulargewichte.

### *Charakterisierung der Polymere*

Da das racemische Monomer eingesetzt wurde, sind durch Schwanz-Schwanz-, Schwanz-Kopf- und Kopf-Kopf-Verknüpfungen prinzipiell 12 verschiedene Polymersequenzen möglich. Zusätzlich sind vier verschiedene Taktizitäten denkbar: isotaktisch, syndiotaktisch (RSR; SRS), heterotaktisch-1 (RRS; SSR) und heterotaktisch-2 (SRR; RSS). Aufgrund dieser Komplexität ist eine Taktizitätszuweisung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nicht möglich. Da das gewonnene Polymer allerdings eine ölige Konsistenz aufweist, kann auf die Bildung von ataktischem Polypropylenoxid geschlossen werden.<sup>38</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 3.7$  (m, 1H, O-CH); 3.4 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>); 1.2 (m, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** ([D<sub>6</sub>]-Benzol, 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 76.1$  (O-CH); 73.7 (O-CH<sub>2</sub>); 17.7 (CH<sub>3</sub>).

<sup>38</sup> C. Booth, C. Price in *Comprehensive Polymer Science: The Synthesis, Characterisation, Reaction & Application of Polymers*, Oxford, Pergamon Press **1988**, Vol. 1, Seite 362 ff.; Vol. 3, Seite 489 ff.

### Detektion der Polymerendgruppen

0.10 ml Polypropylenoxid werden in 2 ml Chloroform gelöst und anschließend mit 0.10 ml Trifluoressigsäureanhydrid versetzt. Man läßt fünf Minuten bei Raumtemperatur rühren und entfernt überschüssiges Trifluoressigsäureanhydrid sowie Lösungsmittel im Ölpumpen-vakuum. Der Rückstand wird mit [D]-Chloroform aufgenommen und vermessen.

<sup>1</sup>H-NMR [D]-Chloroform, 200.1 MHz, 300 K):  $\delta = 5.31$  (sextett, 1H,  $\underline{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCF}_3$ , sek. OH-Endgruppe im Polymer); 4.26 (AB-System, 2H,  $\underline{CH}_2\text{OCOCF}_3$ , prim. OH-Endgruppe im Polymer) 3.7 (m, Polymer-O- $\underline{CH}$ ); 3.5 (m, Polymer-O- $\underline{CH}_2$ ); 1.30 (d, 3H,  $\underline{CH}_3$  benachbart zur Endgruppe); 1.2 (m, Polymer- $\underline{CH}_3$ ). Das Verhältnis der Endgruppen zueinander und zur Polymerkettenlänge wird mittels Integration bestimmt.

### Polymerisationsergebnisse

Nr	Katalysator-System	T [°C]	Glykol <sup>a)</sup>	Ausbeute [g]	Aktivität <sup>b)</sup>	prim. OH	M <sub>n</sub> [g/mol]
1	44 / 1	20	-	28.9	711.6	49%	1120
2	44 / 1	100	-	26.2	641.3	58%	1294
3	44 / 1	100	10%	23.3	544.4	62%	598
4	44 / 1	120	-	4.7	115.7	53%	946
5	44 / 1	130	-	2.9	72.19	60%	830
6	1	20	-	23.7	552.1	54%	888
7	1	100	-	21.1	493.0	51%	1062
8	1	100	10%	14.0	312.5	65%	540
9	44 / 3	100	-	25.2	618.8	51%	1004
10	44 / 3	100	5%	26.2	643.3	70%	348
11	44 / 3	100	10%	23.0	564.6	65%	424
12	44 / 3	100	20%	21.7	533.1	66%	232
13	3	100	-	22.4	968.9	47%	1120
14	3	100	10%	23.8	1027.7	64%	772

**Tab. 9-9:** Ergebnisse der Propylenoxid-Polymerisationen. a) Glykol = 10 mol% Propylenglykol; b) Aktivität = kg PPOX (mol [Kat.]·mol [Monomer]·h)<sup>-1</sup>

Abweichend von den bisherigen Experimenten wurden die folgenden Versuche mit 0.01 mmol Katalysator und 8.26 g (10 ml, 142 mmol) Propylenoxid durchgeführt. Eine Rückflußvorrichtung wurde nicht benutzt. Die Molgewichte wurden mittels MALDI-Massenspektrometrie bestimmt. Das Natrium-Ion wurde nicht aus den Masseangaben herausgerechnet.

**Aufgetretene Fragmente in der Masse (ESI) m/z:** 116 [(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>, Dimethyl-1,4-dioxan]; 255 [(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>, cycl. Tetramer]; 313 [(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>, cycl. Pentamer]; 487 [((C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>, zwei cycl. Tetramere oder lin. Octamer]; 545 [(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>9</sub>Na<sup>+</sup>]; 603 [(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>10</sub>Na<sup>+</sup>]; 661 [(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>11</sub>Na<sup>+</sup>]; 719 [(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>12</sub>Na<sup>+</sup>]; 777 [(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>13</sub>Na<sup>+</sup>]; 835 [(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>14</sub>Na<sup>+</sup>]; 893 [(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>15</sub>Na<sup>+</sup>]; 951 [(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>16</sub>Na<sup>+</sup>]; 1009 [(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>17</sub>Na<sup>+</sup>].

Katalysator-System	T [°C]	Ausbeute [g]	Aktivität <sup>a)</sup>	prim. OH	M <sub>n</sub> [g/mol]
45 / LiB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	100	0.19	0	-	-
45/ LiB(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	100	0.20	0	-	-
45 / 8	20	0.73	Oligomer	-	-
45 / AlMe <sub>3</sub>	20	2.16	152.1	43%	1009
45 / MAO	20	3.66	257.7	58%	1009
45 / AlMe <sub>3</sub>	20	2.05	144.3	52%	951
45 / MAO	20	3.23	227.5	59%	893

**Tab. 9-10:** Ergebnisse der Propylenoxid-Polymerisationen.

a) Aktivität = kg PPOX (mol [Kat.]·mol [Monomer]·h)<sup>-1</sup>

Nr.	Komplex	Aktivator	Ausbeute [g]	Aktivität <sup>a)</sup>	M <sub>n</sub> [g/mol] <sup>b)</sup>
1	<b>48</b>	AlMe <sub>3</sub>	0.56	39.2	581
2	<b>48</b>	MAO	1.07	74.9	795
3	<b>49</b>	AlMe <sub>3</sub>	0.61	43.0	429
4	<b>49</b>	MAO	0.83	58.5	795
5	<b>50</b>	AlMe <sub>3</sub>	0.33	23.2	482
6	<b>50</b>	MAO	0.81	57.0	969
7	<b>51</b>	AlMe <sub>3</sub>	0.40	28.2	429
8	<b>51</b>	MAO	0.76	53.5	854
9	<b>52</b>	AlMe <sub>3</sub>	0.46	32.4	429
10	<b>52</b>	MAO	0.77	53.9	621
11	<b>53</b>	AlMe <sub>3</sub>	0.51	35.9	372
12	<b>53</b>	MAO	0.71	50.0	503
13	<b>54</b>	AlMe <sub>3</sub>	0.36	25.4	429
14	<b>54</b>	MAO	0.69	48.6	507
15	<b>55</b>	AlMe <sub>3</sub>	0.27	19.0	429
16	<b>55</b>	MAO	0.58	40.8	482
17	<b>58</b>	AlMe <sub>3</sub>	0.51	35.9	507
18	<b>58</b>	<b>7</b>	1.07	75.3	507
19	<b>58</b>	MAO	1.21	85.2	507
20	<b>59</b>	MAO	1.31	71.1	581
21	<b>60</b>	MAO	1.11	78.2	483
22	<b>61</b>	MAO	1.04	73.2	483
23	<b>65</b>	MAO	1.95	137.3	548
24	<b>66</b>	MAO	1.64	115.5	487
25	<b>67</b>	MAO	0.70	49.3	429
26	<b>68</b>	MAO	0.74	52.1	482
27	<b>69</b>	MAO	0.63	44.4	508

**Tab. 9-11:** Ergebnisse der Propylenoxid-Polymerisationen.a) Aktivität = kg PPOX (mol [Kat.]·mol [Monomer]·h)<sup>-1</sup>

b) mittels MALDI bestimmtes Intensitätsmaximum

*Masse-Polymerisation von Propylenoxid mit 1-(2-Phenolato)-3-(2-hydroxyphenyl)-propan-3-on-1-onatotitandichlorid (70)*

37.0 mg (0.10 mmol) 1-(2-Phenolato)-3-(2-hydroxyphenyl)-propan-3-on-1-onatotitandichlorid (**70**) werden in ein Schlenkgefäß eingewogen und anschließend bei Raumtemperatur mittels einer Spritze mit 10.0 ml (140 mmol) Propylenoxid versetzt. Der Zusatz von Aktivator ist nicht notwendig. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird verbliebenes Monomer im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhält ein durch Katalysatorspuren rot gefärbtes hochviskoses polymeres Öl.

Nr.	Zeit [h]	Ausbeute [g]	Umsatz [%]	$M_n$ [g/mol] <sup>b)</sup>	$M_w$ [g/mol] <sup>b)</sup>	$d$ <sup>b)</sup>
1	0.5	3.48	41.9	9823	10601	1.0793
2	1	4.04	48.6	10796	11555	1.0703
3	2	4.69	56.5	12963	13917	1.0736
4	3	5.02	60.5	11863	12737	1.0736
5	4	5.43	65.4	12047	12922	1.0726
6	5	5.79	69.8	12342	13281	1.0760
7	6	6.06	73.0	12525	13357	1.0664
8	15	6.73	81.1	12271	13241	1.0791
9	15	6.52	78.6	13324	14213	1.0667
10	48	7.13	85.9	14340	15440	1.0767

**Tab. 9-12:** Ergebnisse der Propylenoxid-Polymerisationen mit Komplex **70**.  
a) Aktivität = kg PPOX (mol [Kat.]·mol [Monomer]·h)<sup>-1</sup>; b) bestimmt mittels GPC.

*Kontroll-Experimente unter gleichen Bedingungen:*

Nr	System	Zeit [h]	Ausbeute [g]	$M_n$ [g/mol]	$d$
11	Salzsäure (konz.)	24	-	-	-
12	<b>26</b>	24	-	-	-
13	<b>TiCl<sub>4</sub></b>	24	-	-	-
14	<b>10</b>	72	Oligomer mit THF-Einbau	-	-
15	<b>71</b>	24	-	-	-

**Tab. 9-13:** Ergebnisse der Kontroll-Experimente.

*Experimente unter Zugabe von Alkohol:*

Zur möglichen Steuerung des Molgewichtes von Polypropylenoxid werden Experimente mit verschiedenen Alkoholen durchgeführt. Dazu werden 10 Mol% Alkohol zusammen mit dem Monomer unter sonst gleichen Bedingungen, wie oben beschrieben, in das Reaktionsgefäß eingespritzt und die Lösung anschließend 18 Stunden gerührt. In allen Versuchen bewirkt die Reaktion des Alkohols mit dem Katalysator dessen vollständige Deaktivierung. Nach dem Trocknen der Lösung im Vakuum kann kein Polymer isoliert werden.

Nr.	Zeit [h]	Alkohol	Ausbeute [g]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]
16	18	2-Propanol	0.0	-	-
17	20	Propylenglykol	1.27	78.4	80.4
18	18	Desmophen	5.90	388	426

**Tab. 9-14:** Ergebnisse der Masse-Polymerisationen mit **70** unter Zugabe von Alkohol.

*Autoklaven-Experimente:*

Zur Durchführung von Experimenten bei höheren Temperaturen wurde aufgrund des niedrigen Siedepunkts von Propylenoxid ein 100 ml Stahlautoklaven mit integriertem Tropftrichter, Kühlmantel, Probenentnahmevorrichtung, Temperaturkontrolle und Heizregelwerk verwendet.<sup>39</sup>

Nr.	Zeit [h]	T [°C]	Ausbeute [g]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	d
19	1	100 (ohne Rückfluß)	0	-	-	-
20	1	100 (Rückfluß)	0.90	469	2726	5.8102

**Tab. 9-15:** Ergebnisse der Masse-Polymerisationen mit **70** im Stahlautoklaven.

*Experimente unter Kühlung:*

Um eine mögliche Temperaturempfindlichkeit des Katalysatorsystems **70** zu prüfen, wurden die folgenden Experimente in einem 30 ml Schlengefäß mit Kühlfinger (Wasserkühlung)

<sup>39</sup> Eigenbau der Feinmechanikwerkstatt des *Organisch-Chemischen Institutes der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster* als Weiterentwicklung eines Vorschlages des *Instituts für Technische Chemie Aachen*.

durchgeführt. Der Kühlfinger endet ca. 1 cm über den Gefäßboden, und reicht somit in die Reaktionslösung hinein. Zusätzlich wird das Gefäß von außen im Wasserbad gekühlt. Die Experimente werden ansonsten wie oben beschrieben durchgeführt und aufgearbeitet.

Versuch	Zeit [min]	Ausbeute [g]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	d
21	10	0.16	394	1245	3.1572
22	20	1.13	3689	4398	1.1923
23	30	1.15	3732	4475	1.1988
24	60	2.93	8390	9144	1.0899
25	90	3.79	9821	10596	1.0789
26	120	4.79	11131	11856	1.0651
27	180	4.09	10353	10596	1.0749

**Tab. 9-16:** Ergebnisse der Masse-Polymerisationen mit **70** unter Kühlung.

## Anhang A

### Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

#### Allgemeine Angaben

##### Verwendete Geräte:

Cu-Strahlung:	Enraf-Nonius <b>CAD4</b> mit sealed tube generator FR590.
Mo-Strahlung:	Nonius <b>MACH3</b> mit rotating anode generator FR591.
	Nonius <b>KappaCCD</b> mit rotating anode generator FR591.

##### Verwendete Programme:

##### Datensammlung:

CAD4 und MACH3: **Express** (Nonius B. V., **1994**).

KappaCCD: **Collect** (Nonius B. V., **1998**).

##### Datenreduktion:

CAD4 und MACH3: **MoIEN** (K. Fair, Enraf Nonius B. V., **1990**).

KappaCCD: **Denzo-SMN** (Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology*, **1997**, 276, 307).

##### Adsorptionskorrektur:

CAD4 und MACH3: **MoIEN** (K. Fair, Enraf Nonius B. V., **1990**).

KappaCCD: **SORTAV** (R. H. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, A51, 33; R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 421).

##### Strukturlösung:

**SHELXS-86** und **SHELXS-97**: (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467).

##### Strukturverfeinerung:

**SHELXL-97**: (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**).

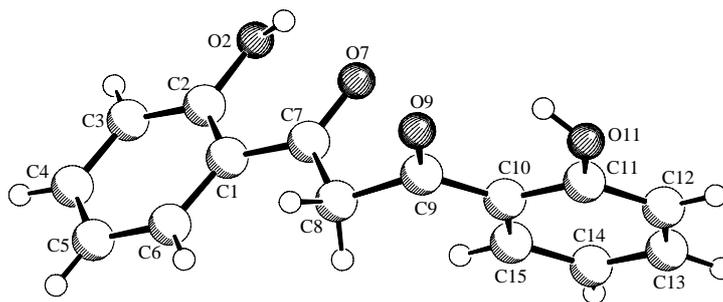
##### Graphische Darstellung:

**SCHAKAL-92** und **SCHAKAL-97**: (E. Keller, Universität Freiburg, **1997**).

**DIAMOND**: (K. Brandenburg, Universität Bonn, **1996**).

Die Durchführung aller Röntgenstrukturanalysen erfolgte in der Röntgenabteilung des Organisch-Chemischen-Instituts der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durch Herrn Dr. R. Fröhlich, Frau B. Wibbeling, Frau Dr. Kunz und Frau Dr. O. Kataeva.

28:

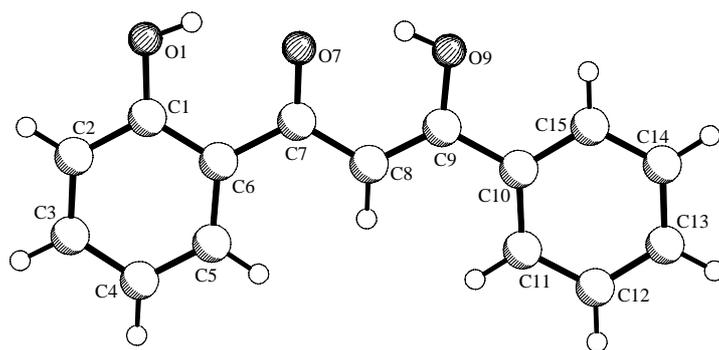
**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1582.

Identification code	ERK1582
Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	256.25
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> (No. 4)
Unit cell dimensions	a = 4.530(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 10.435(4) Å $\beta = 94.54(4)^\circ$ c = 12.879(5) Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	606.9(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.402 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.848 mm <sup>-1</sup>
F(000)	268
Crystal size	0.45 x 0.10 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.44 to 74.23°.
Limiting indices	0 ≤ h ≤ 5, 0 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	1470 / 1305 [R(int) = 0.0870]
Completeness to theta = 74.23	99.4 %
Max. and min. transmission	0.9588 and 0.7016
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1305 / 1 / 174
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.006
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0864, wR <sup>2</sup> = 0.2333
R indices (all data)	R1 = 0.1380, wR <sup>2</sup> = 0.2640
Absolute structure parameter	-0.6(9)
Largest diff. peak and hole	0.564 and -0.565 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1582.

C(1)-C(2)	1.397(9)	C(12)-C(13)	1.369(13)	C(7)-C(8)-C(9)	113.1(6)
C(1)-C(6)	1.411(10)	C(13)-C(14)	1.384(13)	O(9)-C(9)-C(10)	121.8(6)
C(1)-C(7)	1.460(9)	C(14)-C(15)	1.374(10)	O(9)-C(9)-C(8)	117.4(6)
C(2)-O(2)	1.347(9)			C(10)-C(9)-C(8)	120.8(6)
C(2)-C(3)	1.390(10)	C(2)-C(1)-C(6)	118.6(6)	C(11)-C(10)-C(15)	116.6(6)
C(3)-C(4)	1.390(12)	C(2)-C(1)-C(7)	119.8(6)	C(11)-C(10)-C(9)	121.0(6)
C(4)-C(5)	1.407(12)	C(6)-C(1)-C(7)	121.6(6)	C(15)-C(10)-C(9)	122.4(6)
C(5)-C(6)	1.385(10)	O(2)-C(2)-C(3)	116.4(7)	O(11)-C(11)-C(12)	117.3(6)
C(7)-O(7)	1.230(8)	O(2)-C(2)-C(1)	122.7(6)	O(11)-C(11)-C(10)	121.6(6)
C(7)-C(8)	1.520(9)	C(3)-C(2)-C(1)	120.9(7)	C(12)-C(11)-C(10)	121.0(7)
C(8)-C(9)	1.520(8)	C(4)-C(3)-C(2)	119.4(8)	C(11)-C(12)-C(13)	120.6(7)
C(9)-O(9)	1.241(8)	C(3)-C(4)-C(5)	121.2(7)	C(12)-C(13)-C(14)	120.5(7)
C(9)-C(10)	1.446(9)	C(6)-C(5)-C(4)	118.6(7)	C(15)-C(14)-C(13)	119.9(8)
C(10)-C(11)	1.418(9)	C(5)-C(6)-C(1)	121.3(7)	C(14)-C(15)-C(10)	121.4(7)
C(10)-C(15)	1.421(9)	O(7)-C(7)-C(1)	121.7(6)		
C(11)-O(11)	1.347(8)	O(7)-C(7)-C(8)	118.2(6)		
C(11)-C(12)	1.378(11)	C(1)-C(7)-C(8)	120.0(6)		

28:

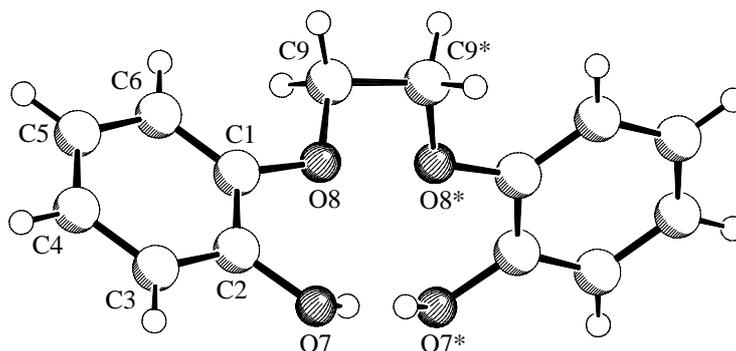
**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1856.

Identification code	ERK1856
Empirical formula	$C_{15}H_{12}O_3$
Formula weight	240.25
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, $C2/c$ (No.15)
Unit cell dimensions	$a = 27.200(9)$ Å $b = 5.396(2)$ Å $\beta = 116.03(4)^\circ$ $c = 17.421(11)$ Å
Volume	$2297.5(18)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.389 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.790$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1008
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.10 mm
Theta range for data collection	3.62 to 74.28°.
Limiting indices	$-30 \leq h \leq 33$ , $0 \leq k \leq 6$ , $-21 \leq l \leq 0$
Reflections collected / unique	2424 / 2338 [R(int) = 0.0330]
Completeness to theta = 74.28	99.9 %
Max. and min. transmission	0.9252 and 0.8580
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	2338 / 0 / 166
Goodness-of-fit on $F^2$	1.003
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0481$ , $wR^2 = 0.1333$
R indices (all data)	$R1 = 0.0749$ , $wR^2 = 0.1526$
Extinction coefficient	0.00086(19)
Largest diff. peak and hole	0.295 and -0.199 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1856.

O(1)-C(1)	1.345(2)	C(12)-C(13)	1.379(3)	C(8)-C(7)-C(6)	120.80(16)
O(7)-C(7)	1.263(2)	C(13)-C(14)	1.375(3)	C(9)-C(8)-C(7)	121.55(17)
O(9)-C(9)	1.320(2)	C(14)-C(15)	1.386(3)	O(9)-C(9)-C(8)	122.13(16)
C(1)-C(2)	1.399(3)			O(9)-C(9)-C(10)	113.83(15)
C(1)-C(6)	1.413(2)	O(1)-C(1)-C(2)	117.11(16)	C(8)-C(9)-C(10)	124.05(16)
C(2)-C(3)	1.360(3)	O(1)-C(1)-C(6)	123.37(16)	C(11)-C(10)-C(15)	118.95(16)
C(3)-C(4)	1.391(3)	C(2)-C(1)-C(6)	119.52(17)	C(11)-C(10)-C(9)	121.71(16)
C(4)-C(5)	1.372(3)	C(3)-C(2)-C(1)	121.09(17)	C(15)-C(10)-C(9)	119.34(16)
C(5)-C(6)	1.401(3)	C(2)-C(3)-C(4)	120.44(18)	C(12)-C(11)-C(10)	120.52(18)
C(6)-C(7)	1.477(2)	C(5)-C(4)-C(3)	119.13(19)	C(13)-C(12)-C(11)	12.24(19)
C(7)-C(8)	1.433(2)	C(4)-C(5)-C(6)	122.34(17)	C(14)-C(13)-C(12)	119.79(18)
C(8)-C(9)	1.369(3)	C(5)-C(6)-C(1)	117.43(16)	C(13)-C(14)-C(15)	120.52(19)
C(9)-C(10)	1.481(2)	C(5)-C(6)-C(7)	122.11(15)	C(14)-C(15)-C(10)	119.96(18)
C(10)-C(11)	1.387(3)	C(1)-C(6)-C(7)	120.46(16)		
C(10)-C(15)	1.396(3)	O(7)-C(7)-C(8)	120.03(16)		
C(11)-C(12)	1.382(3)	O(7)-C(7)-C(6)	119.15(15)		

## 30:

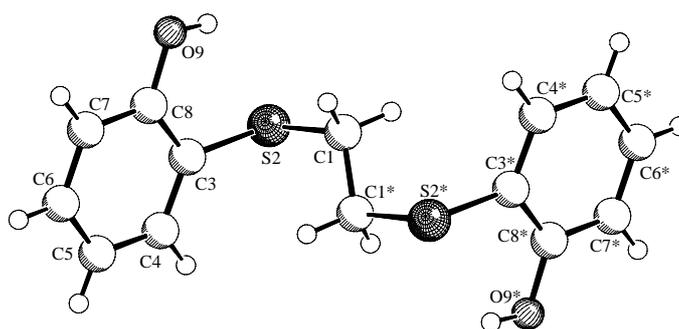
**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1740.

Identification code	ERK1740
Empirical formula	$C_{14}H_{14}O_4$
Formula weight	246.25
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, $C2/c$ (No. 15)
Unit cell dimensions	$a = 25.335(15)$ Å $b = 5.697(3)$ Å $\beta = 101.16(3)^\circ$ $c = 8.505(2)$ Å
Volume	$1204.3(10)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.358 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.825$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	520
Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.02 mm
Theta range for data collection	7.13 to 64.94°.
Limiting indices	$-9 \leq h \leq 29$ , $-6 \leq k \leq 0$ , $-9 \leq l \leq 9$
Reflections collected / unique	1040 / 1015 [R(int) = 0.0429]
Completeness to theta = 64.94	99.6 %
Max. and min. transmission	0.9837 and 0.7611
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	1015 / 0 / 84
Goodness-of-fit on $F^2$	1.002
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0479$ , $wR^2 = 0.0866$
R indices (all data)	$R1 = 0.1399$ , $wR^2 = 0.1004$
Extinction coefficient	0.0014(2)
Largest diff. peak and hole	0.154 and -0.166 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1740.

C(1)-O(8)	1.368(3)	O(8)-C(9)	1.416(3)	C(3)-C(2)-C(1)	119.2(3)
C(1)-C(6)	1.369(4)	C(9)-C(9)#1	1.497(5)	C(2)-C(3)-C(4)	120.8(3)
C(1)-C(2)	1.393(4)			C(5)-C(4)-C(3)	119.8(4)
C(2)-O(7)	1.372(3)	O(8)-C(1)-C(6)	126.1(3)	C(4)-C(5)-C(6)	119.6(4)
C(2)-C(3)	1.378(4)	O(8)-C(1)-C(2)	114.2(3)	C(1)-C(6)-C(5)	120.7(3)
C(3)-C(4)	1.383(4)	C(6)-C(1)-C(2)	119.8(3)	C(1)-O(8)-C(9)	117.8(2)
C(4)-C(5)	1.371(4)	O(7)-C(2)-C(3)	120.9(3)	O(8)-C(9)-C(9)#1	108.0(2)
C(5)-C(6)	1.389(4)	O(7)-C(2)-C(1)	119.8(3)		

32:

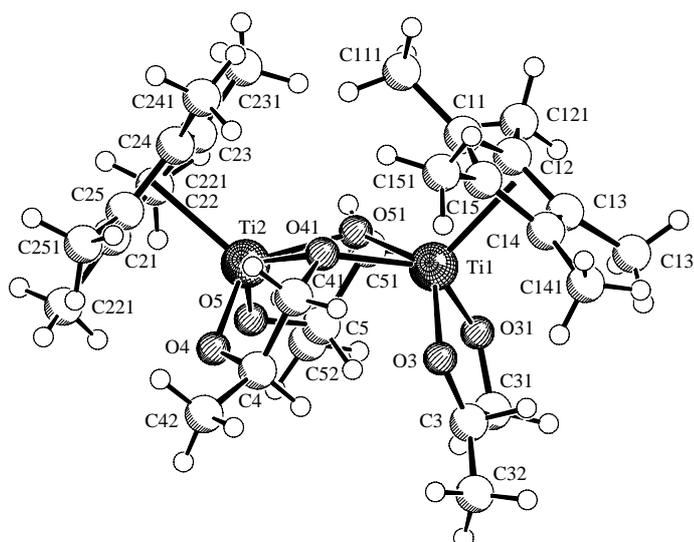
**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1782.

Identification code	ERK1782
Empirical formula	$C_{14}H_{14}O_2S_2$
Formula weight	278.37
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, $P2_1/c$ (No.14)
Unit cell dimensions	$a = 5.267(1)$ Å $b = 9.625(1)$ Å $\beta = 100.79(1)^\circ$ $c = 13.133(1)$ Å
Volume	$654.00(15)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.414 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.613 mm <sup>-1</sup>
F(000)	292
Crystal size	0.45 x 0.15 x 0.15 mm
Theta range for data collection	5.73 to 74.23°
Limiting indices	$-6 \leq h \leq 0$ , $-12 \leq k \leq 0$ , $-16 \leq l \leq 16$
Reflections collected / unique	1483 / 1338 [R(int) = 0.0337]
Completeness to theta = 74.23	100.0 %
Max. and min. transmission	0.6132 and 0.2932
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	1338 / 0 / 93
Goodness-of-fit on $F^2$	1.002
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0409, wR <sup>2</sup> = 0.1082
R indices (all data)	R1 = 0.0448, wR <sup>2</sup> = 0.1116
Largest diff. peak and hole	0.402 and -0.501 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for ERK1782.

C(1A)-C(1A)#1	1.504(5)	C(7)-C(8)	1.394(3)	C(8)-C(3)-S(2)	118.9(1)
C(1A)-S(2)	1.840(3)	C(8)-O(9)	1.353(2)	C(5)-C(4)-C(3)	120.7(1)
C(1B)-C(1B)#1	1.479(14)			C(6)-C(5)-C(4)	119.6(2)
C(1B)-S(2)	1.864(6)	C(1A)#1-C(1A)-S(2)	110.9(3)	C(5)-C(6)-C(7)	121.0(2)
S(2)-C(3)	1.773(18)	C(1B)#1-C(1B)-S(2)	109.5(6)	C(6)-C(7)-C(8)	119.7(1)
C(3)-C(4)	1.388(3)	C(3)-S(2)-C(1A)	100.7(1)	O(9)-C(8)-C(7)	117.4(1)
C(3)-C(8)	1.397(3)	C(3)-S(2)-C(1B)	99.4(2)	O(9)-C(8)-C(3)	123.0(1)
C(4)-C(5)	1.379(3)	C(1A)-S(2)-C(1B)	33.2(2)	C(7)-C(8)-C(3)	119.5(1)
C(5)-C(6)	1.373(4)	C(4)-C(3)-C(8)	119.29(1)		
C(6)-C(7)	1.378(3)	C(4)-C(3)-S(2)	121.76(1)		

45:



SCHAKAL

**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1183.

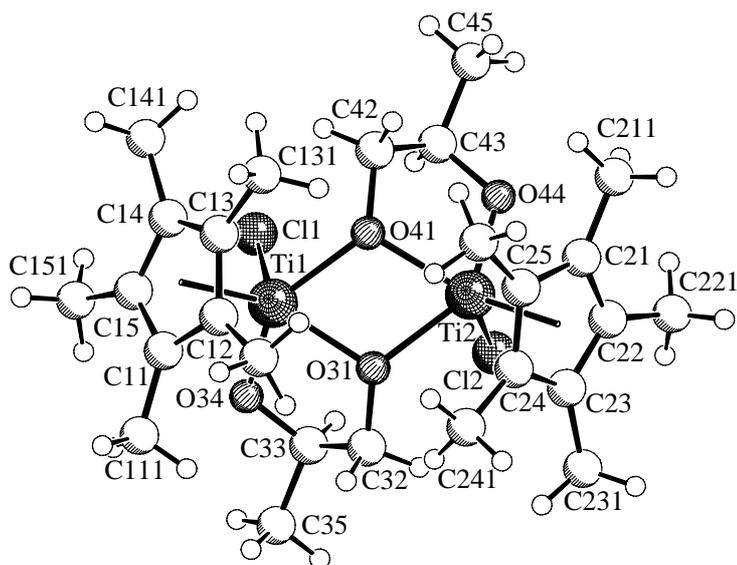
Identification code	ERK1183
Empirical formula	$C_{29}H_{48}O_6Ti_2$
Formula weight	588.47
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, $P2_1$ , No 4
Unit cell dimensions	$a = 8.236(1)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 15.895(1)$ Å $\beta = 92.04(1)^\circ$ . $c = 11.277(1)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$1475.3(2)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.325 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.580 mm <sup>-1</sup>
F(000)	628
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.81 to 30.57°.
Limiting indices	$-10 \leq h \leq 10$ , $-22 \leq k \leq 20$ , $-16 \leq l \leq 16$
Reflections collected / unique	7580 / 7580 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 30.57	90.1 %
Max. and min. transmission	0.9716 and 0.8928
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	7580 / 1 / 335
Goodness-of-fit on $F^2$	1.054
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0784$ , $wR^2 = 0.1202$
R indices (all data)	$R1 = 0.1535$ , $wR^2 = 0.1583$
Absolute structure parameter	0.40(9)
Largest diff. peak and hole	0.481 and -0.673 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1183.

Ti(1)-O(31)	1.851(10)	O(31)-Ti(1)-C(12)	96.4(5)	O(5)-Ti(2)-C(21)	89.7(5)
Ti(1)-O(3)	1.890(8)	O(3)-Ti(1)-C(12)	138.1(4)	O(4)-Ti(2)-C(21)	88.7(4)
Ti(1)-O(41)	2.051(8)	O(41)-Ti(1)-C(12)	121.0(4)	O(41)-Ti(2)-C(21)	137.5(5)
Ti(1)-O(51)	2.071(7)	O(51)-Ti(1)-C(12)	88.9(4)	O(51)-Ti(2)-C(21)	139.7(4)
Ti(1)-C(14)	2.385(12)	C(14)-Ti(1)-C(12)	57.2(5)	O(5)-Ti(2)-C(22)	81.1(4)
Ti(1)-C(11)	2.378(5)	C(11)-Ti(1)-C(12)	34.5(5)	O(4)-Ti(2)-C(22)	123.3(4)
Ti(1)-C(12)	2.369(13)	O(31)-Ti(1)-C(15)	135.7(5)	O(41)-Ti(2)-C(22)	141.2(4)
Ti(1)-C(15)	2.397(13)	O(3)-Ti(1)-C(15)	95.8(5)	O(51)-Ti(2)-C(22)	104.6(4)
Ti(1)-C(13)	2.417(14)	O(41)-Ti(1)-C(15)	89.5(4)	C(21)-Ti(2)-C(22)	35.1(5)
Ti(1)-Ti(2)	3.292(1)	O(51)-Ti(1)-C(15)	123.3(4)	O(5)-Ti(2)-C(25)	122.9(4)
C(11)-C(15)	1.39(2)	C(14)-Ti(1)-C(15)	34.8(5)	O(4)-Ti(2)-C(25)	80.8(4)
C(11)-C(12)	1.41(2)	C(11)-Ti(1)-C(15)	33.9(5)	O(41)-Ti(2)-C(25)	103.9(4)
C(11)-C(111)	1.511(8)	C(12)-Ti(1)-C(15)	57.1(2)	O(51)-Ti(2)-C(25)	142.6(4)
C(12)-C(13)	1.39(2)	O(31)-Ti(1)-C(13)	81.5(5)	C(21)-Ti(2)-C(25)	33.6(5)
C(12)-C(121)	1.515(18)	O(3)-Ti(1)-C(13)	105.8(5)	C(22)-Ti(2)-C(25)	56.46(17)
C(13)-C(14)	1.403(8)	O(41)-Ti(1)-C(13)	144.3(4)	O(5)-Ti(2)-C(23)	107.2(4)
C(13)-C(131)	1.533(19)	O(51)-Ti(1)-C(13)	117.9(5)	O(4)-Ti(2)-C(23)	137.5(4)
C(14)-C(15)	1.432(19)	C(14)-Ti(1)-C(13)	34.0(2)	O(41)-Ti(2)-C(23)	108.1(4)
C(14)-C(141)	1.479(19)	C(11)-Ti(1)-C(13)	56.2(4)	O(51)-Ti(2)-C(23)	89.4(3)
C(15)-C(151)	1.497(19)	C(12)-Ti(1)-C(13)	33.7(5)	C(21)-Ti(2)-C(23)	57.1(3)
Ti(2)-O(5)	1.842(9)	C(15)-Ti(1)-C(13)	56.5(5)	C(22)-Ti(2)-C(23)	33.4(4)
Ti(2)-O(4)	1.884(7)	O(31)-Ti(1)-Ti(2)	103.6(3)	C(25)-Ti(2)-C(23)	56.7(4)
Ti(2)-O(41)	2.054(8)	O(3)-Ti(1)-Ti(2)	101.9(3)	O(5)-Ti(2)-C(24)	136.4(4)
Ti(2)-O(51)	2.064(8)	O(41)-Ti(1)-Ti(2)	36.7(2)	O(4)-Ti(2)-C(24)	107.7(4)
Ti(2)-C(21)	2.357(5)	O(51)-Ti(1)-Ti(2)	37.2(2)	O(41)-Ti(2)-C(24)	89.3(4)
Ti(2)-C(22)	2.427(12)	C(14)-Ti(1)-Ti(2)	154.6(3)	O(51)-Ti(2)-C(24)	109.2(4)
Ti(2)-C(25)	2.393(12)	C(11)-Ti(1)-Ti(2)	104.4(13)	C(21)-Ti(2)-C(24)	55.8(4)
Ti(2)-C(23)	2.420(12)	C(12)-Ti(1)-Ti(2)	119.0(3)	C(22)-Ti(2)-C(24)	55.3(4)
Ti(2)-C(24)	2.483(11)	C(15)-Ti(1)-Ti(2)	120.1(4)	C(25)-Ti(2)-C(24)	33.6(4)
C(21)-C(25)	1.375(18)	C(13)-Ti(1)-Ti(2)	152.3(4)	C(23)-Ti(2)-C(24)	33.71(13)
C(21)-C(22)	1.444(19)	C(15)-C(11)-C(12)	108.7(5)	O(5)-Ti(2)-Ti(1)	98.6(3)
C(21)-C(211)	1.517(7)	C(15)-C(11)-C(111)	130.5(18)	O(4)-Ti(2)-Ti(1)	97.4(3)
C(22)-C(23)	1.393(17)	C(12)-C(11)-C(111)	120.7(18)	O(41)-Ti(2)-Ti(1)	36.7(2)
C(22)-C(221)	1.509(17)	C(15)-C(11)-Ti(1)	73.8(6)	O(51)-Ti(2)-Ti(1)	37.3(2)
C(23)-C(24)	1.423(6)	C(12)-C(11)-Ti(1)	72.4(6)	C(21)-Ti(2)-Ti(1)	169.06(1)
C(23)-C(231)	1.484(17)	C(111)-C(11)-Ti(1)	120.3(4)	C(22)-Ti(2)-Ti(1)	139.2(3)
C(24)-C(25)	1.413(17)	C(13)-C(12)-C(11)	107.6(12)	C(25)-Ti(2)-Ti(1)	138.5(3)
C(24)-C(241)	1.515(17)	C(13)-C(12)-C(121)	121.8(14)	C(23)-Ti(2)-Ti(1)	113.2(3)
C(25)-C(251)	1.495(17)	C(11)-C(12)-C(121)	130.2(13)	C(24)-Ti(2)-Ti(1)	113.4(3)
C(3)-O(3)	1.378(16)	C(13)-C(12)-Ti(1)	75.0(7)	C(25)-C(21)-C(22)	108.0(4)
C(3)-C(31)	1.454(10)	C(11)-C(12)-Ti(1)	73.1(6)	C(25)-C(21)-C(211)	128.1(16)
C(3)-C(32)	1.440(14)	C(121)-C(12)-Ti(1)	122.8(11)	C(22)-C(21)-C(211)	123.9(16)
C(31)-O(31)	1.387(18)	C(12)-C(13)-C(14)	109.2(15)	C(25)-C(21)-Ti(2)	74.6(6)
C(4)-O(4)	1.399(16)	C(12)-C(13)-C(131)	129.0(14)	C(22)-C(21)-Ti(2)	75.1(5)
C(4)-C(41)	1.479(18)	C(14)-C(13)-C(131)	121.7(16)	C(211)-C(21)-Ti(2)	114.8(4)
C(4)-C(42)	1.528(17)	C(12)-C(13)-Ti(1)	71.3(8)	C(23)-C(22)-C(21)	107.3(11)
C(41)-O(41)	1.419(14)	C(14)-C(13)-Ti(1)	71.8(10)	C(23)-C(22)-C(221)	124.2(13)
C(5)-O(5)	1.411(15)	C(131)-C(13)-Ti(1)	120.9(10)	C(21)-C(22)-C(221)	128.5(12)
C(5)-C(52)	1.495(17)	C(15)-C(14)-C(13)	106.9(15)	C(23)-C(22)-Ti(2)	73.0(7)
C(5)-C(51)	1.553(16)	C(15)-C(14)-C(141)	122.3(14)	C(21)-C(22)-Ti(2)	69.8(6)
C(51)-O(51)	1.451(14)	C(13)-C(14)-C(141)	130.4(15)	C(221)-C(22)-Ti(2)	123.7(9)
O(31)-Ti(1)-O(3)	81.52(16)	C(15)-C(14)-Ti(1)	73.0(7)	C(22)-C(23)-C(24)	108.1(13)
O(31)-Ti(1)-O(41)	134.0(4)	C(13)-C(14)-Ti(1)	74.2(10)	C(22)-C(23)-C(231)	123.7(11)
O(3)-Ti(1)-O(41)	86.2(4)	C(141)-C(14)-Ti(1)	124.1(9)	C(24)-C(23)-C(231)	126.7(14)
O(31)-Ti(1)-O(51)	86.7(4)	C(11)-C(15)-C(14)	107.4(12)	C(22)-C(23)-Ti(2)	73.6(7)
O(3)-Ti(1)-O(51)	132.3(4)	C(11)-C(15)-C(151)	122.9(15)	C(24)-C(23)-Ti(2)	75.6(8)
O(41)-Ti(1)-O(51)	69.72(11)	C(14)-C(15)-C(151)	129.7(15)	C(231)-C(23)-Ti(2)	127.9(8)
O(31)-Ti(1)-C(14)	101.8(5)	C(11)-C(15)-Ti(1)	72.3(6)	C(23)-C(24)-C(25)	107.3(13)
O(3)-Ti(1)-C(14)	82.1(4)	C(14)-C(15)-Ti(1)	72.1(7)	C(23)-C(24)-C(241)	127.0(14)
O(41)-Ti(1)-C(14)	120.2(4)	C(151)-C(15)-Ti(1)	120.2(10)	C(25)-C(24)-C(241)	125.7(11)
O(51)-Ti(1)-C(14)	145.6(4)	O(5)-Ti(2)-O(4)	95.93(14)	C(23)-C(24)-Ti(2)	70.7(9)
O(31)-Ti(1)-C(11)	130.9(5)	O(5)-Ti(2)-O(41)	131.7(4)	C(25)-C(24)-Ti(2)	69.7(6)
O(3)-Ti(1)-C(11)	129.7(5)	O(4)-Ti(2)-O(41)	79.1(4)	C(241)-C(24)-Ti(2)	123.7(9)
O(41)-Ti(1)-C(11)	90.1(4)	O(5)-Ti(2)-O(51)	78.8(4)	C(21)-C(25)-C(24)	108.9(10)
O(51)-Ti(1)-C(11)	92.1(4)	O(4)-Ti(2)-O(51)	130.6(3)	C(21)-C(25)-C(251)	123.0(12)
C(14)-Ti(1)-C(11)	57.1(4)	O(41)-Ti(2)-O(51)	69.80(11)	C(24)-C(25)-C(251)	127.7(12)

C(21)-C(25)-Ti(2)	71.7(6)	O(4)-C(4)-C(41)	105.4(10)	O(5)-C(5)-C(51)	106.6(9)
C(24)-C(25)-Ti(2)	76.7(7)	O(4)-C(4)-C(42)	109.0(12)	C(52)-C(5)-C(51)	112.7(11)
C(251)-C(25)-Ti(2)	123.2(10)	C(41)-C(4)-C(42)	116.5(12)	O(51)-C(51)-C(5)	103.7(10)
O(3)-C(3)-C(31)	117.3(12)	O(41)-C(41)-C(4)	108.9(10)	C(5)-O(5)-Ti(2)	122.3(8)
O(3)-C(3)-C(32)	115.8(13)	C(4)-O(4)-Ti(2)	120.4(8)	C(51)-O(51)-Ti(2)	113.3(7)
C(31)-C(3)-C(32)	127.0(15)	C(41)-O(41)-Ti(2)	109.8(7)	C(51)-O(51)-Ti(1)	123.6(7)
O(31)-C(31)-C(3)	104.8(14)	C(41)-O(41)-Ti(1)	123.7(8)	Ti(2)-O(51)-Ti(1)	105.5(3)
C(3)-O(3)-Ti(1)	114.0(8)	Ti(2)-O(41)-Ti(1)	106.6(4)		
C(31)-O(31)-Ti(1)	122.4(10)	O(5)-C(5)-C(52)	113.5(11)		

46:



SCHAKAL

**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1344.

Identification code	ERK1344
Empirical formula	$C_{30}H_{52}Cl_2O_5Ti_2$
Formula weight	659.42
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, $P2_1/c$ (No. 14)
Unit cell dimensions	$a = 16.791(1)$ Å $b = 8.608(1)$ Å $\beta = 98.28(1)^\circ$ $c = 23.422(2)$ Å
Volume	$3350.1(5)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.307 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.671 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1400
Crystal size	0.40 x 0.25 x 0.25 mm
Theta range for data collection	2.28 to 28.70°.
Limiting indices	$-22 \leq h \leq 22$ , $-9 \leq k \leq 9$ , $-31 \leq l \leq 31$
Reflections collected / unique	12604 / 7374 [R(int) = 0.0356]
Completeness to theta = 28.70	85.1 %
Max. and min. transmission	0.8503 and 0.7753
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	7374 / 0 / 357
Goodness-of-fit on $F^2$	1.123
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0691$ , $wR^2 = 0.1682$
R indices (all data)	$R1 = 0.0901$ , $wR^2 = 0.1779$
Largest diff. peak and hole	0.737 and -0.413 eÅ <sup>-3</sup>

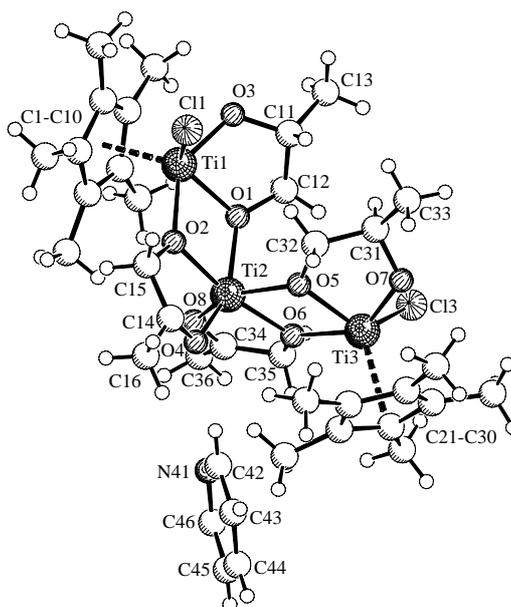
**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1344.

Ti(1)-O(34)	1.846(3)	C(12)-Ti(1)-C(11)	34.56(14)	C(22)-Ti(2)-C(23)	34.00(13)
Ti(1)-O(31)	2.035(3)	O(34)-Ti(1)-C(15)	85.59(13)	O(44)-Ti(2)-Ti(1)	106.56(9)
Ti(1)-O(41)	2.036(2)	O(31)-Ti(1)-C(15)	146.08(1)	O(41)-Ti(2)-Ti(1)	35.50(7)
Ti(1)-Cl(1)	2.332(12)	O(41)-Ti(1)-C(15)	132.74(1)	O(31)-Ti(2)-Ti(1)	35.70(7)
Ti(1)-C(12)	2.354(4)	Cl(1)-Ti(1)-C(15)	89.43(10)	Cl(2)-Ti(2)-Ti(1)	97.35(4)
Ti(1)-C(11)	2.377(4)	C(12)-Ti(1)-C(15)	57.50(14)	C(25)-Ti(2)-Ti(1)	113.42(1)
Ti(1)-C(15)	2.390(4)	C(11)-Ti(1)-C(15)	34.51(13)	C(21)-Ti(2)-Ti(1)	144.41(1)
Ti(1)-C(13)	2.432(4)	O(34)-Ti(1)-C(13)	133.22(1)	C(24)-Ti(2)-Ti(1)	108.03(1)
Ti(1)-C(14)	2.436(4)	O(31)-Ti(1)-C(13)	116.72(1)	C(22)-Ti(2)-Ti(1)	163.80(1)
Ti(1)-Ti(2)	3.315(10)	O(41)-Ti(1)-C(13)	81.10(12)	C(23)-Ti(2)-Ti(1)	130.43(1)
Ti(2)-O(44)	1.849(3)	Cl(1)-Ti(1)-C(13)	112.86(1)	C(12)-C(11)-C(15)	108.1(3)
Ti(2)-O(41)	2.037(2)	C(12)-C(11)-C(13)	34.56(12)	C(12)-C(11)-C(111)	125.6(4)
Ti(2)-O(31)	2.061(3)	C(11)-Ti(1)-C(13)	56.88(13)	C(15)-C(11)-C(111)	126.3(4)
Ti(2)-Cl(2)	2.316(13)	C(15)-Ti(1)-C(13)	56.65(13)	C(12)-C(11)-Ti(1)	71.9(2)
Ti(2)-C(25)	2.328(4)	O(34)-Ti(1)-C(14)	119.76(1)	C(15)-C(11)-Ti(1)	73.2(2)
Ti(2)-C(21)	2.378(4)	O(31)-Ti(1)-C(14)	150.08(1)	C(111)-C(11)-Ti(1)	122.1(3)
Ti(2)-C(24)	2.399(4)	O(41)-Ti(1)-C(14)	98.40(11)	C(11)-C(12)-C(13)	108.1(3)
Ti(2)-C(22)	2.401(4)	Cl(1)-Ti(1)-C(14)	85.04(10)	C(11)-C(12)-C(121)	125.8(4)
Ti(2)-C(23)	2.431(4)	C(12)-Ti(1)-C(14)	56.90(13)	C(13)-C(12)-C(121)	125.4(4)
C(11)-C(12)	1.405(6)	C(11)-Ti(1)-C(14)	56.93(13)	C(11)-C(12)-Ti(1)	73.6(2)
C(11)-C(15)	1.414(5)	C(15)-Ti(1)-C(14)	34.44(13)	C(13)-C(12)-Ti(1)	75.7(2)
C(11)-C(111)	1.498(5)	C(13)-Ti(1)-C(14)	33.37(13)	C(121)-C(12)-Ti(1)	124.6(3)
C(12)-C(13)	1.424(5)	O(34)-Ti(1)-Ti(2)	106.87(9)	C(14)-C(13)-C(12)	108.0(3)
C(12)-C(121)	1.494(6)	O(31)-Ti(1)-Ti(2)	36.23(7)	C(14)-C(13)-C(131)	126.3(4)
C(13)-C(14)	1.398(5)	O(41)-Ti(1)-Ti(2)	35.53(7)	C(12)-C(13)-C(131)	125.5(4)
C(13)-C(131)	1.496(6)	Cl(1)-Ti(1)-Ti(2)	97.40(4)	C(14)-C(13)-Ti(1)	73.5(2)
C(14)-C(15)	1.429(5)	C(12)-Ti(1)-Ti(2)	111.2(1)	C(12)-C(13)-Ti(1)	69.7(2)
C(14)-C(141)	1.509(5)	C(11)-Ti(1)-Ti(2)	140.3(1)	C(131)-C(13)-Ti(1)	126.6(3)
C(15)-C(151)	1.484(6)	C(15)-Ti(1)-Ti(2)	165.58(1)	C(13)-C(14)-C(15)	108.1(3)
C(21)-C(22)	1.402(6)	C(13)-Ti(1)-Ti(2)	108.92(9)	C(13)-C(14)-C(141)	127.1(4)
C(21)-C(25)	1.408(7)	C(14)-Ti(1)-Ti(2)	133.28(9)	C(15)-C(14)-C(141)	124.6(4)
C(21)-C(211)	1.482(7)	O(44)-Ti(2)-O(41)	78.56(11)	C(13)-C(14)-Ti(1)	73.2(2)
C(22)-C(23)	1.413(6)	O(44)-Ti(2)-O(31)	141.56(1)	C(15)-C(14)-Ti(1)	71.0(2)
C(22)-C(221)	1.500(6)	O(41)-Ti(2)-O(31)	68.43(10)	C(141)-C(14)-Ti(1)	125.7(3)
C(23)-C(24)	1.392(6)	O(44)-Ti(2)-Cl(2)	92.05(10)	C(11)-C(15)-C(14)	107.6(3)
C(23)-C(231)	1.496(6)	O(41)-Ti(2)-Cl(2)	120.13(8)	C(11)-C(15)-C(151)	126.7(4)
C(24)-C(25)	1.411(6)	O(31)-Ti(2)-Cl(2)	88.06(8)	C(14)-C(15)-C(151)	125.7(4)
C(24)-C(241)	1.501(6)	O(44)-Ti(2)-C(25)	100.1(1)	C(11)-C(15)-Ti(1)	72.2(2)
C(25)-C(251)	1.512(7)	O(41)-Ti(2)-C(25)	98.1(1)	C(14)-C(15)-Ti(1)	74.6(2)
O(31)-C(32)	1.416(4)	O(31)-Ti(2)-C(25)	103.39(1)	C(151)-C(15)-Ti(1)	119.6(3)
C(32)-C(33)	1.512(6)	Cl(2)-Ti(2)-C(25)	141.57(1)	C(22)-C(21)-C(25)	107.8(4)
C(33)-O(34)	1.413(5)	O(44)-Ti(2)-C(21)	75.45(14)	C(22)-C(21)-C(211)	125.6(5)
C(33)-C(35)	1.513(6)	O(41)-Ti(2)-C(21)	116.03(1)	C(25)-C(21)-C(211)	126.6(5)
O(41)-C(42)	1.433(4)	O(31)-Ti(2)-C(21)	136.68(1)	C(22)-C(21)-Ti(2)	73.8(2)
C(42)-C(43)	1.516(6)	Cl(2)-Ti(2)-C(21)	118.21(1)	C(25)-C(21)-Ti(2)	70.6(2)
C(43)-O(44)	1.424(5)	C(25)-Ti(2)-C(21)	34.80(16)	C(211)-C(21)-Ti(2)	122.9(3)
C(43)-C(45)	1.516(5)	O(44)-Ti(2)-C(24)	131.83(1)	C(21)-C(22)-C(23)	108.1(4)
O(51)-C(52)	1.405(13)	O(41)-Ti(2)-C(24)	114.19(1)	C(21)-C(22)-C(221)	125.9(4)
O(51)-C(54)	1.454(9)	O(31)-Ti(2)-C(24)	81.29(13)	C(23)-C(22)-C(221)	125.9(4)
C(52)-C(53)	1.511(8)	Cl(2)-Ti(2)-C(24)	115.32(1)	C(21)-C(22)-Ti(2)	72.1(2)
C(54)-C(55)	1.317(14)	C(25)-Ti(2)-C(24)	34.69(16)	C(23)-C(22)-Ti(2)	74.2(2)
		C(21)-Ti(2)-C(24)	56.94(15)	C(221)-C(22)-Ti(2)	122.4(3)
O(34)-Ti(1)-O(31)	78.41(11)	O(44)-Ti(2)-C(22)	88.82(13)	C(24)-C(23)-C(22)	108.0(4)
O(34)-Ti(1)-O(41)	141.65(1)	O(41)-Ti(2)-C(22)	150.14(1)	C(24)-C(23)-C(231)	126.8(4)
O(31)-Ti(1)-O(41)	68.97(10)	O(31)-Ti(2)-C(22)	129.53(1)	C(22)-C(23)-C(231)	125.0(4)
O(34)-Ti(1)-Cl(1)	91.03(10)	Cl(2)-Ti(2)-C(22)	86.93(11)	C(24)-C(23)-Ti(2)	72.0(2)
O(31)-Ti(1)-Cl(1)	120.26(8)	C(25)-Ti(2)-C(22)	57.35(15)	C(22)-C(23)-Ti(2)	71.8(2)
O(41)-Ti(1)-Cl(1)	88.52(8)	C(21)-Ti(2)-C(22)	34.11(15)	C(231)-C(23)-Ti(2)	125.7(3)
O(34)-Ti(1)-C(12)	103.73(1)	C(24)-Ti(2)-C(22)	56.41(14)	C(23)-C(24)-C(25)	108.2(4)
O(31)-Ti(1)-C(12)	97.44(12)	O(44)-Ti(2)-C(23)	122.81(1)	C(23)-C(24)-C(241)	124.9(4)
O(41)-Ti(1)-C(12)	100.05(1)	O(41)-Ti(2)-C(23)	147.52(1)	C(25)-C(24)-C(241)	126.5(4)
Cl(1)-Ti(1)-C(12)	141.72(1)	O(31)-Ti(2)-C(23)	95.55(12)	C(23)-C(24)-Ti(2)	74.5(2)
O(34)-Ti(1)-C(11)	76.34(13)	Cl(2)-Ti(2)-C(23)	85.80(10)	C(25)-C(24)-Ti(2)	69.9(2)
O(31)-Ti(1)-C(11)	111.90(1)	C(25)-Ti(2)-C(23)	56.96(14)	C(241)-C(24)-Ti(2)	126.6(3)
O(41)-Ti(1)-C(11)	134.16(1)	C(21)-Ti(2)-C(23)	56.54(14)	C(21)-C(25)-C(24)	107.8(4)
Cl(1)-Ti(1)-C(11)	122.3(1)	C(24)-Ti(2)-C(23)	33.49(14)	C(21)-C(25)-C(251)	125.5(5)

---

C(24)-C(25)-C(251)	126.4(5)	O(34)-C(33)-C(32)	103.9(3)	O(44)-C(43)-C(42)	104.1(3)
C(21)-C(25)-Ti(2)	74.6(2)	O(34)-C(33)-C(35)	110.1(3)	O(44)-C(43)-C(45)	109.7(3)
C(24)-C(25)-Ti(2)	75.4(2)	C(32)-C(33)-C(35)	113.9(4)	C(42)-C(43)-C(45)	112.9(4)
C(251)-C(25)-Ti(2)	121.6(3)	C(33)-O(34)-Ti(1)	118.4(2)	C(43)-O(44)-Ti(2)	118.8(2)
C(32)-O(31)-Ti(1)	114.0(2)	C(42)-O(41)-Ti(1)	127.0(2)	C(52)-O(51)-C(54)	118.1(4)
C(32)-O(31)-Ti(2)	127.1(2)	C(42)-O(41)-Ti(2)	114.1(2)	O(51)-C(52)-C(53)	112.4(3)
Ti(1)-O(31)-Ti(2)	108.1(1)	Ti(1)-O(41)-Ti(2)	108.9(1)	C(55)-C(54)-O(51)	114.8(7)
O(31)-C(32)-C(33)	105.4(3)	O(41)-C(42)-C(43)	105.2(3)		

47:



SCHAKAL

**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1537.

Identification code	ERK1537
Empirical formula	$C_{32}H_{52}Cl_2O_8Ti_3 \cdot 1/2(C_5H_5N)$
Formula weight	818.89
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P1bar (No. 2)
Unit cell dimensions	$a = 15.113(1)$ Å $\alpha = 79.27(1)^\circ$ $b = 15.784(1)$ Å $\beta = 74.06(1)^\circ$ $c = 19.096(1)$ Å $\gamma = 67.04(1)^\circ$
Volume	$4017.0(4)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.354 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.760$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1716
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.15 mm
Theta range for data collection	1.41 to 26.30°
Limiting indices	$-18 \leq h \leq 15$ , $-19 \leq k \leq 17$ , $-23 \leq l \leq 23$
Reflections collected / unique	39875 / 16004 [R(int) = 0.0860]
Completeness to theta = 26.30	98.2 %
Max. and min. transmission	0.8945 and 0.8326
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	16004 / 0 / 851
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.030
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0743, wR <sup>2</sup> = 0.1573
R indices (all data)	R1 = 0.1638, wR <sup>2</sup> = 0.1999
Largest diff. peak and hole	1.219 and -0.707 eÅ <sup>-3</sup>

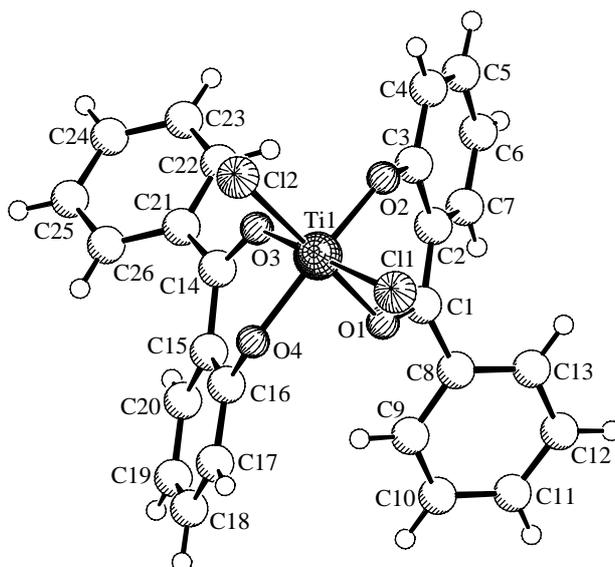
**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1537.

Ti(1)-O(3)	1.854(5)	Ti(4)-C(101)	2.380(7)	O(3)-Ti(1)-O(2)	140.22(1)
Ti(1)-O(1)	2.022(4)	Ti(4)-C(105)	2.395(6)	O(1)-Ti(1)-O(2)	69.77(16)
Ti(1)-O(2)	2.033(4)	Ti(4)-C(104)	2.403(6)	O(3)-Ti(1)-Cl(1)	91.79(14)
Ti(1)-Cl(1)	2.337(18)	Ti(4)-C(103)	2.418(6)	O(1)-Ti(1)-Cl(1)	121.84(1)
Ti(1)-C(3)	2.356(6)	Ti(4)-C(102)	2.430(6)	O(2)-Ti(1)-Cl(1)	86.16(12)
Ti(1)-C(1)	2.393(6)	Ti(4)-Ti(5)	3.330(16)	O(3)-Ti(1)-C(3)	99.4(2)
Ti(1)-C(2)	2.399(6)	Ti(5)-O(108)	1.834(4)	O(1)-Ti(1)-C(3)	93.91(19)
Ti(1)-C(5)	2.415(6)	Ti(5)-O(104)	1.835(4)	O(2)-Ti(1)-C(3)	105.3(2)
Ti(1)-C(4)	2.428(6)	Ti(5)-O(101)	2.012(4)	Cl(1)-Ti(1)-C(3)	144.11(1)
Ti(1)-Ti(2)	3.313(15)	Ti(5)-O(106)	2.017(4)	O(3)-Ti(1)-C(1)	93.1(2)
Ti(2)-O(8)	1.828(4)	Ti(5)-O(102)	2.020(4)	O(1)-Ti(1)-C(1)	148.2(2)
Ti(2)-O(4)	1.844(4)	Ti(5)-O(105)	2.021(4)	O(2)-Ti(1)-C(1)	126.4(2)
Ti(2)-O(6)	2.013(4)	Ti(5)-Ti(6)	3.329(14)	Cl(1)-Ti(1)-C(1)	88.55(17)
Ti(2)-O(2)	2.015(4)	Ti(6)-O(107)	1.849(4)	C(3)-Ti(1)-C(1)	57.1(2)
Ti(2)-O(5)	2.024(4)	Ti(6)-O(105)	2.024(4)	O(3)-Ti(1)-C(2)	77.1(2)
Ti(2)-O(1)	2.025(4)	Ti(6)-O(106)	2.038(4)	O(1)-Ti(1)-C(2)	114.6(2)
Ti(2)-Ti(3)	3.320(16)	Ti(6)-Cl(6)	2.330(18)	O(2)-Ti(1)-C(2)	137.4(2)
Ti(3)-O(7)	1.857(4)	Ti(6)-C(125)	2.346(6)	Cl(1)-Ti(1)-C(2)	118.47(1)
Ti(3)-O(5)	2.016(4)	Ti(6)-C(123)	2.383(6)	C(3)-Ti(1)-C(2)	34.8(2)
Ti(3)-O(6)	2.044(4)	Ti(6)-C(124)	2.396(6)	C(1)-Ti(1)-C(2)	34.0(2)
Ti(3)-Cl(3)	2.334(2)	Ti(6)-C(121)	2.427(7)	O(3)-Ti(1)-C(5)	127.3(2)
Ti(3)-C(21)	2.357(6)	Ti(6)-C(122)	2.430(7)	O(1)-Ti(1)-C(5)	141.3(2)
Ti(3)-C(24)	2.400(6)	O(101)-C(112)	1.424(6)	O(2)-Ti(1)-C(5)	92.5(2)
Ti(3)-C(25)	2.403(5)	O(102)-C(115)	1.423(7)	Cl(1)-Ti(1)-C(5)	89.33(15)
Ti(3)-C(22)	2.421(6)	O(103)-C(111)	1.425(7)	C(3)-Ti(1)-C(5)	56.9(2)
Ti(3)-C(23)	2.424(6)	O(104)-C(114)	1.369(9)	C(1)-Ti(1)-C(5)	34.2(2)
O(1)-C(12)	1.430(7)	O(105)-C(132)	1.426(7)	C(2)-Ti(1)-C(5)	56.8(2)
O(2)-C(15)	1.428(7)	O(106)-C(135)	1.433(7)	O(3)-Ti(1)-C(4)	132.7(2)
O(3)-C(11)	1.424(7)	O(107)-C(131)	1.415(8)	O(1)-Ti(1)-C(4)	107.69(1)
O(4)-C(14)	1.375(10)	O(108)-C(134)	1.417(8)	O(2)-Ti(1)-C(4)	80.48(19)
O(5)-C(32)	1.441(6)	C(101)-C(105)	1.412(10)	Cl(1)-Ti(1)-C(4)	119.72(1)
O(6)-C(35)	1.432(6)	C(101)-C(102)	1.431(9)	C(3)-Ti(1)-C(4)	34.7(2)
O(7)-C(31)	1.418(7)	C(101)-C(106)	1.520(10)	C(1)-Ti(1)-C(4)	56.9(2)
O(8)-C(34)	1.350(9)	C(102)-C(103)	1.391(9)	C(2)-Ti(1)-C(4)	57.4(2)
C(1)-C(2)	1.400(9)	C(102)-C(107)	1.503(10)	C(5)-Ti(1)-C(4)	33.9(2)
C(1)-C(5)	1.413(9)	C(103)-C(104)	1.430(10)	O(3)-Ti(1)-Ti(2)	111.12(1)
C(1)-C(6)	1.507(9)	C(103)-C(108)	1.511(9)	O(1)-Ti(1)-Ti(2)	35.07(12)
C(2)-C(3)	1.423(9)	C(104)-C(105)	1.421(10)	O(2)-Ti(1)-Ti(2)	34.87(11)
C(2)-C(7)	1.495(10)	C(104)-C(109)	1.491(10)	Cl(1)-Ti(1)-Ti(2)	108.40(6)
C(3)-C(4)	1.427(9)	C(105)-C(110)	1.517(9)	C(3)-Ti(1)-Ti(2)	99.16(16)
C(3)-C(8)	1.522(9)	C(111)-C(113)	1.514(9)	C(1)-Ti(1)-Ti(2)	149.31(1)
C(4)-C(5)	1.412(8)	C(111)-C(112)	1.525(9)	C(2)-Ti(1)-Ti(2)	132.27(1)
C(4)-C(9)	1.490(9)	C(114)-C(116)	1.410(9)	C(5)-Ti(1)-Ti(2)	118.33(1)
C(5)-C(10)	1.507(9)	C(114)-C(115)	1.424(11)	C(4)-Ti(1)-Ti(2)	92.45(15)
C(11)-C(13)	1.511(9)	C(121)-C(122)	1.406(9)	O(8)-Ti(2)-O(4)	99.8(2)
C(11)-C(12)	1.518(8)	C(121)-C(125)	1.423(9)	O(8)-Ti(2)-O(6)	79.16(16)
C(14)-C(15)	1.434(10)	C(121)-C(126)	1.500(9)	O(4)-Ti(2)-O(6)	108.19(1)
C(14)-C(16)	1.447(11)	C(122)-C(123)	1.410(9)	O(8)-Ti(2)-O(2)	107.91(1)
C(21)-C(25)	1.412(9)	C(122)-C(127)	1.507(9)	O(4)-Ti(2)-O(2)	79.28(17)
C(21)-C(22)	1.440(8)	C(123)-C(124)	1.411(9)	O(6)-Ti(2)-O(2)	169.06(1)
C(21)-C(26)	1.500(9)	C(123)-C(128)	1.528(9)	O(8)-Ti(2)-O(5)	148.77(1)
C(22)-C(23)	1.411(9)	C(124)-C(125)	1.413(9)	O(4)-Ti(2)-O(5)	92.97(18)
C(22)-C(27)	1.509(9)	C(124)-C(129)	1.505(9)	O(6)-Ti(2)-O(5)	69.77(15)
C(23)-C(24)	1.415(8)	C(125)-C(130)	1.510(9)	O(2)-Ti(2)-O(5)	102.40(1)
C(23)-C(28)	1.497(8)	C(131)-C(133)	1.521(9)	O(8)-Ti(2)-O(1)	93.71(18)
C(24)-C(25)	1.409(8)	C(131)-C(132)	1.526(8)	O(4)-Ti(2)-O(1)	149.04(1)
C(24)-C(29)	1.497(9)	C(134)-C(135)	1.462(9)	O(6)-Ti(2)-O(1)	101.63(1)
C(25)-C(30)	1.506(8)	C(134)-C(136)	1.470(10)	O(2)-Ti(2)-O(1)	70.06(16)
C(31)-C(32)	1.511(9)	N(41)-C(42)	1.3900	O(5)-Ti(2)-O(1)	89.58(16)
C(31)-C(33)	1.521(8)	N(41)-C(46)	1.3900	O(8)-Ti(2)-Ti(1)	100.59(1)
C(34)-C(36)	1.430(9)	C(42)-C(43)	1.3900	O(4)-Ti(2)-Ti(1)	114.51(1)
C(34)-C(35)	1.439(10)	C(43)-C(44)	1.3900	O(6)-Ti(2)-Ti(1)	136.56(1)
Ti(4)-O(103)	1.845(4)	C(44)-C(45)	1.3900	O(2)-Ti(2)-Ti(1)	35.23(12)
Ti(4)-O(102)	2.032(4)	C(45)-C(46)	1.3900	O(5)-Ti(2)-Ti(1)	99.79(11)
Ti(4)-O(101)	2.040(4)			O(1)-Ti(2)-Ti(1)	35.00(12)
Ti(4)-Cl(4)	2.342(2)	O(3)-Ti(1)-O(1)	77.98(18)	O(8)-Ti(2)-Ti(3)	114.49(1)

O(4)-Ti(2)-Ti(3)	99.83(14)	C(5)-C(1)-C(6)	124.2(7)	O(5)-C(32)-C(31)	104.7(5)
O(6)-Ti(2)-Ti(3)	35.36(11)	C(2)-C(1)-Ti(1)	73.2(4)	O(8)-C(34)-C(36)	121.6(7)
O(2)-Ti(2)-Ti(3)	136.99(1)	C(5)-C(1)-Ti(1)	73.8(3)	O(8)-C(34)-C(35)	114.5(6)
O(5)-Ti(2)-Ti(3)	34.64(10)	C(6)-C(1)-Ti(1)	122.0(4)	C(36)-C(34)-C(35)	123.4(7)
O(1)-Ti(2)-Ti(3)	99.67(12)	C(1)-C(2)-C(3)	107.0(6)	O(6)-C(35)-C(34)	108.3(5)
Ti(1)-Ti(2)-Ti(3)	125.31(5)	C(1)-C(2)-C(7)	125.9(7)	O(103)-Ti(4)-O(102)	137.90(1)
O(7)-Ti(3)-O(5)	78.14(16)	C(3)-C(2)-C(7)	127.1(7)	O(103)-Ti(4)-O(101)	77.91(1)
O(7)-Ti(3)-O(6)	140.40(1)	C(1)-C(2)-Ti(1)	72.8(4)	O(102)-Ti(4)-O(101)	68.99(15)
O(5)-Ti(3)-O(6)	69.33(15)	C(3)-C(2)-Ti(1)	70.9(3)	O(103)-Ti(4)-Cl(4)	92.65(15)
O(7)-Ti(3)-Cl(3)	92.61(14)	C(7)-C(2)-Ti(1)	122.9(5)	O(102)-Ti(4)-Cl(4)	86.82(13)
O(5)-Ti(3)-Cl(3)	122.61(1)	C(2)-C(3)-C(4)	109.0(6)	O(101)-Ti(4)-Cl(4)	126.29(1)
O(6)-Ti(3)-Cl(3)	86.63(13)	C(2)-C(3)-C(8)	125.8(7)	O(103)-Ti(4)-C(101)	100.1(2)
O(7)-Ti(3)-C(21)	100.18(1)	C(4)-C(3)-C(8)	125.0(6)	O(102)-Ti(4)-C(101)	105.2(2)
O(5)-Ti(3)-C(21)	93.27(19)	C(2)-C(3)-Ti(1)	74.3(3)	O(101)-Ti(4)-C(101)	90.2(2)
O(6)-Ti(3)-C(21)	103.5(2)	C(4)-C(3)-Ti(1)	75.4(3)	Cl(4)-Ti(4)-C(101)	143.29(1)
Cl(3)-Ti(3)-C(21)	143.78(1)	C(8)-C(3)-Ti(1)	121.4(4)	O(103)-Ti(4)-C(105)	78.5(2)
O(7)-Ti(3)-C(24)	91.54(19)	C(5)-C(4)-C(3)	106.3(6)	O(102)-Ti(4)-C(105)	137.3(2)
O(5)-Ti(3)-C(24)	146.96(1)	C(5)-C(4)-C(9)	128.9(6)	O(101)-Ti(4)-C(105)	111.2(2)
O(6)-Ti(3)-C(24)	127.99(1)	C(3)-C(4)-C(9)	124.7(6)	Cl(4)-Ti(4)-C(105)	118.4(2)
Cl(3)-Ti(3)-C(24)	88.79(17)	C(5)-C(4)-Ti(1)	72.6(4)	C(101)-Ti(4)-C(105)	34.4(2)
C(21)-Ti(3)-C(24)	57.4(2)	C(3)-C(4)-Ti(1)	69.9(4)	O(103)-Ti(4)-C(104)	94.4(2)
O(7)-Ti(3)-C(25)	77.20(19)	C(9)-C(4)-Ti(1)	124.6(4)	O(102)-Ti(4)-C(104)	127.6(2)
O(5)-Ti(3)-C(25)	112.95(1)	C(4)-C(5)-C(1)	108.7(6)	O(101)-Ti(4)-C(104)	145.2(2)
O(6)-Ti(3)-C(25)	136.0(2)	C(4)-C(5)-C(10)	126.3(6)	Cl(4)-Ti(4)-C(104)	87.56(19)
Cl(3)-Ti(3)-C(25)	119.87(1)	C(1)-C(5)-C(10)	124.8(6)	C(101)-Ti(4)-C(104)	57.4(2)
C(21)-Ti(3)-C(25)	34.5(2)	C(4)-C(5)-Ti(1)	73.5(4)	C(105)-Ti(4)-C(104)	34.4(2)
C(24)-Ti(3)-C(25)	34.1(2)	C(1)-C(5)-Ti(1)	72.1(4)	O(103)-Ti(4)-C(103)	128.9(2)
O(7)-Ti(3)-C(22)	133.09(1)	C(10)-C(5)-Ti(1)	123.4(4)	O(102)-Ti(4)-C(103)	93.2(2)
O(5)-Ti(3)-C(22)	109.1(2)	O(3)-C(11)-C(13)	111.9(5)	O(101)-Ti(4)-C(103)	137.8(2)
O(6)-Ti(3)-C(22)	80.23(18)	O(3)-C(11)-C(12)	104.4(5)	Cl(4)-Ti(4)-C(103)	88.49(18)
Cl(3)-Ti(3)-C(22)	117.25(1)	C(13)-C(11)-C(12)	113.4(6)	C(101)-Ti(4)-C(103)	56.8(2)
C(21)-Ti(3)-C(22)	35.06(19)	O(1)-C(12)-C(11)	104.5(5)	C(105)-Ti(4)-C(103)	56.8(2)
C(24)-Ti(3)-C(22)	56.6(2)	O(4)-C(14)-C(15)	111.8(8)	C(104)-Ti(4)-C(103)	34.5(2)
C(25)-Ti(3)-C(22)	57.0(2)	O(4)-C(14)-C(16)	117.9(8)	O(103)-Ti(4)-C(102)	133.4(2)
O(7)-Ti(3)-C(23)	125.66(1)	C(15)-C(14)-C(16)	122.3(8)	O(102)-Ti(4)-C(102)	81.3(2)
O(5)-Ti(3)-C(23)	142.8(2)	O(2)-C(15)-C(14)	109.3(6)	O(101)-Ti(4)-C(102)	104.7(2)
O(6)-Ti(3)-C(23)	93.89(18)	C(25)-C(21)-C(22)	107.5(5)	Cl(4)-Ti(4)-C(102)	118.55(1)
Cl(3)-Ti(3)-C(23)	87.52(16)	C(25)-C(21)-C(26)	126.6(6)	C(101)-Ti(4)-C(102)	34.6(2)
C(21)-Ti(3)-C(23)	57.5(2)	C(22)-C(21)-C(26)	125.5(6)	C(105)-Ti(4)-C(102)	56.8(2)
C(24)-Ti(3)-C(23)	34.1(2)	C(25)-C(21)-Ti(3)	74.5(4)	C(104)-Ti(4)-C(102)	56.7(2)
C(25)-Ti(3)-C(23)	56.75(19)	C(22)-C(21)-Ti(3)	74.9(3)	C(103)-Ti(4)-C(102)	33.3(2)
C(22)-Ti(3)-C(23)	33.9(2)	C(26)-C(21)-Ti(3)	122.0(4)	O(103)-Ti(4)-Ti(5)	109.54(1)
O(7)-Ti(3)-Ti(2)	111.29(1)	C(23)-C(22)-C(21)	107.6(5)	O(102)-Ti(4)-Ti(5)	34.61(11)
O(5)-Ti(3)-Ti(2)	34.80(10)	C(23)-C(22)-C(27)	128.5(6)	O(101)-Ti(4)-Ti(5)	34.46(10)
O(6)-Ti(3)-Ti(2)	34.75(10)	C(21)-C(22)-C(27)	123.8(6)	Cl(4)-Ti(4)-Ti(5)	110.36(6)
Cl(3)-Ti(3)-Ti(2)	109.43(6)	C(23)-C(22)-Ti(3)	73.2(3)	C(101)-Ti(4)-Ti(5)	97.61(19)
C(21)-Ti(3)-Ti(2)	97.26(16)	C(21)-C(22)-Ti(3)	70.1(3)	C(105)-Ti(4)-Ti(5)	130.2(2)
C(24)-Ti(3)-Ti(2)	149.37(1)	C(27)-C(22)-Ti(3)	124.8(4)	C(104)-Ti(4)-Ti(5)	148.70(1)
C(25)-Ti(3)-Ti(2)	129.70(1)	C(22)-C(23)-C(24)	108.0(5)	C(103)-Ti(4)-Ti(5)	117.78(1)
C(22)-Ti(3)-Ti(2)	92.80(16)	C(22)-C(23)-C(28)	126.9(6)	C(102)-Ti(4)-Ti(5)	92.01(17)
C(23)-Ti(3)-Ti(2)	119.73(1)	C(24)-C(23)-C(28)	125.0(6)	O(108)-Ti(5)-O(104)	98.82(18)
C(12)-O(1)-Ti(1)	116.0(3)	C(22)-C(23)-Ti(3)	72.9(3)	O(108)-Ti(5)-O(101)	93.46(18)
C(12)-O(1)-Ti(2)	131.4(3)	C(24)-C(23)-Ti(3)	72.0(3)	O(104)-Ti(5)-O(101)	148.85(1)
Ti(1)-O(1)-Ti(2)	109.9(2)	C(28)-C(23)-Ti(3)	124.1(4)	O(108)-Ti(5)-O(106)	78.95(16)
C(15)-O(2)-Ti(2)	114.3(3)	C(25)-C(24)-C(23)	108.6(6)	O(104)-Ti(5)-O(106)	109.48(1)
C(15)-O(2)-Ti(1)	135.2(3)	C(25)-C(24)-C(29)	125.8(6)	O(101)-Ti(5)-O(106)	100.91(1)
Ti(2)-O(2)-Ti(1)	109.90(1)	C(23)-C(24)-C(29)	125.5(6)	O(108)-Ti(5)-O(102)	108.40(1)
C(11)-O(3)-Ti(1)	118.1(4)	C(25)-C(24)-Ti(3)	73.1(3)	O(104)-Ti(5)-O(102)	79.19(17)
C(14)-O(4)-Ti(2)	118.6(5)	C(23)-C(24)-Ti(3)	73.9(3)	O(101)-Ti(5)-O(102)	69.76(15)
C(32)-O(5)-Ti(3)	115.7(3)	C(29)-C(24)-Ti(3)	121.7(4)	O(106)-Ti(5)-O(102)	168.06(1)
C(32)-O(5)-Ti(2)	132.4(3)	C(24)-C(25)-C(21)	108.1(5)	O(108)-Ti(5)-O(105)	148.30(1)
Ti(3)-O(5)-Ti(2)	110.56(1)	C(24)-C(25)-C(30)	126.0(6)	O(104)-Ti(5)-O(105)	93.40(17)
C(35)-O(6)-Ti(2)	115.2(3)	C(21)-C(25)-C(30)	125.9(6)	O(101)-Ti(5)-O(105)	90.88(16)
C(35)-O(6)-Ti(3)	134.3(3)	C(24)-C(25)-Ti(3)	72.8(3)	O(106)-Ti(5)-O(105)	69.40(15)
Ti(2)-O(6)-Ti(3)	109.89(1)	C(21)-C(25)-Ti(3)	71.0(3)	O(102)-Ti(5)-O(105)	102.56(1)
C(31)-O(7)-Ti(3)	119.5(3)	C(30)-C(25)-Ti(3)	121.4(4)	O(108)-Ti(5)-Ti(6)	113.89(1)
C(34)-O(8)-Ti(2)	121.9(4)	O(7)-C(31)-C(32)	105.0(5)	O(104)-Ti(5)-Ti(6)	100.58(1)
C(2)-C(1)-C(5)	108.9(6)	O(7)-C(31)-C(33)	111.2(5)	O(101)-Ti(5)-Ti(6)	100.37(1)
C(2)-C(1)-C(6)	126.8(7)	C(32)-C(31)-C(33)	114.2(5)	O(106)-Ti(5)-Ti(6)	35.03(11)

O(102)-Ti(5)-Ti(6)	137.12(1)	C(124)-Ti(6)-Ti(5)	130.39(16)	C(113)-C(111)-C(112)	113.6(6)
O(105)-Ti(5)-Ti(6)	34.64(11)	C(121)-Ti(6)-Ti(5)	92.37(15)	O(101)-C(112)-C(111)	105.4(5)
O(108)-Ti(5)-Ti(4)	101.63(1)	C(122)-Ti(6)-Ti(5)	118.57(16)	O(104)-C(114)-C(116)	120.4(8)
O(104)-Ti(5)-Ti(4)	114.02(14)	C(112)-O(101)-Ti(5)	131.1(4)	O(104)-C(114)-C(115)	113.8(6)
O(101)-Ti(5)-Ti(4)	35.00(11)	C(112)-O(101)-Ti(4)	115.5(4)	C(116)-C(114)-C(115)	124.7(7)
O(106)-Ti(5)-Ti(4)	135.75(12)	Ti(5)-O(101)-Ti(4)	110.54(16)	C(114)-C(115)-O(102)	109.5(6)
O(102)-Ti(5)-Ti(4)	34.83(11)	C(115)-O(102)-Ti(5)	115.0(4)	C(122)-C(121)-C(125)	107.7(6)
O(105)-Ti(5)-Ti(4)	99.83(12)	C(115)-O(102)-Ti(4)	134.1(4)	C(122)-C(121)-C(126)	128.4(7)
Ti(6)-Ti(5)-Ti(4)	125.22(4)	Ti(5)-O(102)-Ti(4)	110.56(17)	C(125)-C(121)-C(126)	123.7(6)
O(107)-Ti(6)-O(105)	77.77(17)	C(111)-O(103)-Ti(4)	120.6(4)	C(122)-C(121)-Ti(6)	73.3(4)
O(107)-Ti(6)-O(106)	140.34(18)	C(114)-O(104)-Ti(5)	120.7(5)	C(125)-C(121)-Ti(6)	69.6(4)
O(105)-Ti(6)-O(106)	68.92(15)	C(132)-O(105)-Ti(5)	132.3(4)	C(126)-C(121)-Ti(6)	126.5(5)
O(107)-Ti(6)-Cl(6)	94.17(13)	C(132)-O(105)-Ti(6)	116.5(3)	C(121)-C(122)-C(123)	107.9(6)
O(105)-Ti(6)-Cl(6)	122.63(13)	Ti(5)-O(105)-Ti(6)	110.77(19)	C(121)-C(122)-C(127)	127.1(6)
O(106)-Ti(6)-Cl(6)	86.43(11)	C(135)-O(106)-Ti(5)	115.1(3)	C(123)-C(122)-C(127)	124.9(6)
O(107)-Ti(6)-C(125)	99.2(2)	C(135)-O(106)-Ti(6)	134.3(3)	C(121)-C(122)-Ti(6)	73.0(4)
O(105)-Ti(6)-C(125)	94.01(19)	Ti(5)-O(106)-Ti(6)	110.37(18)	C(123)-C(122)-Ti(6)	71.2(4)
O(106)-Ti(6)-C(125)	103.9(2)	C(131)-O(107)-Ti(6)	122.3(3)	C(127)-C(122)-Ti(6)	124.7(5)
Cl(6)-Ti(6)-C(125)	142.96(17)	C(134)-O(108)-Ti(5)	118.0(4)	C(122)-C(123)-C(124)	108.9(6)
O(107)-Ti(6)-C(123)	92.6(2)	C(105)-C(101)-C(102)	107.6(6)	C(122)-C(123)-C(128)	127.0(6)
O(105)-Ti(6)-C(123)	148.31(19)	C(105)-C(101)-C(106)	127.8(7)	C(124)-C(123)-C(128)	123.9(7)
O(106)-Ti(6)-C(123)	127.0(2)	C(102)-C(101)-C(106)	124.3(7)	C(122)-C(123)-Ti(6)	74.8(4)
Cl(6)-Ti(6)-C(123)	87.80(16)	C(105)-C(101)-Ti(4)	73.4(4)	C(124)-C(123)-Ti(6)	73.3(4)
C(125)-Ti(6)-C(123)	57.4(2)	C(102)-C(101)-Ti(4)	74.6(4)	C(128)-C(123)-Ti(6)	121.8(5)
O(107)-Ti(6)-C(124)	76.8(2)	C(106)-C(101)-Ti(4)	122.0(4)	C(123)-C(124)-C(125)	107.0(6)
O(105)-Ti(6)-C(124)	114.2(2)	C(103)-C(102)-C(101)	108.1(6)	C(123)-C(124)-C(129)	125.9(6)
O(106)-Ti(6)-C(124)	136.4(2)	C(103)-C(102)-C(107)	127.7(6)	C(125)-C(124)-C(129)	127.0(6)
Cl(6)-Ti(6)-C(124)	118.88(17)	C(101)-C(102)-C(107)	124.1(7)	C(123)-C(124)-Ti(6)	72.3(3)
C(125)-Ti(6)-C(124)	34.7(2)	C(103)-C(102)-Ti(4)	72.9(4)	C(125)-C(124)-Ti(6)	70.7(3)
C(123)-Ti(6)-C(124)	34.3(2)	C(101)-C(102)-Ti(4)	70.8(4)	C(129)-C(124)-Ti(6)	123.0(5)
O(107)-Ti(6)-C(121)	132.1(2)	C(107)-C(102)-Ti(4)	125.2(4)	C(124)-C(125)-C(121)	108.3(6)
O(105)-Ti(6)-C(121)	108.72(19)	C(102)-C(103)-C(104)	108.9(6)	C(124)-C(125)-C(130)	126.5(6)
O(106)-Ti(6)-C(121)	80.30(19)	C(102)-C(103)-C(108)	126.7(7)	C(121)-C(125)-C(130)	124.7(6)
Cl(6)-Ti(6)-C(121)	117.22(17)	C(104)-C(103)-C(108)	124.1(7)	C(124)-C(125)-Ti(6)	74.6(4)
C(125)-Ti(6)-C(121)	34.6(2)	C(102)-C(103)-Ti(4)	73.8(3)	C(121)-C(125)-Ti(6)	75.8(4)
C(123)-Ti(6)-C(121)	56.5(2)	C(104)-C(103)-Ti(4)	72.2(3)	C(130)-C(125)-Ti(6)	122.2(5)
C(124)-Ti(6)-C(121)	56.9(2)	C(108)-C(103)-Ti(4)	124.9(4)	O(107)-C(131)-C(133)	111.3(5)
O(107)-Ti(6)-C(122)	126.6(2)	C(105)-C(104)-C(103)	106.9(7)	O(107)-C(131)-C(132)	105.6(5)
O(105)-Ti(6)-C(122)	142.1(2)	C(105)-C(104)-C(109)	127.0(7)	C(133)-C(131)-C(132)	113.2(6)
O(106)-Ti(6)-C(122)	93.0(2)	C(103)-C(104)-C(109)	125.8(6)	O(105)-C(132)-C(131)	105.5(5)
Cl(6)-Ti(6)-C(122)	87.33(16)	C(105)-C(104)-Ti(4)	72.5(4)	O(108)-C(134)-C(135)	108.6(6)
C(125)-Ti(6)-C(122)	57.1(2)	C(103)-C(104)-Ti(4)	73.3(4)	O(108)-C(134)-C(136)	114.6(6)
C(123)-Ti(6)-C(122)	34.0(2)	C(109)-C(104)-Ti(4)	123.8(5)	C(135)-C(134)-C(136)	118.2(7)
C(124)-Ti(6)-C(122)	56.8(2)	C(101)-C(105)-C(104)	108.4(6)	O(106)-C(135)-C(134)	108.3(5)
C(121)-Ti(6)-C(122)	33.6(2)	C(101)-C(105)-C(110)	126.7(7)	C(42)-N(41)-C(46)	120.0
O(107)-Ti(6)-Ti(5)	111.01(13)	C(104)-C(105)-C(110)	124.8(7)	N(41)-C(42)-C(43)	120.0
O(105)-Ti(6)-Ti(5)	34.59(11)	C(101)-C(105)-Ti(4)	72.2(4)	C(44)-C(43)-C(42)	120.0
O(106)-Ti(6)-Ti(5)	34.60(11)	C(104)-C(105)-Ti(4)	73.1(4)	C(45)-C(44)-C(43)	120.0
Cl(6)-Ti(6)-Ti(5)	109.52(6)	C(110)-C(105)-Ti(4)	123.4(4)	C(44)-C(45)-C(46)	120.0
C(125)-Ti(6)-Ti(5)	97.62(15)	O(103)-C(111)-C(113)	111.8(5)	C(45)-C(46)-N(41)	120.0
C(123)-Ti(6)-Ti(5)	148.83(17)	O(103)-C(111)-C(112)	104.5(5)		

48:

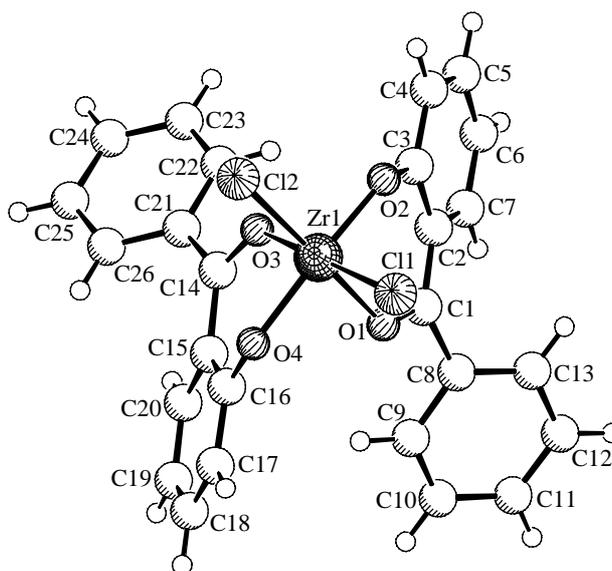
**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1589.

Identification code	ERK1589
Empirical formula	$C_{27}H_{20}Cl_4O_4Ti$
Formula weight	598.13
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, $P2_1/c$ (No. 14)
Unit cell dimensions	$a = 9.999(1)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 15.312(1)$ Å $\beta = 100.59(1)^\circ$ . $c = 17.445(1)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$2625.4(3)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.513 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.766 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1216
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.06 mm
Theta range for data collection	1.78 to 28.29°.
Limiting indices	$-9 \leq h \leq 13$ , $-15 \leq k \leq 20$ , $-23 \leq l \leq 13$
Reflections collected / unique	16308 / 6292 [R(int) = 0.1011]
Completeness to theta = 28.29	96.5 %
Max. and min. transmission	0.9555 and 0.8619
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	6292 / 0 / 325
Goodness-of-fit on $F^2$	0.986
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0622$ , $wR^2 = 0.1161$
R indices (all data)	$R1 = 0.1652$ , $wR^2 = 0.1502$
Largest diff. peak and hole	0.609 and $-0.532$ eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1589.

Ti(1)-O(4)	1.858(2)	C(23)-C(24)	1.371(6)	C(4)-C(5)-C(6)	121.1(4)
Ti(1)-O(2)	1.877(3)	C(24)-C(25)	1.380(6)	C(7)-C(6)-C(5)	119.5(4)
Ti(1)-O(1)	2.078(3)	C(25)-C(26)	1.392(5)	C(6)-C(7)-C(2)	121.7(4)
Ti(1)-O(3)	2.091(3)	C(30)-Cl(4)	1.746(5)	C(13)-C(8)-C(9)	119.0(3)
Ti(1)-Cl(1)	2.2726(1)	C(30)-Cl(3)	1.755(5)	C(13)-C(8)-C(1)	122.3(3)
Ti(1)-Cl(2)	2.2750(1)			C(9)-C(8)-C(1)	118.7(4)
O(1)-C(1)	1.260(4)	O(4)-Ti(1)-O(2)	156.74(1)	C(10)-C(9)-C(8)	120.1(4)
O(2)-C(3)	1.341(4)	O(4)-Ti(1)-O(1)	81.41(10)	C(9)-C(10)-C(11)	119.8(4)
O(3)-C(14)	1.257(4)	O(2)-Ti(1)-O(1)	81.66(10)	C(12)-C(11)-C(10)	120.9(4)
O(4)-C(16)	1.334(4)	O(4)-Ti(1)-O(3)	81.39(10)	C(11)-C(12)-C(13)	119.9(4)
C(1)-C(2)	1.443(5)	O(2)-Ti(1)-O(3)	80.64(10)	C(12)-C(13)-C(8)	120.1(4)
C(1)-C(8)	1.477(5)	O(1)-Ti(1)-O(3)	82.28(10)	O(3)-C(14)-C(15)	121.1(3)
C(2)-C(7)	1.410(5)	O(4)-Ti(1)-Cl(1)	99.03(8)	O(3)-C(14)-C(21)	115.8(3)
C(2)-C(3)	1.415(5)	O(2)-Ti(1)-Cl(1)	97.13(9)	C(15)-C(14)-C(21)	123.2(3)
C(3)-C(4)	1.396(5)	O(1)-Ti(1)-Cl(1)	91.11(8)	C(20)-C(15)-C(16)	118.8(3)
C(4)-C(5)	1.377(5)	O(3)-Ti(1)-Cl(1)	173.25(8)	C(20)-C(15)-C(14)	121.6(3)
C(5)-C(6)	1.390(5)	O(4)-Ti(1)-Cl(2)	97.84(9)	C(16)-C(15)-C(14)	119.6(3)
C(6)-C(7)	1.361(5)	O(2)-Ti(1)-Cl(2)	96.85(8)	O(4)-C(16)-C(17)	119.4(3)
C(8)-C(13)	1.392(5)	O(1)-Ti(1)-Cl(2)	172.44(8)	O(4)-C(16)-C(15)	121.5(3)
C(8)-C(9)	1.396(5)	O(3)-Ti(1)-Cl(2)	90.16(7)	C(17)-C(16)-C(15)	119.1(3)
C(9)-C(10)	1.371(5)	Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)	96.44(4)	C(18)-C(17)-C(16)	120.0(4)
C(10)-C(11)	1.381(6)	C(1)-O(1)-Ti(1)	131.5(2)	C(17)-C(18)-C(19)	121.8(4)
C(11)-C(12)	1.361(6)	C(3)-O(2)-Ti(1)	132.9(2)	C(20)-C(19)-C(18)	119.1(4)
C(12)-C(13)	1.382(5)	C(14)-O(3)-Ti(1)	132.2(2)	C(19)-C(20)-C(15)	121.1(4)
C(14)-C(15)	1.463(5)	C(16)-O(4)-Ti(1)	132.9(2)	C(22)-C(21)-C(26)	119.2(4)
C(14)-C(21)	1.467(5)	O(1)-C(1)-C(2)	122.5(3)	C(22)-C(21)-C(14)	119.2(3)
C(15)-C(20)	1.405(5)	O(1)-C(1)-C(8)	115.8(3)	C(26)-C(21)-C(14)	121.3(3)
C(15)-C(16)	1.419(5)	C(2)-C(1)-C(8)	121.7(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.1(4)
C(16)-C(17)	1.389(5)	C(7)-C(2)-C(3)	117.8(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.4(4)
C(17)-C(18)	1.369(5)	C(7)-C(2)-C(1)	122.2(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.7(4)
C(18)-C(19)	1.387(6)	C(3)-C(2)-C(1)	120.1(3)	C(24)-C(25)-C(26)	119.2(4)
C(19)-C(20)	1.364(5)	O(2)-C(3)-C(4)	118.6(3)	C(25)-C(26)-C(21)	120.3(4)
C(21)-C(22)	1.389(5)	O(2)-C(3)-C(2)	121.3(3)	Cl(4)-C(30)-Cl(3)	112.1(3)
C(21)-C(26)	1.394(5)	C(4)-C(3)-C(2)	120.1(4)		
C(22)-C(23)	1.378(5)	C(5)-C(4)-C(3)	119.7(4)		

## 49:

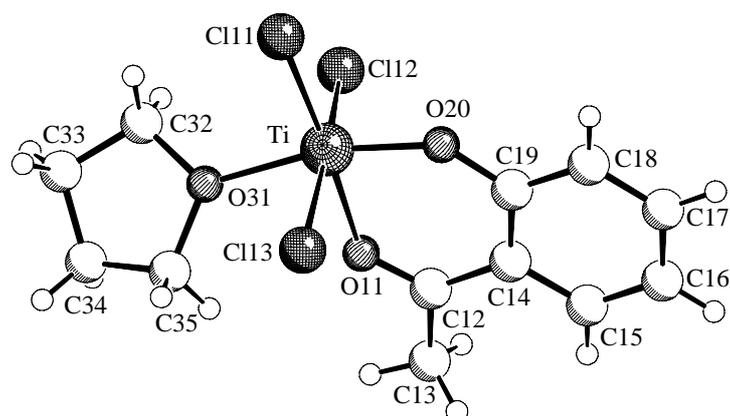
**Table 1.** Crystal data and structure refinement for ERK1595.

Identification code	ERK1595
Empirical formula	$C_{27}H_{20}Cl_4O_4Zr$
Formula weight	641.45
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, $P2_1/c$ (No. 14)
Unit cell dimensions	$a = 10.178(1)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 15.450(1)$ Å $\beta = 100.48(1)^\circ$ . $c = 17.456(1)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$2699.2(4)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.578 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.835 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1288
Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.15 mm
Theta range for data collection	1.77 to 28.71°
Limiting indices	$-8 \leq h \leq 13$ , $-18 \leq k \leq 20$ , $-21 \leq l \leq 23$
Reflections collected / unique	15406 / 6867 [R(int) = 0.0320]
Completeness to theta = 28.71	98.4 %
Max. and min. transmission	0.8850 and 0.7587
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	6867 / 0 / 325
Goodness-of-fit on $F^2$	1.030
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0376$ , $wR^2 = 0.0889$
R indices (all data)	$R1 = 0.0531$ , $wR^2 = 0.0967$
Largest diff. peak and hole	1.228 and -1.193 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1595.

Zr(1)-O(4)	1.996(17)	C(23)-C(24)	1.377(4)	C(4)-C(5)-C(6)	121.1(2)
Zr(1)-O(2)	2.010(17)	C(24)-C(25)	1.385(4)	C(7)-C(6)-C(5)	119.5(2)
Zr(1)-O(1)	2.182(16)	C(25)-C(26)	1.384(3)	C(6)-C(7)-C(2)	121.3(2)
Zr(1)-O(3)	2.196(16)	C(30)-Cl(4)	1.740(3)	C(13)-C(8)-C(9)	119.8(2)
Zr(1)-Cl(2)	2.4111(7)	C(30)-Cl(3)	1.747(4)	C(13)-C(8)-C(1)	122.4(2)
Zr(1)-Cl(1)	2.4145(7)			C(9)-C(8)-C(1)	117.8(2)
O(1)-C(1)	1.261(3)	O(4)-Zr(1)-O(2)	151.59(6)	C(10)-C(9)-C(8)	119.6(3)
O(2)-C(3)	1.330(3)	O(4)-Zr(1)-O(1)	81.16(7)	C(9)-C(10)-C(11)	120.0(3)
O(3)-C(14)	1.257(3)	O(2)-Zr(1)-O(1)	77.79(6)	C(12)-C(11)-C(10)	120.5(3)
O(4)-C(16)	1.333(3)	O(4)-Zr(1)-O(3)	77.47(6)	C(11)-C(12)-C(13)	120.0(3)
C(1)-C(2)	1.449(3)	O(2)-Zr(1)-O(3)	80.27(6)	C(12)-C(13)-C(8)	120.0(3)
C(1)-C(8)	1.475(3)	O(1)-Zr(1)-O(3)	80.12(6)	O(3)-C(14)-C(15)	121.6(2)
C(2)-C(7)	1.418(3)	O(4)-Zr(1)-Cl(2)	99.52(5)	O(3)-C(14)-C(21)	115.5(2)
C(2)-C(3)	1.419(3)	O(2)-Zr(1)-Cl(2)	98.12(5)	C(15)-C(14)-C(21)	122.9(2)
C(3)-C(4)	1.399(3)	O(1)-Zr(1)-Cl(2)	170.27(5)	C(20)-C(15)-C(16)	118.2(2)
C(4)-C(5)	1.375(4)	O(3)-Zr(1)-Cl(2)	90.52(5)	C(20)-C(15)-C(14)	121.3(2)
C(5)-C(6)	1.393(4)	O(4)-Zr(1)-Cl(1)	101.24(5)	C(16)-C(15)-C(14)	120.5(2)
C(6)-C(7)	1.368(4)	O(2)-Zr(1)-Cl(1)	98.43(5)	O(4)-C(16)-C(17)	118.9(2)
C(8)-C(13)	1.393(4)	O(1)-Zr(1)-Cl(1)	92.18(5)	O(4)-C(16)-C(15)	121.9(2)
C(8)-C(9)	1.394(3)	O(3)-Zr(1)-Cl(1)	172.29(5)	C(17)-C(16)-C(15)	119.2(2)
C(9)-C(10)	1.382(4)	Cl(2)-Zr(1)-Cl(1)	97.19(2)	C(18)-C(17)-C(16)	120.7(2)
C(10)-C(11)	1.384(4)	C(1)-O(1)-Zr(1)	133.69(1)	C(17)-C(18)-C(19)	121.1(3)
C(11)-C(12)	1.378(4)	C(3)-O(2)-Zr(1)	134.22(1)	C(20)-C(19)-C(18)	119.2(3)
C(12)-C(13)	1.379(4)	C(14)-O(3)-Zr(1)	133.95(1)	C(19)-C(20)-C(15)	121.5(2)
C(14)-C(15)	1.452(3)	C(16)-O(4)-Zr(1)	133.71(1)	C(22)-C(21)-C(26)	119.6(2)
C(14)-C(21)	1.479(3)	O(1)-C(1)-C(2)	122.1(2)	C(22)-C(21)-C(14)	118.4(2)
C(15)-C(20)	1.409(3)	O(1)-C(1)-C(8)	115.8(2)	C(26)-C(21)-C(14)	121.8(2)
C(15)-C(16)	1.422(3)	C(2)-C(1)-C(8)	122.1(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.0(3)
C(16)-C(17)	1.392(4)	C(7)-C(2)-C(3)	118.3(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(3)
C(17)-C(18)	1.368(4)	C(7)-C(2)-C(1)	120.5(2)	C(23)-C(24)-C(25)	120.6(2)
C(18)-C(19)	1.396(4)	C(3)-C(2)-C(1)	121.2(2)	C(26)-C(25)-C(24)	119.8(3)
C(19)-C(20)	1.369(4)	O(2)-C(3)-C(4)	118.8(2)	C(25)-C(26)-C(21)	120.0(2)
C(21)-C(22)	1.393(3)	O(2)-C(3)-C(2)	121.8(2)	Cl(4)-C(30)-Cl(3)	112.6(2)
C(21)-C(26)	1.394(3)	C(4)-C(3)-C(2)	119.3(2)		
C(22)-C(23)	1.387(4)	C(5)-C(4)-C(3)	120.4(2)		

## 50:

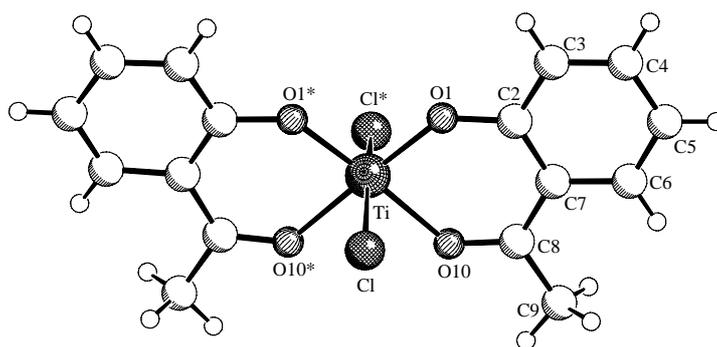
**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1609.

Identification code	ERK1609
Empirical formula	$C_{13}H_{17}Cl_3O_3Ti$
Formula weight	446.42
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, $P2_1/c$ (No. 14)
Unit cell dimensions	$a = 17.529(1)$ Å $b = 8.189(1)$ Å $\beta = 112.10(1)^\circ$ $c = 13.773(1)$ Å
Volume	$1831.8(3)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.619 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$1.203$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	904
Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.25 to 27.88°
Limiting indices	$-23 \leq h \leq 17$ , $-9 \leq k \leq 10$ , $-18 \leq l \leq 17$
Reflections collected / unique	12539 / 4362 [R(int) = 0.0410]
Completeness to theta = 27.88	99.8 %
Max. and min. transmission	0.9423 and 0.6782
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	4362 / 0 / 200
Goodness-of-fit on $F^2$	1.025
Final R indices [I > 2σ(I)]	$R1 = 0.0407$ , $wR^2 = 0.0941$
R indices (all data)	$R1 = 0.0635$ , $wR^2 = 0.1040$
Largest diff. peak and hole	0.584 and -0.487 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1609.

Ti-O(20)	1.8151(1)	C(41)-Cl(21)	1.731(3)	C(14)-C(12)-C(13)	121.6(2)
Ti-O(11)	2.0647(1)	C(41)-Cl(22)	1.741(3)	C(15)-C(14)-C(19)	117.9(2)
Ti-O(31)	2.0882(1)			C(15)-C(14)-C(12)	120.6(2)
Ti-Cl(11)	2.2680(7)	O(20)-Ti-O(11)	84.25(7)	C(19)-C(14)-C(12)	121.5(2)
Ti-Cl(12)	2.2982(8)	O(20)-Ti-O(31)	165.37(7)	C(16)-C(15)-C(14)	121.5(2)
Ti-Cl(13)	2.3361(8)	O(11)-Ti-O(31)	81.27(7)	C(15)-C(16)-C(17)	119.7(3)
O(11)-C(12)	1.239(3)	O(20)-Ti-Cl(11)	99.47(6)	C(18)-C(17)-C(16)	120.6(2)
C(12)-C(14)	1.458(3)	O(11)-Ti-Cl(11)	176.29(5)	C(17)-C(18)-C(19)	120.0(2)
C(12)-C(13)	1.495(3)	O(31)-Ti-Cl(11)	95.01(5)	O(20)-C(19)-C(18)	118.3(2)
C(14)-C(15)	1.399(3)	O(20)-Ti-Cl(12)	93.76(6)	O(20)-C(19)-C(14)	121.4(2)
C(14)-C(19)	1.407(3)	O(11)-Ti-Cl(12)	85.89(5)	C(18)-C(19)-C(14)	120.3(2)
C(15)-C(16)	1.367(4)	O(31)-Ti-Cl(12)	87.32(5)	C(19)-O(20)-Ti	138.09(1)
C(16)-C(17)	1.385(4)	Cl(11)-Ti-Cl(12)	93.87(3)	C(32)-O(31)-C(35)	109.35(1)
C(17)-C(18)	1.376(4)	O(20)-Ti-Cl(13)	92.02(6)	C(32)-O(31)-Ti	123.61(1)
C(18)-C(19)	1.386(3)	O(11)-Ti-Cl(13)	85.19(5)	C(35)-O(31)-Ti	126.99(1)
C(19)-O(20)	1.336(3)	O(31)-Ti-Cl(13)	84.70(5)	O(31)-C(32)-C(33)	106.2(2)
O(31)-C(32)	1.459(3)	Cl(11)-Ti-Cl(13)	94.60(3)	C(32)-C(33)-C(34)	106.1(3)
O(31)-C(35)	1.476(3)	Cl(12)-Ti-Cl(13)	168.83(3)	C(33)-C(34)-C(35)	106.4(2)
C(32)-C(33)	1.476(4)	C(12)-O(11)-Ti	132.69(1)	O(31)-C(35)-C(34)	105.5(2)
C(33)-C(34)	1.479(5)	O(11)-C(12)-C(14)	121.9(2)	Cl(21)-C(41)-Cl(22)	113.19(1)
C(34)-C(35)	1.486(4)	O(11)-C(12)-C(13)	116.4(2)		

## 51:



SCHAKAL

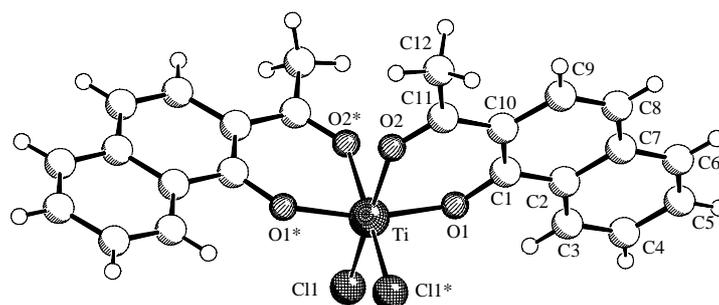
**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1762.

Identification code	ERK1762
Empirical formula	$C_{16}H_{14}Cl_2O_4Ti$
Formula weight	389.07
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, C2/c (No. 15)
Unit cell dimensions	a = 9.259(1) Å b = 12.846(1) Å $\beta = 97.54(1)^\circ$ c = 13.926(1) Å
Volume	1642.1(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.574 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.862 mm <sup>-1</sup>
F(000)	792
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.05 mm
Theta range for data collection	2.73 to 26.30°
Limiting indices	$-11 \leq h \leq 11$ , $-16 \leq k \leq 15$ , $-17 \leq l \leq 17$
Reflections collected / unique	2974 / 1664 [R(int) = 0.0476]
Completeness to theta = 26.30	99.7 %
Max. and min. transmission	0.9582 and 0.8816
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1664 / 0 / 106
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.087
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0650, wR <sup>2</sup> = 0.1606
R indices (all data)	R1 = 0.0854, wR <sup>2</sup> = 0.1715
Largest diff. peak and hole	0.432 and -0.250 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for ERK1762.

Ti-O(1)	1.841(2)	O(1)-Ti-O(1)#1	97.48(16)	O(1)-C(2)-C(3)	117.9(3)
Ti-O(1)#1	1.841(2)	O(1)-Ti-O(10)#1	176.8(1)	O(1)-C(2)-C(7)	121.5(3)
Ti-O(10)#1	2.063(2)	O(1)#1-Ti-O(10)# 1	85.18(11)	C(3)-C(2)-C(7)	120.6(3)
Ti-O(10)	2.063(2)	O(1)-Ti-O(10)	85.18(10)	C(4)-C(3)-C(2)	120.3(4)
Ti-Cl	2.328(13)	O(1)#1-Ti-O(10)	176.8(1)	C(3)-C(4)-C(5)	120.7(4)
Ti-Cl#1	2.328(13)	O(10)#1-Ti-O(10)	92.22(14)	C(4)-C(5)-C(6)	120.3(4)
O(1)-C(2)	1.339(4)	O(1)-Ti-Cl	96.39(10)	C(5)-C(6)-C(7)	120.4(4)
C(2)-C(3)	1.398(5)	O(1)#1-Ti-Cl	94.12(10)	C(6)-C(7)-C(2)	117.5(4)
C(2)-C(7)	1.414(5)	O(10)#1-Ti-Cl	85.12(8)	C(6)-C(7)-C(8)	120.3(3)
C(3)-C(4)	1.363(6)	O(10)-Ti-Cl	83.83(8)	C(2)-C(7)-C(8)	122.1(3)
C(4)-C(5)	1.382(7)	O(1)-Ti-Cl#1	94.12(10)	O(10)-C(8)-C(7)	122.4(3)
C(5)-C(6)	1.391(6)	O(1)#1-Ti-Cl#1	96.39(10)	O(10)-C(8)-C(9)	116.7(3)
C(6)-C(7)	1.413(5)	O(10)#1-Ti-Cl#1	83.83(8)	C(7)-C(8)-C(9)	120.9(3)
C(7)-C(8)	1.453(5)	O(10)-Ti-Cl#1	85.12(8)	C(8)-O(10)-Ti	131.5(2)
C(8)-O(10)	1.261(4)	Cl-Ti-Cl#1	164.04(8)		
C(8)-C(9)	1.486(5)	C(2)-O(1)-Ti	137.0(2)		

54:



SCHAKAL

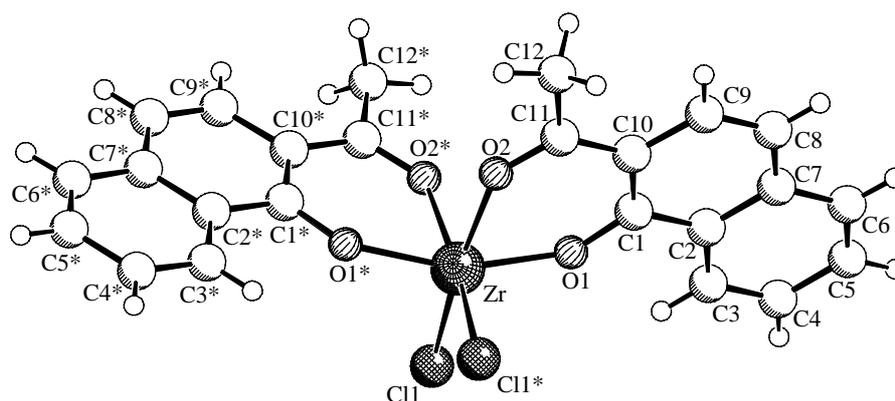
**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1717.

Identification code	ERK1717
Empirical formula	$C_{26}H_{22}Cl_6O_4Ti$
Formula weight	659.04
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, $C2/c$ (No. 15)
Unit cell dimensions	$a = 21.984(1)$ Å $b = 10.769(1)$ Å $\beta = 113.98(1)^\circ$ $c = 13.272(1)$ Å
Volume	$2870.9(4)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.525 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.888 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1336
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.03 mm
Theta range for data collection	2.03 to 26.30°.
Limiting indices	$-20 \leq h \leq 27$ , $-13 \leq k \leq 12$ , $-16 \leq l \leq 16$
Reflections collected / unique	7728 / 2909 [R(int) = 0.0685]
Completeness to theta = 26.30	99.9 %
Max. and min. transmission	0.9739 and 0.8425
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	2909 / 6 / 197
Goodness-of-fit on $F^2$	1.001
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0514$ , $wR^2 = 0.1293$
R indices (all data)	$R1 = 0.1014$ , $wR^2 = 0.1571$
Largest diff. peak and hole	0.337 and -0.363 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1717.

Ti-O(1)#1	1.884(2)	C(21B)-Cl(2B)	1.696(8)	C(3)-C(2)-C(1)	121.2(3)
Ti-O(1)	2.048(2)	C(21B)-Cl(3B)	1.706(8)	C(3)-C(2)-C(7)	119.6(3)
Ti-O(2)#1	2.048(2)			C(1)-C(2)-C(7)	119.1(3)
Ti-Cl(1)	2.28(10)	O(1)#1-Ti-O(1)	165.1(1)	C(4)-C(3)-C(2)	120.6(3)
Ti-Cl(1)#1	2.28(10)	O(1)#1-Ti-O(2)	86.42(9)	C(3)-C(4)-C(5)	120.0(4)
O(1)-C(1)	1.318(4)	O(1)-Ti-O(2)	82.62(9)	C(6)-C(5)-C(4)	120.7(3)
C(1)-C(10)	1.412(4)	O(1)#1-Ti-O(2)#	182.6(9)	C(5)-C(6)-C(7)	121.4(3)
C(1)-C(2)	1.429(5)	O(1)-Ti-O(2)#1	86.42(9)	C(8)-C(7)-C(6)	123.2(3)
C(2)-C(3)	1.399(5)	O(2)-Ti-O(2)#1	84.6(1)	C(8)-C(7)-C(2)	119.1(3)
C(2)-C(7)	1.430(4)	O(1)#1-Ti-Cl(1)	96.72(7)	C(6)-C(7)-C(2)	117.7(3)
C(3)-C(4)	1.367(5)	O(1)-Ti-Cl(1)	93.12(7)	C(9)-C(8)-C(7)	121.5(3)
C(4)-C(5)	1.394(5)	O(2)-Ti-Cl(1)	172.9(7)	C(8)-C(9)-C(10)	122.0(3)
C(5)-C(6)	1.363(5)	O(2)#1-Ti-Cl(1)	89.54(8)	C(1)-C(10)-C(9)	117.7(3)
C(6)-C(7)	1.400(5)	O(1)#1-Ti-Cl(1)#	193.1(7)	C(1)-C(10)-C(11)	120.1(3)
C(7)-C(8)	1.398(5)	O(1)-Ti-Cl(1)#1	96.72(7)	C(9)-C(10)-C(11)	122.1(3)
C(8)-C(9)	1.356(5)	O(2)-Ti-Cl(1)#1	89.54(8)	O(2)-C(11)-C(10)	123.1(3)
C(9)-C(10)	1.429(5)	O(2)#1-Ti-Cl(1)#1	172.9(7)	O(2)-C(11)-C(12)	115.9(3)
C(10)-C(11)	1.434(5)	Cl(1)-Ti-Cl(1)#1	96.60(6)	C(10)-C(11)-C(12)	121.0(3)
C(11)-O(2)	1.259(4)	C(1)-O(1)-Ti	137.5(2)	C(11)-O(2)-Ti	133.7(2)
C(11)-C(12)	1.497(5)	O(1)-C(1)-C(10)	122.6(3)	Cl(2A)-C(21A)-Cl(3A)	117.8(6)
C(21A)-Cl(2A)	1.702(6)	O(1)-C(1)-C(2)	116.9(3)	Cl(2B)-C(21B)-Cl(3B)	104.9(9)
C(21A)-Cl(3A)	1.722(6)	C(10)-C(1)-C(2)	120.6(3)		

55:



SCHAKAL

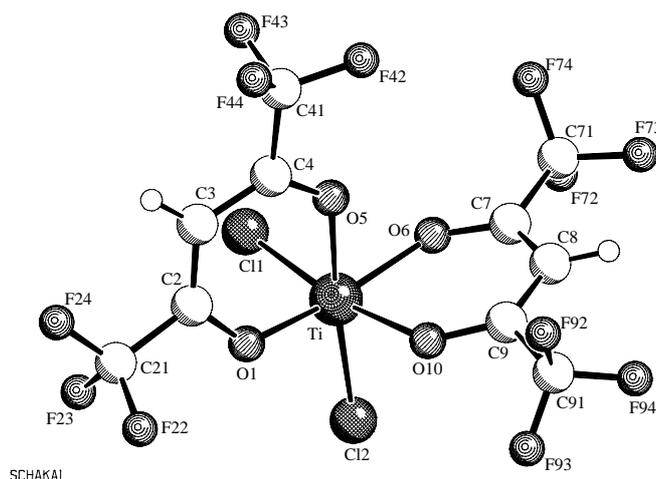
**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1713.

Identification code	ERK1713
Empirical formula	$C_{26}H_{22}Cl_6O_4Zr$
Formula weight	702.36
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, $C2/c$ (No.15)
Unit cell dimensions	$a = 22.170(1)$ Å $b = 10.839(1)$ Å $\beta = 114.48(1)^\circ$ . $c = 13.439(1)$ Å
Volume	$2939.1(4)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.587 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.950$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1408
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.10 mm
Theta range for data collection	2.02 to 28.70°.
Limiting indices	$-29 \leq h \leq 29$ , $-14 \leq k \leq 14$ , $-18 \leq l \leq 17$
Reflections collected / unique	6652 / 3760 [R(int) = 0.0158]
Completeness to theta = 28.70	98.8 %
Max. and min. transmission	0.9110 and 0.8327
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	3760 / 0 / 197
Goodness-of-fit on $F^2$	1.043
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0334$ , $wR^2 = 0.0821$
R indices (all data)	$R1 = 0.0412$ , $wR^2 = 0.0864$
Largest diff. peak and hole	0.440 and $-0.442$ eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1713.

Zr-O(1)	2.0155(1)	C(41A)-Cl(2A)	1.667(17)	O(1)-C(1)-C(2)	117.17(1)
Zr-O(1)#1	2.0155(1)	C(41B)-Cl(3B)	1.608(14)	C(10)-C(1)-C(2)	120.58(1)
Zr-O(2)#1	2.1586(1)	C(41B)-Cl(2B)	1.836(17)	C(3)-C(2)-C(7)	120.06(1)
Zr-O(2)	2.1586(1)			C(3)-C(2)-C(1)	120.76(1)
Zr-Cl(1)	2.4178(5)	O(1)-Zr-O(1)#1	160.18(8)	C(7)-C(2)-C(1)	119.18(1)
Zr-Cl(1)#1	2.4178(5)	O(1)-Zr-O(2)#1	87.96(5)	C(4)-C(3)-C(2)	120.31(1)
O(1)-C(1)	1.316(2)	O(1)#1-Zr-O(2)#1	77.45(5)	C(3)-C(4)-C(5)	119.8(2)
O(2)-C(11)	1.261(2)	O(1)-Zr-O(2)	77.45(5)	C(6)-C(5)-C(4)	120.9(2)
C(1)-C(10)	1.406(3)	O(1)#1-Zr-O(2)	87.96(5)	C(5)-C(6)-C(7)	120.92(1)
C(1)-C(2)	1.434(3)	O(2)#1-Zr-O(2)	85.46(8)	C(6)-C(7)-C(8)	123.07(1)
C(2)-C(3)	1.397(3)	O(1)-Zr-Cl(1)	93.56(4)	C(6)-C(7)-C(2)	117.97(1)
C(2)-C(7)	1.423(2)	O(1)#1-Zr-Cl(1)	99.57(4)	C(8)-C(7)-C(2)	118.96(1)
C(3)-C(4)	1.372(3)	O(2)#1-Zr-Cl(1)	89.43(4)	C(9)-C(8)-C(7)	121.27(1)
C(4)-C(5)	1.406(3)	O(2)-Zr-Cl(1)	169.79(4)	C(8)-C(9)-C(10)	121.99(1)
C(5)-C(6)	1.355(3)	O(1)-Zr-Cl(1)#1	99.57(4)	C(1)-C(10)-C(11)	120.87(1)
C(6)-C(7)	1.411(3)	O(1)#1-Zr-Cl(1)#1	93.56(4)	C(1)-C(10)-C(9)	117.98(1)
C(7)-C(8)	1.423(3)	O(2)#1-Zr-Cl(1)#1	169.79(4)	C(11)-C(10)-C(9)	121.15(1)
C(8)-C(9)	1.342(3)	O(2)-Zr-Cl(1)#1	89.43(4)	O(2)-C(11)-C(10)	123.48(1)
C(9)-C(10)	1.439(3)	Cl(1)-Zr-Cl(1)#1	96.91(3)	O(2)-C(11)-C(12)	115.4(2)
C(10)-C(11)	1.428(3)	C(1)-O(1)-Zr	139.85(1)	C(10)-C(11)-C(12)	121.07(1)
C(11)-C(12)	1.501(3)	C(11)-O(2)-Zr	135.80(1)	Cl(3A)-C(41A)-Cl(2A)	105.1(10)
C(41A)-Cl(3A)	1.745(19)	O(1)-C(1)-C(10)	122.25(1)	Cl(3B)-C(41B)-Cl(2B)	118.5(7)

## 61:

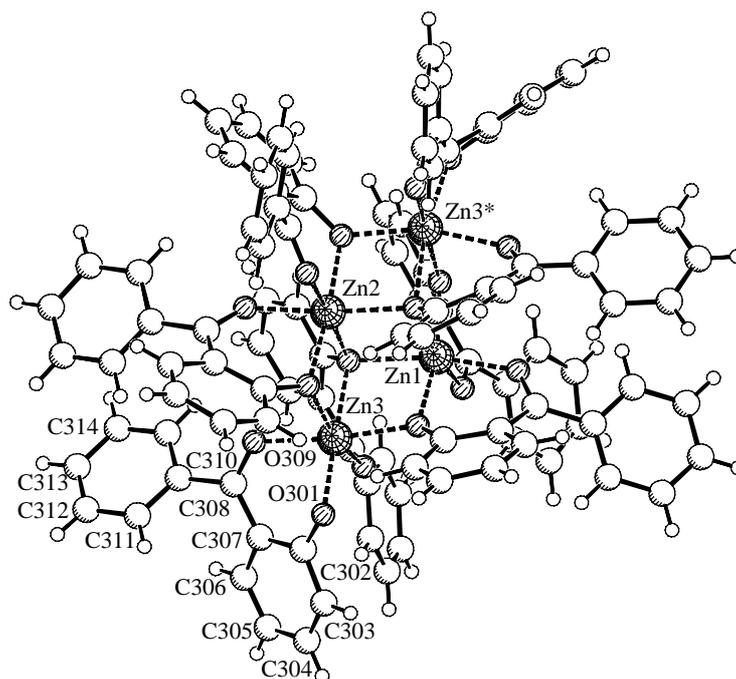
**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1783.

Identification code	ERK1783
Empirical formula	$C_{10}H_{12}Cl_2F_{12}O_4Ti$
Formula weight	532.92
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	$a = 8.028(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 79.38(1)^\circ$ $b = 8.934(1) \text{ \AA}$ $\beta = 72.51(1)^\circ$ $c = 13.333(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 83.63(1)^\circ$
Volume	$894.86(16) \text{ \AA}^3$
Z, Calculated density	2, $1.978 \text{ Mg/m}^3$
Absorption coefficient	$0.912 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	516
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.62 to $26.30^\circ$
Limiting indices	$-10 \leq h \leq 10$ , $-11 \leq k \leq 10$ , $-16 \leq l \leq 12$
Reflections collected / unique	8622 / 3584 [R(int) = 0.0657]
Completeness to theta = $26.30^\circ$	99.1 %
Max. and min. transmission	0.9143 and 0.8041
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	3584 / 306 / 347
Goodness-of-fit on $F^2$	1.011
Final R indices [I > $2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0580$ , $wR^2 = 0.0901$
R indices (all data)	$R1 = 0.1270$ , $wR^2 = 0.1137$
Largest diff. peak and hole	0.376 and $-0.334 \text{ e\AA}^{-3}$

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1783.

Ti-O(1)	1.938(3)			F(44A)-C(41A)-F(43A)	108.6(16)
Ti-O(6)	1.959(3)	O(1)-Ti-O(6)	164.65(1)	F(44A)-C(41A)-F(42A)	109.4(14)
Ti-O(10)	2.060(3)	O(1)-Ti-O(10)	90.11(12)	F(43A)-C(41A)-F(42A)	99.2(12)
Ti-O(5)	2.078(3)	O(6)-Ti-O(10)	82.64(12)	F(44A)-C(41A)-C(4)	119.2(13)
Ti-Cl(1)	2.197(15)	O(1)-Ti-O(5)	82.32(13)	F(43A)-C(41A)-C(4)	107.5(14)
Ti-Cl(2)	2.224(16)	O(6)-Ti-O(5)	83.23(13)	F(42A)-C(41A)-C(4)	111.1(11)
O(1)-C(2)	1.287(5)	O(10)-Ti-O(5)	81.37(13)	C(4)-O(5)-Ti	128.7(3)
C(2)-C(3)	1.351(6)	O(1)-Ti-Cl(1)	93.65(10)	C(7)-O(6)-Ti	134.1(3)
C(2)-C(21)	1.533(6)	O(6)-Ti-Cl(1)	91.34(10)	O(6)-C(7)-C(8)	125.8(4)
C(21)-F(22)	1.287(6)	O(10)-Ti-Cl(1)	169.53(1)	O(6)-C(7)-C(71A)	113.8(4)
C(21)-F(24)	1.290(6)	O(5)-Ti-Cl(1)	89.44(10)	C(8)-C(7)-C(71A)	120.4(4)
C(21)-F(23)	1.333(7)	O(1)-Ti-Cl(2)	94.64(10)	F(74A)-C(71A)-F(72A)	105.8(19)
C(3)-C(4)	1.399(6)	O(6)-Ti-Cl(2)	98.66(10)	F(74A)-C(71A)-F(73A)	105.0(15)
C(4)-O(5)	1.246(5)	O(10)-Ti-Cl(2)	88.55(10)	F(72A)-C(71A)-F(73A)	103.9(18)
C(4)-C(41A)	1.537(7)	O(5)-Ti-Cl(2)	169.44(1)	F(74A)-C(71A)-C(7)	115.1(16)
C(41A)-F(44A)	1.246(15)	Cl(1)-Ti-Cl(2)	100.86(6)	F(72A)-C(71A)-C(7)	115.1(17)
C(41A)-F(43A)	1.343(16)	C(2)-O(1)-Ti	131.0(3)	F(73A)-C(71A)-C(7)	110.9(16)
C(41A)-F(42A)	1.339(13)	O(1)-C(2)-C(3)	126.1(4)	C(7)-C(8)-C(9)	120.4(4)
O(6)-C(7)	1.272(5)	O(1)-C(2)-C(21)	112.6(4)	O(10)-C(9)-C(8)	125.8(4)
C(7)-C(8)	1.366(6)	C(3)-C(2)-C(21)	121.3(5)	O(10)-C(9)-C(91A)	113.9(4)
C(7)-C(71A)	1.534(6)	F(22)-C(21)-F(24)	110.3(5)	C(8)-C(9)-C(91A)	120.3(4)
C(71A)-F(74A)	1.306(19)	F(22)-C(21)-F(23)	106.1(5)	F(93A)-C(91A)-F(92A)	111.3(12)
C(71A)-F(72A)	1.314(19)	F(24)-C(21)-F(23)	105.6(5)	F(93A)-C(91A)-F(94A)	105.3(12)
C(71A)-F(73A)	1.325(17)	F(22)-C(21)-C(2)	111.9(4)	F(92A)-C(91A)-F(94A)	107.5(12)
C(8)-C(9)	1.386(6)	F(24)-C(21)-C(2)	112.9(5)	F(93A)-C(91A)-C(9)	111.3(10)
C(9)-O(10)	1.263(5)	F(23)-C(21)-C(2)	109.6(5)	F(92A)-C(91A)-C(9)	108.2(9)
C(9)-C(91A)	1.528(7)	C(2)-C(3)-C(4)	120.0(5)	F(94A)-C(91A)-C(9)	113.2(11)
C(91A)-F(93A)	1.261(12)	O(5)-C(4)-C(3)	125.4(5)	C(9)-O(10)-Ti	130.9(3)
C(91A)-F(92A)	1.294(13)	O(5)-C(4)-C(41A)	116.1(5)		
C(91A)-F(94A)	1.289(12)	C(3)-C(4)-C(41A)	118.5(5)		

## 63:

**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1676.

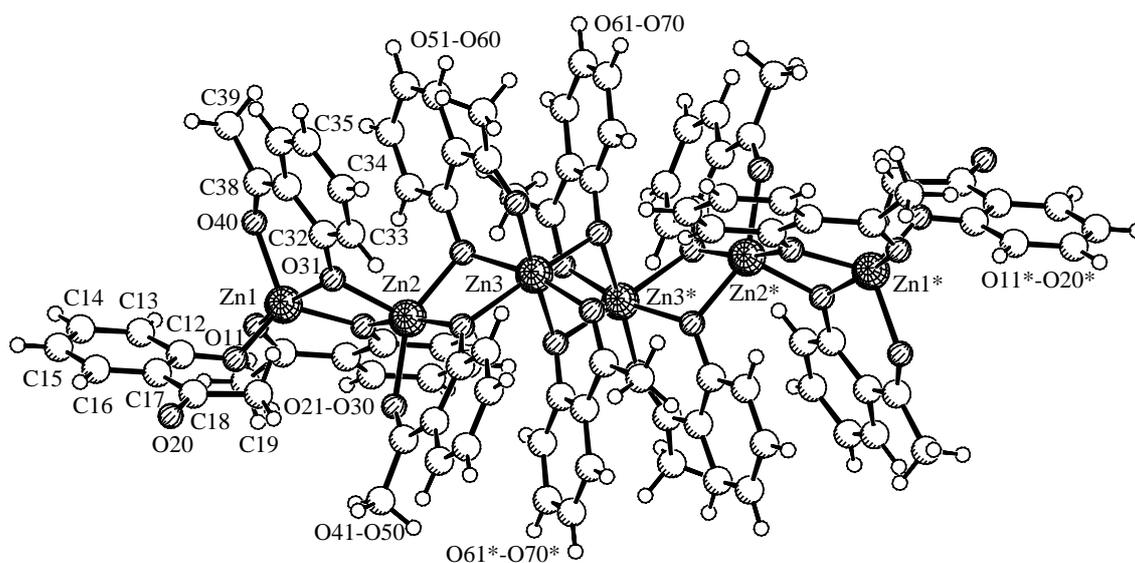
Identification code	ERK1676
Empirical formula	$C_{109}H_{82}Cl_{10}O_{16}Zn_4$
Formula weight	2263.73
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, C2/c (No. 15)
Unit cell dimensions	$a = 25.622(1)$ Å $b = 17.475(1)$ Å $\beta = 115.22(1)^\circ$ . $c = 24.668(1)$ Å
Volume	$9992.1(8)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.505 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.283 mm <sup>-1</sup>
F(000)	4616
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.15 mm
Theta range for data collection	1.46 to 27.14°.
Limiting indices	$-32 \leq h \leq 28$ , $-22 \leq k \leq 20$ , $-31 \leq l \leq 27$
Reflections collected / unique	30899 / 11023 [R(int) = 0.0673]
Completeness to theta = 27.14	99.5 %
Max. and min. transmission	0.8309 and 0.7835
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11023 / 0 / 628
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.036
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0586, wR <sup>2</sup> = 0.1427
R indices (all data)	R1 = 0.0938, wR <sup>2</sup> = 0.1633
Largest diff. peak and hole	1.105 and -0.981 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1676.

Zn(1)-O(101)	2.032(2)	C(313)-C(314)	1.377(8)	O(401)#1-Zn(2)-Zn(1)	43.74(6)
Zn(1)-O(101)#1	2.032(2)	C(314)-C(315)	1.372(7)	O(301)-Zn(3)-O(201)	110.67(1)
Zn(1)-O(109)	2.081(3)	O(401)-C(402)	1.356(4)	O(301)-Zn(3)-O(101)#1	103.37(1)
Zn(1)-O(109)#1	2.081(3)	C(402)-C(403)	1.401(5)	O(201)-Zn(3)-O(101)#1	94.52(10)
Zn(1)-O(401)#1	2.176(2)	C(402)-C(407)	1.420(5)	O(301)-Zn(3)-O(309)	85.87(11)
Zn(1)-O(401)	2.176(2)	C(403)-C(404)	1.373(5)	O(201)-Zn(3)-O(309)	88.99(10)
Zn(1)-Zn(2)	3.1433(9)	C(404)-C(405)	1.372(6)	O(101)#1-Zn(3)-O(309)	168.16(1)
Zn(2)-O(201)#1	2.030(2)	C(405)-C(406)	1.378(6)	O(301)-Zn(3)-O(409)	89.68(11)
Zn(2)-O(201)	2.030(2)	C(406)-C(407)	1.404(5)	O(201)-Zn(3)-O(409)	159.23(1)
Zn(2)-O(209)#1	2.092(3)	C(407)-C(408)	1.466(6)	O(101)#1-Zn(3)-O(409)	84.31(10)
Zn(2)-O(209)	2.092(3)	C(408)-O(409)	1.242(4)	O(309)-Zn(3)-O(409)	88.40(11)
Zn(2)-O(401)	2.151(2)	C(408)-C(410)	1.490(6)	O(301)-Zn(3)-O(401)	168.03(1)
Zn(2)-O(401)#1	2.151(2)	C(410)-C(411)	1.385(6)	O(201)-Zn(3)-O(401)	80.57(9)
Zn(3)-O(301)	1.975(3)	C(410)-C(415)	1.392(6)	O(101)#1-Zn(3)-O(401)	79.11(9)
Zn(3)-O(201)	2.048(3)	C(411)-C(412)	1.378(6)	O(309)-Zn(3)-O(401)	90.35(9)
Zn(3)-O(101)#1	2.073(2)	C(412)-C(413)	1.375(7)	O(409)-Zn(3)-O(401)	78.85(9)
Zn(3)-O(309)	2.107(3)	C(413)-C(414)	1.374(8)	C(102)-O(101)-Zn(1)	122.8(2)
Zn(3)-O(409)	2.149(3)	C(414)-C(415)	1.377(7)	C(102)-O(101)-Zn(3)#1	125.4(2)
O(101)-C(102)	1.334(4)	C(1)-Cl(12)	1.705(8)	Zn(1)-O(101)-Zn(3)#1	104.44(1)
O(101)-Zn(3)#1	2.073(2)	C(1)-Cl(11)	1.753(7)	O(101)-C(102)-C(103)	120.0(3)
C(102)-C(103)	1.404(5)	C(2)-Cl(22)	1.645(9)	O(101)-C(102)-C(107)	121.9(3)
C(102)-C(107)	1.409(5)	C(2)-Cl(21)	1.700(9)	C(103)-C(102)-C(107)	118.0(3)
C(103)-C(104)	1.370(5)	C(3)-Cl(31)	1.601(8)	C(104)-C(103)-C(102)	121.6(4)
C(104)-C(105)	1.390(6)	C(3)-Cl(31)#1	1.601(8)	C(103)-C(104)-C(105)	120.7(4)
C(105)-C(106)	1.376(6)			C(106)-C(105)-C(104)	118.8(4)
C(106)-C(107)	1.413(5)	O(101)-Zn(1)-O(101)#1	167.27(1)	C(105)-C(106)-C(107)	121.7(4)
C(107)-C(108)	1.466(5)	O(101)-Zn(1)-O(109)	87.32(10)	C(102)-C(107)-C(106)	118.9(4)
O(109)-C(108)	1.242(5)	O(101)#1-Zn(1)-O(109)	102.30(1)	C(102)-C(107)-C(108)	122.9(3)
C(108)-C(110)	1.484(6)	O(101)-Zn(1)-O(109)#1	102.30(1)	C(106)-C(107)-C(108)	118.2(4)
C(110)-C(111)	1.384(6)	O(101)#1-Zn(1)-O(109)#1	87.32(10)	C(108)-O(109)-Zn(1)	126.2(3)
C(110)-C(115)	1.386(6)	O(109)-Zn(1)-O(109)#1	82.72(16)	O(109)-C(108)-C(107)	122.5(4)
C(111)-C(112)	1.388(7)	O(101)-Zn(1)-O(401)#1	80.66(9)	O(109)-C(108)-C(110)	117.9(4)
C(112)-C(113)	1.357(8)	O(101)#1-Zn(1)-O(401)#1	90.03(10)	C(107)-C(108)-C(110)	119.6(3)
C(113)-C(114)	1.379(8)	O(109)-Zn(1)-O(401)#1	167.61(1)	C(111)-C(110)-C(115)	119.2(4)
C(114)-C(115)	1.387(7)	O(109)#1-Zn(1)-O(401)#1	96.85(10)	C(111)-C(110)-C(108)	121.1(4)
O(201)-C(202)	1.330(5)	O(101)-Zn(1)-O(401)	90.03(10)	C(115)-C(110)-C(108)	119.6(4)
C(202)-C(203)	1.404(5)	O(101)#1-Zn(1)-O(401)	80.66(9)	C(110)-C(111)-C(112)	119.8(5)
C(202)-C(207)	1.413(6)	O(109)-Zn(1)-O(401)	96.85(10)	C(113)-C(112)-C(111)	120.6(5)
C(203)-C(204)	1.374(6)	O(109)#1-Zn(1)-O(401)	167.61(1)	C(112)-C(113)-C(114)	120.4(5)
C(204)-C(205)	1.380(7)	O(401)#1-Zn(1)-O(401)	86.21(13)	C(113)-C(114)-C(115)	119.5(5)
C(205)-C(206)	1.376(6)	O(101)-Zn(1)-Zn(2)	83.64(8)	C(110)-C(115)-C(114)	120.3(5)
C(206)-C(207)	1.406(6)	O(101)#1-Zn(1)-Zn(2)	83.64(8)	C(202)-O(201)-Zn(2)	118.5(2)
C(207)-C(208)	1.472(5)	O(109)-Zn(1)-Zn(2)	138.64(8)	C(202)-O(201)-Zn(3)	128.8(2)
C(208)-O(209)	1.231(5)	O(109)#1-Zn(1)-Zn(2)	138.64(8)	Zn(2)-O(201)-Zn(3)	102.53(1)
C(208)-C(210)	1.488(6)	O(401)#1-Zn(1)-Zn(2)	43.10(6)	O(201)-C(202)-C(203)	118.9(4)
C(210)-C(211)	1.378(6)	O(401)-Zn(1)-Zn(2)	43.10(6)	O(201)-C(202)-C(207)	123.3(3)
C(210)-C(215)	1.389(6)	O(201)#1-Zn(2)-O(201)	174.48(1)	C(203)-C(202)-C(207)	117.8(4)
C(211)-C(212)	1.377(7)	O(201)#1-Zn(2)-O(209)#1	84.89(10)	C(204)-C(203)-C(202)	121.4(4)
C(212)-C(213)	1.364(9)	O(201)-Zn(2)-O(209)#1	91.11(10)	C(203)-C(204)-C(205)	120.9(4)
C(213)-C(214)	1.378(9)	O(201)#1-Zn(2)-O(209)	91.11(10)	C(206)-C(205)-C(204)	119.2(4)
C(214)-C(215)	1.380(7)	O(201)-Zn(2)-O(209)	84.89(10)	C(205)-C(206)-C(207)	121.3(4)
O(301)-C(302)	1.303(5)	O(209)#1-Zn(2)-O(209)	87.50(15)	C(206)-C(207)-C(202)	119.3(4)
C(302)-C(303)	1.413(6)	O(201)#1-Zn(2)-O(401)	101.76(1)	C(206)-C(207)-C(208)	119.0(4)
C(302)-C(307)	1.433(5)	O(201)-Zn(2)-O(401)	82.28(10)	C(202)-C(207)-C(208)	121.7(4)
C(303)-C(304)	1.360(7)	O(209)#1-Zn(2)-O(401)	173.32(9)	O(209)-C(208)-C(207)	122.5(4)
C(304)-C(305)	1.392(7)	O(209)-Zn(2)-O(401)	92.90(10)	O(209)-C(208)-C(210)	116.8(3)
C(305)-C(306)	1.364(7)	O(201)#1-Zn(2)-O(401)#1	82.28(10)	C(207)-C(208)-C(210)	120.7(4)
C(306)-C(307)	1.408(6)	O(201)-Zn(2)-O(401)#1	101.76(1)	C(208)-O(209)-Zn(2)	126.6(2)
C(307)-C(308)	1.466(6)	O(209)#1-Zn(2)-O(401)#1	92.90(10)	C(211)-C(210)-C(215)	119.6(4)
C(308)-O(309)	1.242(5)	O(209)-Zn(2)-O(401)#1	173.32(9)	C(211)-C(210)-C(208)	121.4(4)
C(308)-C(310)	1.488(6)	O(401)-Zn(2)-O(401)#1	87.47(13)	C(215)-C(210)-C(208)	118.8(4)
C(310)-C(311)	1.382(6)	O(201)#1-Zn(2)-Zn(1)	92.76(7)	C(212)-C(211)-C(210)	120.5(5)
C(310)-C(315)	1.385(6)	O(201)-Zn(2)-Zn(1)	92.76(7)	C(213)-C(212)-C(211)	120.0(6)
C(311)-C(312)	1.386(6)	O(209)#1-Zn(2)-Zn(1)	136.25(8)	C(212)-C(213)-C(214)	120.1(5)
C(312)-C(313)	1.358(7)	O(209)-Zn(2)-Zn(1)	136.25(8)	C(213)-C(214)-C(215)	120.5(5)
		O(401)-Zn(2)-Zn(1)	43.74(6)	C(214)-C(215)-C(210)	119.2(5)

C(302)-O(301)-Zn(3)	119.5(2)	C(310)-C(311)-C(312)	120.5(4)	C(406)-C(407)-C(402)	118.6(4)
O(301)-C(302)-C(303)	119.3(4)	C(313)-C(312)-C(311)	119.5(5)	C(406)-C(407)-C(408)	119.6(4)
O(301)-C(302)-C(307)	124.1(4)	C(312)-C(313)-C(314)	120.4(5)	C(402)-C(407)-C(408)	121.8(3)
C(303)-C(302)-C(307)	116.6(4)	C(315)-C(314)-C(313)	120.4(5)	O(409)-C(408)-C(407)	122.5(4)
C(304)-C(303)-C(302)	122.3(4)	C(314)-C(315)-C(310)	119.8(4)	O(409)-C(408)-C(410)	116.9(4)
C(303)-C(304)-C(305)	120.8(4)	C(402)-O(401)-Zn(2)	122.8(2)	C(407)-C(408)-C(410)	120.6(3)
C(306)-C(305)-C(304)	119.1(4)	C(402)-O(401)-Zn(1)	128.0(2)	C(408)-O(409)-Zn(3)	127.5(3)
C(305)-C(306)-C(307)	122.0(4)	Zn(2)-O(401)-Zn(1)	93.16(9)	C(411)-C(410)-C(415)	119.0(4)
C(306)-C(307)-C(302)	119.0(4)	C(402)-O(401)-Zn(3)	115.6(2)	C(411)-C(410)-C(408)	123.1(4)
C(306)-C(307)-C(308)	119.9(4)	Zn(2)-O(401)-Zn(3)	93.83(9)	C(415)-C(410)-C(408)	117.8(4)
C(302)-C(307)-C(308)	121.1(4)	Zn(1)-O(401)-Zn(3)	95.56(9)	C(412)-C(411)-C(410)	120.6(4)
O(309)-C(308)-C(307)	124.0(4)	O(401)-C(402)-C(403)	119.0(3)	C(413)-C(412)-C(411)	120.0(5)
O(309)-C(308)-C(310)	116.7(4)	O(401)-C(402)-C(407)	123.0(3)	C(414)-C(413)-C(412)	119.9(5)
C(307)-C(308)-C(310)	119.2(3)	C(403)-C(402)-C(407)	118.0(3)	C(413)-C(414)-C(415)	120.7(5)
C(308)-O(309)-Zn(3)	123.5(3)	C(404)-C(403)-C(402)	120.9(4)	C(414)-C(415)-C(410)	119.9(4)
C(311)-C(310)-C(315)	119.1(4)	C(405)-C(404)-C(403)	121.6(4)	Cl(12)-C(1)-Cl(11)	113.5(3)
C(311)-C(310)-C(308)	121.4(4)	C(404)-C(405)-C(406)	118.7(4)	Cl(22)-C(2)-Cl(21)	117.0(6)
C(315)-C(310)-C(308)	119.5(4)	C(405)-C(406)-C(407)	121.8(4)	Cl(31)-C(3)-Cl(31)#1	121.9(12)

64:

**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1744.

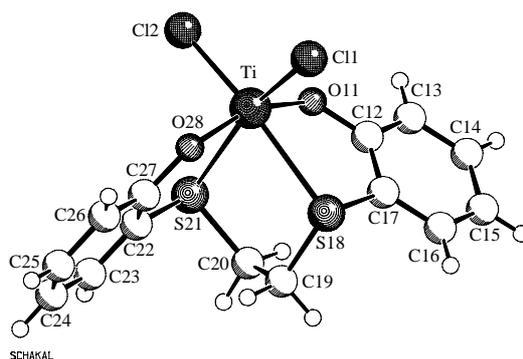
Identification code	ERK1744
Empirical formula	$C_{16}H_{14}O_4Zn$
Formula weight	335.64
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P1bar (No. 2)
Unit cell dimensions	$a = 11.694(1)$ Å $\alpha = 110.16(1)^\circ$ $b = 13.015(1)$ Å $\beta = 98.13(1)^\circ$ $c = 15.720(1)$ Å $\gamma = 97.80(1)^\circ$
Volume	$2179.1(3)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	6, 1.535 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.702 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1032
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.12 mm
Theta range for data collection	1.41 to 27.90°
Limiting indices	$-15 \leq h \leq 15$ , $-13 \leq k \leq 17$ , $-20 \leq l \leq 20$
Reflections collected / unique	23889 / 10357 [R(int) = 0.0484]
Completeness to theta = 27.90	99.4 %
Max. and min. transmission	0.8218 and 0.7270
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	10357 / 0 / 574
Goodness-of-fit on $F^2$	1.027
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0474$ , $wR^2 = 0.0983$
R indices (all data)	$R1 = 0.0838$ , $wR^2 = 0.1118$
Largest diff. peak and hole	1.071 and $-0.846$ eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1744.

Zn(1)-O(11)	1.904(2)	C(57)-C(58)	1.464(5)	O(51)-Zn(3)-Zn(2)	39.42(6)
Zn(1)-O(21)	1.990(2)	C(58)-O(60)	1.241(4)	O(61)#1-Zn(3)-Zn(2)	82.05(6)
Zn(1)-O(40)	2.012(2)	C(58)-C(59)	1.504(5)	O(70)#1-Zn(3)-Zn(2)	125.92(6)
Zn(1)-O(31)	2.059(2)	O(61)-C(62)	1.330(4)	O(60)-Zn(3)-Zn(2)	100.39(6)
Zn(1)-O(30)	2.077(2)	O(61)-Zn(3)#1	2.039(2)	O(61)-Zn(3)-Zn(2)	133.87(6)
Zn(1)-Zn(2)	3.0852(5)	C(62)-C(63)	1.396(5)	O(41)-Zn(3)-Zn(2)	39.38(5)
Zn(2)-O(41)	1.990(2)	C(62)-C(67)	1.423(4)	O(51)-Zn(3)-Zn(3)#1	99.33(7)
Zn(2)-O(31)	1.994(2)	C(63)-C(64)	1.377(5)	O(61)#1-Zn(3)-Zn(3)#1	41.56(6)
Zn(2)-O(51)	2.023(2)	C(64)-C(65)	1.384(6)	O(70)#1-Zn(3)-Zn(3)#1	90.71(7)
Zn(2)-O(50)	2.050(2)	C(65)-C(66)	1.375(6)	O(60)-Zn(3)-Zn(3)#1	135.27(7)
Zn(2)-O(21)	2.056(2)	C(66)-C(67)	1.413(5)	O(61)-Zn(3)-Zn(3)#1	39.98(6)
Zn(2)-Zn(3)	3.1263(5)	C(67)-C(68)	1.467(5)	O(41)-Zn(3)-Zn(3)#1	132.62(6)
Zn(3)-O(51)	2.025(18)	C(68)-O(70)	1.238(4)	Zn(2)-Zn(3)-Zn(3)#1	112.02(2)
Zn(3)-O(61)#1	2.039(2)	C(68)-C(69)	1.510(4)	C(12)-O(11)-Zn(1)	127.7(2)
Zn(3)-O(70)#1	2.051(2)	O(70)-Zn(3)#1	2.051(2)	O(11)-C(12)-C(17)	121.4(3)
Zn(3)-O(60)	2.055(2)	O(11)-Zn(1)-O(21)	121.4(1)	O(11)-C(12)-C(13)	121.3(3)
Zn(3)-O(61)	2.105(2)	O(11)-Zn(1)-O(40)	115.6(1)	C(17)-C(12)-C(13)	117.3(3)
Zn(3)-O(41)	2.254(2)	O(21)-Zn(1)-O(40)	122.2(1)	C(14)-C(13)-C(12)	121.7(4)
Zn(3)-Zn(3)#1	3.1386(8)	O(11)-Zn(1)-O(31)	97.24(10)	C(15)-C(14)-C(13)	120.7(4)
O(11)-C(12)	1.283(4)	O(21)-Zn(1)-O(31)	79.27(8)	C(14)-C(15)-C(16)	119.6(4)
C(12)-C(17)	1.426(5)	O(40)-Zn(1)-O(31)	85.63(9)	C(15)-C(16)-C(17)	122.0(4)
C(12)-C(13)	1.430(5)	O(11)-Zn(1)-O(30)	96.78(10)	C(16)-C(17)-C(12)	118.8(3)
C(13)-C(14)	1.390(6)	O(21)-Zn(1)-O(30)	86.20(9)	C(16)-C(17)-C(18)	118.2(4)
C(14)-C(15)	1.370(6)	O(40)-Zn(1)-O(30)	95.90(10)	C(12)-C(17)-C(18)	123.0(3)
C(15)-C(16)	1.388(6)	O(31)-Zn(1)-O(30)	163.61(9)	O(20)-C(18)-C(17)	120.3(4)
C(16)-C(17)	1.417(5)	O(11)-Zn(1)-Zn(2)	106.56(7)	O(20)-C(18)-C(19)	116.3(4)
C(17)-C(18)	1.460(5)	O(21)-Zn(1)-Zn(2)	41.12(6)	C(17)-C(18)-C(19)	123.2(4)
C(18)-O(20)	1.229(5)	O(40)-Zn(1)-Zn(2)	114.20(7)	C(22)-O(21)-Zn(1)	131.0(1)
C(18)-C(19)	1.489(6)	O(31)-Zn(1)-Zn(2)	39.66(6)	C(22)-O(21)-Zn(2)	129.5(1)
O(21)-C(22)	1.330(4)	O(30)-Zn(1)-Zn(2)	127.11(6)	Zn(1)-O(21)-Zn(2)	99.36(10)
C(22)-C(23)	1.413(4)	O(41)-Zn(2)-O(31)	113.70(9)	O(21)-C(22)-C(23)	117.6(3)
C(22)-C(27)	1.414(4)	O(41)-Zn(2)-O(51)	82.17(8)	O(21)-C(22)-C(27)	123.9(3)
C(23)-C(24)	1.364(5)	O(31)-Zn(2)-O(51)	104.10(9)	C(23)-C(22)-C(27)	118.6(3)
C(24)-C(25)	1.392(5)	O(41)-Zn(2)-O(50)	85.99(9)	C(24)-C(23)-C(22)	120.9(3)
C(25)-C(26)	1.378(5)	O(31)-Zn(2)-O(50)	107.3(1)	C(23)-C(24)-C(25)	120.9(3)
C(26)-C(27)	1.399(5)	O(51)-Zn(2)-O(50)	148.58(9)	C(26)-C(25)-C(24)	119.1(3)
C(27)-C(28)	1.463(4)	O(41)-Zn(2)-O(21)	166.30(9)	C(25)-C(26)-C(27)	121.7(3)
C(28)-O(30)	1.246(4)	O(31)-Zn(2)-O(21)	79.22(8)	C(26)-C(27)-C(22)	118.8(3)
C(28)-C(29)	1.503(5)	O(51)-Zn(2)-O(21)	99.56(9)	C(26)-C(27)-C(28)	118.6(3)
O(31)-C(32)	1.325(4)	O(50)-Zn(2)-O(21)	85.66(9)	C(22)-C(27)-C(28)	122.6(3)
C(32)-C(33)	1.404(5)	O(41)-Zn(2)-Zn(1)	151.26(7)	O(30)-C(28)-C(27)	123.3(3)
C(32)-C(37)	1.426(5)	O(31)-Zn(2)-Zn(1)	41.21(6)	O(30)-C(28)-C(29)	116.7(3)
C(33)-C(34)	1.380(5)	O(51)-Zn(2)-Zn(1)	113.86(5)	C(27)-C(28)-C(29)	120.0(3)
C(34)-C(35)	1.386(6)	O(50)-Zn(2)-Zn(1)	89.89(6)	C(28)-O(30)-Zn(1)	129.7(2)
C(35)-C(36)	1.362(6)	O(21)-Zn(2)-Zn(1)	39.52(6)	C(32)-O(31)-Zn(2)	129.0(1)
C(36)-C(37)	1.410(5)	O(41)-Zn(2)-Zn(3)	45.92(6)	C(32)-O(31)-Zn(1)	128.5(1)
C(37)-C(38)	1.452(5)	O(31)-Zn(2)-Zn(3)	127.44(7)	Zn(2)-O(31)-Zn(1)	99.13(10)
C(38)-O(40)	1.247(4)	O(51)-Zn(2)-Zn(3)	39.47(5)	O(31)-C(32)-C(33)	119.5(3)
C(38)-C(39)	1.513(5)	O(50)-Zn(2)-Zn(3)	116.05(6)	O(31)-C(32)-C(37)	122.2(3)
O(41)-C(42)	1.325(4)	O(21)-Zn(2)-Zn(3)	130.34(6)	C(33)-C(32)-C(37)	118.3(3)
C(42)-C(43)	1.408(4)	Zn(1)-Zn(2)-Zn(3)	153.09(1)	C(34)-C(33)-C(32)	121.2(3)
C(42)-C(47)	1.418(4)	O(51)-Zn(3)-O(61)#1	94.32(8)	C(33)-C(34)-C(35)	120.8(4)
C(43)-C(44)	1.366(5)	O(51)-Zn(3)-O(70)#1	164.81(9)	C(36)-C(35)-C(34)	119.1(4)
C(44)-C(45)	1.393(5)	O(61)#1-Zn(3)-O(70)#1	85.61(9)	C(35)-C(36)-C(37)	122.7(4)
C(45)-C(46)	1.363(5)	O(51)-Zn(3)-O(60)	86.39(8)	C(36)-C(37)-C(32)	118.0(3)
C(46)-C(47)	1.411(5)	O(61)#1-Zn(3)-O(60)	176.82(9)	C(36)-C(37)-C(38)	119.3(3)
C(47)-C(48)	1.453(5)	O(70)#1-Zn(3)-O(60)	94.51(9)	C(32)-C(37)-C(38)	122.7(3)
C(48)-O(50)	1.249(4)	O(51)-Zn(3)-O(61)	99.71(8)	O(40)-C(38)-C(37)	125.2(3)
C(48)-C(49)	1.510(5)	O(61)#1-Zn(3)-O(61)	81.54(9)	O(40)-C(38)-C(39)	114.9(3)
O(51)-C(52)	1.334(4)	O(70)#1-Zn(3)-O(61)	95.31(8)	C(37)-C(38)-C(39)	119.9(4)
C(52)-C(53)	1.404(4)	O(60)-Zn(3)-O(61)	95.29(9)	C(38)-O(40)-Zn(1)	131.2(2)
C(52)-C(57)	1.411(5)	O(51)-Zn(3)-O(41)	75.90(8)	C(42)-O(41)-Zn(2)	127.6(1)
C(53)-C(54)	1.375(5)	O(61)#1-Zn(3)-O(41)	91.25(8)	C(42)-O(41)-Zn(3)	133.7(1)
C(54)-C(55)	1.375(6)	O(70)#1-Zn(3)-O(41)	88.91(8)	Zn(2)-O(41)-Zn(3)	94.70(9)
C(55)-C(56)	1.372(5)	O(60)-Zn(3)-O(41)	91.93(9)	O(41)-C(42)-C(43)	118.4(3)
C(56)-C(57)	1.419(5)	O(61)-Zn(3)-O(41)	171.31(8)	O(41)-C(42)-C(47)	123.6(3)

C(43)-C(42)-C(47)	118.0(3)	O(51)-C(52)-C(57)	122.7(3)	O(61)-C(62)-C(63)	118.2(3)
C(44)-C(43)-C(42)	121.8(3)	C(53)-C(52)-C(57)	119.1(3)	O(61)-C(62)-C(67)	123.0(3)
C(43)-C(44)-C(45)	120.5(3)	C(54)-C(53)-C(52)	121.0(3)	C(63)-C(62)-C(67)	118.7(3)
C(46)-C(45)-C(44)	118.9(3)	C(53)-C(54)-C(55)	120.4(3)	C(64)-C(63)-C(62)	121.6(3)
C(45)-C(46)-C(47)	122.6(3)	C(56)-C(55)-C(54)	120.1(3)	C(63)-C(64)-C(65)	120.2(4)
C(46)-C(47)-C(42)	118.1(3)	C(55)-C(56)-C(57)	121.4(4)	C(66)-C(65)-C(64)	119.6(4)
C(46)-C(47)-C(48)	119.1(3)	C(52)-C(57)-C(56)	117.9(3)	C(65)-C(66)-C(67)	121.8(4)
C(42)-C(47)-C(48)	122.8(3)	C(52)-C(57)-C(58)	123.3(3)	C(66)-C(67)-C(62)	118.0(3)
O(50)-C(48)-C(47)	123.7(3)	C(56)-C(57)-C(58)	118.8(3)	C(66)-C(67)-C(68)	119.3(3)
O(50)-C(48)-C(49)	116.1(3)	O(60)-C(58)-C(57)	124.4(3)	C(62)-C(67)-C(68)	122.7(3)
C(47)-C(48)-C(49)	120.2(3)	O(60)-C(58)-C(59)	116.9(3)	O(70)-C(68)-C(67)	123.8(3)
C(48)-O(50)-Zn(2)	130.2(2)	C(57)-C(58)-C(59)	118.7(3)	O(70)-C(68)-C(69)	116.1(3)
C(52)-O(51)-Zn(2)	122.2(1)	C(58)-O(60)-Zn(3)	128.1(2)	C(67)-C(68)-C(69)	120.1(3)
C(52)-O(51)-Zn(3)	125.4(1)	C(62)-O(61)-Zn(3)#1	121.2(2)	C(68)-O(70)-Zn(3)#1	127.5(2)
Zn(2)-O(51)-Zn(3)	101.1(9)	C(62)-O(61)-Zn(3)	123.9(1)		
O(51)-C(52)-C(53)	118.2(3)	Zn(3)#1-O(61)-Zn(3)	98.46(9)		

68:

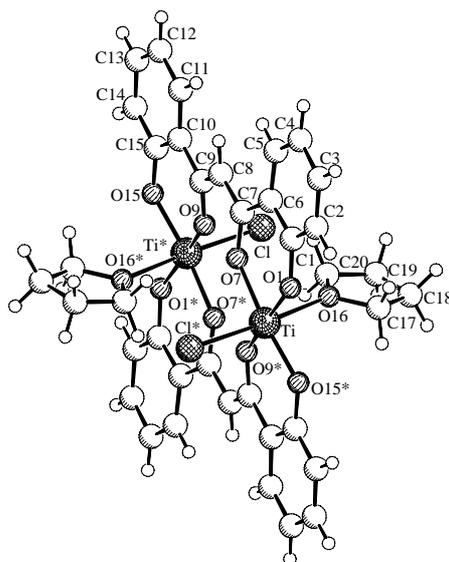
**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1789.

Identification code	ERK1789
Empirical formula	$C_{14}H_{12}Cl_2O_2S_2Ti$
Formula weight	395.16
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, <i>Pbca</i> (No. 61)
Unit cell dimensions	$a = 12.686(1)$ Å $b = 10.779(1)$ Å $c = 22.905(1)$ Å
Volume	$3132.1(4)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.676 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$1.153$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1600
Crystal size	0.30 x 0.07 x 0.03 mm
Theta range for data collection	2.63 to 28.70°.
Limiting indices	$-17 \leq h \leq 17$ , $-14 \leq k \leq 14$ , $-30 \leq l \leq 30$
Reflections collected / unique	7291 / 3961 [R(int) = 0.0493]
Completeness to theta = 28.70	97.7 %
Max. and min. transmission	0.9662 and 0.7236
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	3961 / 0 / 190
Goodness-of-fit on $F^2$	1.052
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0498$ , $wR^2 = 0.0730$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0813$ , $wR^2 = 0.0799$
Largest diff. peak and hole	0.333 and $-0.325$ eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1789.

Ti-O(28)	1.861(17)	C(27)-O(28)	1.349(3)	C(17)-C(16)-C(15)	119.8(2)
Ti-O(11)	1.882(17)	O(28)-Ti-O(11)	158.07(8)	C(16)-C(17)-C(12)	121.1(2)
Ti-Cl(1)	2.250(8)	O(28)-Ti-Cl(1)	94.97(6)	C(16)-C(17)-S(18)	122.8(1)
Ti-Cl(2)	2.257(8)	O(11)-Ti-Cl(1)	99.26(6)	C(12)-C(17)-S(18)	116.1(1)
Ti-S(21)	2.643(8)	O(28)-Ti-Cl(2)	98.04(6)	C(17)-S(18)-C(19)	101.4(1)
Ti-S(18)	2.650(8)	O(11)-Ti-Cl(2)	93.96(6)	C(17)-S(18)-Ti	94.65(8)
O(11)-C(12)	1.352(3)	Cl(1)-Ti-Cl(2)	106.10(3)	C(19)-S(18)-Ti	105.58(9)
C(12)-C(13)	1.392(3)	O(28)-Ti-S(21)	76.81(5)	C(20)-C(19)-S(18)	113.3(1)
C(12)-C(17)	1.398(3)	O(11)-Ti-S(21)	85.32(6)	C(19)-C(20)-S(21)	113.7(1)
C(13)-C(14)	1.383(4)	Cl(1)-Ti-S(21)	164.49(3)	C(22)-S(21)-C(20)	101.3(1)
C(14)-C(15)	1.389(4)	Cl(2)-Ti-S(21)	88.24(3)	C(22)-S(21)-Ti	94.97(9)
C(15)-C(16)	1.385(4)	O(28)-Ti-S(18)	86.94(6)	C(20)-S(21)-Ti	105.22(8)
C(16)-C(17)	1.385(3)	O(11)-Ti-S(18)	77.14(5)	C(23)-C(22)-C(27)	120.7(2)
C(17)-S(18)	1.778(2)	Cl(1)-Ti-S(18)	87.57(3)	C(23)-C(22)-S(21)	123.5(2)
S(18)-C(19)	1.823(3)	Cl(2)-Ti-S(18)	164.88(3)	C(27)-C(22)-S(21)	115.7(1)
C(19)-C(20)	1.510(4)	S(21)-Ti-S(18)	78.96(2)	C(24)-C(23)-C(22)	119.2(3)
C(20)-S(21)	1.817(3)	C(12)-O(11)-Ti	131.5(1)	C(25)-C(24)-C(23)	120.3(3)
S(21)-C(22)	1.776(3)	O(11)-C(12)-C(13)	121.2(2)	C(24)-C(25)-C(26)	121.1(3)
C(22)-C(23)	1.390(4)	O(11)-C(12)-C(17)	120.0(2)	C(25)-C(26)-C(27)	119.4(3)
C(22)-C(27)	1.400(4)	C(13)-C(12)-C(17)	118.8(2)	O(28)-C(27)-C(26)	121.4(2)
C(23)-C(24)	1.385(4)	C(14)-C(13)-C(12)	119.8(2)	O(28)-C(27)-C(22)	119.3(2)
C(24)-C(25)	1.378(4)	C(13)-C(14)-C(15)	121.2(2)	C(26)-C(27)-C(22)	119.3(2)
C(25)-C(26)	1.385(4)	C(16)-C(15)-C(14)	119.3(3)	C(27)-O(28)-Ti	133.1(1)
C(26)-C(27)	1.395(3)				

## 70:

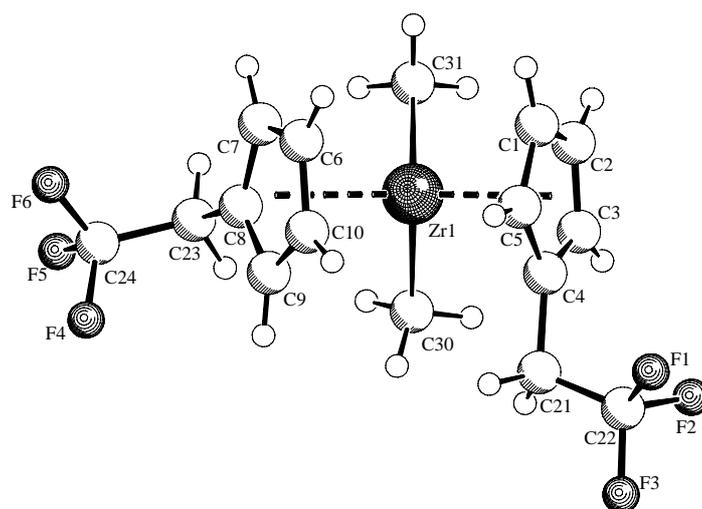
**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1779.

Identification code	ERK1779
Empirical formula	$C_{46}H_{50}Cl_2O_{12}Ti_2$
Formula weight	961.56
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P21/n (No.14)
Unit cell dimensions	$a = 11.008(1)$ Å $b = 9.582(1)$ Å $\beta = 97.11(1)^\circ$ . $c = 21.302(1)$ Å
Volume	$2229.6(3)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.432 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.541$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1000
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.93 to 26.30°.
Limiting indices	$-13 \leq h \leq 11$ , $-11 \leq k \leq 11$ , $-26 \leq l \leq 21$
Reflections collected / unique	19204 / 4498 [R(int) = 0.0611]
Completeness to theta = 26.30	99.5 %
Max. and min. transmission	0.9735 and 0.8996
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4498 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.027
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0485, wR <sup>2</sup> = 0.1138
R indices (all data)	R1 = 0.0855, wR <sup>2</sup> = 0.1305
Largest diff. peak and hole	0.382 and -0.314 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1779.

Ti-O(1)	1.847(2)	O(21)-C(22)	1.394(5)	O(7)-C(7)-C(6)	119.1(2)
Ti-O(15)#1	1.851(1)	O(21)-C(25)	1.414(5)	C(8)-C(7)-C(6)	121.6(3)
Ti-O(9)#1	1.945(1)	C(22)-C(23)	1.439(6)	C(7)-O(7)-Ti	135.8(1)
Ti-O(7)	1.960(1)	C(23)-C(24)	1.412(7)	C(9)-C(8)-C(7)	124.6(3)
Ti-O(16)	2.171(2)	C(24)-C(25)	1.454(6)	O(9)-C(9)-C(8)	119.8(2)
Ti-Cl	2.301(1)			O(9)-C(9)-C(10)	118.8(2)
O(1)-C(1)	1.347(3)	O(1)-Ti-O(15)#1	97.11(9)	C(8)-C(9)-C(10)	121.4(2)
C(1)-C(2)	1.404(4)	O(1)-Ti-O(9)#1	168.2(9)	C(9)-O(9)-Ti#1	135.7(1)
C(1)-C(6)	1.415(4)	O(15)#1-Ti-O(9)#	186.27(8)	C(11)-C(10)-C(15)	117.2(2)
C(2)-C(3)	1.367(4)	O(1)-Ti-O(7)	85.60(8)	C(11)-C(10)-C(9)	121.8(2)
C(3)-C(4)	1.387(4)	O(15)#1-Ti-O(7)	170.2(9)	C(15)-C(10)-C(9)	121.0(2)
C(4)-C(5)	1.384(4)	O(9)#1-Ti-O(7)	89.27(8)	C(12)-C(11)-C(10)	122.3(3)
C(5)-C(6)	1.400(4)	O(1)-Ti-O(16)	87.04(9)	C(11)-C(12)-C(13)	119.3(3)
C(6)-C(7)	1.476(4)	O(15)#1-Ti-O(16)	89.22(9)	C(14)-C(13)-C(12)	120.3(3)
C(7)-O(7)	1.284(3)	O(9)#1-Ti-O(16)	81.74(9)	C(13)-C(14)-C(15)	121.0(3)
C(7)-C(8)	1.410(4)	O(7)-Ti-O(16)	81.50(8)	O(15)-C(15)-C(14)	117.5(3)
C(8)-C(9)	1.406(4)	O(1)-Ti-Cl	98.82(7)	O(15)-C(15)-C(10)	122.7(2)
C(9)-O(9)	1.285(3)	O(15)#1-Ti-Cl	95.51(7)	C(14)-C(15)-C(10)	119.9(3)
C(9)-C(10)	1.482(3)	O(9)#1-Ti-Cl	92.03(7)	C(15)-O(15)-Ti#1	132.6(1)
O(9)-Ti#1	1.945(1)	O(7)-Ti-Cl	93.36(7)	C(17)-O(16)-C(20)	109.8(3)
C(10)-C(11)	1.400(4)	O(16)-Ti-Cl	71.93(6)	C(17)-O(16)-Ti	123.5(2)
C(10)-C(15)	1.423(4)	C(1)-O(1)-Ti	134.9(1)	C(20)-O(16)-Ti	125.4(2)
C(11)-C(12)	1.378(4)	O(1)-C(1)-C(2)	117.0(2)	O(16)-C(17)-C(18)	107.2(4)
C(12)-C(13)	1.396(4)	O(1)-C(1)-C(6)	122.6(2)	C(19)-C(18)-C(17)	106.4(4)
C(13)-C(14)	1.363(4)	C(2)-C(1)-C(6)	120.4(3)	C(20)-C(19)-C(18)	108.1(4)
C(14)-C(15)	1.396(4)	C(3)-C(2)-C(1)	120.2(3)	C(19)-C(20)-O(16)	108.3(4)
C(15)-O(15)	1.347(3)	C(2)-C(3)-C(4)	120.8(3)	C(22)-O(21)-C(25)	107.6(3)
O(15)-Ti#1	1.851(1)	C(5)-C(4)-C(3)	119.3(3)	O(21)-C(22)-C(23)	109.9(4)
O(16)-C(17)	1.392(4)	C(4)-C(5)-C(6)	122.2(3)	C(24)-C(23)-C(22)	106.4(4)
O(16)-C(20)	1.443(4)	C(5)-C(6)-C(1)	117.1(3)	C(23)-C(24)-C(25)	107.6(4)
C(17)-C(18)	1.481(6)	C(5)-C(6)-C(7)	121.7(2)	O(21)-C(25)-C(24)	107.6(4)
C(18)-C(19)	1.462(7)	C(1)-C(6)-C(7)	121.2(3)		
C(19)-C(20)	1.406(6)	O(7)-C(7)-C(8)	119.3(2)		

77:



SCHAKAL

**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1386.

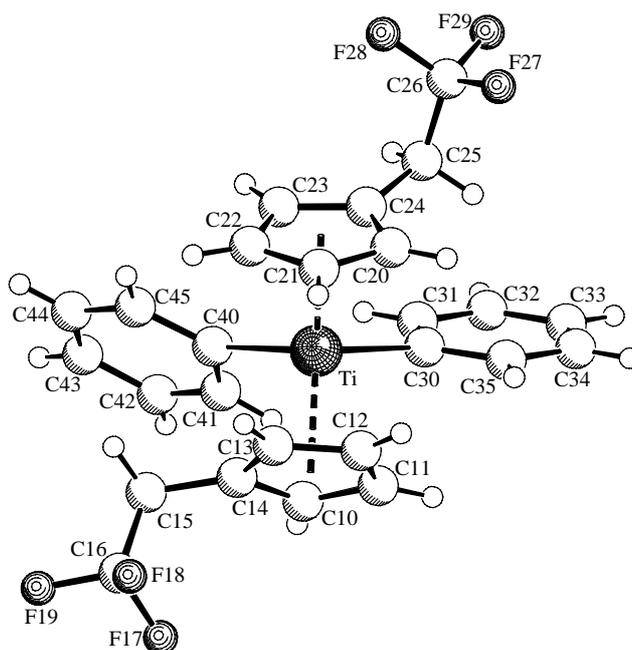
Identification code	ERK1386
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> F <sub>6</sub> Zr
Formula weight	415.52
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 15.962(1) Å b = 8.011(1) Å    β = 102.55(1)° c = 27.523(1) Å
Volume	3435.3(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.607 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.693 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1664
Crystal size	0.50 x 0.45 x 0.40 mm
Theta range for data collection	1.52 to 27.52°
Limiting indices	-20 ≤ h ≤ 16, -10 ≤ k ≤ 9, -35 ≤ l ≤ 32
Reflections collected / unique	22143 / 7843 [R(int) = 0.0381]
Completeness to theta = 27.52	99.1 %
Max. and min. transmission	0.7691 and 0.7233
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7843 / 132 / 419
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.026
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0530, wR <sup>2</sup> = 0.1396
R indices (all data)	R1 = 0.0739, wR <sup>2</sup> = 0.1563
Largest diff. peak and hole	0.965 and -0.584 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1386.

Zr(1)-C(31)	2.250(6)	C(31)-Zr(1)-C(6)	102.7(2)	C(32)-Zr(2)-C(14)	102.5(4)
Zr(1)-C(30)	2.259(5)	C(30)-Zr(1)-C(6)	132.1(2)	C(33)-Zr(2)-C(14)	134.1(3)
Zr(1)-C(6)	2.478(5)	C(31)-Zr(1)-C(10)	132.1(2)	C(32)-Zr(2)-C(16)	134.8(3)
Zr(1)-C(10)	2.486(5)	C(30)-Zr(1)-C(10)	106.9(2)	C(33)-Zr(2)-C(16)	99.3(3)
Zr(1)-C(1)	2.495(7)	C(6)-Zr(1)-C(10)	32.1(2)	C(14)-Zr(2)-C(16)	97.3(3)
Zr(1)-C(2)	2.501(6)	C(31)-Zr(1)-C(1)	93.2(4)	C(32)-Zr(2)-C(17)	112.0(4)
Zr(1)-C(5)	2.507(5)	C(30)-Zr(1)-C(1)	131.5(2)	C(33)-Zr(2)-C(17)	128.7(3)
Zr(1)-C(4)	2.516(4)	C(6)-Zr(1)-C(1)	89.7(3)	C(14)-Zr(2)-C(17)	82.6(3)
Zr(1)-C(3)	2.522(5)	C(10)-Zr(1)-C(1)	99.1(4)	C(16)-Zr(2)-C(17)	31.7(3)
Zr(1)-C(7)	2.530(5)	C(31)-Zr(1)-C(2)	78.5(3)	C(32)-Zr(2)-C(15)	131.6(3)
Zr(1)-C(9)	2.535(5)	C(30)-Zr(1)-C(2)	105.6(3)	C(33)-Zr(2)-C(15)	108.2(3)
Zr(1)-C(8)	2.558(4)	C(6)-Zr(1)-C(2)	120.4(3)	C(14)-Zr(2)-C(15)	32.8(3)
Zr(2)-C(32)	2.257(6)	C(10)-Zr(1)-C(2)	129.6(3)	C(16)-Zr(2)-C(15)	83.2(2)
Zr(2)-C(33)	2.258(5)	C(1)-Zr(1)-C(2)	31.9(3)	C(17)-Zr(2)-C(15)	85.6(3)
Zr(2)-C(14)	2.447(7)	C(31)-Zr(1)-C(5)	125.2(3)	C(32)-Zr(2)-C(13)	78.9(3)
Zr(2)-C(16)	2.463(5)	C(30)-Zr(1)-C(5)	115.7(2)	C(33)-Zr(2)-C(13)	116.8(2)
Zr(2)-C(17)	2.477(7)	C(6)-Zr(1)-C(5)	85.43(18)	C(14)-Zr(2)-C(13)	31.6(2)
Zr(2)-C(15)	2.485(6)	C(10)-Zr(1)-C(5)	78.7(2)	C(16)-Zr(2)-C(13)	128.9(3)
Zr(2)-C(13)	2.516(6)	C(1)-Zr(1)-C(5)	32.1(3)	C(17)-Zr(2)-C(13)	110.8(3)
Zr(2)-C(20)	2.520(5)	C(2)-Zr(1)-C(5)	52.6(3)	C(15)-Zr(2)-C(13)	52.8(3)
Zr(2)-C(11)	2.521(5)	C(31)-Zr(1)-C(4)	128.8(2)	C(32)-Zr(2)-C(20)	114.3(2)
Zr(2)-C(18)	2.526(6)	C(30)-Zr(1)-C(4)	84.45(19)	C(33)-Zr(2)-C(20)	77.1(2)
Zr(2)-C(12)	2.541(4)	C(6)-Zr(1)-C(4)	112.81(1)	C(14)-Zr(2)-C(20)	129.4(2)
Zr(2)-C(19)	2.553(5)	C(10)-Zr(1)-C(4)	94.26(18)	C(16)-Zr(2)-C(20)	32.1(2)
C(1)-C(2)	1.374(14)	C(1)-Zr(1)-C(4)	53.0(2)	C(17)-Zr(2)-C(20)	52.4(3)
C(1)-C(5)	1.385(14)	C(2)-Zr(1)-C(4)	52.1(2)	C(15)-Zr(2)-C(20)	112.0(2)
C(2)-C(3)	1.338(10)	C(5)-Zr(1)-C(4)	32.11(18)	C(13)-Zr(2)-C(20)	160.9(2)
C(3)-C(4)	1.368(7)	C(31)-Zr(1)-C(3)	98.3(2)	C(32)-Zr(2)-C(11)	120.0(2)
C(4)-C(5)	1.389(8)	C(30)-Zr(1)-C(3)	79.5(2)	C(33)-Zr(2)-C(11)	80.1(2)
C(4)-C(21)	1.506(8)	C(6)-Zr(1)-C(3)	137.44(1)	C(14)-Zr(2)-C(11)	54.3(3)
C(6)-C(10)	1.371(8)	C(10)-Zr(1)-C(3)	125.60(1)	C(16)-Zr(2)-C(11)	104.6(2)
C(6)-C(7)	1.390(7)	C(1)-Zr(1)-C(3)	52.2(2)	C(17)-Zr(2)-C(11)	116.9(4)
C(7)-C(8)	1.403(7)	C(2)-Zr(1)-C(3)	30.9(2)	C(15)-Zr(2)-C(11)	32.9(2)
C(8)-C(9)	1.391(6)	C(5)-Zr(1)-C(3)	52.41(18)	C(13)-Zr(2)-C(11)	52.9(2)
C(8)-C(23)	1.501(6)	C(4)-Zr(1)-C(3)	31.50(16)	C(20)-Zr(2)-C(11)	122.37(1)
C(9)-C(10)	1.409(8)	C(31)-Zr(1)-C(7)	79.5(2)	C(32)-Zr(2)-C(18)	83.7(3)
C(11)-C(12)	1.384(7)	C(30)-Zr(1)-C(7)	115.27(1)	C(33)-Zr(2)-C(18)	122.1(3)
C(11)-C(15)	1.420(10)	C(6)-Zr(1)-C(7)	32.20(17)	C(14)-Zr(2)-C(18)	101.9(3)
C(12)-C(13)	1.380(7)	C(10)-Zr(1)-C(7)	53.1(2)	C(16)-Zr(2)-C(18)	52.4(3)
C(12)-C(25)	1.490(6)	C(1)-Zr(1)-C(7)	113.1(2)	C(17)-Zr(2)-C(18)	31.4(3)
C(13)-C(14)	1.351(10)	C(2)-Zr(1)-C(7)	135.7(3)	C(15)-Zr(2)-C(18)	115.1(3)
C(14)-C(15)	1.391(12)	C(5)-Zr(1)-C(7)	117.10(1)	C(13)-Zr(2)-C(18)	119.6(2)
C(16)-C(17)	1.349(13)	C(4)-Zr(1)-C(7)	144.65(1)	C(20)-Zr(2)-C(18)	52.3(2)
C(16)-C(20)	1.379(8)	C(3)-Zr(1)-C(7)	165.22(1)	C(11)-Zr(2)-C(18)	147.6(3)
C(17)-C(18)	1.353(14)	C(31)-Zr(1)-C(9)	122.3(2)	C(32)-Zr(2)-C(12)	88.5(2)
C(18)-C(19)	1.426(10)	C(30)-Zr(1)-C(9)	79.2(2)	C(33)-Zr(2)-C(12)	86.11(18)
C(19)-C(20)	1.380(7)	C(6)-Zr(1)-C(9)	53.2(2)	C(14)-Zr(2)-C(12)	53.0(2)
C(19)-C(27)	1.479(8)	C(10)-Zr(1)-C(9)	32.57(18)	C(16)-Zr(2)-C(12)	134.78(1)
C(21)-C(22)	1.458(8)	C(1)-Zr(1)-C(9)	131.2(4)	C(17)-Zr(2)-C(12)	134.7(3)
C(22)-F(1)	1.305(6)	C(2)-Zr(1)-C(9)	158.3(2)	C(15)-Zr(2)-C(12)	52.99(17)
C(22)-F(3)	1.308(5)	C(5)-Zr(1)-C(9)	106.0(2)	C(13)-Zr(2)-C(12)	31.66(17)
C(22)-F(2)	1.327(6)	C(4)-Zr(1)-C(9)	108.57(1)	C(20)-Zr(2)-C(12)	152.51(1)
C(23)-C(24)	1.476(7)	C(3)-Zr(1)-C(9)	136.25(1)	C(11)-Zr(2)-C(12)	31.74(15)
C(24)-F(6)	1.306(5)	C(7)-Zr(1)-C(9)	52.56(18)	C(18)-Zr(2)-C(12)	151.3(2)
C(24)-F(4)	1.317(5)	C(31)-Zr(1)-C(8)	90.6(2)	C(32)-Zr(2)-C(19)	84.5(2)
C(24)-F(5)	1.322(5)	C(30)-Zr(1)-C(8)	84.13(17)	C(33)-Zr(2)-C(19)	89.5(2)
C(25)-C(26)	1.448(7)	C(6)-Zr(1)-C(8)	53.47(16)	C(14)-Zr(2)-C(19)	133.7(2)
C(26)-F(8)	1.299(5)	C(10)-Zr(1)-C(8)	53.52(16)	C(16)-Zr(2)-C(19)	53.32(19)
C(26)-F(7)	1.303(5)	C(1)-Zr(1)-C(8)	142.8(3)	C(17)-Zr(2)-C(19)	53.3(3)
C(26)-F(9)	1.310(4)	C(2)-Zr(1)-C(8)	166.2(2)	C(15)-Zr(2)-C(19)	135.60(1)
C(27)-C(28)	1.446(8)	C(5)-Zr(1)-C(8)	132.11(1)	C(13)-Zr(2)-C(19)	149.8(2)
C(28)-F(11)	1.294(5)	C(4)-Zr(1)-C(8)	140.19(1)	C(20)-Zr(2)-C(19)	31.58(16)
C(28)-F(10)	1.317(6)	C(3)-Zr(1)-C(8)	162.29(1)	C(11)-Zr(2)-C(19)	153.95(1)
C(28)-F(12)	1.322(6)	C(7)-Zr(1)-C(8)	32.00(15)	C(18)-Zr(2)-C(19)	32.6(2)
		C(9)-Zr(1)-C(8)	31.70(15)	C(12)-Zr(2)-C(19)	171.38(1)
C(31)-Zr(1)-C(30)	98.3(3)	C(32)-Zr(2)-C(33)	95.3(3)	C(2)-C(1)-C(5)	107.2(6)

C(2)-C(1)-Zr(1)	74.3(4)	C(12)-C(11)-C(15)	106.2(6)	C(16)-C(20)-C(19)	109.4(6)
C(5)-C(1)-Zr(1)	74.4(4)	C(12)-C(11)-Zr(2)	74.9(3)	C(16)-C(20)-Zr(2)	71.7(3)
C(3)-C(2)-C(1)	109.1(8)	C(15)-C(11)-Zr(2)	72.1(3)	C(19)-C(20)-Zr(2)	75.5(3)
C(3)-C(2)-Zr(1)	75.4(3)	C(13)-C(12)-C(11)	108.6(5)	C(22)-C(21)-C(4)	112.2(5)
C(1)-C(2)-Zr(1)	73.8(4)	C(13)-C(12)-C(25)	124.1(6)	F(1)-C(22)-F(3)	105.9(5)
C(2)-C(3)-C(4)	109.1(7)	C(11)-C(12)-C(25)	127.2(5)	F(1)-C(22)-F(2)	104.3(5)
C(2)-C(3)-Zr(1)	73.7(4)	C(13)-C(12)-Zr(2)	73.1(3)	F(3)-C(22)-F(2)	104.6(6)
C(4)-C(3)-Zr(1)	74.0(3)	C(11)-C(12)-Zr(2)	73.3(3)	F(1)-C(22)-C(21)	115.5(6)
C(3)-C(4)-C(5)	107.3(6)	C(25)-C(12)-Zr(2)	120.4(3)	F(3)-C(22)-C(21)	114.2(5)
C(3)-C(4)-Zr(1)	74.5(3)	C(14)-C(13)-C(12)	109.2(7)	F(2)-C(22)-C(21)	111.4(6)
C(5)-C(4)-Zr(1)	73.6(3)	C(14)-C(13)-Zr(2)	71.4(4)	C(24)-C(23)-C(8)	113.0(4)
C(21)-C(4)-Zr(1)	119.1(3)	C(12)-C(13)-Zr(2)	75.2(3)	F(6)-C(24)-F(4)	105.8(4)
C(1)-C(5)-C(4)	107.3(7)	C(13)-C(14)-C(15)	108.3(7)	F(6)-C(24)-F(5)	106.0(4)
C(1)-C(5)-Zr(1)	73.4(4)	C(13)-C(14)-Zr(2)	77.1(4)	F(4)-C(24)-F(5)	106.1(4)
C(4)-C(5)-Zr(1)	74.3(3)	C(15)-C(14)-Zr(2)	75.2(4)	F(6)-C(24)-C(23)	114.1(4)
C(10)-C(6)-C(7)	108.6(5)	C(14)-C(15)-C(11)	107.5(6)	F(4)-C(24)-C(23)	112.2(4)
C(10)-C(6)-Zr(1)	74.3(3)	C(14)-C(15)-Zr(2)	72.1(4)	F(5)-C(24)-C(23)	112.1(4)
C(7)-C(6)-Zr(1)	76.0(3)	C(11)-C(15)-Zr(2)	74.9(3)	C(26)-C(25)-C(12)	115.8(4)
C(6)-C(7)-C(8)	108.5(5)	C(17)-C(16)-C(20)	108.1(8)	F(8)-C(26)-F(7)	103.3(5)
C(6)-C(7)-Zr(1)	71.8(3)	C(17)-C(16)-Zr(2)	74.7(4)	F(8)-C(26)-F(9)	105.6(4)
C(8)-C(7)-Zr(1)	75.1(3)	C(20)-C(16)-Zr(2)	76.2(3)	F(7)-C(26)-F(9)	104.9(5)
C(9)-C(8)-C(7)	106.8(4)	C(16)-C(17)-C(18)	109.3(8)	F(8)-C(26)-C(25)	113.7(5)
C(9)-C(8)-C(23)	126.6(5)	C(16)-C(17)-Zr(2)	73.6(4)	F(7)-C(26)-C(25)	112.3(5)
C(7)-C(8)-C(23)	126.6(4)	C(18)-C(17)-Zr(2)	76.3(5)	F(9)-C(26)-C(25)	115.8(4)
C(9)-C(8)-Zr(1)	73.2(2)	C(17)-C(18)-C(19)	108.5(8)	C(28)-C(27)-C(19)	115.5(5)
C(7)-C(8)-Zr(1)	72.9(3)	C(17)-C(18)-Zr(2)	72.3(4)	F(11)-C(28)-F(10)	108.0(5)
C(23)-C(8)-Zr(1)	121.6(3)	C(19)-C(18)-Zr(2)	74.7(3)	F(11)-C(28)-F(12)	105.4(5)
C(8)-C(9)-C(10)	108.5(5)	C(20)-C(19)-C(18)	104.8(6)	F(10)-C(28)-F(12)	100.5(5)
C(8)-C(9)-Zr(1)	75.1(3)	C(20)-C(19)-C(27)	127.1(7)	F(11)-C(28)-C(27)	115.3(5)
C(10)-C(9)-Zr(1)	71.8(3)	C(18)-C(19)-C(27)	128.1(7)	F(10)-C(28)-C(27)	114.5(7)
C(6)-C(10)-C(9)	107.7(5)	C(20)-C(19)-Zr(2)	72.9(3)	F(12)-C(28)-C(27)	111.8(6)
C(6)-C(10)-Zr(1)	73.6(3)	C(18)-C(19)-Zr(2)	72.7(3)		
C(9)-C(10)-Zr(1)	75.6(3)	C(27)-C(19)-Zr(2)	121.0(3)		

78:

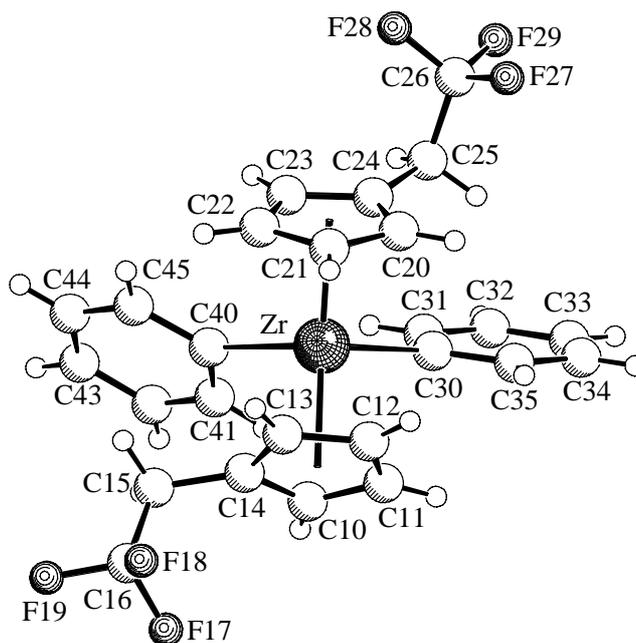
**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1408.

Identification code	ERK1408
Empirical formula	$C_{26}H_{22}F_6Ti$
Formula weight	496.34
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, $P2_1/c$ (No14)
Unit cell dimensions	$a = 10.592(1)$ Å $b = 14.535(1)$ Å $\beta = 107.67(1)^\circ$ . $c = 14.993(1)$ Å
Volume	$2199.3(3)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.499 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.451 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1016
Crystal size	0.35 x 0.10 x 0.05 mm
Theta range for data collection	2.00 to 27.55°.
Limiting indices	$-13 \leq h \leq 13$ , $-18 \leq k \leq 18$ , $-19 \leq l \leq 19$
Reflections collected / unique	9358 / 5061 [R(int) = 0.0539]
Completeness to theta = 27.55	99.5 %
Max. and min. transmission	0.9778 and 0.8580
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	5061 / 0 / 298
Goodness-of-fit on $F^2$	1.023
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0561$ , $wR^2 = 0.0851$
R indices (all data)	$R1 = 0.0886$ , $wR^2 = 0.0930$
Largest diff. peak and hole	0.387 and -0.315 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1408.

Ti-C(30)	2.186(2)	C(13)-Ti-C(23)	121.75(8)	C(11)-C(12)-Ti	75.57(13)
Ti-C(40)	2.188(2)	C(30)-Ti-C(11)	76.84(8)	C(13)-C(12)-Ti	73.40(13)
Ti-C(12)	2.337(2)	C(40)-Ti-C(11)	114.98(9)	C(14)-C(13)-C(12)	108.4(2)
Ti-C(22)	2.358(2)	C(12)-Ti-C(11)	34.15(8)	C(14)-C(13)-Ti	76.66(13)
Ti-C(13)	2.359(2)	C(22)-Ti-C(11)	140.11(8)	C(12)-C(13)-Ti	71.66(13)
Ti-C(23)	2.396(2)	C(13)-Ti-C(11)	56.65(8)	C(13)-C(14)-C(10)	106.9(2)
Ti-C(11)	2.404(2)	C(23)-Ti-C(11)	166.32(9)	C(13)-C(14)-C(15)	126.5(2)
Ti-C(21)	2.404(2)	C(30)-Ti-C(21)	118.49(9)	C(10)-C(14)-C(15)	126.3(2)
Ti-C(20)	2.425(2)	C(40)-Ti-C(21)	122.87(9)	C(13)-C(14)-Ti	69.52(13)
Ti-C(14)	2.451(2)	C(12)-Ti-C(21)	79.66(9)	C(10)-C(14)-Ti	73.45(13)
Ti-C(10)	2.454(2)	C(22)-Ti-C(21)	34.02(8)	C(15)-C(14)-Ti	127.31(1)
Ti-C(24)	2.457(2)	C(13)-Ti-C(21)	76.70(8)	C(16)-C(15)-C(14)	111.4(2)
C(10)-C(11)	1.386(3)	C(23)-Ti-C(21)	56.11(8)	F(17)-C(16)-F(19)	106.3(2)
C(10)-C(14)	1.408(3)	C(11)-Ti-C(21)	112.62(9)	F(17)-C(16)-F(18)	105.5(2)
C(11)-C(12)	1.393(3)	C(30)-Ti-C(20)	85.19(8)	F(19)-C(16)-F(18)	106.7(2)
C(12)-C(13)	1.410(4)	C(40)-Ti-C(20)	134.34(8)	F(17)-C(16)-C(15)	112.9(2)
C(13)-C(14)	1.402(3)	C(12)-Ti-C(20)	88.18(9)	F(19)-C(16)-C(15)	112.1(2)
C(14)-C(15)	1.490(3)	C(22)-Ti-C(20)	56.31(8)	F(18)-C(16)-C(15)	112.8(3)
C(15)-C(16)	1.490(4)	C(13)-Ti-C(20)	102.01(9)	C(21)-C(20)-C(24)	108.4(2)
C(16)-F(17)	1.325(3)	C(23)-Ti-C(20)	55.79(8)	C(21)-C(20)-Ti	72.44(14)
C(16)-F(19)	1.333(3)	C(11)-Ti-C(20)	110.56(9)	C(24)-C(20)-Ti	74.42(13)
C(16)-F(18)	1.337(4)	C(21)-Ti-C(20)	33.49(8)	C(20)-C(21)-C(22)	108.3(2)
C(20)-C(21)	1.391(3)	C(30)-Ti-C(14)	123.84(8)	C(20)-C(21)-Ti	74.08(13)
C(20)-C(24)	1.414(3)	C(40)-Ti-C(14)	76.69(8)	C(22)-C(21)-Ti	71.16(12)
C(21)-C(22)	1.394(3)	C(12)-Ti-C(14)	56.85(9)	C(21)-C(22)-C(23)	107.6(2)
C(22)-C(23)	1.405(3)	C(22)-Ti-C(14)	104.71(8)	C(21)-C(22)-Ti	74.83(13)
C(23)-C(24)	1.396(3)	C(13)-Ti-C(14)	33.82(8)	C(23)-C(22)-Ti	74.30(12)
C(24)-C(25)	1.497(3)	C(23)-Ti-C(14)	131.96(8)	C(24)-C(23)-C(22)	108.8(2)
C(25)-C(26)	1.484(3)	C(11)-Ti-C(14)	55.78(8)	C(24)-C(23)-Ti	75.72(13)
C(26)-F(28)	1.317(3)	C(21)-Ti-C(14)	107.25(8)	C(22)-C(23)-Ti	71.33(12)
C(26)-F(27)	1.323(3)	C(20)-Ti-C(14)	135.74(8)	C(23)-C(24)-C(20)	106.8(2)
C(26)-F(29)	1.334(3)	C(30)-Ti-C(10)	90.49(8)	C(23)-C(24)-C(25)	126.0(2)
C(30)-C(35)	1.396(3)	C(40)-Ti-C(10)	82.84(8)	C(20)-C(24)-C(25)	126.6(2)
C(30)-C(31)	1.402(3)	C(12)-Ti-C(10)	56.11(9)	C(23)-C(24)-Ti	70.88(12)
C(31)-C(32)	1.388(3)	C(22)-Ti-C(10)	138.03(8)	C(20)-C(24)-Ti	71.93(13)
C(32)-C(33)	1.375(4)	C(13)-Ti-C(10)	55.88(8)	C(25)-C(24)-Ti	129.22(1)
C(33)-C(34)	1.379(4)	C(23)-Ti-C(10)	159.81(8)	C(26)-C(25)-C(24)	111.3(2)
C(34)-C(35)	1.383(3)	C(11)-Ti-C(10)	33.13(8)	F(28)-C(26)-F(27)	106.9(2)
C(40)-C(45)	1.401(3)	C(21)-Ti-C(10)	131.44(8)	F(28)-C(26)-F(29)	106.3(2)
C(40)-C(41)	1.405(3)	C(20)-Ti-C(10)	142.69(8)	F(27)-C(26)-F(29)	105.7(2)
C(41)-C(42)	1.380(3)	C(14)-Ti-C(10)	33.37(7)	F(28)-C(26)-C(25)	113.3(2)
C(42)-C(43)	1.375(4)	C(30)-Ti-C(24)	75.08(8)	F(27)-C(26)-C(25)	111.8(2)
C(43)-C(44)	1.375(4)	C(40)-Ti-C(24)	104.11(8)	F(29)-C(26)-C(25)	112.3(2)
C(44)-C(45)	1.382(3)	C(12)-Ti-C(24)	121.31(9)	C(35)-C(30)-C(31)	115.5(2)
		C(22)-Ti-C(24)	56.42(8)	C(35)-C(30)-Ti	122.49(1)
C(30)-Ti-C(40)	101.66(8)	C(13)-Ti-C(24)	132.30(8)	C(31)-C(30)-Ti	121.61(1)
C(30)-Ti-C(12)	100.14(9)	C(23)-Ti-C(24)	33.41(8)	C(32)-C(31)-C(30)	122.2(2)
C(40)-Ti-C(12)	133.26(9)	C(11)-Ti-C(24)	135.46(9)	C(33)-C(32)-C(31)	120.3(2)
C(30)-Ti-C(22)	131.44(8)	C(21)-Ti-C(24)	55.81(8)	C(32)-C(33)-C(34)	119.3(2)
C(40)-Ti-C(22)	88.99(9)	C(20)-Ti-C(24)	33.65(8)	C(33)-C(34)-C(35)	120.1(2)
C(12)-Ti-C(22)	106.26(9)	C(14)-Ti-C(24)	160.84(7)	C(34)-C(35)-C(30)	122.7(2)
C(30)-Ti-C(13)	132.66(8)	C(10)-Ti-C(24)	164.90(8)	C(45)-C(40)-C(41)	115.0(2)
C(40)-Ti-C(13)	105.26(9)	C(11)-C(10)-C(14)	108.7(2)	C(45)-C(40)-Ti	126.73(1)
C(12)-Ti-C(13)	34.95(9)	C(11)-C(10)-Ti	71.45(13)	C(41)-C(40)-Ti	118.19(1)
C(22)-Ti-C(13)	87.45(8)	C(14)-C(10)-Ti	73.18(12)	C(42)-C(41)-C(40)	122.5(2)
C(30)-Ti-C(23)	101.15(8)	C(10)-C(11)-C(12)	108.5(2)	C(43)-C(42)-C(41)	120.4(2)
C(40)-Ti-C(23)	78.70(8)	C(10)-C(11)-Ti	75.42(13)	C(44)-C(43)-C(42)	119.4(3)
C(12)-Ti-C(23)	135.77(9)	C(12)-C(11)-Ti	70.28(13)	C(43)-C(44)-C(45)	119.9(2)
C(22)-Ti-C(23)	34.37(8)	C(11)-C(12)-C(13)	107.5(2)	C(44)-C(45)-C(40)	122.9(2)

79:

**Table 1:** Crystal data and structure refinement for ERK1402.

Identification code	ERK1402
Empirical formula	$C_{26}H_{22}F_6Zr$
Formula weight	539.66
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, $P2_1/c$ (No. 14)
Unit cell dimensions	$a = 10.616(1)$ Å $b = 14.747(1)$ Å $\beta = 107.54(1)^\circ$ . $c = 15.218(1)$ Å
Volume	$2271.7(3)$ Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.578 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.544 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1088
Crystal size	0.35 x 0.10 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.97 to 27.46°.
Limiting indices	$-13 \leq h \leq 10$ , $-19 \leq k \leq 15$ , $-15 \leq l \leq 19$
Reflections collected / unique	15316 / 5164 [R(int) = 0.0487]
Completeness to theta = 27.46	99.3 %
Max. and min. transmission	0.9733 and 0.8323
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	5164 / 0 / 298
Goodness-of-fit on $F^2$	1.017
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0450, wR <sup>2</sup> = 0.0793
R indices (all data)	R1 = 0.0750, wR <sup>2</sup> = 0.0871
Largest diff. peak and hole	0.425 and -0.495 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2:** Bond lengths [Å] and angles [°] for ERK1402.

Zr-C(40)	2.281(3)	C(22)-Zr-C(21)	32.45(9)	C(11)-C(12)-Zr	76.22(16)
Zr-C(30)	2.289(3)	C(40)-Zr-C(11)	115.99(1)	C(13)-C(12)-Zr	74.02(16)
Zr-C(12)	2.463(3)	C(30)-Zr-C(11)	77.89(9)	C(14)-C(13)-C(12)	107.9(3)
Zr-C(13)	2.479(3)	C(12)-Zr-C(11)	32.31(9)	C(14)-C(13)-Zr	77.02(16)
Zr-C(22)	2.488(3)	C(13)-Zr-C(11)	53.89(10)	C(12)-C(13)-Zr	72.76(17)
Zr-C(21)	2.514(3)	C(22)-Zr-C(11)	138.73(1)	C(10)-C(14)-C(13)	107.1(3)
Zr-C(11)	2.523(3)	C(21)-Zr-C(11)	112.30(1)	C(10)-C(14)-C(15)	126.5(3)
Zr-C(23)	2.534(2)	C(40)-Zr-C(23)	79.77(9)	C(13)-C(14)-C(15)	126.1(3)
Zr-C(20)	2.539(3)	C(30)-Zr-C(23)	101.71(9)	C(10)-C(14)-Zr	74.12(16)
Zr-C(14)	2.561(3)	C(12)-Zr-C(23)	134.49(1)	C(13)-C(14)-Zr	70.62(16)
Zr-C(10)	2.562(3)	C(13)-Zr-C(23)	121.70(9)	C(15)-C(14)-Zr	125.26(1)
Zr-C(24)	2.572(3)	C(22)-C(15)-C(14)	32.48(8)	C(16)-C(15)-C(14)	111.8(3)
C(10)-C(11)	1.392(4)	C(21)-Zr-C(23)	53.33(9)	F(17)-C(16)-F(18)	105.6(3)
C(10)-C(14)	1.404(4)	C(11)-Zr-C(23)	163.95(1)	F(17)-C(16)-F(19)	106.0(3)
C(11)-C(12)	1.388(4)	C(40)-Zr-C(20)	132.64(9)	F(18)-C(16)-F(19)	106.5(3)
C(12)-C(13)	1.413(4)	C(30)-Zr-C(20)	85.56(10)	F(17)-C(16)-C(15)	112.9(3)
C(13)-C(14)	1.406(4)	C(12)-Zr-C(20)	89.69(10)	F(18)-C(16)-C(15)	112.8(3)
C(14)-C(15)	1.494(4)	C(13)-Zr-C(20)	101.95(1)	F(19)-C(16)-C(15)	112.5(3)
C(15)-C(16)	1.484(5)	C(22)-C(20)-C(24)	53.40(10)	C(21)-C(20)-C(24)	108.7(3)
C(16)-F(17)	1.330(4)	C(21)-Zr-C(20)	32.05(9)	C(21)-C(20)-Zr	72.99(17)
C(16)-F(18)	1.336(4)	C(11)-Zr-C(20)	111.35(1)	C(24)-C(20)-Zr	75.40(16)
C(16)-F(19)	1.338(4)	C(23)-Zr-C(20)	52.89(9)	C(20)-C(21)-C(22)	108.0(3)
C(20)-C(21)	1.395(4)	C(40)-Zr-C(14)	77.74(9)	C(20)-C(21)-Zr	74.96(16)
C(20)-C(24)	1.403(4)	C(30)-Zr-C(14)	123.36(9)	C(22)-C(21)-Zr	72.78(15)
C(21)-C(22)	1.398(4)	C(12)-Zr-C(14)	53.91(10)	C(21)-C(22)-C(23)	107.8(3)
C(22)-C(23)	1.405(4)	C(13)-Zr-C(14)	32.36(9)	C(21)-C(22)-Zr	74.77(15)
C(23)-C(24)	1.403(4)	C(22)-Zr-C(14)	106.54(9)	C(23)-C(22)-Zr	75.52(15)
C(24)-C(25)	1.496(4)	C(21)-Zr-C(14)	107.28(1)	C(24)-C(23)-C(22)	108.3(3)
C(25)-C(26)	1.484(4)	C(11)-Zr-C(14)	53.14(10)	C(24)-C(23)-Zr	75.59(15)
C(26)-F(28)	1.309(3)	C(23)-Zr-C(14)	133.40(9)	C(22)-C(23)-Zr	71.99(15)
C(26)-F(27)	1.322(4)	C(20)-Zr-C(14)	134.19(1)	C(20)-C(24)-C(23)	107.2(3)
C(26)-F(29)	1.333(4)	C(40)-Zr-C(10)	84.86(10)	C(20)-C(24)-C(25)	126.6(3)
C(30)-C(31)	1.394(4)	C(30)-Zr-C(10)	91.53(9)	C(23)-C(24)-C(25)	125.8(3)
C(30)-C(35)	1.402(4)	C(12)-Zr-C(10)	53.22(10)	C(20)-C(24)-Zr	72.75(16)
C(31)-C(32)	1.385(4)	C(13)-Zr-C(10)	53.26(9)	C(23)-C(24)-Zr	72.53(15)
C(32)-C(33)	1.378(5)	C(22)-Zr-C(10)	138.23(9)	C(25)-C(24)-Zr	125.81(1)
C(33)-C(34)	1.378(5)	C(21)-Zr-C(10)	130.26(1)	C(26)-C(25)-C(24)	112.1(2)
C(34)-C(35)	1.380(4)	C(11)-Zr-C(10)	31.76(9)	F(28)-C(26)-F(27)	106.5(3)
C(40)-C(41)	1.387(4)	C(23)-Zr-C(10)	161.86(1)	F(28)-C(26)-F(29)	106.5(3)
C(40)-C(45)	1.404(4)	C(20)-Zr-C(10)	141.79(1)	F(27)-C(26)-F(29)	105.5(3)
C(41)-C(42)	1.381(4)	C(14)-Zr-C(10)	31.83(9)	F(28)-C(26)-C(25)	113.6(3)
C(42)-C(43)	1.373(4)	C(40)-Zr-C(24)	104.95(9)	F(27)-C(26)-C(25)	111.6(3)
C(43)-C(44)	1.368(4)	C(30)-Zr-C(24)	76.51(9)	F(29)-C(26)-C(25)	112.7(3)
C(44)-C(45)	1.380(4)	C(12)-Zr-C(24)	121.12(1)	C(31)-C(30)-C(35)	115.0(3)
		C(13)-Zr-C(24)	130.82(9)	C(31)-C(30)-Zr	120.7(2)
C(40)-Zr-C(30)	105.15(1)	C(22)-Zr-C(24)	53.41(9)	C(35)-C(30)-Zr	124.0(2)
C(40)-Zr-C(12)	131.56(1)	C(21)-Zr-C(24)	53.07(9)	C(32)-C(31)-C(30)	123.1(3)
C(30)-Zr-C(12)	99.65(10)	C(11)-Zr-C(24)	136.01(1)	C(33)-C(32)-C(31)	119.7(3)
C(40)-Zr-C(13)	104.36(1)	C(23)-Zr-C(24)	31.88(9)	C(34)-C(33)-C(32)	119.4(3)
C(30)-Zr-C(13)	130.80(1)	C(20)-Zr-C(24)	31.85(9)	C(33)-C(34)-C(35)	120.0(3)
C(12)-Zr-C(13)	33.22(10)	C(14)-Zr-C(24)	159.07(9)	C(34)-C(35)-C(30)	122.9(3)
C(40)-Zr-C(22)	88.26(10)	C(10)-Zr-C(24)	166.08(9)	C(41)-C(40)-C(45)	115.1(3)
C(30)-Zr-C(22)	129.90(9)	C(11)-C(10)-C(14)	108.8(3)	C(41)-C(40)-Zr	115.8(2)
C(12)-Zr-C(22)	106.59(1)	C(11)-C(10)-Zr	72.59(16)	C(45)-C(40)-Zr	129.1(2)
C(13)-Zr-C(22)	89.24(9)	C(14)-C(10)-Zr	74.05(15)	C(42)-C(41)-C(40)	123.0(3)
C(40)-Zr-C(21)	120.44(1)	C(12)-C(11)-C(10)	108.2(3)	C(43)-C(42)-C(41)	119.7(3)
C(30)-Zr-C(21)	117.38(1)	C(12)-C(11)-Zr	71.47(16)	C(44)-C(43)-C(42)	119.7(3)
C(12)-Zr-C(21)	81.16(10)	C(10)-C(11)-Zr	75.65(16)	C(43)-C(44)-C(45)	120.1(3)
C(13)-Zr-C(21)	78.07(10)	C(11)-C(12)-C(13)	108.0(3)	C(44)-C(45)-C(40)	122.4(3)

## Anhang B

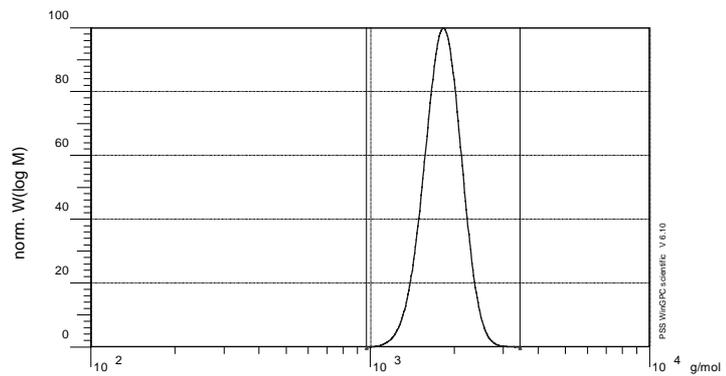
### Daten der Gelpermeationschromatographie-Messungen:

Details zu den Meßbedingungen werden in Kapitel 9.2 aufgeführt.

#### B1: Polypropylenoxid, dargestellt mit Verbindung 70:

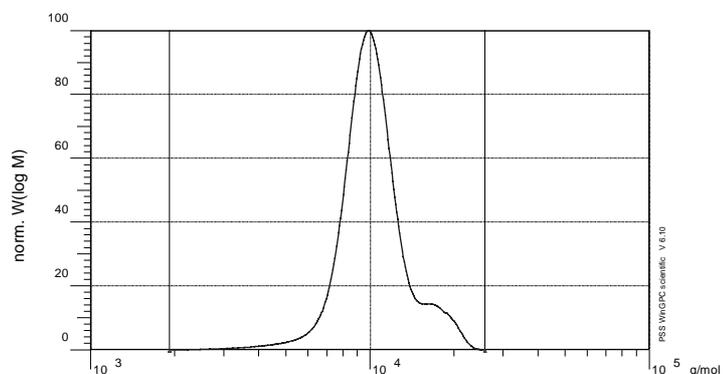
**Probe** HFJ Desmophen 3600; 1% in THF

<b><math>M_n</math>:</b>	1795
<b><math>M_w</math>:</b>	1836
<b><math>M_z</math>:</b>	1877
<b><math>M_v</math>:</b>	1836
<b>D:</b>	1.0228



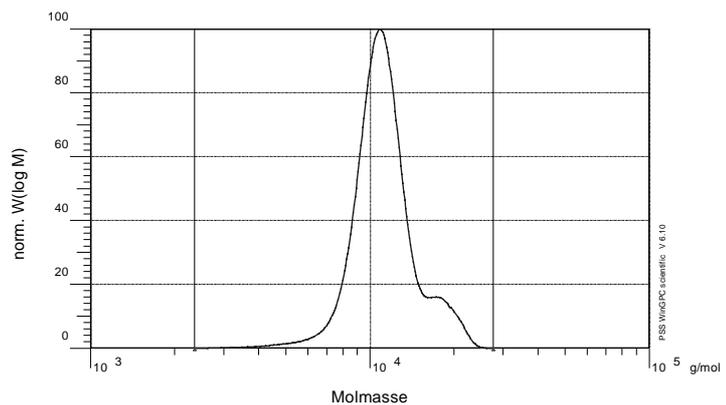
**Probe** Katalysator 70, PPOX-Exp.-Nr. 1

<b><math>M_n</math>:</b>	9822
<b><math>M_w</math>:</b>	10601
<b><math>M_z</math>:</b>	11455
<b><math>M_v</math>:</b>	10601
<b>D:</b>	1.0793



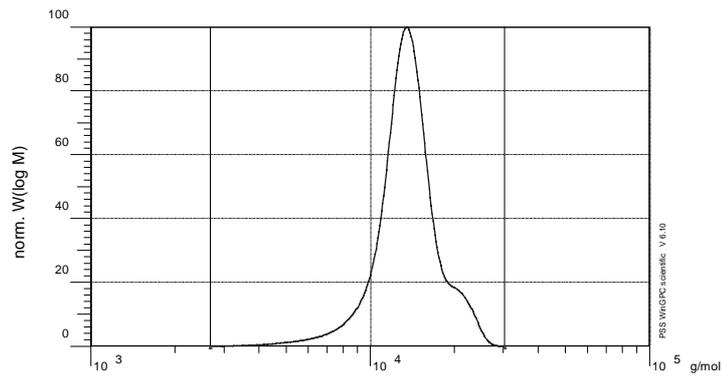
**Probe** Katalysator 70, PPOX-Exp.-Nr. 2

<b><math>M_n</math>:</b>	10796
<b><math>M_w</math>:</b>	11555
<b><math>M_z</math>:</b>	12379
<b><math>M_v</math>:</b>	11555
<b>D:</b>	1.0703

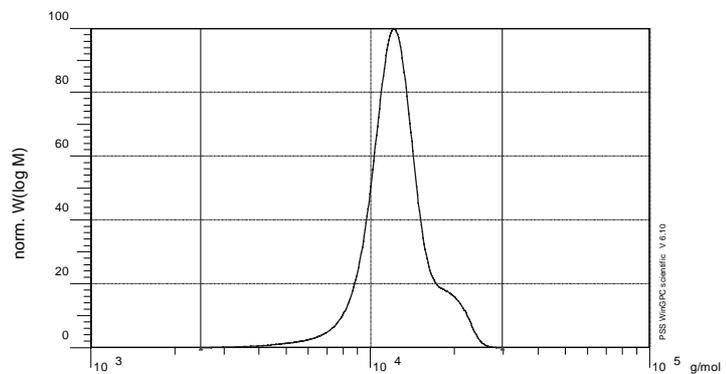


**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 3

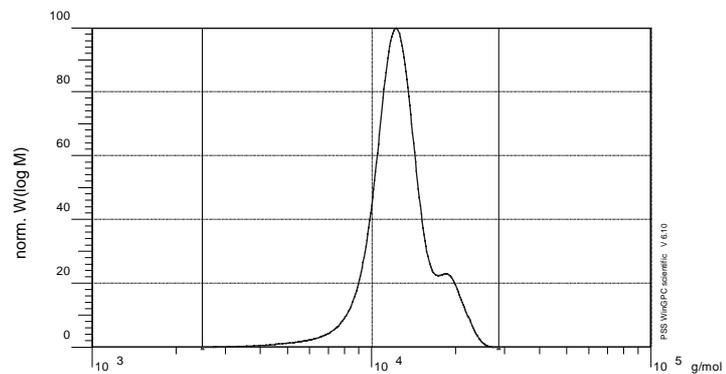
**M<sub>n</sub>**: 12963  
**M<sub>w</sub>**: 13917  
**M<sub>z</sub>**: 14806  
**M<sub>v</sub>**: 13917  
**D**: 1.0736

**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 4

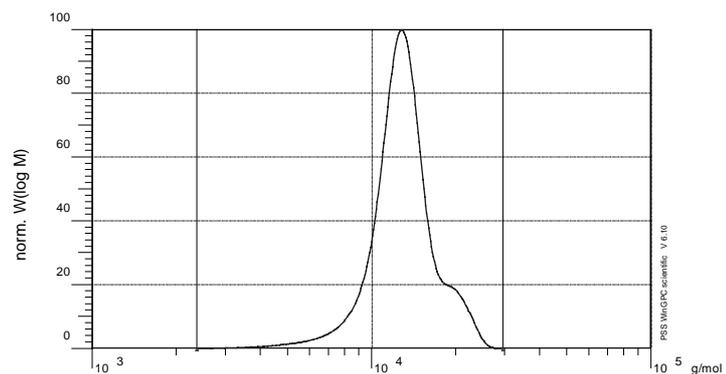
**M<sub>n</sub>**: 11863  
**M<sub>w</sub>**: 12737  
**M<sub>z</sub>**: 13612  
**M<sub>v</sub>**: 12737  
**D**: 1.0736

**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 5

**M<sub>n</sub>**: 12047  
**M<sub>w</sub>**: 12922  
**M<sub>z</sub>**: 13786  
**M<sub>v</sub>**: 12922  
**D**: 1.0726

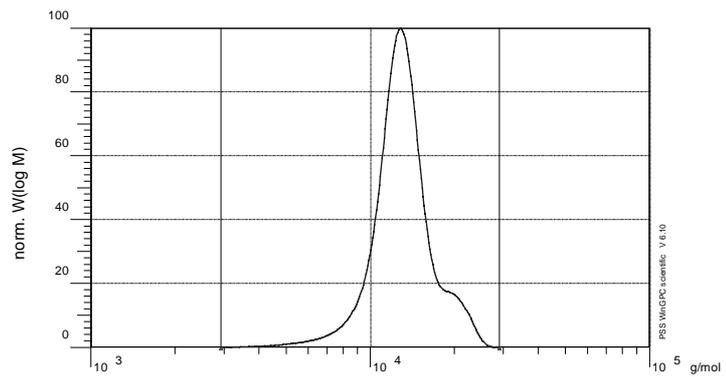
**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 6

**M<sub>n</sub>**: 12342  
**M<sub>w</sub>**: 13281  
**M<sub>z</sub>**: 14171  
**M<sub>v</sub>**: 13281  
**D**: 1.0760

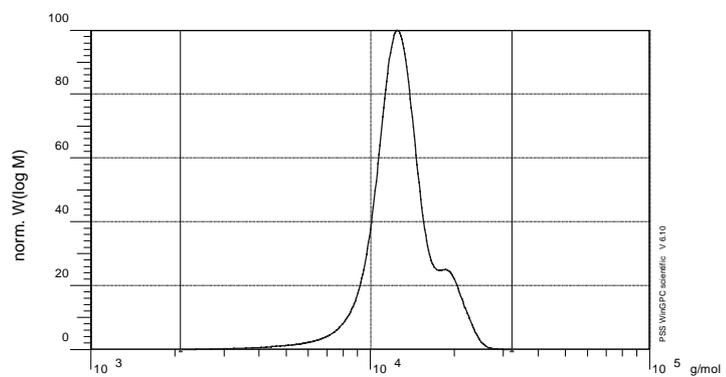


**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 7

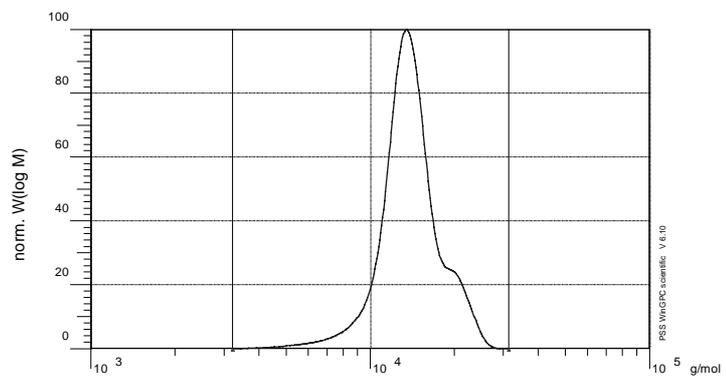
**$M_n$ :** 12525  
 **$M_w$ :** 13357  
 **$M_z$ :** 14179  
 **$M_v$ :** 13357  
**D:** 1.0664

**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 8

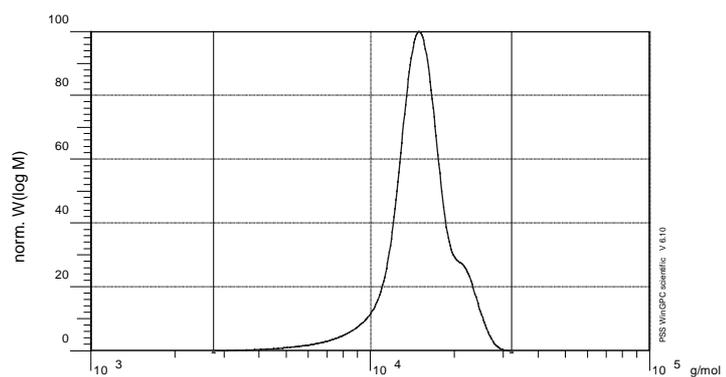
**$M_n$ :** 12271  
 **$M_w$ :** 13241  
 **$M_z$ :** 14160  
 **$M_v$ :** 13241  
**D:** 1.0791

**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 9

**$M_n$ :** 13324  
 **$M_w$ :** 14213  
 **$M_z$ :** 15072  
 **$M_v$ :** 14213  
**D:** 1.0667

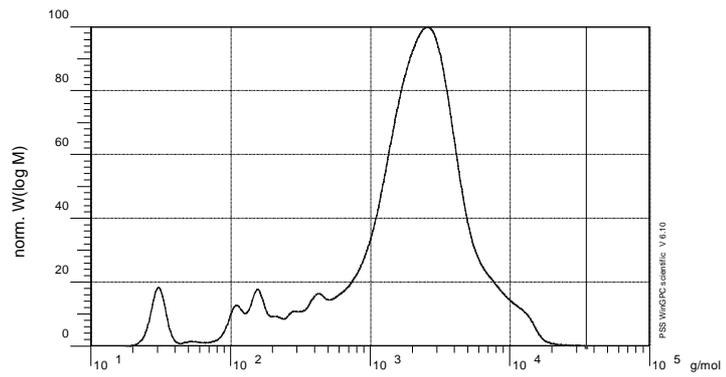
**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 10

**$M_n$ :**  
 **$M_w$ :**  
 **$M_z$ :**  
 **$M_v$ :**  
**D:**

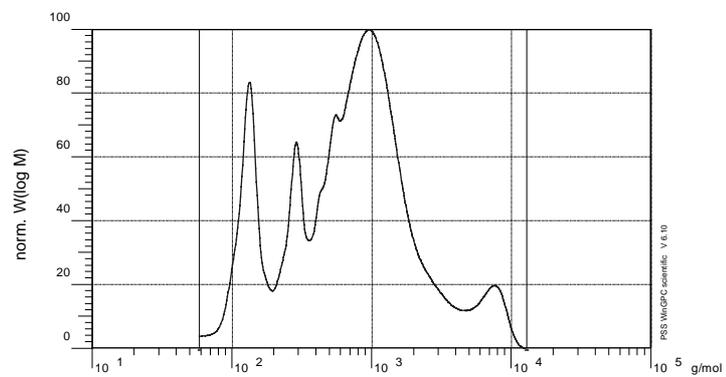


**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 20

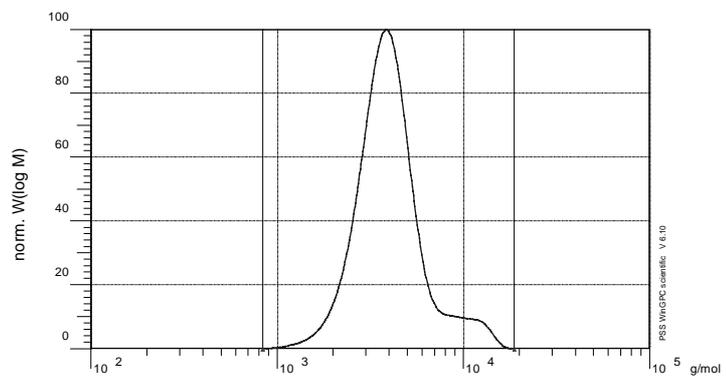
$M_n$ : 469  
 $M_w$ : 2726  
 $M_z$ : 5358  
 $M_v$ : 2726  
 $D$ : 5.8102

**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 21

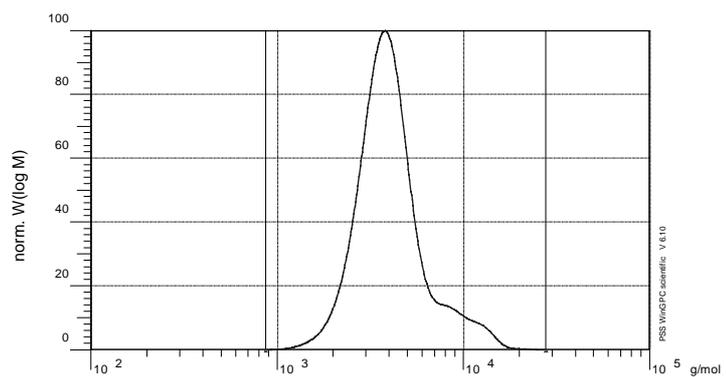
$M_n$ : 394  
 $M_w$ : 1245  
 $M_z$ : 3542  
 $M_v$ : 1245  
 $D$ : 3.1572

**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 22

$M_n$ : 3689  
 $M_w$ : 4399  
 $M_z$ : 5513  
 $M_v$ : 4399  
 $D$ : 1.1923

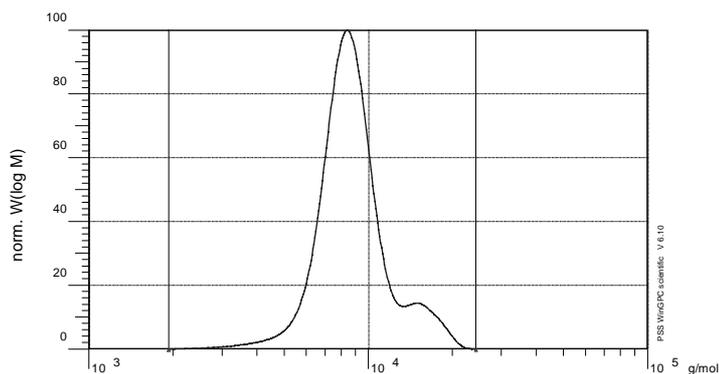
**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 23

$M_n$ : 3733  
 $M_w$ : 4475  
 $M_z$ : 5717  
 $M_v$ : 4475  
 $D$ : 1.1988

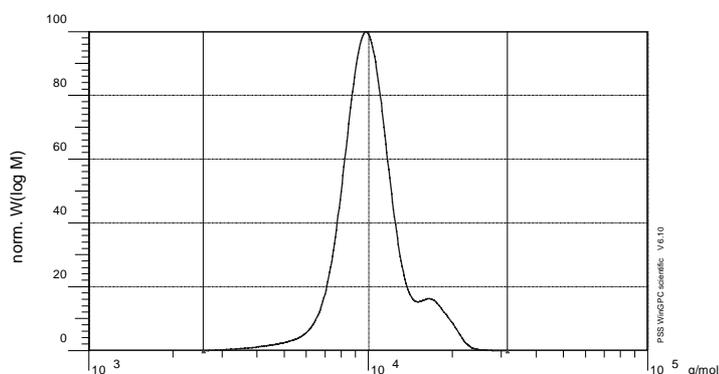


**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 24

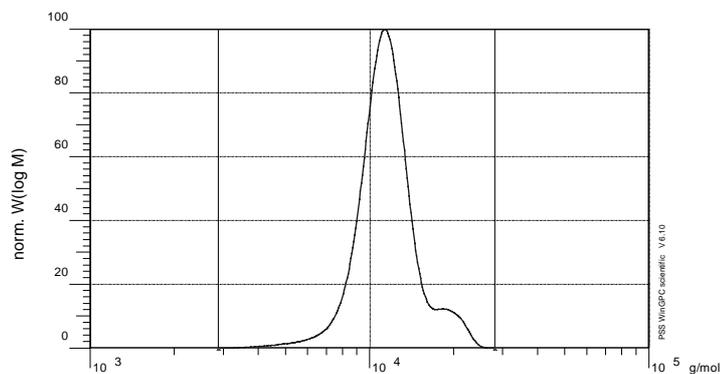
$M_n$ : 8390  
 $M_w$ : 9144  
 $M_z$ : 10039  
 $M_v$ : 9144  
 $D$ : 1.0899

**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 25

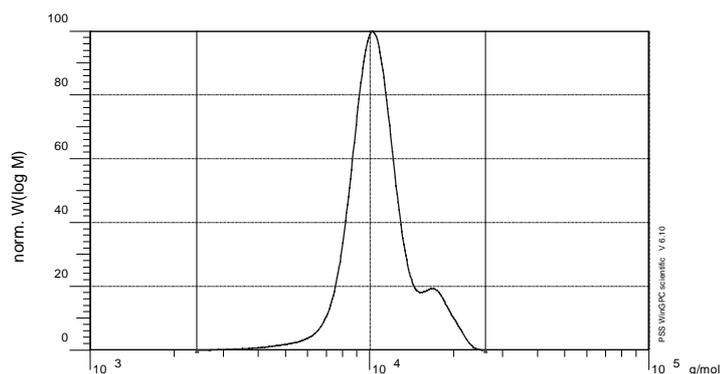
$M_n$ : 9821  
 $M_w$ : 10596  
 $M_z$ : 11486  
 $M_v$ : 10596  
 $D$ : 1.0789

**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 26

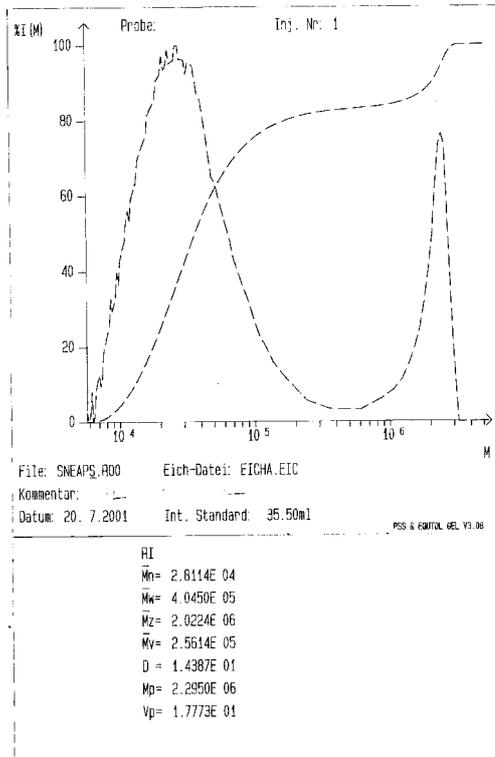
$M_n$ : 11131  
 $M_w$ : 11856  
 $M_z$ : 12643  
 $M_v$ : 11856  
 $D$ : 1.0651

**Probe** Katalysator **70**, PPOX-Exp.-Nr. 27

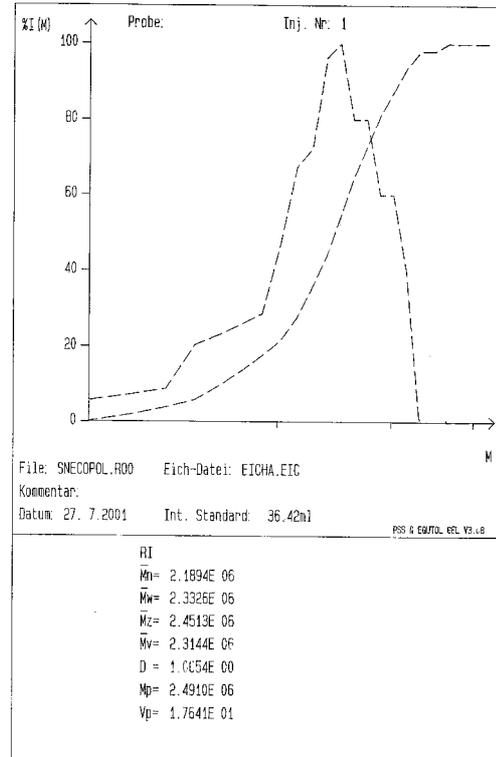
$M_n$ : 10353  
 $M_w$ : 11128  
 $M_z$ : 11992  
 $M_v$ : 1128  
 $D$ : 1.0749



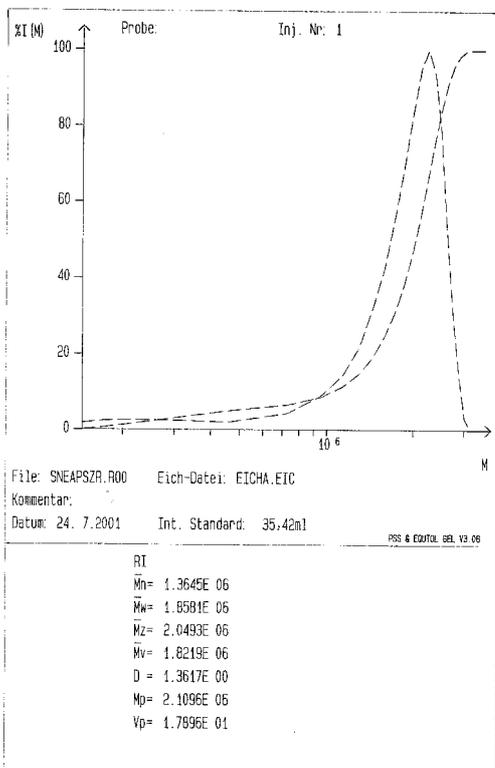
## B2: Polystyrolpropen



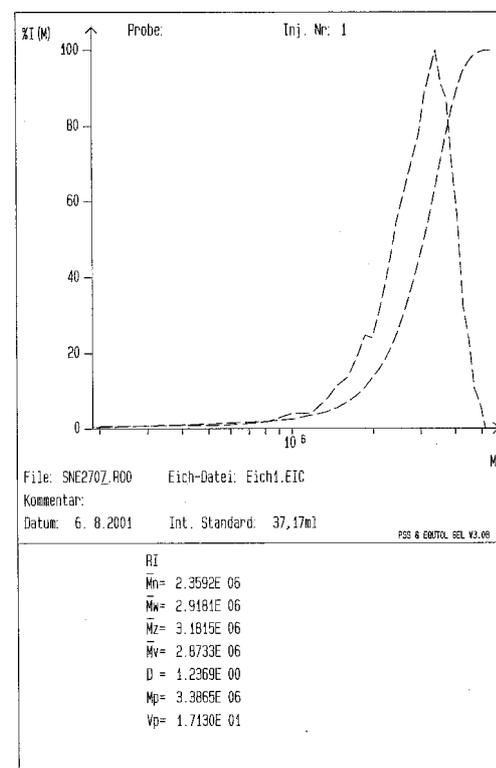
Katalysator 48/MAO, T = 20 °C



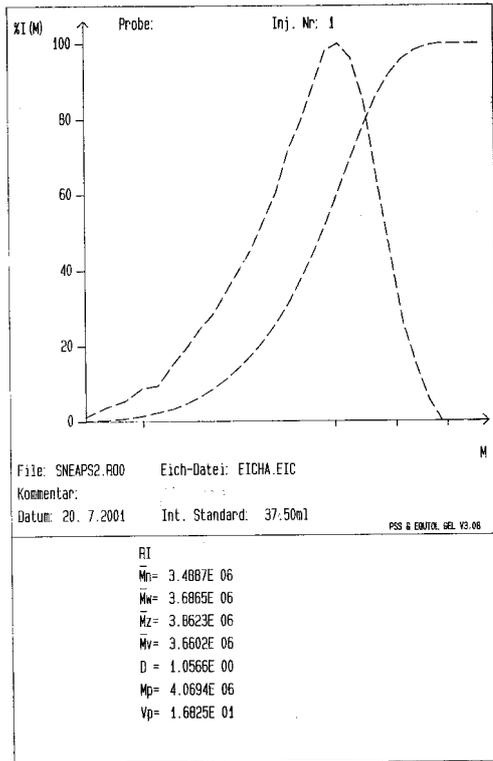
Katalysator 48/MAO, T = 20 °C



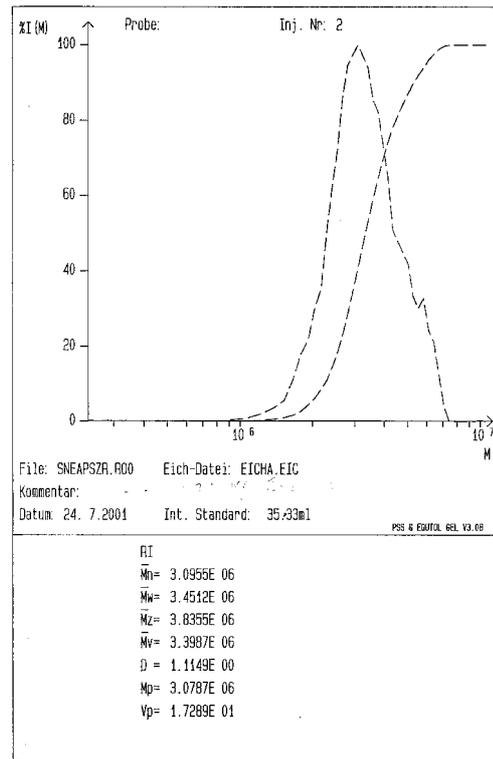
Katalysator 49/MAO, T = 20 °C



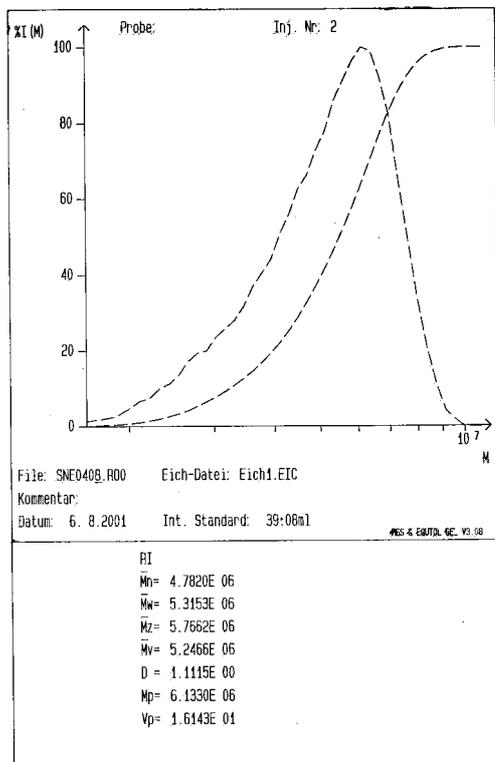
Katalysator 49/MAO, T = 20 °C



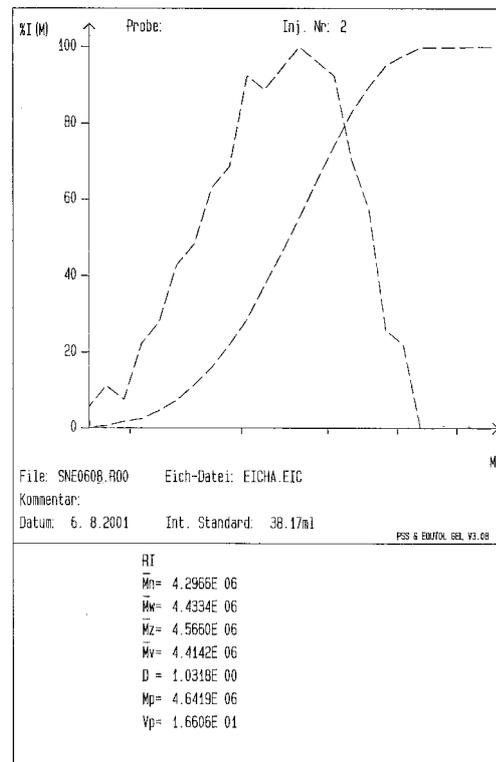
Katalysator **50**/MAO, T = 20 °C



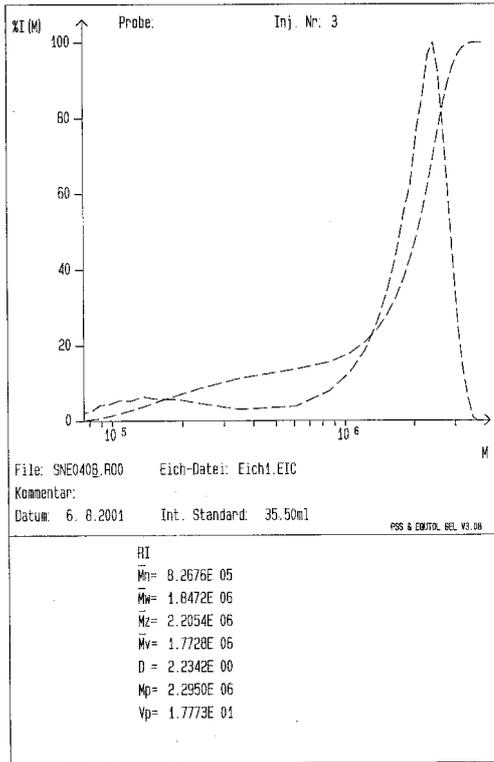
Katalysator **51**/MAO, T = 60 °C



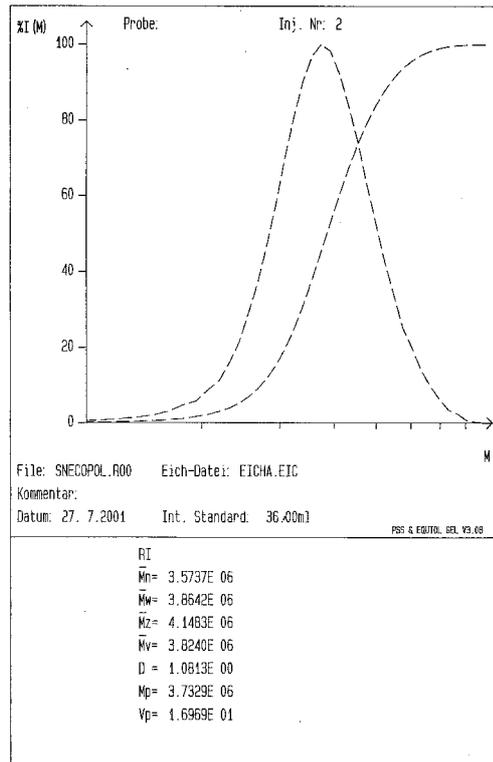
Katalysator **52**/MAO, T = 20 °C



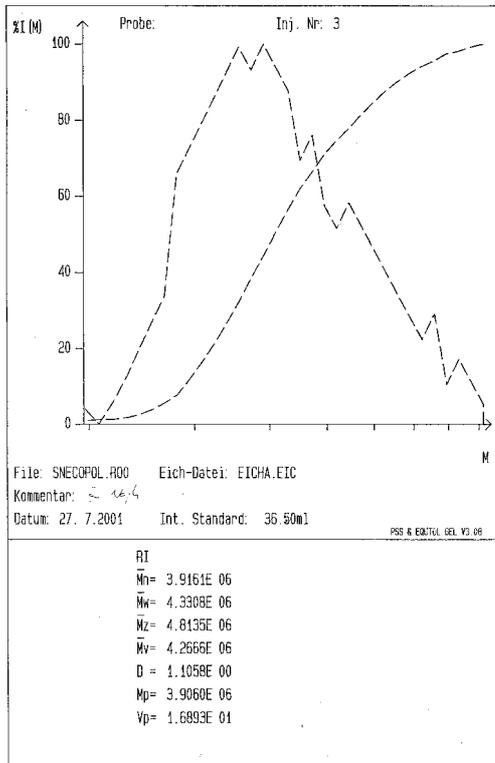
Katalysator **52**/MAO, T = 60 °C



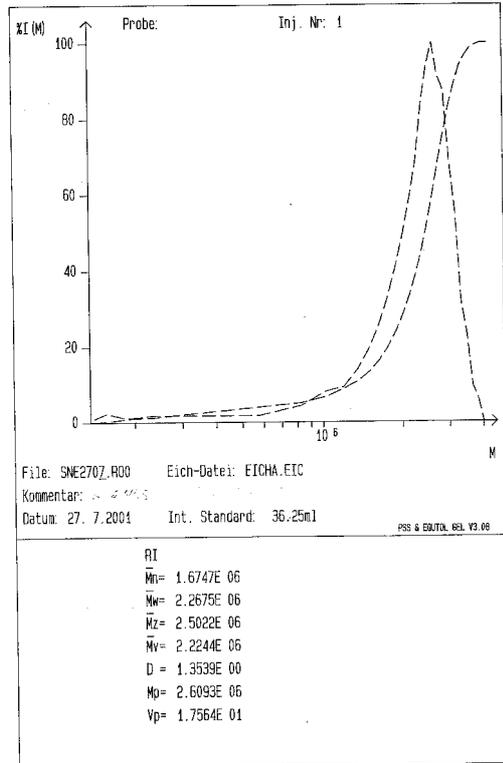
Katalysator **53**/MAO, T = 20 °C



Katalysator **54**/MAO, T = 20 °C



Katalysator **55**/MAO, T = 20 °C



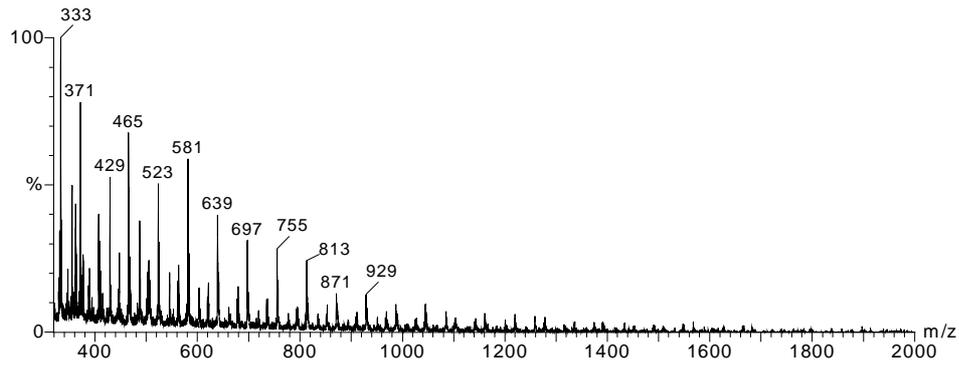
Katalysator **55**/MAO, T = 60 °C

## Anhang C

### MALDI-Spektren der Propylenoxid-Polymere:

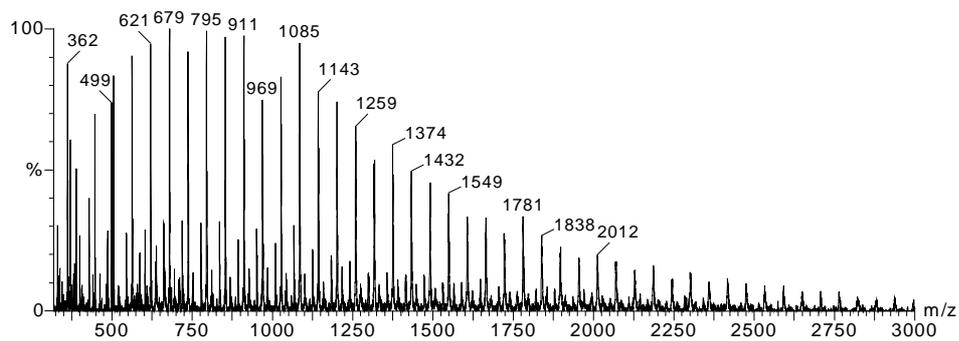
#### Katalysator 48/ $\text{AlMe}_3$

---



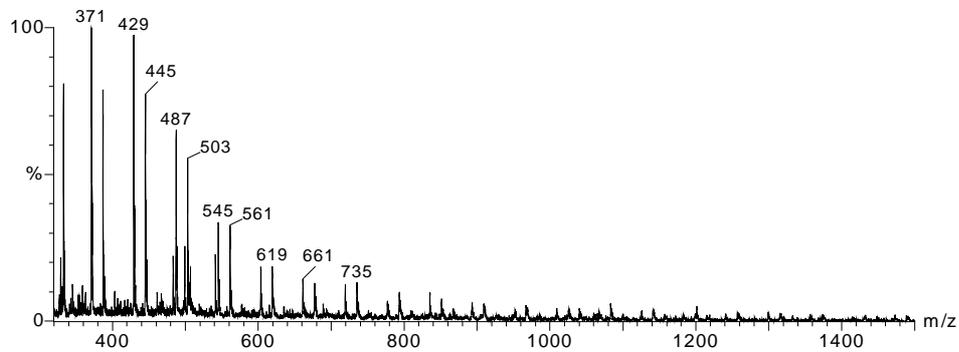
#### Katalysator 48/MAO

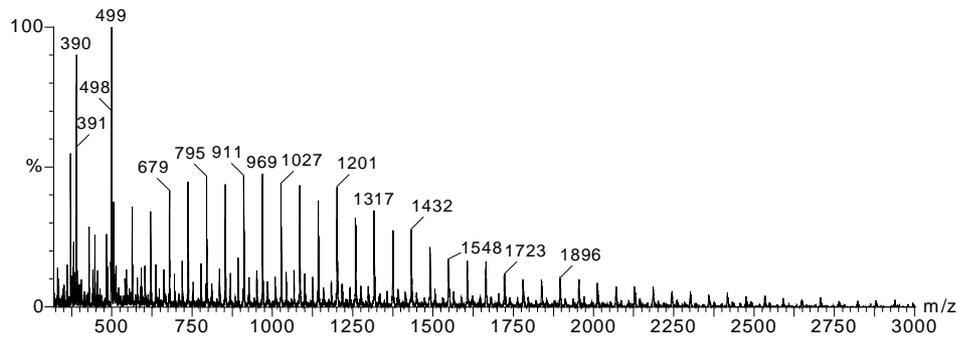
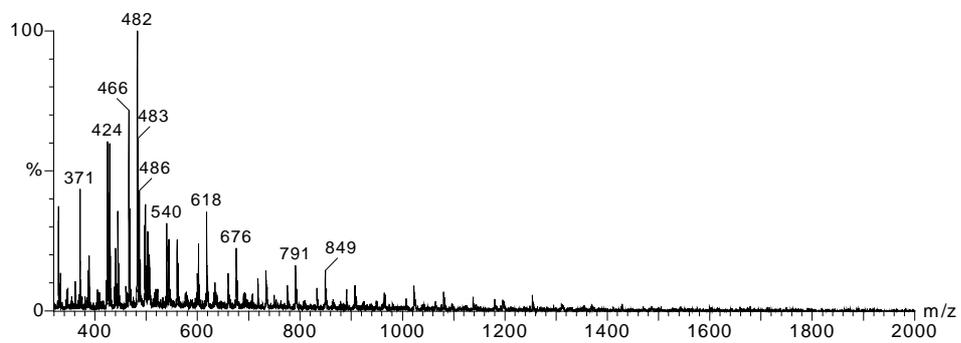
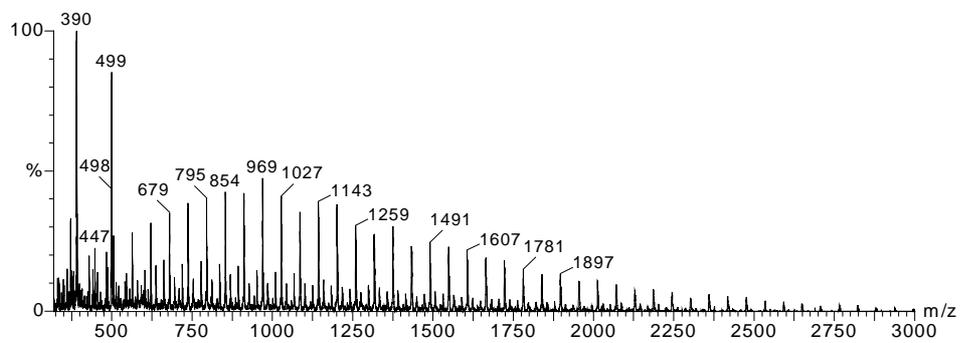
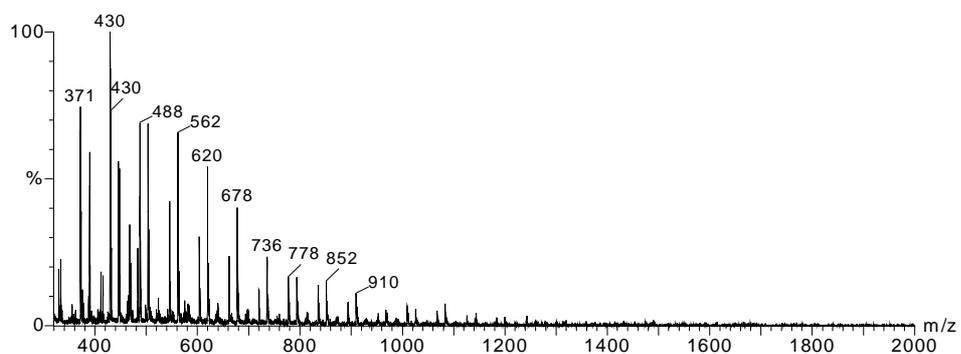
---



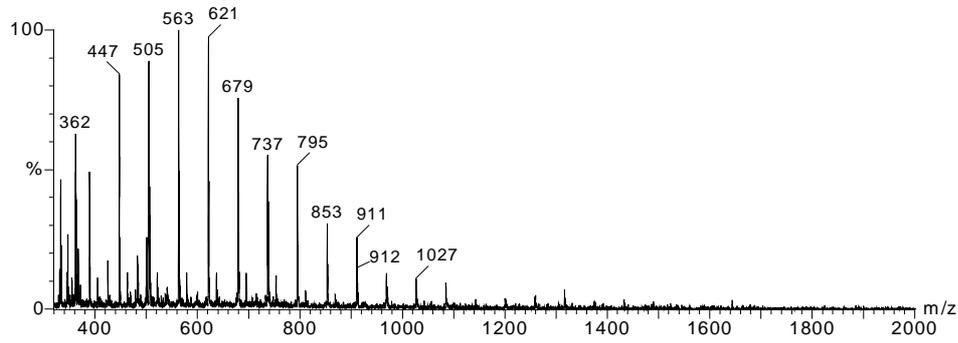
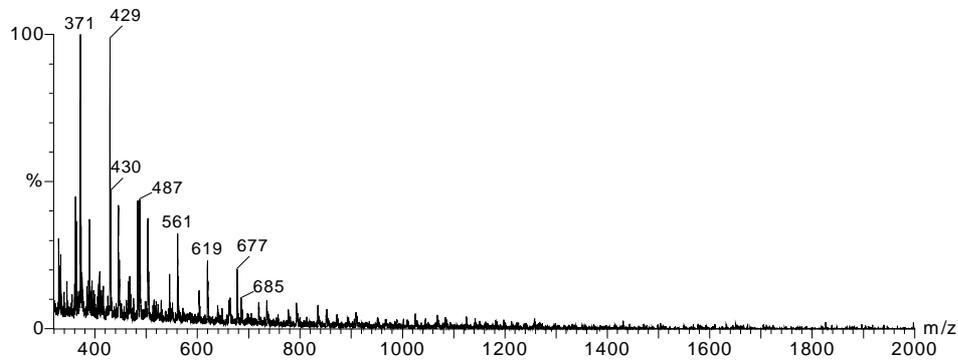
#### Katalysator 49/ $\text{AlMe}_3$

---

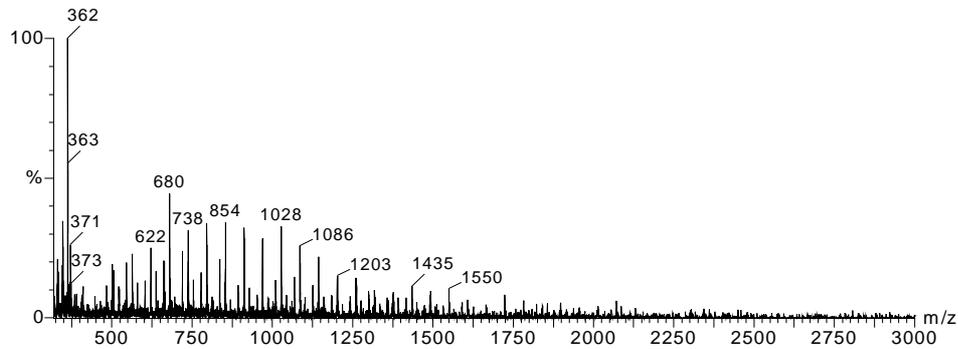
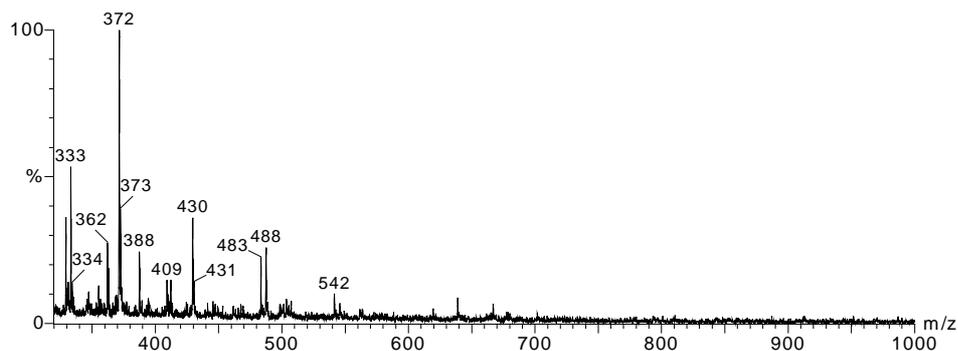


**Katalysator 49/MAO****Katalysator 50/AlMe<sub>3</sub>****Katalysator 50/MAO****Katalysator 51/AlMe<sub>3</sub>**

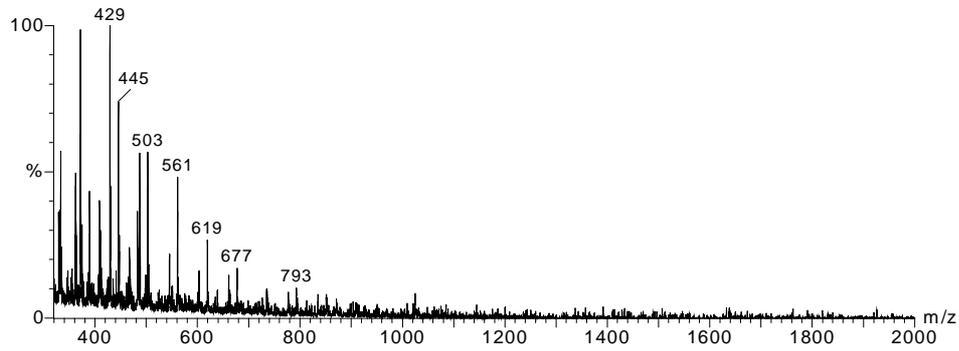
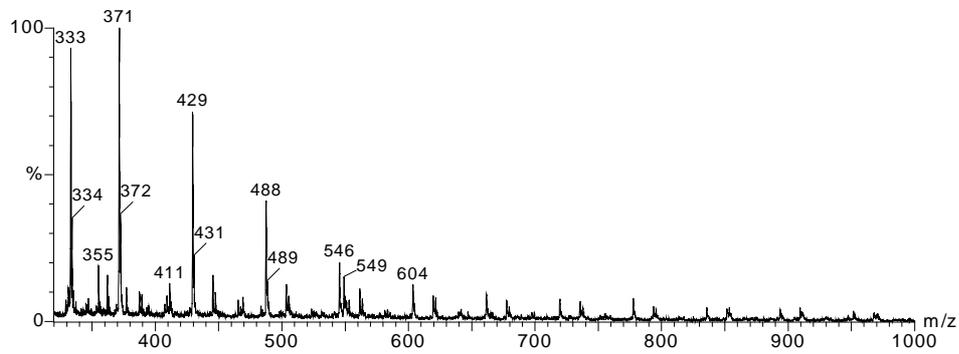
## Katalysator 51/MAO

Katalysator 52/AlMe<sub>3</sub>

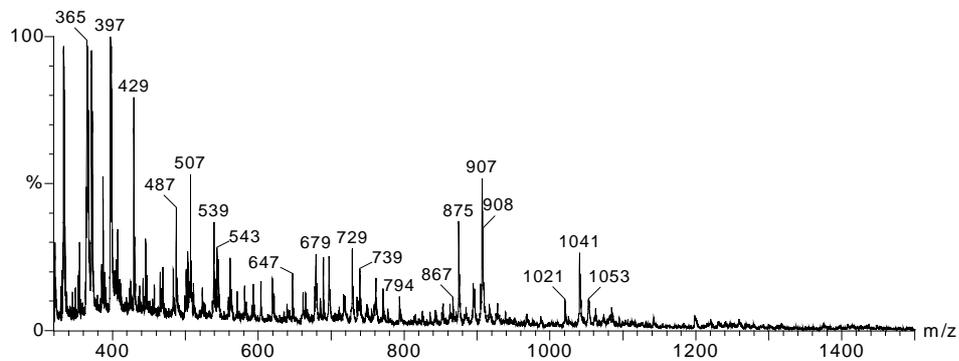
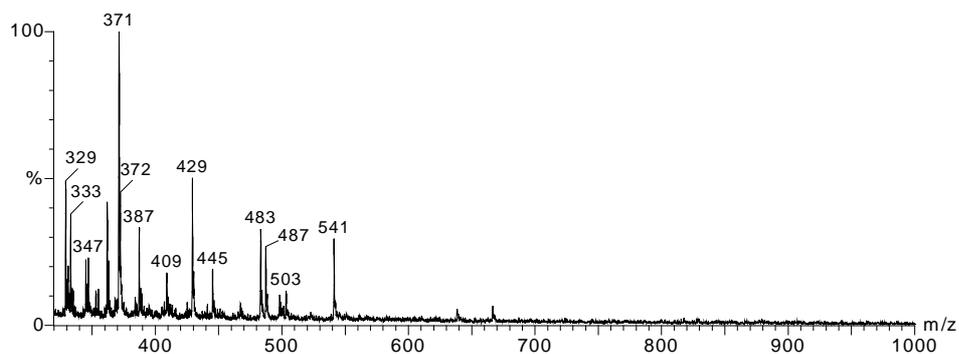
## Katalysator 52/MAO

Katalysator 53/AlMe<sub>3</sub>

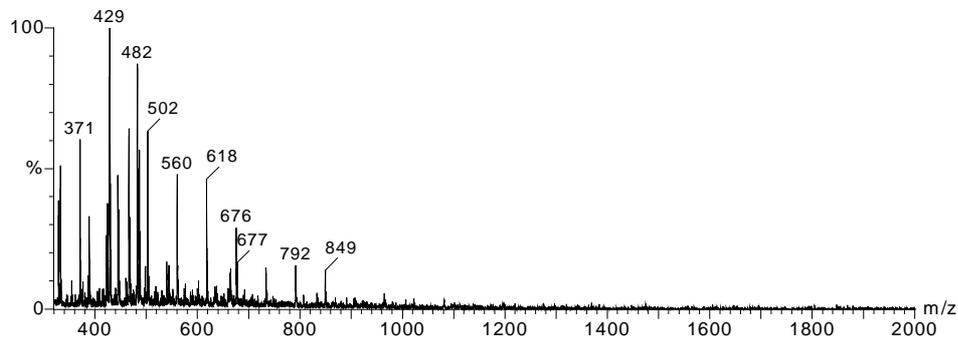
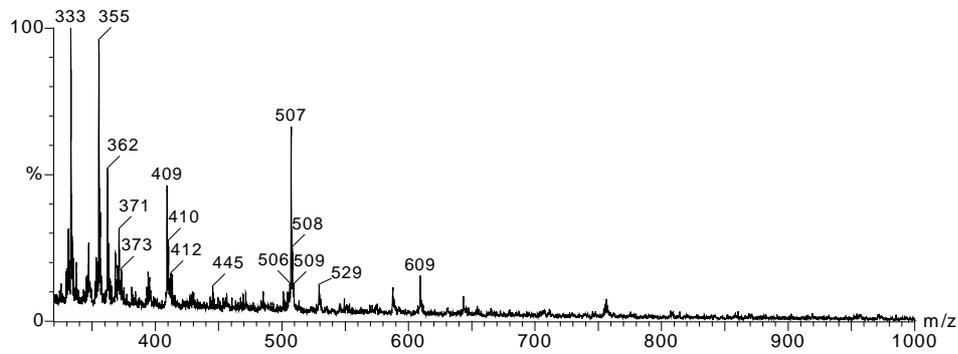
## Katalysator 53/MAO

Katalysator 54/AlMe<sub>3</sub>

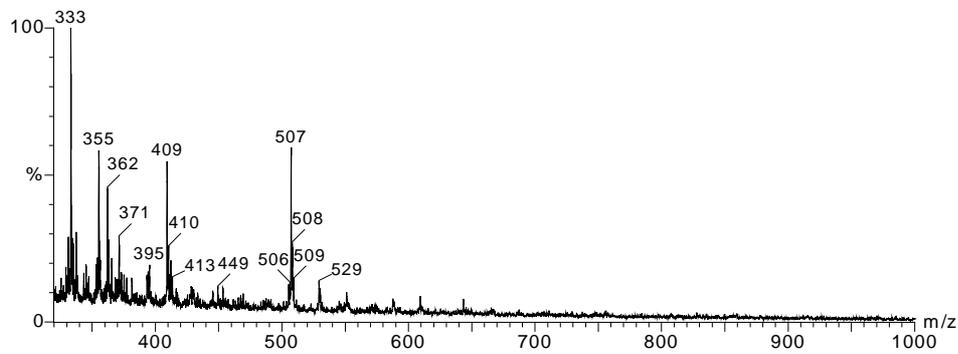
## Katalysator 54/MAO

Katalysator 55/AlMe<sub>3</sub>

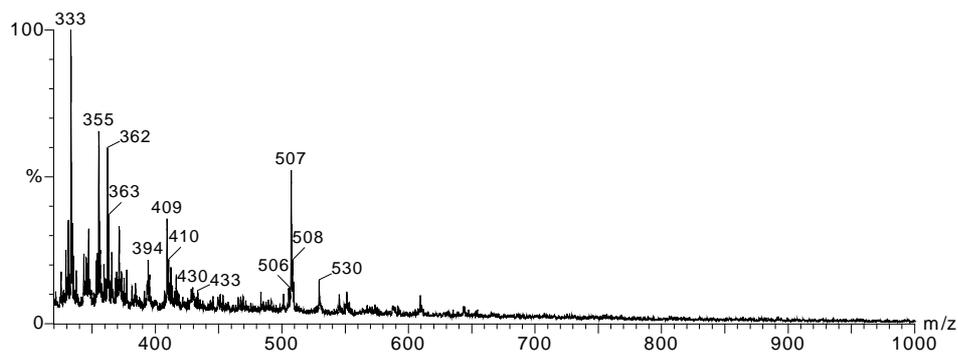
## Katalysator 55/MAO

Katalysator 58/AlMe<sub>3</sub>

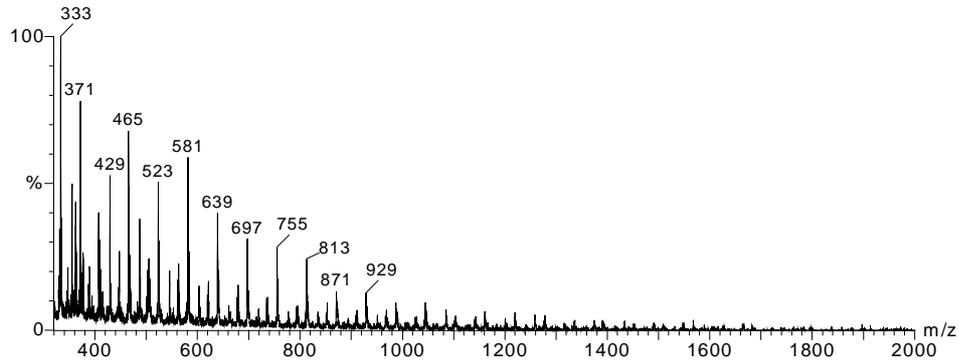
## Katalysator 58/7



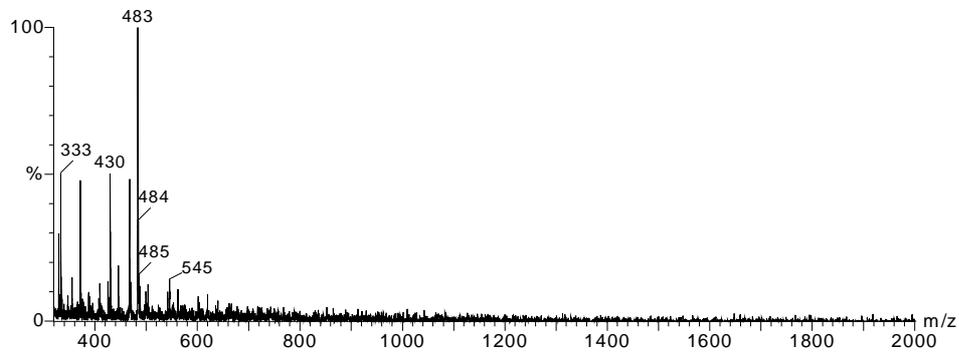
## Katalysator 58/MAO



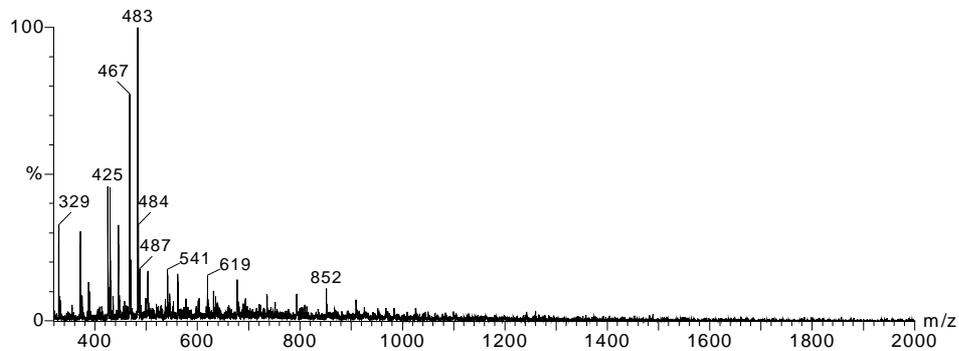
## Katalysator 59/MAO



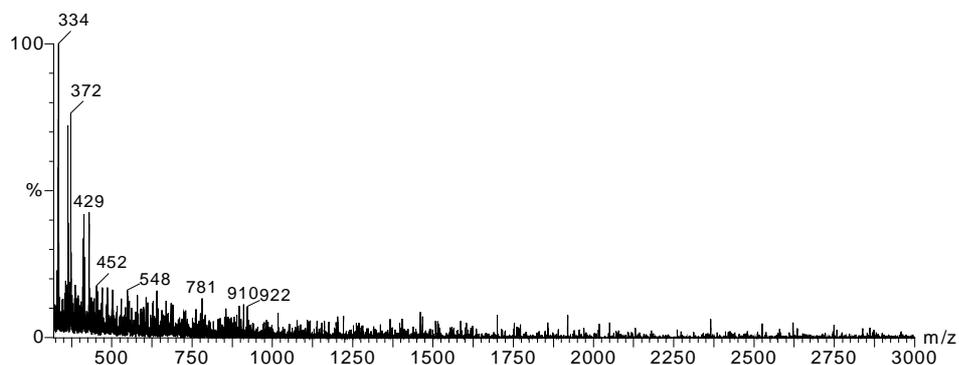
## Katalysator 60/MAO



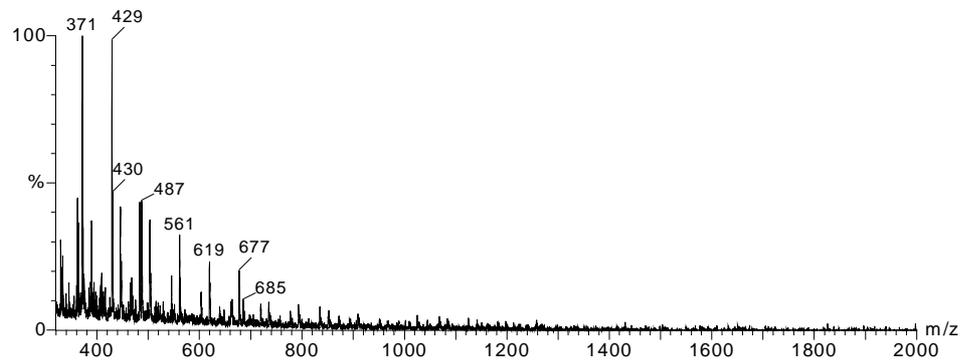
## Katalysator 61/MAO



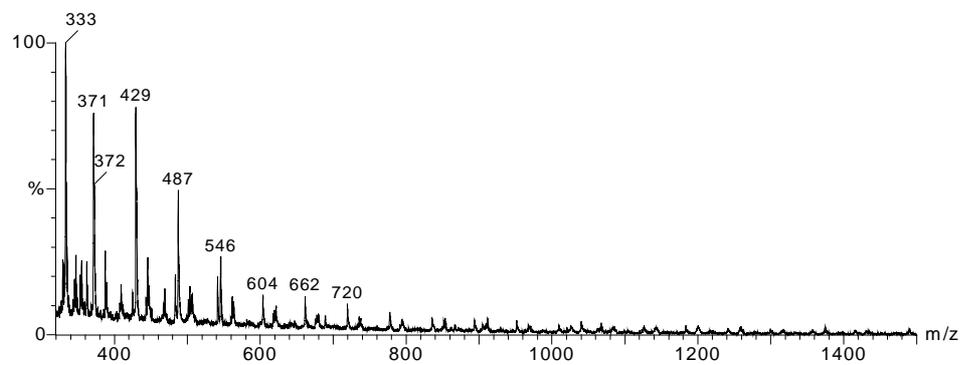
## Katalysator 65/MAO



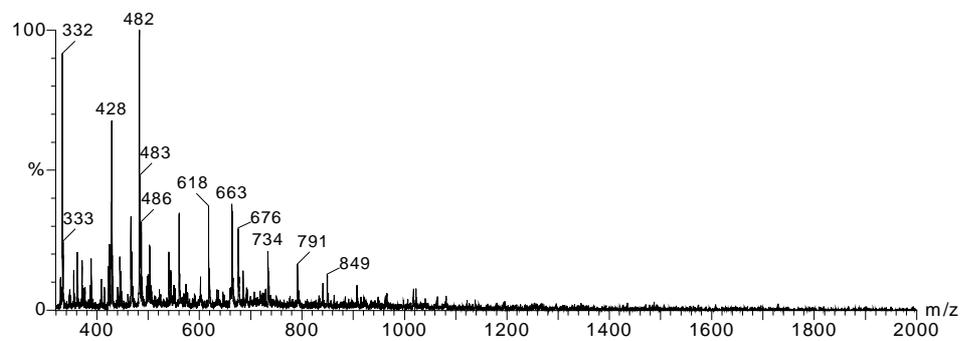
## Katalysator 66/MAO



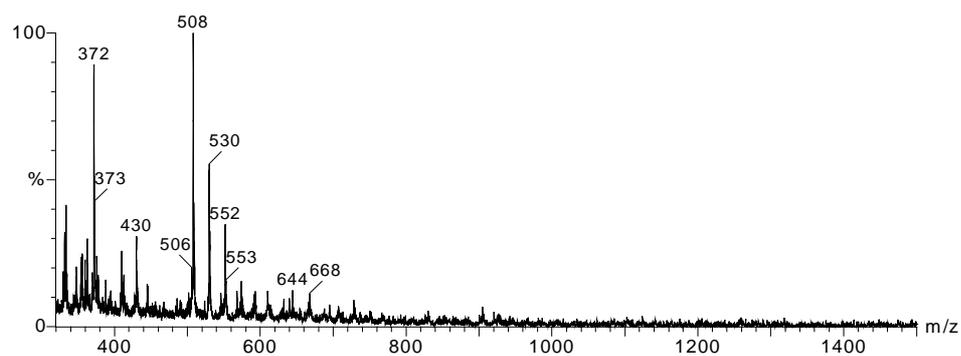
## Katalysator 67/MAO



## Katalysator 68/MAO

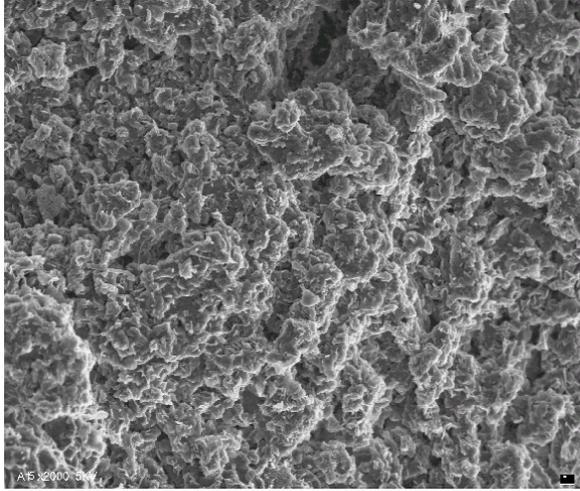


## Katalysator 69/MAO

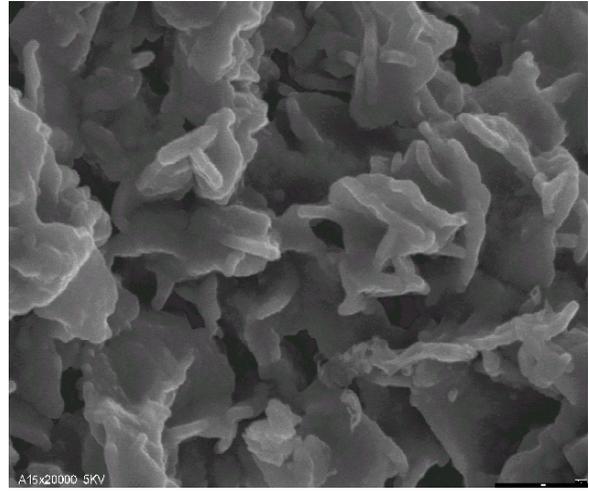


## Anhang D: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen

### D1: Homogene Lösung: Toluol, System 81/MAO

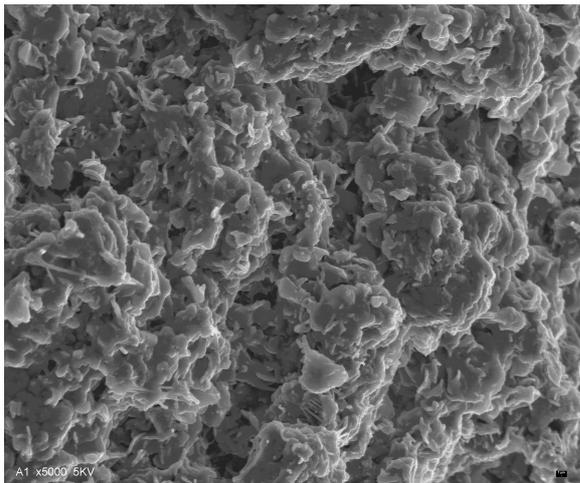


2000-fache Vergrößerung

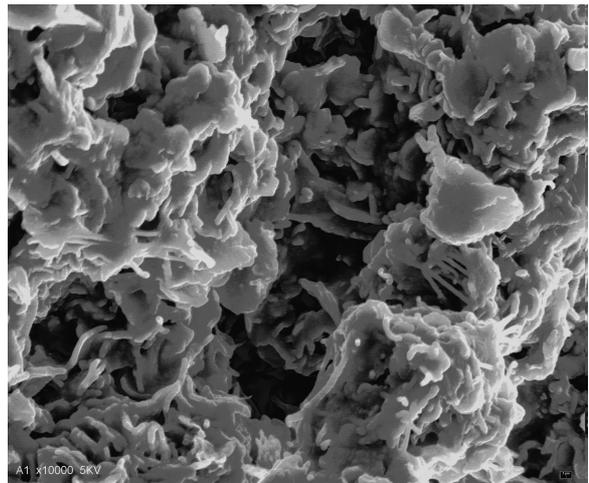


20000-fache Vergrößerung

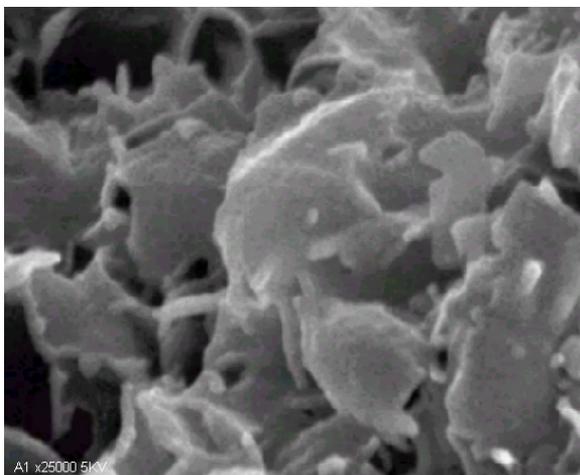
### D2: Emulsion: Toluol-Perfluormethylcyclohexan, System 81/MAO



5000-fache Vergrößerung

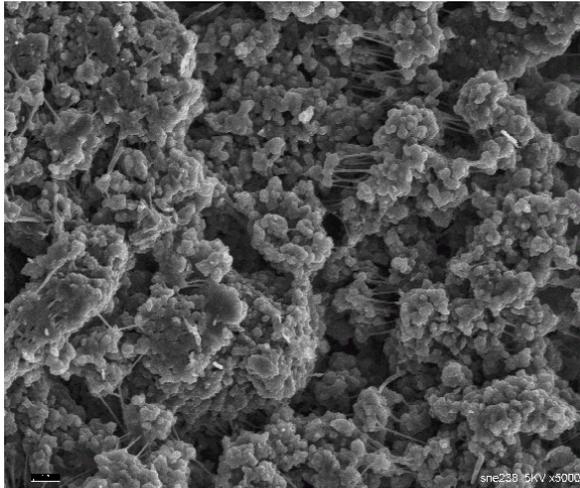


10000-fache Vergrößerung

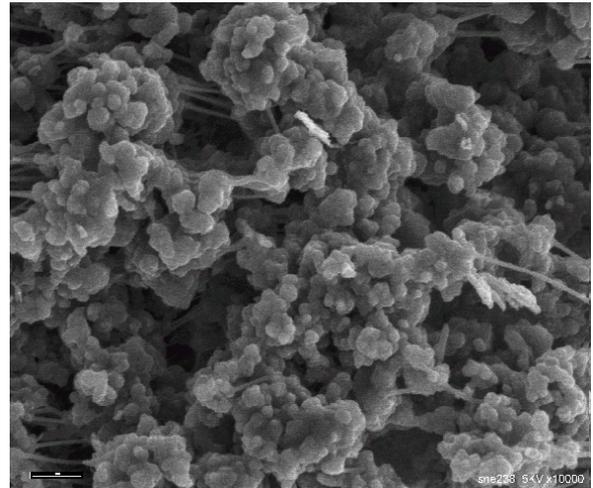


25000-fache Vergrößerung

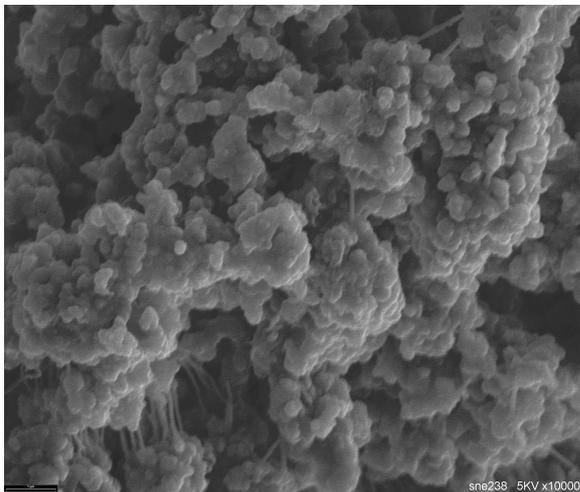
**D3: Emulsion: Pentan-Perfluormethylcyclohexan, System 81/MAO**



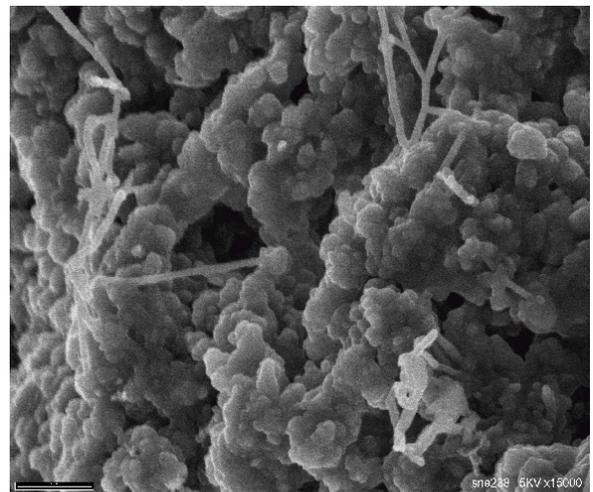
5000-fache Vergrößerung



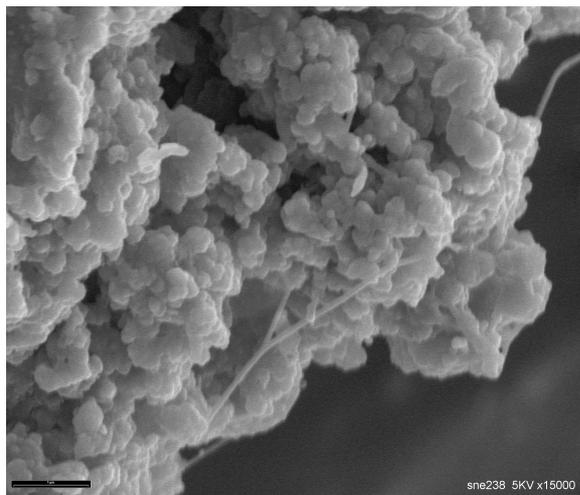
10000-fache Vergrößerung



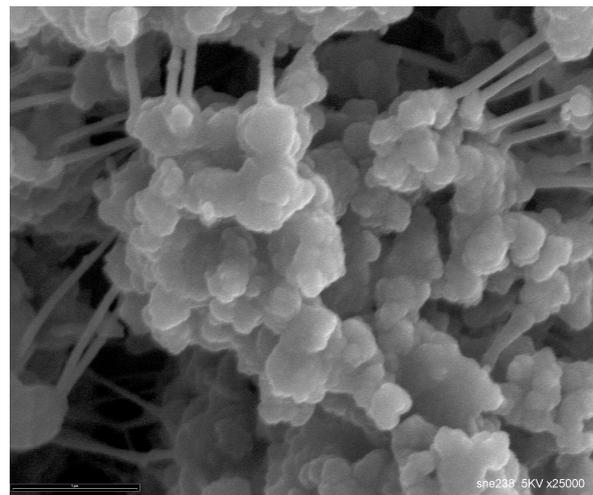
10000-fache Vergrößerung



15000-fache Vergrößerung



15000-fache Vergrößerung



25000-fache Vergrößerung

## Danksagung

*Sorgfältige Planung ist der Schlüssel  
zu einem sicheren und zügigen Reiseverlauf.*

Odysseus

Allen ehemaligen und gegenwärtigen *Reisebegleitern* im Arbeitskreis Erker möchte ich für das angenehme und spaßige Arbeitsklima danken. Besonderer Dank gebührt meinen beiden Laborkollegen aus 439, *Dr. Dirk* (Mr. Nasdaq) *Harmsen* und *Jens* (Mr. Napster) *Lückert*, für die schöne Zeit und die stoische Geduld bei meinen Pumpen-Experimenten.

Ein Dankeschön auch allen anderen auf „meiner“ gelben Etage für Mörser (AK Hoppe), Dosenöffner (AK Redlich), Pd-Katalysator (AK Klaffke), UV-Lampe (AK Haufe) und GC (AK Schäfer).

*Dr. Gerald Kehr* danke ich vielmals für die Messungen am 600er, seine zahlreichen Anregungen und seine zahllosen spitzen Bemerkungen.

Einen besonderen Anteil an dieser Arbeit hat das Team Fröhlich in der Röntgenabteilung. Mit einem Lächeln (wobei ich nicht weiß, ob das mir oder den Kristallen galt) haben *Dr. Roland Fröhlich*, *Birgitt Wibbeling* und *Dr. Olga Kateva* bereitwillig jedes Öl akzeptiert, jeden  $\mu$ -Oxo-Kristall vermessen und Klarheit in jeden Cluster gebracht.

*Dr. Heinrich Luftmann* danke ich für die MALDI und ESI-Vermessungen meiner roten Polymere und für das Acht-Uhr-Gratis-Training im Kopfrechnen von Massefragmenten.

*Prof. Dr. Andrew Putnis* und seiner Frau *Christine* gebührt mein Dank für die Aufnahme der REM-Bilder und für die geduldige Suche nach der perfekten Stelle auf der Polymeroberfläche.

Auch meinen beiden Forschungspraktikanten *Sebastian Götz* und *Desiree Rehers* möchte herzlich für ihr Engagement danken. Sie sollen hier stellvertretend für alle fleißigen Cp\*(Schweineblut)-Stufenkocher stehen.

Ein großes Dankeschön gilt *Marjan Tomas* und *Ebru Ekici* für ihren unermüdlichen Arbeitseinsatz und Lerneifer. *Herbert Niewind* danke ich, daß er die beiden angehenden Chemielaboranten/innen meiner Obhut anvertraut hat.

*Angelika Bussmann* - von 8:00 bis 17:00 Uhr Mutter von rund zwanzig erwachsenen Kindern - danke ich für die ausgezeichnete Versorgung mit den drei K's (Kulis, Kaffee, Kekse) und die angenehme Atmosphäre.

Wenn sich der geneigte Leser bis zu diesen Zeilen ohne gar zu schlimme Fehler vorgearbeitet hat, ist dies nicht zuletzt der Verdienst meiner hervorragenden Korrekturleser: *Bettina Merten*, *Gerald*, *Dr. Dominik Vagedes*, *Dr. Thorsten Dreier*, *Dr. Jörg Hofmann*, *Jens Müller*, *Gesa Unger* und *Carsten Cornelissen*. Vielen Dank für die zügigen und gründlichen Lesungen.

Bei meinem Chef, *Prof. Dr. Gerd Erker* möchte ich mich an dieser Stelle nochmals für die Dienstreise nach Shanghai bedanken.

Der BAYER AG, namentlich *Dr. Gerhard Wegener*, *Dr. Christian Steinlein* und *Jörg* danke ich für die unkomplizierte Polyol-Kooperation. Frau *Sabine Reiners* danke ich für die schnellen GPC-Aufnahmen, die mich noch rechtzeitig vor dem Abschluß-Vortrag erreichten.

*Dr. Philip Schlegel* und *Olenine van der Zijl* danke ich für zahlreiche Ablenkungsversuche vom Laboralltag und für die Kopfschmerzen am nächsten Morgen (naja, eigentlich dafür nicht).

Meinen *Eltern* und meiner geliebten Freundin *Bettina* gebührt das größte Dankeschön! Ersteren für die Unterstützung während des gesamten Studiums und für die fürsorgliche Versorgung mit frischen Nahrungsmitteln in der Endphase dieser Arbeit. *Bettina* dafür, daß sie immer für mich da ist.

**DANKE!**

# Lebenslauf

## *Persönliche Daten:*

Name: Alexander H. Snell  
Geburtsdatum: 30. Aug. 1972 in Münster  
Eltern: Dietrich Snell und Karin Snell, geb. Lübbemeier  
Nationalität: deutsch  
Familienstand: ledig

## *Schulbildung:*

Aug. 1979 - Juni 1983 Grundschole Nikolai, Münster  
Aug. 1983 - Juni 1992 Gymnasium Wolbeck, Münster  
12. Juni 1992 Allgemeine Hochschulreife

## *Wehrdienst:*

Juli 1992 - Juni 1993 I. Deutsch-Niederländisches Korps, Münster

## *Hochschulstudium:*

Okt. 1993 - Sept. 1998 Chemiestudium an der Westfälischen Wilhelms-Universität (WWU) Münster und der University of Edinburgh, Schottland  
26. April 1996 Vordiplom Chemie  
25. Sept. 1998 Diplom Chemie, Gesamtnote: sehr gut  
Titel der Diplomarbeit: *Synthese substituierter Monocyclopentadienyl-Metallkomplexe und ihre Anwendung in der Homo- und Copolymerisation*, angefertigt am Organisch-Chemischen Institut der WWU Münster unter Anleitung von Prof. Dr. G. Erker  
01. Okt. 1998 Beginn der vorliegenden Dissertation am Organisch-Chemischen Institut der WWU Münster unter Anleitung von Prof. Dr. G. Erker

## *Berufliche Tätigkeiten:*

März 1998 - Sept. 1998 Studentische Hilfskraft der WWU Münster  
seit Okt. 1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der WWU Münster