

Koordinationschemische Untersuchungen zur syndiotaktischen Polymerisation von Styrol

Vom Fachbereich Chemie der
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
angenommene Dissertation

von

Diplom-Chemiker Alexander Bekurds

geb. am 24.06.1970 in Berlin-Tempelhof

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus in der Zeit von Februar 1999 bis September 2002 im Fachbereich Chemie der *Carl v. Ossietzky* Universität Oldenburg angefertigt.

Erstreferent: Prof. Dr. R. Beckhaus

Korreferent: Prof. Dr. M. Weidenbruch

Tag der Disputation: 30.06.2003

Meinen besonderen Dank möchte ich *Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus* für die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen aussprechen. Die erfolgreiche Bearbeitung der interessanten Aufgabenstellung konnte nicht zuletzt durch seine stete und ausdauernde Diskussionsbereitschaft und seine Ratschläge durchgeführt werden.

Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Allen Mitarbeitern des AK Beckhaus möchte ich für das angenehme Arbeitsklima danken.

Herrn Dipl.-Chem. Wolfgang Saak und *Herrn Dipl.-Ing. Detlev Haase* danke ich für die Durchführungen der Röntgenstrukturanalysen.

Allen Mitarbeitern der Serviceabteilungen danke ich für ihre Hilfe, ohne die diese Arbeit nicht hätte vollendet werden können.

Der DOW Global Technologies Inc. danke ich besonders für die gute Zusammenarbeit sowie der finanziellen Unterstützung. Insbesondere möchte ich mich bei *Herrn Dr. Jürgen Schellenberg* für viele Anregungen und Diskussionen bedanken. *Frau Silke Wichmann* möchte ich für die Einarbeitung in die Polymerisationsversuche und die Durchführung vieler anderer Untersuchungen danken.

Allen anderen bisher nichtgenannten, die genauso viel Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle ebenso danken.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen	6
2.1	Entwicklung und Tendenzen in der Polymerchemie	6
2.2	Syndiotaktisches Polystyrol	9
2.3	Katalysatorsysteme	10
2.4	Raumfüllende Liganden vom Cyclopentadienyltyp	15
3	Ergebnisse und Diskussion	21
3.1	Synthese und Charakterisierung von Dicyclohexylamidkomplexen (Cy ₂ N-) des Titans	21
3.1.1	Synthese und Charakterisierung von (Cy ₂ N) ₂ TiCl ₂ (29) – Weg B	23
3.1.1.1	Verbesserte Syntheseroute von (Cy ₂ N) ₂ TiCl ₂ (29) – Weg C	24
3.1.1.2	Molekülstruktur von (Cy ₂ N) ₂ TiCl ₂ (29)	25
3.1.2	Synthese und Charakterisierung von Cy ₂ NTiCl ₃ (31)	27
3.1.2.1	Molekülstruktur von Cy ₂ NTiCl ₃ (31)	28
3.1.2.2	Synthese von Cy ₂ NTiCl ₃ (31) – Weg D	29
3.1.2.3	Umsetzung von Cy ₂ NTiCl ₃ (31) mit Wasser	30
3.1.2.4	Molekülstruktur von [Cy ₂ NTiCl ₂] ₂ O (32)	31
3.1.2.5	Umsetzung von Cy ₂ NTiCl ₃ (31) mit MeLi	33
3.1.3	Synthese und Charakterisierung von (Cy ₂ N) ₃ TiCl (36)	34
3.1.3.1	Molekülstruktur von (Cy ₂ N) ₃ TiCl (36)	36
3.2	Synthese und Charakterisierung von Monocyclopentadienyltitanamiden	37
3.2.1	Synthese und Charakterisierung von Cy ₂ NTiCpCl ₂ (37)	37
3.2.1.1	Molekülstruktur von Cy ₂ NTiCpCl ₂ (37)	39
3.2.2	Synthese und Charakterisierung von (Cy ₂ N) ₂ TiCpCl (38)	41
3.2.2.1	Molekülstruktur von (Cy ₂ N) ₂ TiCpCl (38)	42

3.3	Vergleichende Diskussion ausgewählter Struktur- und NMR-Daten der Dicyclohexyltitanamide 29, 31, 32 und 36 - 38	44
3.4	Synthese und Charakterisierung von Dicyclohexylamid-methoxidkomplexen des Titans	47
3.4.1	Synthese und Charakterisierung von $\text{Cy}_2\text{NTi}(\text{OMe})_3$ (39)	47
3.4.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cy}_2\text{NTi}_2(\text{OMe})_8\text{Na}]_4$ (40)	48
3.4.2.1	Molekülstruktur von $[\text{Cy}_2\text{NTi}_2(\text{OMe})_8\text{Na}]_4$ (40)	50
3.4.3	Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Ti}_3(\text{OMe})_7\text{O}]$ (41)	54
3.4.3.1	Molekülstruktur von $[(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Ti}_3(\text{OMe})_7\text{O}]$ (41)	55
3.4.4	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ti}(\text{OMe})_4]_4$ (42)	57
3.5	Synthese und Charakterisierung von [656]-Komplexen des Titans	58
3.5.1	Synthese und Charakterisierung von $[\text{656}]\text{TiCl}_3$ (45)	59
3.5.1.1	Molekülstruktur von $[\text{656}]\text{TiCl}_3$ (45)	60
3.5.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{656}]\text{Ti}(\text{OMe})\text{Cl}_2$ (46)	62
3.5.2.1	Molekülstruktur von $[\text{656}]\text{Ti}(\text{OMe})\text{Cl}_2$ (46)	63
3.5.3	Synthese und Charakterisierung von $[\text{656}]\text{Ti}(\text{OMe})_2\text{Cl}$ (47)	64
3.5.3.1	Molekülstruktur von $[\text{656}]\text{Ti}(\text{OMe})_2\text{Cl}$ (47)	65
3.5.4	Synthese und Charakterisierung von $[\text{656}](\text{Cy}_2\text{N})\text{Ti}(\text{OMe})_2$ (48)	66
3.5.4.1	Molekülstruktur von $[\text{656}](\text{Cy}_2\text{N})\text{Ti}(\text{OMe})_2$ (48)	68
3.5.5	Vergleichende Diskussion ausgewählter Struktur- und NMR-Daten der Octahydrofluorenyltitankomplexe 45 - 48	70
3.6	Synthese von Benzylzirkoniumkomplexen mit sperrig substituierten Cyclopentadienylliganden	72
3.7	Synthese und Charakterisierung von Titanfulvenkomplexen mit neuen Ligandentypen	73
3.7.1	Versuche zur reduktiven Komplexierung von Guajazulen	74
3.7.2	Versuche zur reduktiven Komplexierung von Acenaphthylen	76
3.7.3	Synthese von Azulentitankomplexen (h^5 -Komplexe)	77

3.8	Standardaktivitätsprüfung zur Polymerisation von Styrol	79
3.8.1	Polymerisationsversuche mit Cy_2N - und gemischten Cy_2N -Cp-Komplexen	80
3.8.2	Polymerisationsversuche mit [656]-Komplexen	86
3.8.3	Vergleich der katalytischen Aktivität und Polymereigenschaften von gemischten Cy_2N - und Cp- bzw. [656]-Komplexen	90
4	Zusammenfassung	93
5	Experimenteller Teil	99
5.1	Allgemeines	99
5.1.1	Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien	99
5.1.2	Analytik	99
5.2	Einzelbeschreibungen der Versuche	101
5.2.1	Darstellung der Dicyclohexylamidtitankomplexen	101
5.2.1.1	Darstellung von $(Cy_2N)_2Ti(\mu-Cl)_2Li(TMEDA)$ (30)	101
5.2.1.2	Darstellung von $(Cy_2N)_2TiCl_2$ (29)	101
5.2.1.3	Darstellung von Cy_2NTiCl_3 (31)	102
5.2.1.4	Darstellung von $(Cy_2NTiCl_2)_2O$ (32)	104
5.2.1.5	Versuchte Darstellung von Cy_2NTiMe_3 (33)	104
5.2.1.6	Darstellung von $(Cy_2N)_3TiCl$ (36)	105
5.2.1.7	Darstellung von $Cy_2NTiCpCl_2$ (37)	106
5.2.1.8	Darstellung von $(Cy_2N)_2TiCpCl$ (38)	107
5.2.2	Darstellung der Dicyclohexylamidtitanalkoxiden	107
5.2.2.1	Darstellung von $Cy_2NTi(OMe)_3$ (39)	107
5.2.2.2	Darstellung von $[Cy_2NTi_2(OMe)_8Na]_4$ (40)	108
5.2.2.3	Darstellung von $[(Cy_2N)_3Ti_3(OMe)_7O]$ (41)	109
5.2.2.4	Darstellung von $[Ti(OMe)_4]_4$ (42)	109
5.2.3	Darstellung von [656]-Titankomplexen	110
5.2.3.1	Darstellung von $[656]TiCl_3$ (45)	110
5.2.3.2	Darstellung von $[656]Ti(OMe)Cl_2$ (46)	111
5.2.3.3	Darstellung von $[656]Ti(OMe)_2Cl$ (47)	112
5.2.3.4	Darstellung von $[656](Cy_2N)Ti(OMe)_2$ (48)	113

5.2.4	Synthese von Benzylkomplexen mit sperrig substituierten Cyclopentadienylliganden	114
5.2.4.1	Darstellung von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{Ph})\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ (50)	114
5.2.4.2	Versuch der Darstellung von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{Ph})\}\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ (51)	114
5.2.5	Versuche zur Darstellung von neuartigen Titankomplexen mit Azulenderivaten	115
5.2.5.1	Versuch der reduktiven Komplexierung von Guajazulen	115
5.2.5.2	Versuch der reduktiven Komplexierung von Acenaphthylen	115
5.2.5.3	Versuch der Darstellung von Azulentitankomplexen	116
5.2.5.4	Versuch der Darstellung von Guajazulentitankomplexen	116
6	Literaturverzeichnis	118
7	Anhang	125
7.1	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	125
7.2	Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen	158
7.2.1	Dargestellte Verbindungen aus Abschnitt 3.1 und 3.2	158
7.2.2	Dargestellte Verbindungen aus Abschnitt 3.4	159
7.2.3	Dargestellte Verbindungen aus Abschnitt 3.5	160

Verzeichnis häufig verwendeter Symbole und Abkürzungen

Abb.	Abbildung
aPS	ataktisches Polystyrol
CI	Chemische Ionisation
COSY	Correlated Spectroscopy, korrelierte NMR-Spektroskopie
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
d	chemische Verschiebung (NMR)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Et	Ethyl
Gl.	Gleichung
h	Stunde
IR	Infrarot
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
iPS	isotaktisches Polystyrol
J	Kopplungskonstante (NMR)
L	Ligand (allgemein)
?	Wellenlänge
m	Multiplett (NMR), medium (IR)
M	Metall (allgemein)
MAO	Methylalumoxan
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MS	Massenspektrometrie
M _w	mittleres Molgewicht
m/z	Masse / Ladungs- Verhältnis
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernresonanzspektroskopie
?	Wellenzahl
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett
R	Rest (allgemein)
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
s	Singulett (NMR), strong (IR)
sPS	syndiotaktisches Polystyrol
t	Triplet
Tab.	Tabelle
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
tert	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TIBA	Triisobutylaluminium
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
T _M	Schmelzpunkt
T _P	Polymerisationstemperatur
Vs	very strong (IR)
Z	Formeleinheiten pro Zelle
Zers.	Zersetzung

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Kaum eine andere Verbindungsklasse hat in den letzten Jahren mehr Aufmerksamkeit erweckt als die der Metallocenderivate. So werden Metallocenkomplexe mit Metallen der Gruppe 4 als Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation, als Template in organischen Synthesen und als potentielle Cancerostatika eingesetzt.^[1] Die stereospezifische Polymerisation von α -Olefinen mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren stellt ein neues und umfangreiches Forschungsgebiet dar. Vor allem die chemische Industrie unternimmt große Anstrengungen, da diese neuen Katalysatorsysteme aufgrund ihrer z. T. außergewöhnlich hohen Aktivität, Stereoselektivität und Variabilität, neuartige, bisher nicht zugängliche Polyolefinmaterialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften ermöglichen.^[2] Die enorme Bedeutung von Polyolefinen spiegelt sich u. a. in einer jährlichen Produktion von allein über 70 Millionen Tonnen Polyethylen und Polypropylen wider.^[3]

Die Entdeckung des Ferrocens 1951 durch *KEALY* und *PAUSON*^[4] sowie dessen Struktur- aufklärung durch *FISCHER*^[5] sowie *WILKINSON* und *WOODWARD*^[6, 7] führten zu einer neuen Klasse Übergangsmetallorganischer Komplexe.

Waren Metallocensysteme anfangs reine Modellsysteme für die Katalyse, die bereits Ende der fünfziger Jahre von *BRESLOW* und *NEWBURG*^[8] beschrieben wurden, so gab es zu Beginn der achtziger Jahre eine Renaissance dieser Systeme. *SINN* und *KAMINSKY* konnten zeigen, dass Spuren von Wasser die bis dahin mäßigen Aktivitäten der Metallocenkatalysatoren enorm zu steigern vermögen. Sie entwickelten das durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium entstehende Methylalumoxan (MAO) als effektiven Cokatalysator für Metallocene.^[9] So erlangten diese Katalysatorsysteme nun auch Bedeutung für potentielle Anwender.

Wurden in früheren Verfahren zur Polymerisation von Ethylen Drücke von bis zu 2000 bar und Temperaturen von ca. 200 °C benötigt (LDPE: Low Density Polyethylen), so konnte nun praktisch „im Becherglas“ polymerisiert werden (HDPE: High Density Polyethylen). Ebenso war die Polymerisation von höheren Olefinen und neben Polyethylen und Polypropylen nun auch die gezielte Produktion von völlig neuen Kunststoffen mit neuen Materialeigenschaften möglich. Desweiteren konnte die räumliche Anordnung der Reste der α -Olefine im Polymer, die Taktizität, gezielt gesteuert werden.

Im Umfeld dieser neuen Katalysatorentwicklung gelang es 1985 zuerst der japanischen Firma Idemitsu Kosan syndiotaktisches Polystyrol (sPS) herzustellen.^[10, 11] Dabei werden bevorzugt Titan- und Zirkoniumkomplexe mit einem oder zwei Cyclopentadienylligandensystemen eingesetzt. Tab. 1-1 zeigt eine Auswahl von Präkatalysatoren zur Gewinnung von Polystyrol.

Tab. 1-1 Metallocenkatalysatorsysteme zur Polymerisation von Styrol^[12]

Metallocen	T _P ° C	[M] : [Al]	Produktivität g PS / g M (M: Ti, Hf, Zr)
Cp ₂ TiCl ₂	50	1 : 600	87
Cp* ₂ TiCl ₂	50	1 : 600	174
CpTiCl ₃	50	1 : 600	8628
Cp*TiCl ₃	50	1 : 900	8697
Cp ₂ ZrCl ₂	50	1 : 800	888
Cp ₂ HfCl ₂	50	1 : 800	478
CpZrCl ₃	80	1 : 500	7
Cp*ZrCl ₃	80	1 : 500	241
CpTi(OMe) ₃	70	k. A.	10000
(Me ₃ Si) ₂ CpTi(OMe) ₃	70	k. A.	25000
Me ₄ CpTi(OMe) ₃	70	k. A.	130000
(Me ₃ Si)Me ₄ CpTi(OMe) ₃	70	k. A.	135000
Cp*Ti(OMe) ₃	70	k. A.	200000
EtMe ₄ CpTi(OMe) ₃	70	k. A.	210000
CpTi(O ⁱ Pr) ₃	75	1 : 2000	140

Ein ataktisches Polymer, das einen um fast 50 °C niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als das syndiotaktische Pendant (aPS: T_M ≈ 220 °C ? sPS: T_M ≈ 270 °C), wird erhalten, wenn Zirkoniumkomplexe zur Polymerisation von Styrol eingesetzt werden. Allerdings sind die erhaltenen Umsätze, im Vergleich zu den jeweiligen Titankomplexen wesentlich niedriger. Auch haben die Halbsandwichkomplexe (CpTiX₃) deutlich höhere Aktivitäten als die entsprechenden Sandwichkomplexe (Cp₂TiX₂).

Wird der sterische Anspruch der eingesetzten Cyclopentadienylliganden vergrößert, beispielsweise durch den Einsatz von Pentamethylcyclopentadienyl (C₅(CH₃)₅ = Cp*) anstelle von unsubstituierten Cyclopentadienylresten (C₅H₅ = Cp), werden ebenfalls Steigerungen der Katalysatoraktivitäten beobachtet.

So können auch Indenyl- (**1**) oder Fluorenyl- (**2**), bzw. deren partiell hydrierte Gegenstücke (Tertahydroindenyl, Octahydrofluorenyl) als Liganden genutzt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neben den bereits erwähnten annulierten 6-Ringsystemen auch 7-Ringsysteme synthetisiert und untersucht werden. Durch eine Vergrößerung des, bzw. der „Außenringe“ von sechs C-Atomen auf sieben C-Atome gelangt man zu den Azulenderivaten (**3**). Erste Komplexe dieser Systeme wurden von *WILKINSON* bereits 1963 beschrieben.^[13] Dabei handelt es sich um gemischte, mehrkernige Azulennmetallcarbonyle des Eisens, Mangans und Molybdäns. *FISCHER* berichtet ebenfalls 1963 von der Synthese eines Azuloniumchrom(0)-cyclopentadienylkomplexes.^[14]

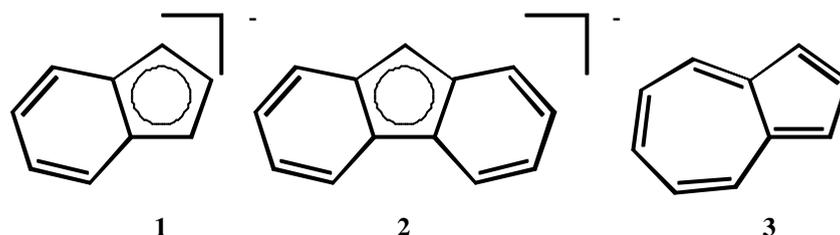


Abb. 1-1 Indenyl- (**1**), Fluorenyl- (**2**), Azulenliganden (**3**)

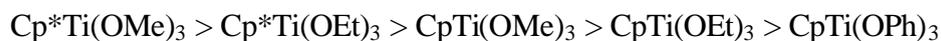
Die Aktivität bei der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol kann durch den Austausch des Cyclopentadienylliganden durch einen Indenylliganden um das Zehnfache gesteigert werden.^[15]

Nicht nur Änderungen der *p*-Ligandensysteme führen zu einer Erhöhung der Aktivität bei der Polymerisation. Werden die Halogenide durch Alkoxide, z. B. Methoxidliganden, ersetzt, sind ebenfalls enorme Steigerungen erreichbar. Bei der Verwendung von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ wird eine um den Faktor 22 höhere Aktivität gegenüber Cp^*TiCl_3 beobachtet. Bei größeren Alkoholaten nimmt die Polymerisationsaktivität allerdings wieder ab.

Bei Verwendung von Cp-Liganden zeigt sich folgende Reihenfolge der Aktivität bei der Polymerisation von Styrol:^[16]



Bei der Polymerisation von Styrol in Toluol und der Verwendung des pentamethylierten Cp*-Liganden zeigt sich folgende Tendenz der Katalysatoraktivitäten:^[17, 18]



Daher sollten im Rahmen dieser Arbeit vorzugsweise Methoxidkomplexe des Titans untersucht werden.

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt im Bereich der homogenen ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren ist seit einigen Jahren die Suche nach Analogien zwischen Cp- und Amidoliganden. In Anlehnung an die sperrigen Alkoxide der Titangruppe und in der Hoffnung, dass sie die nächste Generation der Katalysatoren liefern, sind sperrige Amide von steigendem Interesse.^[19, 20] So setzt OKUDA für die Polymerisation von Styrol Komplexe des Yttriums mit sog. „Linked Amido-Cyclopentadienyl-Liganden“ ein.^[21]

Ziel dieser Arbeit war es deswegen auch, geeignete Liganden zu entwickeln, die in der Lage sind, die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Cyclopentadienylreste zu übernehmen und diese zur syndiotaktischen Polymerisation von Styrol einzusetzen und deren Katalysatoraktivitäten zu untersuchen.

In den ersten beiden Abschnitten dieser Arbeit wurden sperrige Amide (Dicyclohexylamid; Cy₂N-) als Cp-Äquivalente eingesetzt. Ausgehend von diesen Erfahrungen wurden anschließend diese Ergebnisse auf ein Katalysatorsystem der DOW-Chemicals angewandt. Dabei wurden verschiedene Substitutionsmuster an einem [656]-Titankomplex¹ untersucht.

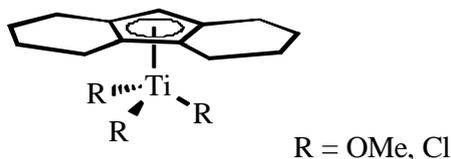


Abb. 1-2 [656]-Titankomplex

¹ [656] ist die interne DOW Kurzbezeichnung für ⁵-Octahydrofluorenylliganden.^[22]

Anschließend sollte versucht werden, große bzw. flächige Ligandensysteme auf Basis der Azulenderivate an Titanfragmente zu komplexieren.

Der dritte Teil dieser Arbeit basierte auf Erkenntnissen zur Chemie von Pentafulvenen als Liganden, die sich einerseits unter reduktiven Bedingungen an ausgewählten Titanfragmenten koordinieren lassen, andererseits die Möglichkeit zur Erzeugung raumfüllender *p*-Akzeptorliganden eröffnen. Im vierten Teil wurden die synthetisierten Komplexe in Polymerisationsversuchen hinsichtlich ihrer Katalysatoraktivität untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Entwicklung und Tendenzen in der Polymerchemie

Polymere beherrschen praktisch unser gesamtes Leben. Dabei muss zwischen Biopolymeren und synthetischen Polymeren unterschieden werden. Ohne Nukleinsäuren, Proteine und Polysaccharide gäbe es kein Leben. Diese Makromoleküle dienen u. a. als Informationsträger (Nukleinsäure), Katalysatoren (Enzyme), Gerüstbildner (Cellulose), Energiespeicher (Stärke) oder Transportmoleküle (Hämoglobin). Biopolymere werden von Menschen schon seit Urzeiten in großen Mengen direkt verwendet, sei es als Baustoff oder für Bekleidung.^[23] Demgegenüber steht die Vielzahl der synthetischen Polymere.

Bereits 1838 gelang dem Franzosen *REGNAULT* durch Bestrahlung von Vinylchlorid mit Sonnenlicht erstmalig die Synthese von Polyvinylchlorid.

Tab. 2-1 Frühe industrielle Synthesepolymere

Polymere	Idealisierte Strukturformel	Entdeckung	Produktion
Poly(vinylchlorid)	$-\text{[CH}_2\text{-CHCl]}_n\text{-}$	1838	1931
Poly(styrol)	$-\text{[CH}_2\text{-C(C}_6\text{H}_5\text{)]}_n\text{-}$	1839	1931
Poly(ethylenoxid)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_n\text{-}$	1859	1931
Poly(methylmethacrylat)	$-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)(COOCH}_3\text{)]}_n\text{-}$	1880	1932

Eine Vielzahl unterschiedlicher Polyolefine ist erst durch den Einsatz von Metallocen-katalysatoren zugänglich geworden. Diese Vielfalt spiegelt sich in den erhältlichen Stereo- und Regioregularitäten, Molmassen, der Bildung von Copolymeren oder Cyclopolymeren wider. Dadurch ergeben sich Steuerungsmöglichkeiten, die erheblich über den mit klassischen *ZIEGLER-NATTA*-Katalysatoren der ersten Generation zugänglichen Bereich hinaus gehen. Damit eröffnen sich neue Möglichkeiten zur Produktion maßgeschneiderter Polyolefinmaterialien.

Die Entwicklung der stereospezifischen Polymerisation von Olefinen nahm seit ihrer Entdeckung einen rasanten Aufschwung. Im Jahre 1954 erhielt *NATTA* mit dem zuvor von *ZIEGLER* entdeckten Katalysatorsystem $\text{TiCl}_4 / \text{AlR}_3$ bei der Polymerisation von Propen ein

Gemisch aus ataktischem und isotaktischem Polypropylen.^[24] Die erste Produktion von isotaktischem Polypropylen mit der sogenannten ersten Katalysatorgeneration erfolgte im Jahre 1957 bei Montecatini. 1970 wurde bei der Fa. Solvay (Brüssel) mit AlEt_2Cl aktivierten, donormodifizierten TiCl_3 -Systemen die zweite Katalysatorgeneration entwickelt. Mit diesen Katalysatoren war eine Verbesserung der Aktivität und eine höhere Stereoregularität erreichbar. So konnte zwar auf eine Abtrennung von ataktischem Polypropylen verzichtet werden, doch waren Katalysatorrückstände im Polymer problematisch.^[26]

Entscheidend für die Entwicklung der modernen stereospezifischen, heterogenen Katalysatorgenerationen war das Trägern der Titanverbindungen auf wasserfreien Magnesiumsalzen und ihre Modifizierung mit Lewis-Basen.^[27] Diese als dritte Katalysatorgeneration bezeichneten Trägerkatalysatoren produzierten Polyethylen und Polypropylen in sehr hohen Ausbeuten und mit hoher Stereospezifität und erlaubten darüber hinaus erstmalig die Polymerisation in flüssigem Propen.^[28]

ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren der 4. Generation ermöglichen zusätzlich eine Kontrolle der Polymorphologie. Die kugelförmigen Katalysatoren der „reactor granulate technology“ produzieren kugelförmige Polymerpartikel, die durch Abdampfen des Monomeren leicht abgetrennt werden können. Die Einsparung von Extrusion und Granulierung macht die Herstellung von Polypropylen zu einem äußerst umweltfreundlichen Verfahren.^[29]

Die ersten homogenen Katalysatoren für die Olefinpolymerisation, wie z. B. das Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)-dichlorid (Cp_2TiCl_2), wurden von *BRESLOW* und *NEWBURG* Ende der fünfziger Jahre beschrieben.^[30] Die Aktivität dieser Systeme war zunächst nur sehr gering und auf Ethen beschränkt. Sie gestatteten jedoch den Mechanismus der Olefinpolymerisation zu studieren.^[31] Ein entscheidender Fortschritt bei der Entwicklung der modernen Metallocene war die Entdeckung, dass Spuren von Wasser, welches lange Zeit als wirkungsvolles Katalysatorgift galt, aluminiumalkylaktivierte Metallocenkatalysatoren zu hochaktiven Katalysatorsystemen umwandeln konnte.^[32]

KAMINSKY und *SINN* entwickelten das durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium entstehende Methylaluminoxan (MAO) als effektiven Cokatalysator für Metallocene.^[33] Das System Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)-dichlorid / Methylaluminoxan erwies sich als hochaktiv für die Polymerisation von Ethen.^[34] Mit ihm gelangen *KAMINSKY* und *SINN* Ende der

siebziger Jahre auch die Polymerisation von Propen, wobei das erhaltene Polypropylen eine ideal ataktische Struktur aufwies. Dies war mit anderen Katalysatoren bis dahin nicht zu erreichen.^[35] Ausgehend von ethylenverbrückten Liganden erhielt *BRINTZINGER* Anfang der achtziger Jahre chirale, konformativ fixierte *ansa*-Metallocenkomplexe.^[36] Sie ermöglichten erstmals die stereospezifische Olefinpolymerisation. Nach Aktivierung mit Methylaluminoxan erhielten *EWEN* mit dem Katalysator $rac\text{-}(C_2H_4)[IndH_4]_2TiCl_2$ ^[37] (**4**), sowie *KAMINSKY* mit dem System $rac\text{-}(C_2H_4)[IndH_4]_2ZrCl_2$ ^[38] (**5**) durch Polymerisation von Propen hochisotaktisches Polypropylen.

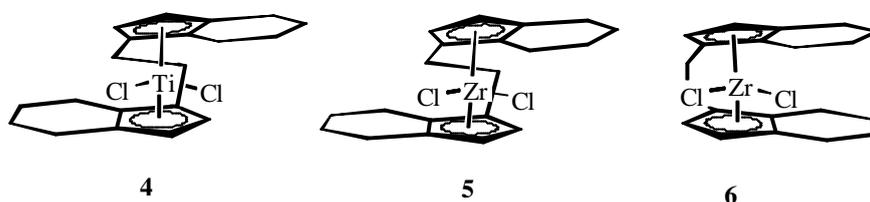


Abb. 2-1 $rac\text{-}(C_2H_4)[IndH_4]_2TiCl_2$ (**4**), $rac\text{-}(C_2H_4)[IndH_4]_2ZrCl_2$ (**5**) und $meso\text{-}(C_2H_4)[IndH_4]_2ZrCl_2$ (**6**)

Diese Entdeckungen waren der Ausgangspunkt für eine stürmische Weiterentwicklung dieser neuartigen Klasse von Katalysatoren, mit denen es gelang, die Eigenschaften von Polyolefinen gezielt zu variieren und auch völlig neue Kunststoffe darzustellen.^[39]

Aufgrund der definierten Struktur dieser löslichen Metallkomplexe können die Katalysatoreigenschaften und darüber der Aufbau der Polymerketten gezielt verändert werden. So liefert das $meso\text{-}(C_2H_4)[IndH_4]_2ZrCl_2$ (**6**) ausschließlich ataktisches Polypropylen.

Dabei konzentriert sich die Forschung heute wieder verstärkt auf die großen Kunststoffklassen, wobei nicht die Vielfalt der Monomere, sondern die Vielfalt der Produkteigenschaften durch neuartige Kombination der bekannten Bausteine im Mittelpunkt stehen. Die ausschließlich eigenschaftsbezogene Entwicklung von Polymeren aus „exotischen“ Ausgangsstoffen ist zugunsten einer rasanten verfahrenchemischen Entwicklung mit neuen Katalysatoren und Initiatoren für die kontrollierte Polymerisation lange bekannter Monomere zurückgetreten.

Metallocene etablierten sich somit als eine neue Generation von Katalysatoren für die Olefinpolymerisation, die es ermöglichten, neuartige Polyolefinmaterialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu erzeugen. Sie zeichnen sich durch einheitliche, definierte katalytische Zentren („single-site“ Katalysatoren), hohe Polymerisationsaktivität sowie durch die Möglichkeit der Steuerung von Molmasse und Molmassenverteilung, Stereochemie und Comonomereinbau aus. Mit Metallocenkatalysatoren hergestellte Polyolefine weisen, bedingt durch die einheitliche Art der katalytisch aktiven Zentren, eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung auf. Sie ermöglichen die Erzeugung von statistischen Olefincopolymeren. Metallocensysteme können in bereits bestehende Produktionsverfahren eingeführt werden. Diese „drop in“ Technologie erhöht die Attraktivität der Metallocenkatalyse erheblich.^[40]

Der Aktivitätssteigerung, die durch die Verwendung von MAO als Cokatalysator erreicht wird, steht ein relativ großer Überschuss an MAO / TIBA (Al:Ti bis zu 100.000 : 1) entgegen, der einen nicht unerheblichen Kostenfaktor darstellt.

2.2 Syndiotaktisches Polystyrol

Polystyrol wurde 1839 von dem Berliner Apotheker *SIMON* erstmalig beschrieben. Aber erst 1931 wurde bei der IG-Farben in Deutschland und bei der DOW-Chemicals in Amerika die erste erfolgreiche technische Produktion von Polystyrol aufgenommen^[23], nachdem *STAUDINGER* (1881-1965, Nobelpreis 1953) in den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts mit den Grundlagen der Polymere auch das Polystyrol enträtselt hatte.

Aus stereochemischer Sicht ist der so hergestellte Typ von Polystyrol ataktisch amorph und damit nicht kristallisationsfähig. Erst 1955 gelang *NATTA* die Synthese von isotaktischem Polystyrol.^[41, 42] Dieses besitzt jedoch eine zu große Kristallisationsdauer, so dass isotaktisches Polystyrol keinen Einzug in die technische Verwendung gefunden hat, da dieser Kunststoff z. B. nicht mit Extrudern verarbeitet werden kann, da dieses Material zu lange zum Aushärten braucht.^[43] Die Synthese von syndiotaktischem Polystyrol gelang *ISHIHARA* erst 30 Jahre später mit Hilfe der neu entwickelten Metallocenkatalysatoren.^[44, 45]

Die Eigenschaften syndiotaktischer Polymere unterscheiden sich oftmals grundlegend von denen ihrer isotaktischen Analoga. So weist syndiotaktisches Polystyrol (sPS) eine hohe und schnelle Kristallisationsneigung sowie einen stark erhöhten Schmelzpunkt auf. Gegenüber iPS mit einem Schmelzpunkt von 240 °C, besitzt sPS einen Schmelzpunkt von 270 °C.

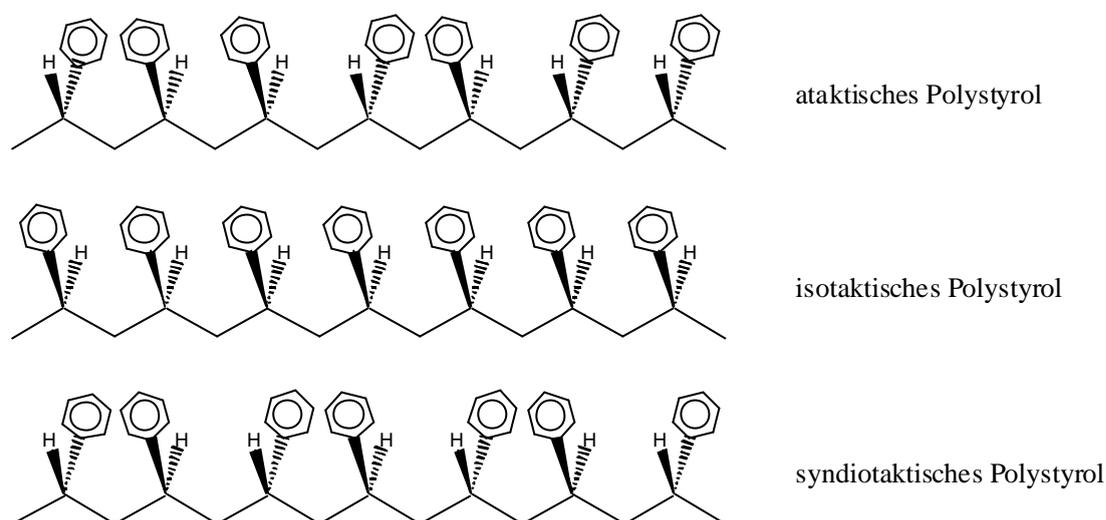


Abb. 2-2 Mögliche Konfigurationen des Polystyrols

Syndiotaktisches Polystyrol (sPS) besitzt damit einen der höchsten Schmelzpunkte in der Reihe von Polymeren, die ausgehend von einer Monomersorte gewonnen werden. Außerdem besitzt sPS hervorragende Materialeigenschaften hinsichtlich Chemikalien- und Wasser- verträglichkeit sowie interessante elektronischen Eigenschaften.

2.3 Katalysatorsysteme

Ein Großteil der zur stereospezifischen Polymerisation verwendeten Katalysatoren aus der Klasse der homogenen Metallocenderivate elektronenarmer Übergangsmetalle basiert auf der Verwendung von η^5 -Liganden vom Cyclopentadienyltyp. Dabei werden sowohl Mono- als auch gewinkelte Dicyclopentadienylkomplexe genutzt.

Alternativ können ein- und zweibindige sperrige Amide als Cyclopentadienyl-Äquivalent verwendet werden. Für die Polymerisation von Styrol beschrieben *STEIGER* und *STÜRMER* z. B. das zweibindige *N-N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinat $[\eta^5\text{-RC(NSiMe}_3)_2]$ und andere Titanamide.^[46] Spezielle Phosphinimide, wie das von *BICKELHAUPT* beschriebene $(\text{H}_3\text{PN})\text{TiCl}_3$,

In Polymerisationsreaktionen haben sich Chromimidokomplexe von *GIBSON* (**10**) als durchaus wirksam im Vergleich zum Philipps-Katalysator ($\text{CrO}_3 / \text{SiO}_2$) erwiesen.^[53]

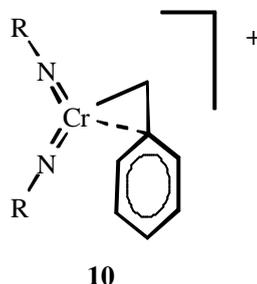


Abb. 2-5 Chromimidokomplex **10** nach *GIBSON*

Andererseits spielen natürlich auch die räumliche Ausdehnung und Form der Liganden eine wichtige Rolle. In Anlehnung an die bereits erwähnten Beispiele unterstützen sperrige Alkoxidliganden die Organometallchemie früher *d*-Metalle. In diesem Zusammenhang konnten neuartige Bisaryloxide der Metalle der Titangruppe entwickelt werden, die Parallelen zu Metallocenverbindungen und deren katalytischen Anwendungen aufweisen. Das $[(\text{ArO})_2\text{M}]$ Fragment (**11**) kann dabei außerdem als formal isoelektronisch zum Cp_2M -Fragment betrachtet werden, wenn das Arylsauerstoffatom seine sechs Elektronen komplett an das Metallzentrum abgibt.^[54 - 57] Die räumlichen Ähnlichkeiten zu den Cyclopentadienyl-liganden von Tri-*t*-butylmethoxid^[58] (tritox) (**12**) und den Si-Analogen Komplexen (silox) (**13**) sind bereits mehrfach in der Literatur diskutiert worden.^[59, 60]

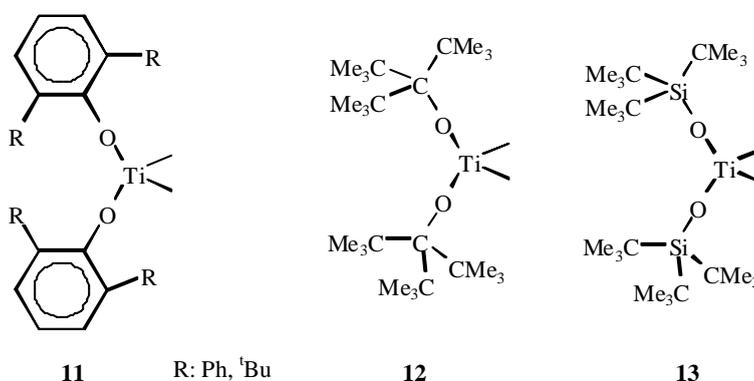


Abb. 2-6 Sterische Cyclopentadienyl-Äquivalente **11**, **12** und **13**^[1]

Als Messgröße für die sterisch vergleichbare Konstellation der beiden Liganden tritox und Cp wird der Winkel Zr-O-C von 169° in $(\text{tritox})_2\text{ZrR}_2$ Komplexen beschrieben (6-Elektronen-

Donor). Weiterhin besitzt der tritox-Ligand in **14** einen Kegelwinkel von 125° ^[58], der dem von Cp in **15** (136° ^[58] - 139° ^[61]) sehr nahe kommt. Teilweise werden aber auch Abweichungen in der Chemie sperriger Aryloxide gegenüber der Chemie von Cyclopentadienylkomplexen gefunden, was sich in möglichen zusätzlichen LiCl-Koordinationen, $(\text{tritox})_2\text{ZrCl}_3 \cdot \text{LiOEt}_2$, oder intramolekularen Cyclometallierungen niederschlägt.

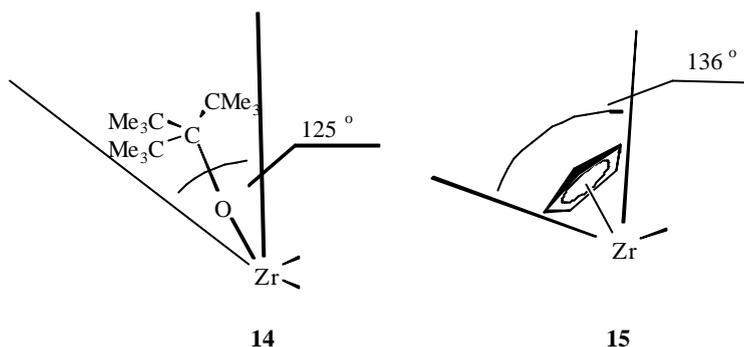


Abb. 2-7 Vergleich der Kegelwinkel tritox und Cp

In Anlehnung an die sperrigen Alkoxide der Titangruppe, sind sperrige Amide von steigendem Interesse.^[62] Chelatisierende Amide, wie die h^2 -koordinierenden Aminopyridinatligenanden, haben einen maximalen sterischen Winkel von 144° ^[63], ähnlich wie dreibindige Liganden.^[64] Die chelatisierenden Bis(borylamido)-Liganden $[\text{Mes}_2\text{BNCH}_2\text{CH}_2\text{NBMes}_2]^{2-}$ sind strukturell und elektronisch ungewöhnliche, zweizählige Diamidoliganden (**16** und **17**), bei denen zwei Mesitylgruppen zwei oder drei Koordinationsstellen in einer Ebene, ungefähr senkrecht zu dem NCCN-Ligandenrückgrat, schützen, als Konsequenz einer N-B p -Bindung.^[65, 66] Überdies sind die starken p -Akzeptoreigenschaften der Borylgruppen verantwortlich für die abschwächende Fähigkeit der Stickstoffatome, Elektronendichte an das Metallzentrum abzugeben. Deshalb ist das Metall in diesen Komplexen lewisacider als in den traditionellen Alkyl- und Arylamidkomplexen.^[65]

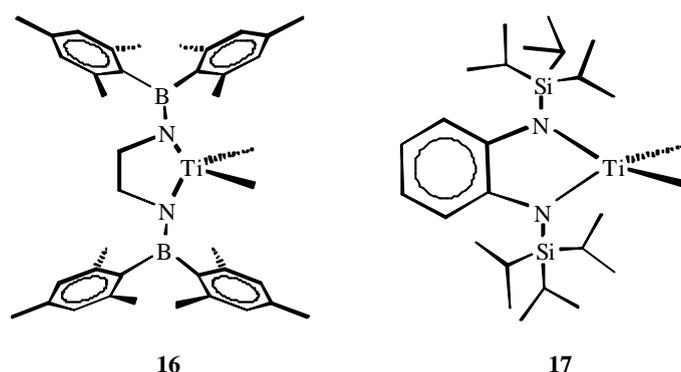


Abb. 2-8 Chelatisierende Amide mit elektronenziehenden Gruppen (links) und elektronenschiebende Gruppen (rechts)

Ausgehend vom Dilithium Reagenz $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NLiSi}^i\text{Pr}_3)_2$ wurden neuartige Titan- und Zirkonium-Komplexe gewonnen. Röntgenstrukturuntersuchungen und temperaturabhängige NMR-Messungen zeigten, dass Komplexe mit $h^4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NLiSi}^i\text{Pr}_3)_2$ -Liganden (gebunden an das Metall über zwei Kohlenstoffatome der Phenylgruppe) in Lösung einen fluktuierenden Übergang zwischen $h^4\text{-}h^2$ -artiger-Bindung durchlaufen.^[67] Eine Reihe weiterer Beispiele für stickstoffbasierte Donatoren konnten, ausgehend von N,N'-bis(alkyl)benzamidinatoliganden [$h\text{-PhC}(\text{NR})_2$], erhalten werden.^[68 - 70] Der Benzamidinatoligand zeigt eine Bindung zu dem Übergangsmetall durch Koordination des zentralen NCN Systems, welches formal einen Drei-Elektronenliganden bildet. Folglich hat der [$h\text{-PhC}(\text{NSiMe}_3)_2$]-Ligand Ähnlichkeiten mit den h^5 -Cyclopentadienylliganden.^[71]

Monocyclopentadienylkomplexe des Titans erweisen sich als besonders aktiv bei Polymerisationen, aber auch $\text{Ti}(\text{OR})_4 / \text{MAO}$ Systeme besitzen eine akzeptable Aktivität.^[72] Im Unterschied zu anderen Olefinpolymerisationskatalysatoren besitzen Titanocenderivate in der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol höhere Aktivitäten als Zirkonocenkomplexe. Auch werden bei der Styrolpolymerisation mit Zirkoniumkatalysatoren nicht rein syndiotaktische Polymere erhalten.^[73]

Koordinationschemische Untersuchungen über Cyclohexyltitanamide, zugänglich unter Verwendung von Lithiumdicyclohexylamid (Cy_2NLi), lassen Ähnlichkeiten zu Metallocenkomplexen erkennen, wie typische Reaktionen von Alkyltitanamiden im Vergleich zu Metallocenkomplexen, z. B. hinsichtlich der nachfolgend skizzierten Bevorzugung von $\alpha\text{-H}$ -Eliminierungen, zeigen.^[74]

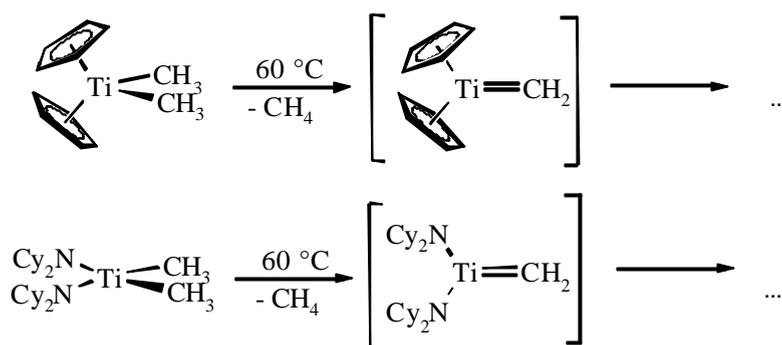


Abb. 2-9 Vergleich zwischen Metallocen- und Dicyclohexylamidkomplexen

Zusätzlich kann durch den Austausch der Chloridliganden durch Alkoxide am Titanzentrum ebenfalls eine Steigerung der Aktivität bei der Polymerisation von Styrol erreicht werden. So zeigte *CHAMPBELL* bei der Suspensions-Polymerisation von Styrol bei 70 °C die ansteigende Aktivität vom Cyclopentadienyltitantrichlorid über das Trisphenolat zum Trisethanolat:



Bei der Polymerisation von Styrol in Toluol bei 50 °C zeigt sich folgende ansteigende Tendenz: ^[16]



Aus diesen Erfahrungen sollten so bei Trismethoxidkomplexen des Titans die höchsten Umsätze für die Polymerisation von Styrol zu erwarten sein.

2.4 Raumfüllende Liganden vom Cyclopentadienyltyp

War es anfänglich ein CpTiCl_3 -Katalysator, der Styrol syndiotaktisch polymerisierte, so stellte es sich bald heraus, dass sich Steigerungen der Katalysatoraktivität mit Vergrößerung des Cyclopentadienylliganden erreichen lassen. Der mit fünf Methylgruppen substituierte Cp^* -Ligand liefert bei einer Polymerisationstemperatur von 70 °C einen Umsatz von fast 80 % an Styrol, während das unsubstituierte CpTiCl_3 bei gleichen Bedingungen Umsätze mit kleiner als 10 % ergibt.^[12] Wird nun ein Indenyl- oder Fluorenylligand eingesetzt, sind

weitere Steigerungen zu erreichen. *READY* und *RAUSCH* konnten auf diese Weise mit IndTiCl_3 (**18**) eine Verdoppelung der Katalysatoraktivität bei der Polymerisation von Styrol erreichen.^[75] *DO et al.* führten dieses auf eine größere Elektronendonator Wirkung des Indenylliganden zurück.^[76]

FOSTER u. a. setzten verschieden substituierte Indenyltitankomplexe (**19**) in der Polymerisation von Styrol ein. Wenn allerdings ein Substituent in die Koordinationssphäre des Zentralatoms hineinreichen kann, ist eine Aktivitätsabnahme bei der Polymerisation von Styrol zu beobachten.^[77] *OKUDA* nutzt „Linked amido-Komplexe“, insbesondere vom Indenyltyp (**20**) und wendet diese Komplexe bei der Polymerisation von α -Olefinen an.^[78 - 87]

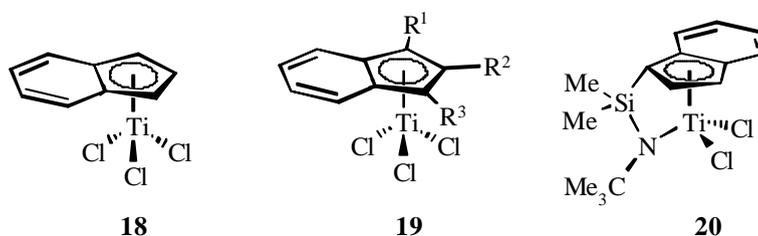


Abb. 2-10 Indenylkomplexe nach *RAUSCH* (**18**), *FOSTER* (**19**) und *OKUDA* (**20**)

Weitere Steigerungen bei der Polymerisation werden erreicht, wenn die Liganden in ihrer Ebene weiter vergrößert werden, beispielsweise durch Einsatz von Fluorenylliganden (**21**). Vertreter dieser Komplexe sind bereits mehrfach synthetisiert worden.^[88, 89]

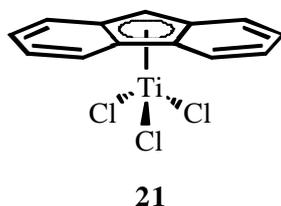


Abb. 2-11 Fluorenyltitankomplex **21**

Vor kurzem haben *CHIN*, *RUSSEL* und *LACHICOTTE* einen Corannulenkomplex des Zirkoniums synthetisiert.^[90] Dabei wird durch Deprotonierung ein partiell hydriertes Corannulen an ein (CpZr)-Fragment gebunden. Das entstehende $exo-(\eta^5-C_{20}H_{17})(\eta^5-C_5H_5)ZrCl_2$ (**22**) wird in Ausbeuten von 47 % als roter Feststoff erhalten.

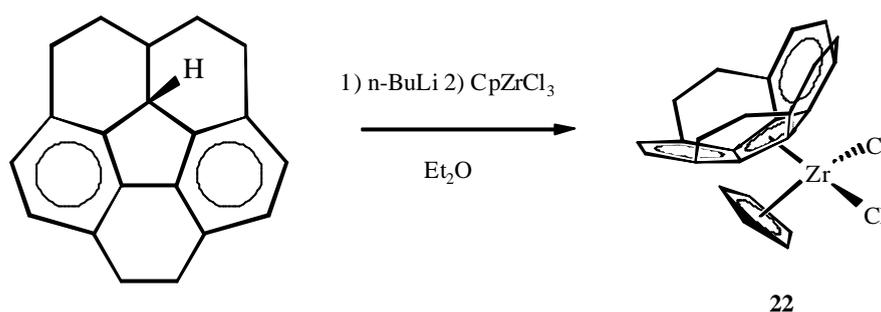


Abb. 2-12 Corannulenkommplexsynthese nach LACHICOTTE

Allerdings ist die Darstellung der Corannulenliganden relativ aufwendig. Erste Vertreter dieser polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, die Untereinheiten des Buckminsterfullerens C_{60} darstellen, sind 1966 von BARTH und LAWTON synthetisiert worden.^[91] So konnte bis vor kurzem das schüsselförmige Corannulene, nur über eine 17-stufige Synthese (0.4 % Gesamtausbeute) dargestellt werden.^[92] Erst SCOTT, SIEGEL und RABIDEAU fanden einfachere und schnellere Wege, wie die „flash vacuum pyrolysis“³ zur Synthese dieses interessanten Moleküls, so dass sie auch zur Komplexierung, wie bei der Rutheniumverbindung **23**, eingesetzt werden konnten.^[93 – 100]

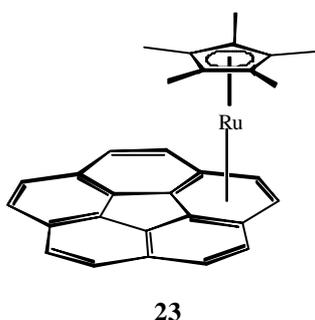


Abb. 2-13 Corannulenkommplex **23** nach SIEGEL^[98]

Weitere interessante Ligandensysteme sind die Fulvene. Fulvene (lat. : fulvus = rotgelb) sind ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe mit einer ungeraden Zahl an Ring-Kohlenstoffatomen und einer exocyclischen C=C-Doppelbindung, wodurch eine durchlaufende Konjugation ermöglicht wird.^[101]

³ FVP; Blitzlicht-Vakuum-Pyrolyse mit Temperaturen von ca. 1000 °C.

Die Reaktivität der Fulvene lässt sich durch das Vorliegen zweier Grenzstrukturen beschreiben.^[102] Während Röntgenstrukturdaten auf das Vorliegen der Grenzstruktur **A** deuten, lässt sich die Reaktivität besser durch die dipolare Grenzstruktur **B** erklären.

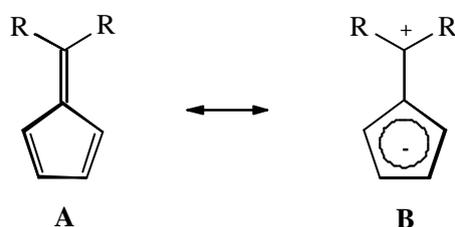


Abb. 2-14 Mesomere Grenzstrukturen eines Pentafulvens

Fulvene können aus diesem Grund am exocyclischem Kohlenstoffatom als Elektrophil reagieren.^[103] Fulvenliganden dieser Art sind für die Komplexbildung besonders interessant, da sie eine vielfältige Derivatisierung ermöglichen.^[104] So kann nicht nur das Substituentenmuster am exocyclischen Kohlenstoffatom verändert, sondern auch durch Substitution am Fulvenfünfring der sterische Anspruch erhöht werden. Solche Fulvene sind leicht durch alkalisch katalysierte Kondensation von substituierten Cyclopentadienen mit Ketonen oder Aldehyden zugänglich.^[105]

Koordiniert an ein Übergangsmetall ergeben sich verschiedene Möglichkeiten der Bindung, hauptsächlich bestimmt von dem Bestreben des Zentralmetalls, die 18-Elektronen-Konfiguration zu erreichen. Der Fulvenligand kann hierbei als 2-, 4- oder 6-Elektronen-Donor fungieren und entsprechend h^2 -, h^4 - oder h^6 -koordiniert vorliegen.

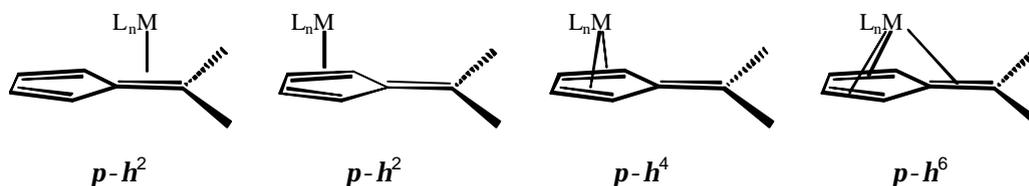


Abb. 2-15 Mögliche Koordinationsformen von Fulvenliganden

Als besonders sperrige Liganden mit Fulvensubstrukturen können aber auch Naturstoffe, wie das Guajazulen, genauer das 1,4-Dimethyl-7-isopropylazulen (**25**), die als Grundgerüst das Azulen (**24**) beinhalten, verwendet werden. Unter Azulen versteht man cyclische Kohlenwasserstoffe von zumeist blauer Farbe, die in vielen Pflanzen bzw. deren etherischen

Ölen enthalten sind. Diese können durch geeignete Reaktionen zu den entsprechenden Azuleniat-Salzen umgesetzt werden.^[106, 107]

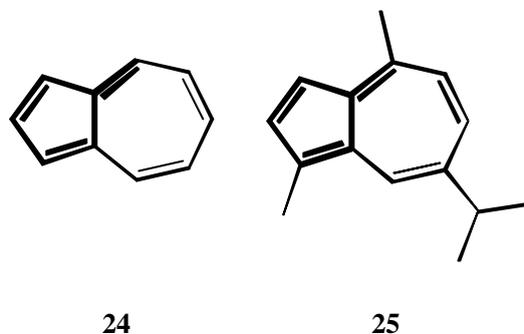


Abb. 2-16 Azulen (**24**), Guajazulen (**25**)

Bisher wurden ausgehend von diesem Ligandentyp Komplexe des Chroms^[108], Molybdäns^[109 - 112], Rhodiums^[113], Rutheniums^[114 - 116], Eisens^[108, 117 - 119] und des Titans^[120] dargestellt. Alternativ zu den Azulenderivaten können auch Acenaphthylene (**26**) zur Bildung von Metallkomplexen eingesetzt werden. Auch in diesen Verbindungen ist ein fulvenartiges Grundgerüst enthalten.

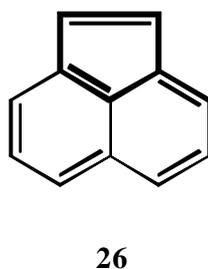


Abb. 2-17 Acenaphthylen

So konnten *MÜLLER* und *CHURCHILL* bereits Komplexe des Eisens (**27**) und des Rhodiums (**28**) darstellen.^[113, 117 - 119]

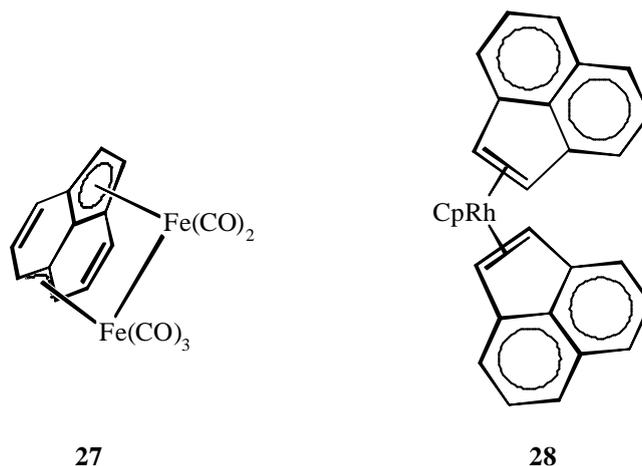


Abb. 2-18 Acenaphthylenkomplex nach *CHURCHILL* 27 und *MÜLLER* 28

Um solche Komplexe zu synthetisieren, können verschiedene Wege beschriftet werden. Einerseits bietet sich die direkte reduktive Komplexierung als Synthesestrategie an, andererseits soll untersucht werden, inwieweit sich anionische Cp-Analoga (z. B. in Reaktionen mit Hydridüberträgern oder MeLi) erzeugen und einsetzen lassen.^[121 - 123] Für die erste Strategie kann auf die im Arbeitskreis *BECKHAUS* entwickelte Syntheseroute zur direkten Koordination freier Fulvene an Cyclopentadienylmetall-Fragmente zurückgegriffen werden. Dadurch ergibt sich eine breite Variationsmöglichkeit für das Substituentenmuster am Fulvenliganden.^[124 - 127]

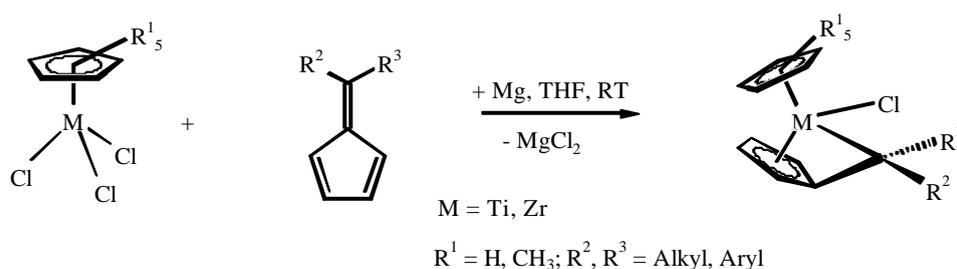


Abb. 2-19 Reduktive Fulvenkomplexsynthese

Vorteile dieser Methode sind, dass die Komplexierung relativ unabhängig von weiteren Resten am Metallzentrum ist und durch die Variationsmöglichkeit des Substitutionsmusters am Fulvenliganden Komplexe mit gezielten Eigenschaften synthetisiert werden können.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Charakterisierung von Dicyclohexylamidkomplexen (Cy₂N-) des Titans

Amidoliganden –NR₂ (R: Alkyl, Aryl, Cyclohexyl) haben die Chemie der frühen Übergangsmetalle in den letzten Jahren wirkungsvoll bereichert und so eine Alternative zu den dominierenden Cyclopentadienylliganden geschaffen. Damit eröffnen sich neue Wege zur Steuerung der Reaktivität und Selektivität katalytischer Reaktionen.^[128]

Koordinationschemische Untersuchungen über Dicyclohexyltitanamide, die unter Verwendung von Lithiumdicyclohexylamid (Cy₂NLi) zugänglich sind, lassen Ähnlichkeiten zu Metallocenkomplexen erkennen.^[74] Unter anderem ist der räumliche Anspruch der Cy₂N-Gruppe dem der Cyclopentadienylgruppe ähnlich. Aufgrund umfangreicher Untersuchungen ist bekannt, dass für Monocyclopentadienyltitankomplexe die höchsten Umsätze in der Polymerisation von Styrol gefunden werden.^[12] Daher sollten zunächst Cy₂NTiCl₃-Derivate synthetisiert werden.

Trotz vorausgegangener Untersuchungen dieses Ligandentyps war bislang nur die Synthese des Bis(dicyclohexyl)amidtitan(IV)-dichlorides (**29**) von *GAMBAROTTA* und des Tris(dicyclohexyl)amidtitan(IV)-chlorides (**36**) sowie die Strukturaufklärung des letzteren Komplexes von *DUAN et al.* gelungen.^[74, 129]

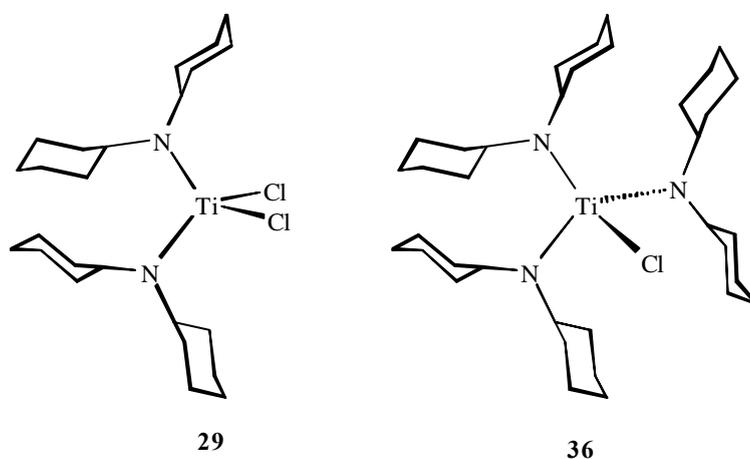


Abb. 3-1 Bis(dicyclohexyl)amidtitan(IV)-dichlorid (**29**), Tris(dicyclohexyl)amidtitan(IV)-chlorid (**36**)

Aufbauend auf diese Arbeiten sollte nun ein Syntheseweg gefunden werden, den neuen Komplex $\text{Cy}_2\text{NTiCl}_3$ darzustellen. Da die direkte Umsetzung (Weg A in Abb. 3-2) von $\text{TiCl}_4 \cdot \text{TMEDA}$ mit Cy_2NLi nicht durchführbar ist, sollte entsprechend der Literatur zunächst ein Bis(dicyclohexyl)amidtitan(IV)-dichlorid (**29**) synthetisiert werden, um diesen Komplex anschließend in das gewünschte Dicyclohexylamidtitan(IV)-trichlorid (**31**) beispielsweise durch Komproportionierung mit TiCl_4 zu überführen. Analoge Reaktionen sind in der Literatur von *GORSICH* bereits 1958 beschrieben worden.^[130]

Im folgenden werden Untersuchungen zu Struktur- und Bindungsverhältnissen von Komplexen des Titans mit Cy_2N -Liganden beschrieben.

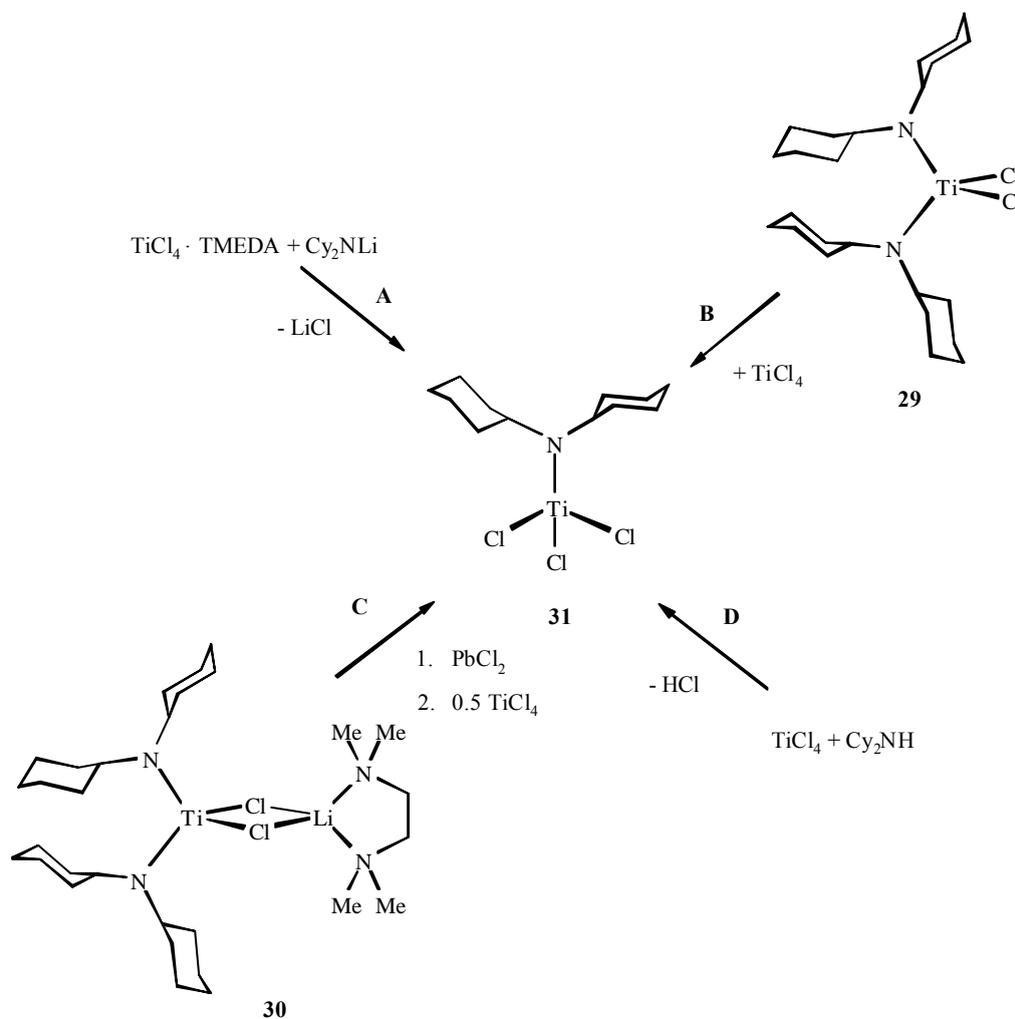
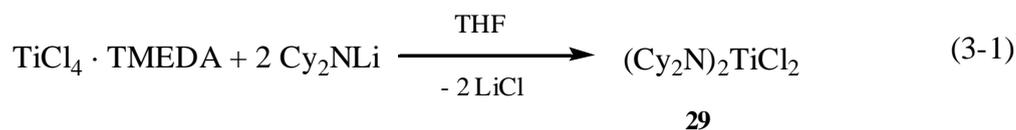


Abb. 3-2 Synthesewege von $(\text{Cy}_2\text{N})\text{TiCl}_3$ (**31**)

3.1.1 Synthese und Charakterisierung von $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{TiCl}_2$ (**29**) – Weg B

Als Ausgangsverbindung für die weiteren Untersuchungen wurde zunächst die Verbindung $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{TiCl}_2$ **29** synthetisiert. Dazu wird zu einer Lösung von $\text{TiCl}_4 \cdot \text{TMEDA}$ in THF zwei Äquivalente Cy_2NLi gegeben (vgl. Gl. 3-1).



Eine Farbänderung der Reaktionslösung von gelb zu rotbraun wird beobachtet. Bei der weiteren Aufarbeitung wird in Ausbeuten von unter 10 % ein oranger, hydrolyseempfindlicher Feststoff erhalten, der mittels NMR-Spektroskopie als die gewünschte Verbindung **29** identifiziert werden konnte. Die chemischen Verschiebungen der Signale der 40 Ringprotonen der Cyclohexylringe liegen im ^1H -NMR in einem Bereich von $d_{\text{H}} = 1.03$ bis 1.95 ppm. Eindeutiger sind die Signale der vier C_{ipso} -Protonen der Cyclohexylringe zu charakterisieren. Hier wird das Signal dieser vier Wasserstoffatome als Triplet bei $d_{\text{H}} = 3.67$ ppm beobachtet. Auch im ^{13}C -NMR sind die Signale der Kohlenstoffatome der Cyclohexylringe eindeutig zuzuordnen. So treten die Signale der C_{para} -Atome bei $\delta_{\text{C}} = 25.6$ ppm auf. Die der C_{meta} -Atome sind bei $\delta_{\text{C}} = 26.5$ ppm und die C_{ortho} -Atome bei $\delta_{\text{C}} = 34.9$ ppm zu finden. Bei $\delta_{\text{C}} = 60.7$ ppm tritt das Signal des C_{N} -Kohlenstoffatoms auf.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) der Verbindung **29** ist der Molekül-Ionenpeak ($[\text{M}]^+$: 478) mit einer relativen Intensität von 80 % nachweisbar. Zudem besteht zwischen dem Isotopenmuster des Molekül-Ionenpeaks und dem theoretisch berechneten Isotopenmuster eine gute Übereinstimmung (Software: *Isopro*, Version 3.0). Die weitere Fragmentierung verläuft über die Abspaltung eines Cyclohexylringes ($[\text{M} - \text{Cy}]^+$, 20 %), der Abspaltung eines kompletten Dicyclohexylamid-liganden ($[\text{M} - \text{Cy}_2\text{N}]^+$, 100 %) und eines weiteren Cyclohexylringes ($[\text{M} - \text{Cy}_2\text{N} - \text{Cy}]^+$, 8 %). Das Massenspektrum zeigt weiterhin deutlich ein Dicyclohexylamid-Ion ($[\text{Cy}_2\text{N}]^+$, 35 %) und ein Cyclohexyl-Ion ($[\text{Cy}]^+$, 30 %).

3.1.1.1 Verbesserte Syntheseroute von $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{TiCl}_2$ (**29**) – Weg C

Für weitere Untersuchungen und Synthesen konnte der bisher vorgestellte Weg nicht angewendet werden, da die hier erreichte Ausbeute unter 10 % lag und aus dem erhaltenen Produkt keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle gewonnen werden konnten.

Deshalb war es notwendig einen anderen Weg zur Synthese von Verbindung **29** zu finden. Bessere Ausbeuten waren bei der schon von *GAMBAROTTA* vorgestellten Synthese der in Abb. 3-3 gezeigten *m*-Chlorverbrückten-Ti(III)-Verbindung $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{Ti}(\textit{m}\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{TMEDA})$ **30** zu erwarten.^[74]

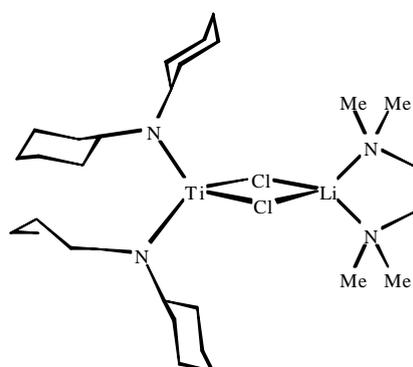
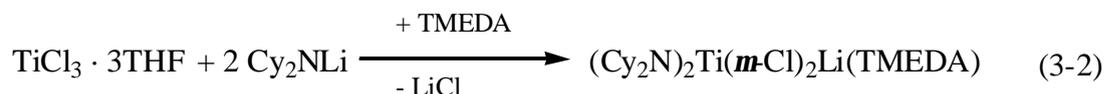


Abb. 3-3 Molekularaufbau von $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{Ti}(\textit{m}\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{TMEDA})$ (**30**)

Um diese Verbindung darzustellen, wird $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ in THF mit zwei Äquivalenten Cy_2NLi in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) umgesetzt (Gl. 3-2). Nach weiterer Aufarbeitung werden quaderförmige, grüne und stark hydrolyseempfindliche Kristalle in guten Ausbeuten erhalten. Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften dieser Verbindung sind NMR-Daten nicht verfügbar.



30

Durch ein geeignetes Oxidationsmittel kann diese Verbindung in eine Ti(IV)-Verbindung überführt werden. **30** kann beispielsweise mit Bleichlorid (PbCl_2) in THF unter Abscheidung von elementarem Blei zur gewünschten Ti(IV)-Verbindung oxidiert werden (Gl. 3-3).^[131 - 133] Dabei findet ein schneller Farbumschlag von grün zu orange statt. Die Umsetzung erfolgt annähernd quantitativ und das entstandene Blei lässt sich mittels einer Glasfritte abfiltrieren.

Alternativ kann auch Hexachlorethan (C_2Cl_6) als Oxidationsmittel verwendet werden. Auch hier findet eine quantitative Umsetzung statt.

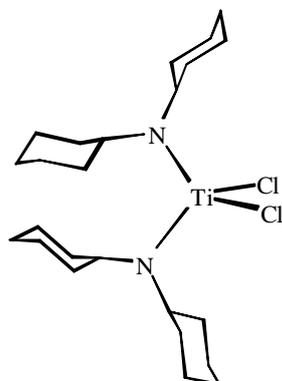
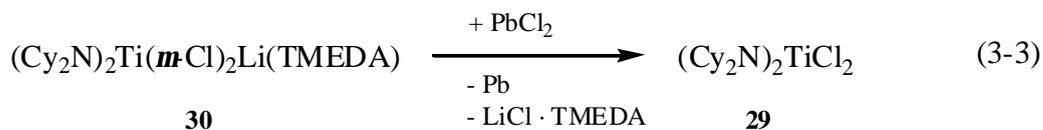


Abb. 3-4 Molekülaufbau von $(Cy_2N)_2TiCl_2$ (**29**)

Damit steht ein Syntheseweg zur Verfügung, um **29** in reproduzierbaren Mengen und mit guten Ausbeuten (90 %) darzustellen.



3.1.1.2 Molekülstruktur von $(Cy_2N)_2TiCl_2$ (**29**)

Aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung lässt sich **29** bei 0 °C in Form rot-oranger hydrolyseempfindlicher, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle erhalten. **29** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$). Ein symmetrieunabhängiges Molekül liegt auf allgemeiner Punktlage, drei weitere symmetrieabhängige Moleküle werden über die Schraubenachse 2_1 , eine senkrecht dazu stehende Gleitspiegelebene n sowie das Inversionszentrum i in der Elementarzelle erzeugt. Abbildung 3-5 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

Kristalldaten, Messbedingungen und Angaben zur Strukturlösung sowie die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter werden in Kapitel 7 angegeben.

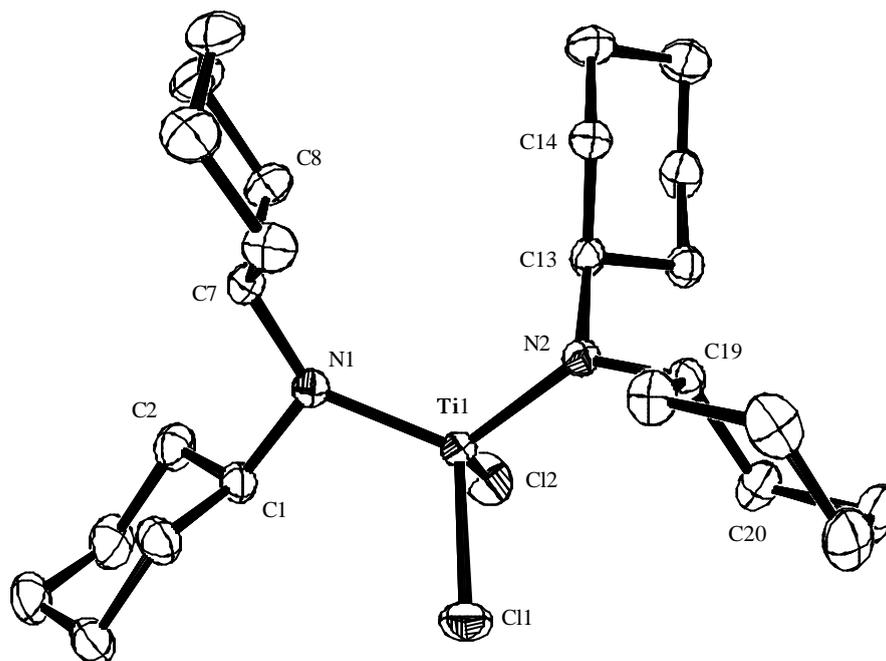


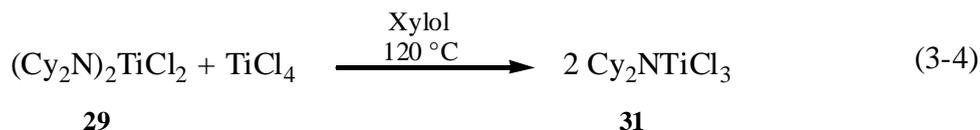
Abb. 3-5 Molekülstruktur von **29** (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in °: Ti1-N1 1.8651(13), Ti1-N2 1.8652(14), Ti1-Cl1 2.2530(5), Ti1-Cl2 2.2788(6), N1-C1 1.494(2), N1-C7 1.473(2), N2-C13 1.484(2), N2-C19 1.478(2), N1-Ti1-N2 115.61(6), N1-Ti1-Cl1 107.24(5), N1-Ti1-Cl2 108.74(5), N2-Ti1-Cl1 106.14(5), N2-Ti1-Cl2 108.99(5), Cl1-Ti1-Cl2 110.02(2), C1-N1-C7 115.02(12), C1-N1-Ti1 102.82(9), C7-N1-Ti1 142.14(11), C13-N2-C19 116.41(12), C13-N2-Ti1 108.42(11), C19-N2-Ti1 133.36(10)

In der Molekülstruktur von **29** ist zu erkennen, dass das Titan nahezu tetraedrisch von seinen Liganden umgeben ist. Der Winkel zwischen den Chloratomen ist mit $110.02(2)^\circ$ fast ideal tetraedrisch, nur der Winkel zwischen den großen C_2N -Liganden weicht mit $115.02(12)^\circ$ stärker vom Tetraederwinkel (109.47°) ab. Die Ti-Cl-Bindungslängen liegen mit $2.2530(5) \text{ \AA}$ und $2.2788(6) \text{ \AA}$ im unteren Bereich typischer Titan-Chlor-Bindungen, deren Atomabstände mit 2.305 \AA angegeben werden.^[134]

Die Stickstoffatome sind jeweils trigonal planar koordiniert. Die Winkelsumme an N1 beträgt 359.98° und an N2 ist 358.19° . Die Ti-N-Atomabstände sind mit $1.8651(13) \text{ \AA}$ und $1.8652(14) \text{ \AA}$ jeweils etwas kürzer als vergleichbare Einfachbindungen sekundärer Amide und reichen in den Bereich einer Doppelbindung hinein, deuteten damit auf eine Bindungsordnung größer als Eins hin. Die C-N-Bindungslängen liegen im Mittel bei 1.4823 \AA und damit im Bereich normaler $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-N}$ -Einfachbindungen.^[135] Die planare Geometrie am Stickstoff deutet auf eine sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffs hin, so dass das mit einem freien Elektronenpaar besetzte senkrecht zu dieser Ebene angeordnetes p-Orbital eine $\text{N}(\text{p}_p) \text{ ? Ti}(\text{d}_p)$ -Wechselwirkung eingehen und damit formal ein Doppelbindungscharakter entstehen kann.

3.1.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cy}_2\text{NTiCl}_3$ (31)

Nachdem ein reproduzierbarer Weg zur Synthese des Bis(dicyclohexyl)amidtitan(IV)-dichlorid **29** gefunden war, konnte die Komproportionierung dieser Verbindung mit Titan-tetrachlorid untersucht werden. Dazu wird **29** analog der Darstellung von CpTiCl_3 mit TiCl_4 in Xylol unter Rückfluss erhitzt (Gl. 3-4).^[130]



Es tritt eine Farbvertiefung von orange zu rot ein. Nach einer Reaktionszeit von 4 h werden das Lösungsmittel und überschüssiges TiCl_4 im Vakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Nach dem Abkühlen der gesättigten *n*-Hexanlösung auf 0 °C wird **31** in Form dunkelroter, gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit sehr empfindlicher Kristalle erhalten. Die Komproportionierung erfolgt quantitativ.

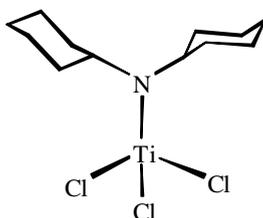


Abb. 3-6 Molekularaufbau von $\text{Cy}_2\text{NTiCl}_3$ (**31**)

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Bereich von $d_{\text{H}} = 0.85$ bis 1.72 ppm die Signale der 20 Ringprotonen der Cyclohexylringe. Die beiden C_{ipso} -Protonen der Cyclohexylringe werden bei $d_{\text{H}} = 3.52$ ppm als Triplett beobachtet. Im ^{13}C -NMR sind die Kohlenstoffatome der Cyclohexylringe eindeutig zuzuordnen. Die C_{para} -Atome sind bei $d_{\text{C}} = 25.1$ ppm, die C_{meta} -Atome bei $d_{\text{C}} = 25.9$ ppm, die C_{ortho} -Atome bei $d_{\text{C}} = 33.6$ ppm und die C_{N} -Kohlenstoffatome bei $d_{\text{C}} = 62.9$ ppm zu finden.

Das Massenspektrum (EI, 70 eV) zeigt den Molekül-Ionenpeak von **31** ($[M]^+$: 333) mit einer relativen Intensität von 3 %. Auch besteht zwischen dem theoretischen Isotopenmuster und dem Isotopenmuster des Molekül-Ionenpeaks eine gute Übereinstimmung. Im Gegensatz zur Fragmentierung von **29** ist hier in der Fragmentierung die Abspaltung eines Chlorid-Ions ($[M - Cl]^+$) mit einer relativen Intensität von 14 % zu beobachten. Die weitere Fragmentierung verläuft über die Abspaltung eines Cyclohexylringes und die Abspaltung eines Chloratoms ($[M - Cy - Cl]^+$, 8%). Auch hier werden das Dicyclohexylamid-Ion ($[Cy_2N]^+$, 45 %) und das Cyclohexyl-Ion ($[Cy]^+$, 60%) beobachtet.

3.1.2.1 Molekülstruktur von Cy_2NTiCl_3 (**31**)

Die Molekülstruktur von **31** konnte durch die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestimmt werden. **31** kristallisiert aus *n*-Hexan bei 0 °C wie auch **29** in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle, von denen drei über die schon für **29** beschriebenen Symmetrieoperationen erzeugt werden. In Abbildung 3-7 wird das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse gezeigt.

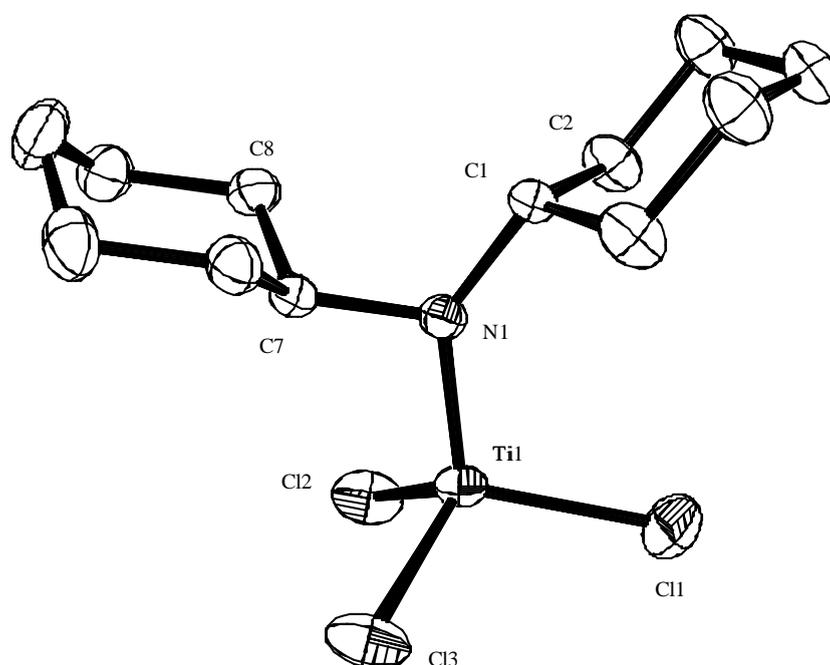
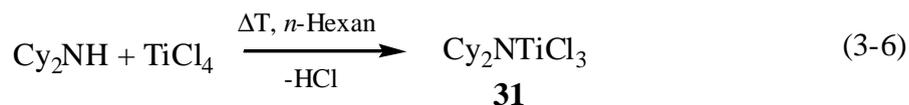


Abb. 3-7 Molekülstruktur von **31** (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in °: Ti1-N1 1.813(2), Ti1-Cl1 2.1919(10), Ti1-Cl2 2.2294(10), Ti1-Cl3 2.2253(10), N1-C1 1.482(3), N1-C7 1.491(3), N1-Ti1-Cl1 108.17(8), N1-Ti1-Cl2 109.83(8), N1-Ti1-Cl3 109.45(8), Cl1-Ti1-Cl2 109.24(4), Cl1-Ti1-Cl3 109.88(4), Cl2-Ti1-Cl3 110.24(4), C1-N1-C7 117.5(2), C1-N1-Ti1 137.85(19), C7-N1-Ti1 104.61(17)

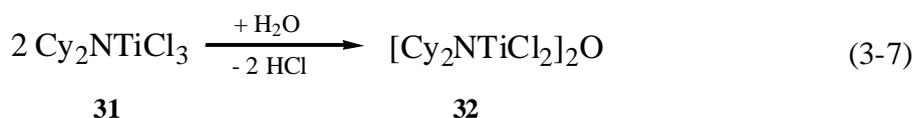


Dazu wird zu einer *n*-Hexan-Lösung von Cy_2NH ein leichter stöchiometrischer Überschuss TiCl_4 gegeben und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Dann wird die heiße Reaktionslösung schnell durch eine P4-Fritte filtriert und von den unlöslichen Hydrochloriden des Dicyclohexylamins getrennt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird aus der Mutterlauge **31** ohne weitere Aufbereitung in hohen Ausbeuten um 50 % in Form dunkelroter Kristalle erhalten. Auf diesem Weg lassen sich bis zu 15 g von Komplex **31** pro Ansatz gewinnen.

3.1.2.3 Umsetzung von $\text{Cy}_2\text{NTiCl}_3$ (**31**) mit Wasser

Die Ähnlichkeit der Verbindung **31** mit CpTiCl_3 zeigt sich im chemischen Verhalten von **31** in Gegenwart von Wasser. Bereits 1959 wurde von *CORRADINI* und *ALLEGRA* und im darauf folgenden Jahr von *GORSICH* von einem μ -Oxo-bis(η^5 -cyclopentadienyltitandichlorid) berichtet, das durch vorsichtige Hydrolyse von CpTiCl_3 in THF dargestellt wurde.^[137, 138] Dabei handelt es sich um ein Molekül mit einer linearen Ti-O-Ti-Gruppe. Die Linearität dieses Moleküls wurde lange diskutiert und durch *THEWALT* und *SCHOMBURG* mittels einer Neubestimmung der Molekül- und Kristallstruktur bewiesen.^[139]

Wird **31** analog zur Literatur stöchiometrisch mit Wasser in THF als Lösungsmittel umgesetzt, so tritt eine Farbänderung der Lösung von dunkelrot zu rot ein (Gl. 3-7). Anschließend wird die Reaktionslösung für 30 min. unter Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Wird diese Lösung auf 0 °C abgekühlt, erhält man die über ein Sauerstoffatom verbrückte dimere Verbindung **32** in Form von dunkelroten, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen in einer Ausbeute von 24 %.



Das ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **32** zeigt, dass die Cyclohexylgruppen äquivalent sind. Die Signale der 40 Ringprotonen der Cyclohexylringe werden von $\delta_{\text{H}} = 0.89$ bis 1.87 ppm beobachtet. Das Signal der vier C_{ipso} -Protonen liegt hier als Triplett bei $\delta_{\text{H}} = 3.53$ ppm. Im ^{13}C -NMR treten die Signale der Ringkohlenstoffatome bei $\delta_{\text{C}} = 25.1$ (C_{para}), 26.1 (C_{meta}), 34.0 (C_{ortho}) und bei 63.2 ppm (NCH) auf.

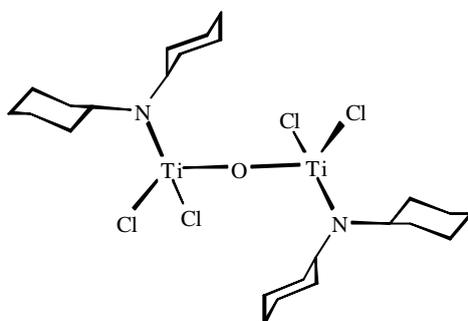


Abb. 3-8 Molekülaufbau von $[\text{Cy}_2\text{NTiCl}_2]_2\text{O}$ (**32**)

3.1.2.4. Molekülstruktur von $[\text{Cy}_2\text{NTiCl}_2]_2\text{O}$ (**32**)

Die Molekülstruktur von **32** konnte durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestimmt werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 2$). Ein Molekül liegt auf allgemeiner Punktlage, das zweite symmetrieabhängige Molekül wird über eine Schraubenachse 2_1 , einer senkrecht dazu stehenden Gleitspiegelebene n sowie dem Inversionszentrum i in der Elementarzelle erzeugt. Eine Hälfte des Moleküls wird dabei durch das Inversionszentrum in $O1$ erzeugt. Abbildung 3-9 zeigt die Molekülstruktur.

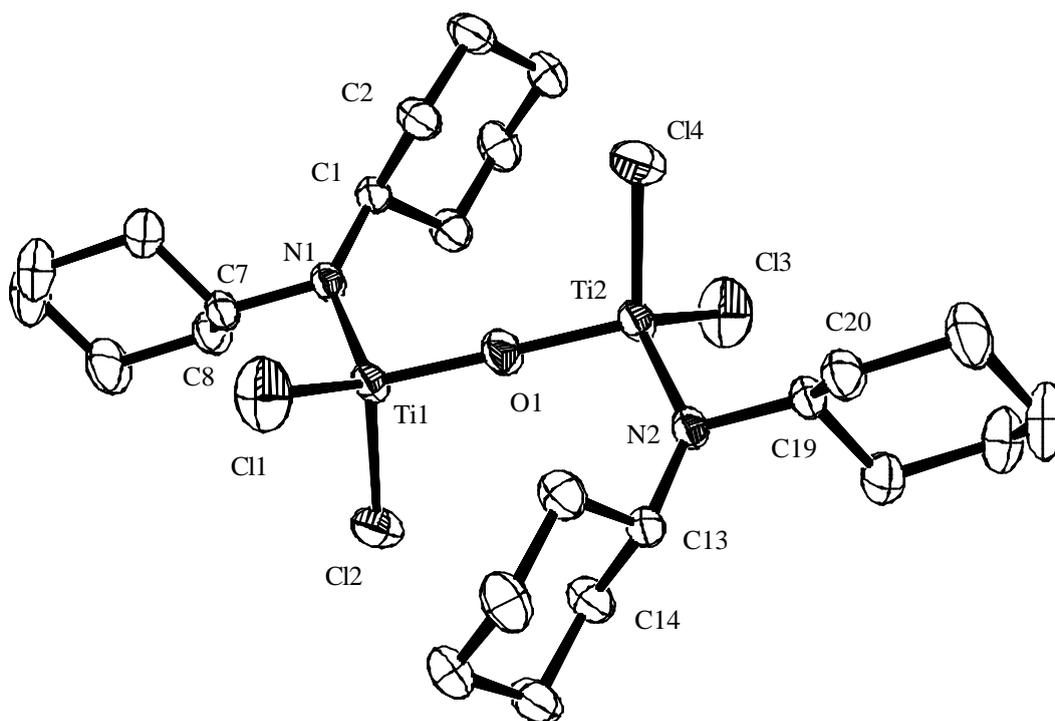


Abb. 3-9 Molekülstruktur von **32** (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in ° (die zweite Molekülhälfte wird durch Spiegelung am Inversionszentrum in O1 erzeugt): Ti1-O1 1.7882(3), Ti1-N1 1.8294(13), Ti1-Cl1 2.2414(6), Ti1-Cl2 2.2489(6), N1-C1 1.4775(19), N1-C7 1.4881(19), O1-Ti1-N1 107.54(4), O1-Ti1-Cl1 109.51(2), O1-Ti1-Cl2 107.13(2), N1-Ti1-Cl1 111.33(5), N1-Ti1-Cl2 108.58(5), Cl1-Ti1-Cl2 112.54(3), Ti1-O1-Ti2 180.00(3), C1-N1-C7 119.41(12), C1-N1-Ti1 136.62(10), C7-N1-Ti1 103.85(10)

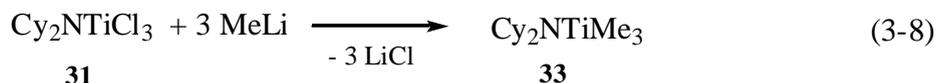
In dieser Verbindung sind die Titanatome tetraedrisch von ihren Liganden koordiniert. Dabei weichen die Winkel jeweils nur unwesentlich vom idealen Tetraederwinkel ab. Die hier wie auch im analogen Cyclopentadienylkomplex gefundene lineare Ti-O-Ti-Gruppe kann einerseits daraus abgeleitet werden, dass das Molekül ein Symmetriezentrum besitzt und dass das Sauerstoffatom auf dem molekularen Symmetriezentrum liegt. Es könnte aber auch durchaus sein, dass eine Fehlordnung mit einer nichtlinearen Ti-O-Ti-Anordnung vorliegt, wobei die Fehlordnungen gleichhäufig um ein kristallographisches Symmetriezentrum angeordnet sind. Es kann aber auch hier die von *THEWALT* und *SCHOMBURG* diskutierte lineare Ti-O-Ti-Gruppe analog zum Cyclopentadienylkomplex angenommen werden, da die Titan-Chlor-, wie auch die Titan-Sauerstoff-Atomabstände in guter Übereinstimmung mit denen des analogen Cyclopentadienylkomplex liegen.^[139] Der Titan-Stickstoff-Atomabstand liegt mit 1.8294(13) Å im gleichen Bereich, wie in der Ausgangsverbindung **31**. Die planare Koordination der Stickstoffatome deutet auf eine sp^2 -Hybridisierung hin und lässt auf eine $N(p_p) \rightarrow Ti(d_p)$ -Wechselwirkung schließen. Der gegenüber **31** vergrößerte Titan-Chlor-Atomabstand (2.2155 Å \rightarrow 2.2452 Å) lässt auf eine höhere Elektronendichte am Titanatom und eine damit verbundene Schwächung der $Cl(d_p) \rightarrow Ti(d_p)$ -Wechselwirkung schließen. Dies kann auf einen Doppelbindungsanteil durch eine $O(p_p) \rightarrow Ti(d_p)$ -Wechselwirkung

zurückgeführt werden, da der Titan-Sauerstoff-Atomabstand mit 1.7882(3) Å gegenüber einer Titan-Sauerstoff-Einfachbindung deutlich verkürzt ist. In der ebenfalls dimeren linearen Verbindung [Ti(NPh₂)₃]₂O hat *DEHNICKE* einen Ti-O-Atomabstand von 1.812(1) Å gefunden.^[140] Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungslängen liegen mit durchschnittlich 1.4828 Å im Bereich normaler C_{sp³}-N-Bindungen.^[135]

Die zu **32** analoge dimere Verbindung aus **29**, das [(Cy₂N)₂TiCl]₂O wurde von *MINHAS et al.* 1996 beschrieben und charakterisiert.^[19] Da in dieser Verbindung jedes Titanatom zwei große Cy₂N-Liganden trägt, resultiert hier, wahrscheinlich durch die gegenseitige Verdrehung, eine nicht ganz lineare Ti-O-Ti-Bindung von 154.9(4)°. Dafür spricht auch die Tatsache, dass die Winkel und Bindungslängen an den Titanzentren denen in der Verbindung **32** sehr ähneln. Einzig die Ti-O-Bindung ist mit 1.828(2) Å geringfügig länger als die hier gefundene.

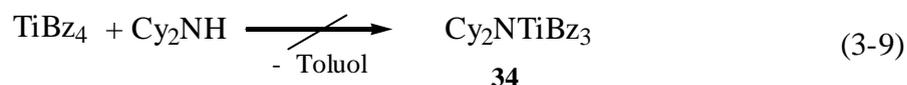
3.1.2.5 Umsetzung von Cy₂NTiCl₃ (**31**) mit MeLi

Zur weiteren Derivatisierung werden die Chloridreste durch Methylgruppen substituiert. Dazu wird **31** mit drei Äquivalenten MeLi bei verschiedenen Temperaturen umgesetzt (Gl. 3-8).



Bei Raumtemperatur, ebenso wie bei 0 °C und bei -10 °C wird sofort eine schwarze, nicht näher zu charakterisierende Lösung erhalten. Erst bei Temperaturen unter -50 °C wird eine wahrscheinliche Umsetzung zu dem gewünschten Produkt Cy₂NTiMe₃ **33** beobachtet (Farbumschlag von rot zu orange), aber bei leichter Erwärmung zerfällt der erhaltene Komplex wieder zu einer schwarzen, nicht zu charakterisierenden Lösung. Damit ist die thermische Stabilität von Cy₂NTiMe₃ deutlich geringer als die von CpTiMe₃ und insbesondere die von Cp*TiMe₃. Daher wird versucht, anstelle der Methylreste Benzylgruppen einzuführen, von denen eine höhere thermische Stabilität erwartet wird (zum Vergleich: TiMe₄ Zers. -78°C, TiBz₄ Zers. +80 °C). Als vorteilhaft erscheint dazu die Umsetzung von TiBz₄ mit Dicyclohexylamin, die unter Abspaltung von Toluol erfolgen kann (Gl. 3-9). Es findet zwar eine schnelle Reaktion statt (Farbänderung der Reaktionslösung zu dunkelrot), allerdings kann, auch bei Variation des Lösungsmittels (THF, *n*-Hexan, Toluol)

und der Reaktionstemperatur (RT, 0 °C, -10 °C, -78 °C) nicht das gewünschte Produkt $\text{Cy}_2\text{NTiBz}_3$ **34** erhalten werden, sondern nur ein schwarzes, nicht zu charakterisierendes öliges Produkt.



Es kann angenommen werden, dass analog zu den Zersetzungsprodukten von TiMe_4 auch hier hohe Anteile an „TiC“ in den schwarzen Reaktionsprodukten als Ergebnis der dominierenden α -H-Eliminierung entstanden sind.

3.1.3 Synthese und Charakterisierung von $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiCl}$ (**36**)

Setzt man $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ mit drei Äquivalenten Lithiumdicyclohexylamid in THF um, so wird ein Farbwechsel von türkisblau nach rotgelb beobachtet. Bei der weiteren Aufarbeitung können gelbe Kristalle isoliert werden, die gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit mäßig empfindlich sind. Dieses lässt bereits auf eine Oxidationsstufe des Titans von größer Drei schließen. Dafür sprechen auch die NMR-Daten dieser Verbindung, die scharfe, für Ti(IV) typische Signale im ^1H -NMR-Spektrum zeigen. Dabei werden die Signale der Ringprotonen der Cyclohexylringe im Bereich von $d_{\text{H}} = 0.88$ bis 2.12 ppm, das Signal der C_{ipso} -Protonen der Cyclohexylringe bei $d_{\text{H}} = 4.06$ ppm als Triplet beobachtet. Das ^{13}C -NMR zeigt die Signale der Kohlenstoffringe für die C_{para} -Atome bei $d_{\text{C}} = 26.2$ ppm, für die C_{meta} -Atome bei $d_{\text{C}} = 27.4$ ppm und die C_{ortho} -Atome bei $d_{\text{C}} = 33.6$ ppm. Die C_{N} -Kohlenstoffatome werden in dieser Verbindung bei $d_{\text{C}} = 62.3$ ppm gefunden.

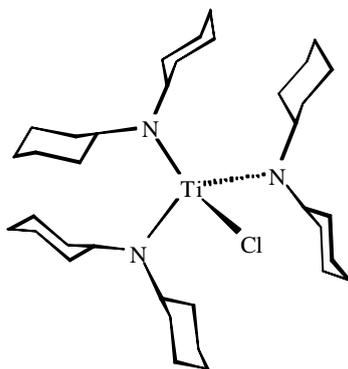
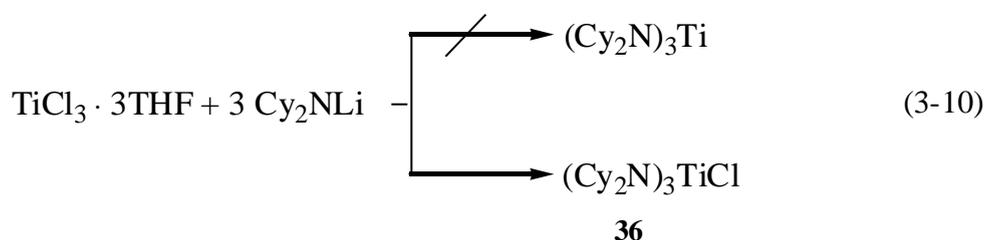


Abb. 3-10 Molekülaufbau von $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiCl}$ (**36**)

Im Gegensatz zur Erwartung entsteht nicht die Ti(III)-Verbindung $\text{Ti}(\text{NCy}_2)_3$, sondern die Titan(IV)-Verbindung $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiCl}$, die bereits von *DUAN et al.* 1997 beschrieben wurde.^[129] Offensichtlich erfolgt eine spontane Disproportionierung eines $(\text{Cy}_2\text{N})_x\text{TiCl}_{3-x}$ -Intermediates, wobei eine reduzierte Spezies nicht isoliert werden kann. Dafür sprechen auch die erreichten Ausbeuten von maximal 35 %. Ähnliche Reaktionen werden auch in der Literatur beschrieben.^[140] Ein möglicher Reaktionsverlauf ist in Gl. 3-10 zu sehen.



Im Massenspektrum (EI, 70 eV) von **36** ist der Molekül-Ionenpeak ($[\text{M}]^+ : 623$) mit einer relativen Intensität von 10 % nachweisbar. Zudem stimmt das Isotopenmuster des Molekül-Ionenpeaks mit dem theoretisch berechneten Isotopenmuster gut überein. Die weitere Fragmentierung verläuft wie bei **29** über eine Abspaltung eines Cyclohexyl-Fragmentes ($[\text{M} - \text{Cy}]^+$, 4 %) und eines Dicyclohexylamid-Fragmentes ($[\text{M} - \text{Cy}_2\text{N}]^+$, 50 %). Weiterhin wird die Abspaltung eines Dicyclohexylamid- und eines Cyclohexyl-Ions ($[\text{M} - \text{Cy}_2\text{N} - \text{Cy}]^+$, 12 %), wie auch die Abspaltung eines zweiten Cyclohexylringes ($[\text{M} - \text{Cy}_2\text{N} - 2\text{Cy}]^+$, 20 %) beobachtet. Ebenso sind Dicyclohexylamid-Ion ($[\text{Cy}_2\text{N}]^+$, 16 %) und Cyclohexyl-Ion ($[\text{Cy}]^+$, 16 %) zu beobachten.

3.1.3.1 Molekülstruktur von $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiCl}$ (**36**)

Aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung konnten von **36** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. **36** kristallisiert in der Raumgruppe *Cc* mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 3-11 zu sehen.

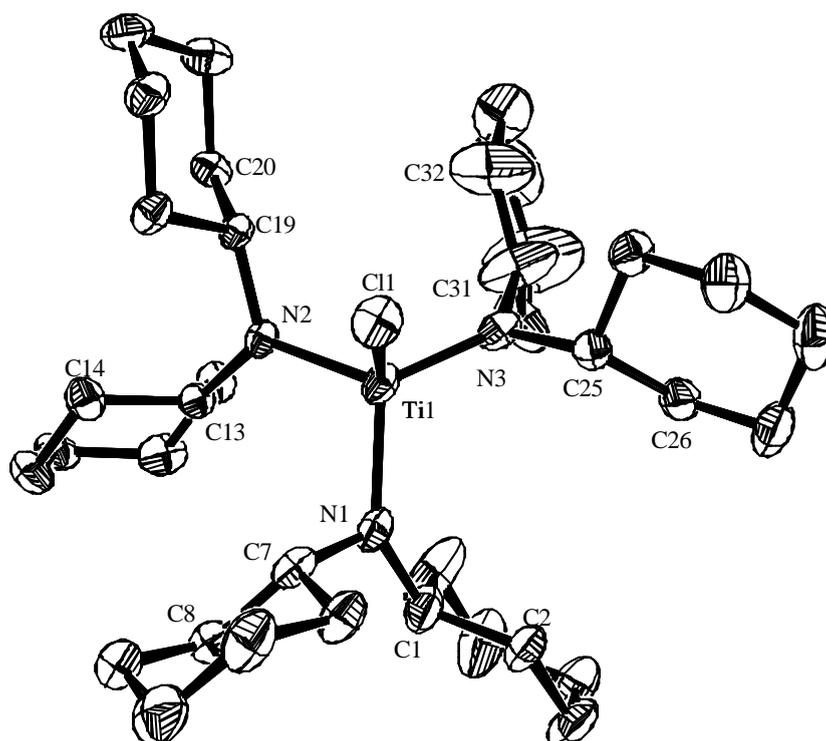


Abb. 3-11 Molekülstruktur von **36** (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in °: Ti1-N1 1.899(3), Ti1-N2 1.898(3), Ti1-N3 1.890(3), Ti1-Cl1 2.3134(11), N1-C1 1.475(5), N1-C7 1.480(5), N2-C13 1.485(4), N2-C19 1.480(4), N3-C25 1.489(5), N3-C31 1.498(5), N2-Ti1-N1 105.16(13), N3-Ti1-N1 113.38(14), N3-Ti1-N2 110.84(13), N1-Ti1-Cl1 110.80(10), N2-Ti1-Cl1 108.98(9), N3-Ti1-Cl1 107.63(9), C1-N1-C7 116.0(3), C1-N1-Ti1 136.8(3), C7-N1-Ti1 107.2(2), C19-N2-C13 121.5(3), C13-N2-Ti1 126.6(2), C19-N2-Ti1 111.7(2), C25-N3-C31 114.6(4), C25-N3-Ti1 108.0(2), C31-N3-Ti1 136.8(3)

Auch in dieser Verbindung ist das Titanatom tetraedrisch von den Liganden umgeben und die Winkel zwischen den Amidliganden weichen mit $105.16(13)^\circ$, $113.38(14)^\circ$ und $110.84(13)^\circ$ jeweils nur etwas vom Tetraederwinkel ab. Die Ti-N-Atomabstände sind mit $1.899(3) \text{ \AA}$, $1.898(3) \text{ \AA}$ und $1.890(3) \text{ \AA}$ nur noch etwas gegenüber einer Ti-N-Einfachbindung verkürzt und lassen auf eine Bindungsordnung schließen, die nur noch etwas größer als Eins ist. Dies ist auch durch die planare Umgebung an den Stickstoffatomen zu ersehen, da auch hier eine $\text{N}(p_p) \text{ ? Ti}(d_p)$ -Wechselwirkung durch eine sp^2 -Hybridisierung am Stickstoffatom

anzunehmen ist. Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungslängen liegen im arithmetischen Mittel bei 1.4845 Å und damit im Bereich normaler C_{sp^3} -N-Einfachbindungen. Die Ti-Cl-Bindung ist gegenüber den entsprechenden Ti-Cl-Bindungen in der zuvor diskutierten Verbindung **29** mit 2.3134(11) Å deutlich länger. Dies kann auf die Erhöhung der Elektronendichte am Titan aufgrund der schon beschriebenen $N(p_p) \rightarrow Ti(d_p)$ -Wechselwirkung, und der damit verbundenen Schwächung der $Cl(d_p) \rightarrow Ti(d_p)$ -Wechselwirkung zurückgeführt werden. Zusätzlich ist natürlich auch die räumliche Koordination des Titanzentrums durch die drei großen Amidliganden stark überfrachtet, wodurch der Chloridligand vom Titanzentrum weggedrängt wird.

3.2 Synthese und Charakterisierung von Monocyclopentadienyltitanamiden

Nachdem die Reihe der Cy_2N -Komplexe des Titans synthetisiert, charakterisiert und die Molekülstrukturen ermittelt werden konnten, und auch die praktische Anwendung als Katalysator in der Polymerisation von Styrol erfolgreich getestet wurde (s. Kapitel 3.8), sollte dieser Ligandentyp mit den klassischen Cp-Liganden kombiniert werden.

Aufbauend auf Erfahrungen und Ergebnissen der Untersuchungen und den Anwendungen seiner Verbindungen für die syndiotaktische Styrolpolymerisation von OKUDA war ein Interesse an gemischten Cyclopentadienylkomplexen mit Amidliganden geweckt. Daher sollten auch solche Komplexe in Verbindung mit den schon beschriebenen Liganden synthetisiert und charakterisiert werden.

3.2.1 Synthese und Charakterisierung von $Cy_2NTiCpCl_2$ (**37**)

Für die Darstellung dieser Komplexe bieten sich zwei Syntheserouten an. Zum einen kann ausgehend vom bereits beschriebenen und in guten Ausbeuten zugänglichen Komplex **31** ein Chloridligand durch einen Cyclopentadienylliganden ersetzt werden. Zum Anderen kann aber auch eine Amidgruppe über die bereits beschriebenen Wege in ein $CpTiCl_3$ System eingebracht werden.

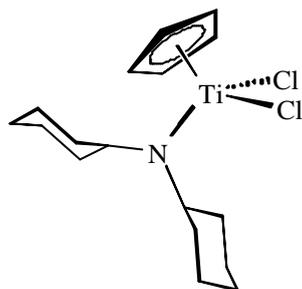
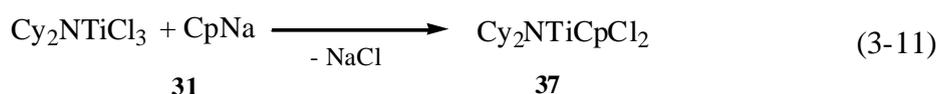


Abb. 3-12 Molekülaufbau von $\text{Cy}_2\text{NTiCpCl}_2$ (**37**)

Für die erste Syntheseroute wird **31** stöchiometrisch mit NaCp in THF umgesetzt und unter Rückfluss erhitzt, bis eine Farbaufhellung der Lösung von dunkelrot zu rot eintritt (Gl. 3-11). Danach wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen und das entstandene schwerlösliche NaCl abgetrennt. Nach Abkühlung auf 0 °C erhält man **37** in Form von roten, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen in einer Ausbeute von 69 %.



Alternativ kann auch ausgehend von CpTiCl_3 eine Umsetzung mit Cy_2NLi durchgeführt werden. Dazu wird CpTiCl_3 stöchiometrisch mit Cy_2NLi in THF umgesetzt, wobei hier ein Farbwechsel von gelb zu rot eintritt (Gl. 3-12). Anschließend wird analog zur vorhergehenden Synthese, nach dem Lösungsmittelwechsel von THF zu *n*-Hexan, LiCl aus der Reaktionsmischung abgetrennt und das Produkt in Form roter Kristalle in vergleichbaren Ausbeuten erhalten.



NMR-spektroskopisch konnten die Produkte beider Syntheserouten charakterisiert werden, wobei sich herausstellte, dass beide Produkte wie erwartet einen identischen Signalsatz besitzen. Im ^1H -NMR-Spektrum werden in einem Bereich von $d_{\text{H}} = 0.88$ bis 1.71 ppm die Signale der 20 Ringprotonen der Cyclohexylringe und das der zwei C_{ipso} -Protonen der Cyclohexylringe bei $d_{\text{H}} = 3.58$ ppm als Triplett beobachtet. Das Signal der fünf Ringprotonen des Cyclopentadienylringes wird hier im erwarteten Bereich von $d_{\text{H}} = 6.34$ ppm als scharfes

Singulett detektiert. Im ^{13}C -NMR wird das Signal der C_{para} -Atome bei $d_C = 25.8$ ppm, der C_{meta} -Atome bei $d_C = 27.0$ ppm und das Signal der C_{ortho} -Atome bei $d_C = 33.6$ ppm beobachtet. Das Signal der C_N -Kohlenstoffatome ist bei $d_C = 63.8$ ppm zu finden und die fünf Ringatome treten hier im zu erwartenden Bereich von $d_C = 117.2$ ppm auf.

Das Massenspektrum (EI, 70 eV) zeigt den Molekül-Ionenpeak von **37** ($[\text{M}]^+ : 363$) mit einer relativen Intensität von 35 %, wobei das Isotopenmuster des Molekül-Ionenpeaks gut mit dem theoretisch berechneten Isotopenmuster übereinstimmt. Die weitere Fragmentierung verläuft über eine Abspaltung eines Chloridliganden ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 100 %) und die Abspaltung des Cp-Ringes ($[\text{M} - \text{Cp}]^+$, 85 %). Weiterhin werden das Cy_2N - und das Cyclopentadienyl-Ion ($[\text{Cy}_2\text{N}]^+$, 95 % bzw. $[\text{Cp}]^+$, 8 %) beobachtet.

3.2.1.1 Molekülstruktur von $\text{Cy}_2\text{NTiCpCl}_2$ (**37**)

Auch von dieser Verbindung konnte die Molekülstruktur durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestimmt werden. **37** kristallisiert aus *n*-Hexan bei 0°C wie auch **29** in der Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$). Ein symmetrieunabhängiges Molekül liegt auf allgemeiner Punktlage, drei weitere symmetrieabhängige Moleküle werden über die Gleitspiegelebene n , die Schraubenachse 2_1 und ein Inversionszentrum i in der Zelle erzeugt. In Abbildung 3-13 wird das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse gezeigt.

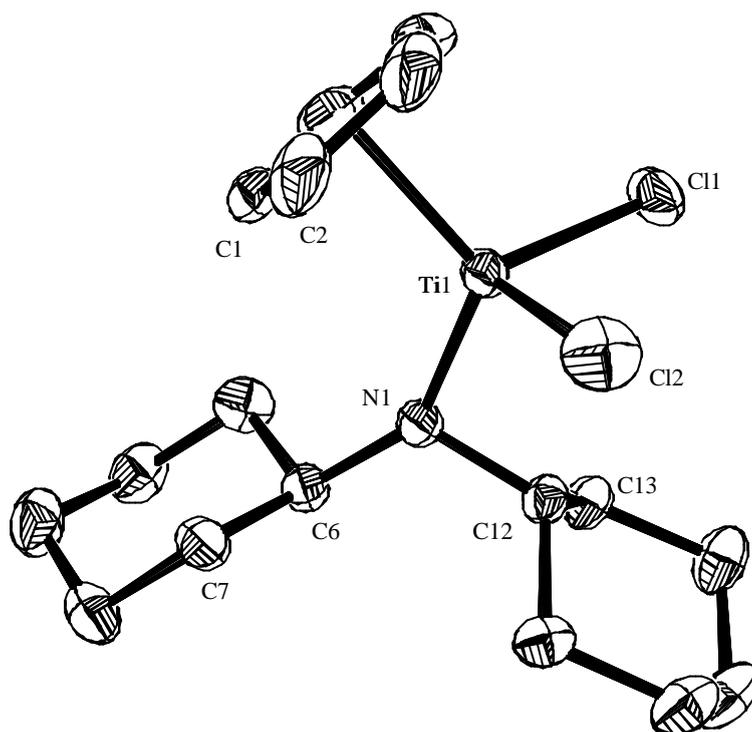


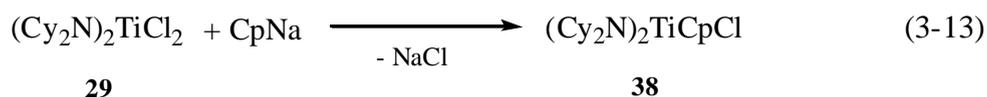
Abb. 3-13 Molekülstruktur von **37** (ohne HAtome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in °: Ti1-N1 1.8734(14), Ti1-Cl1 2.3113(6), Ti1-Cl2 2.3075(6), Ti1-Ct 2.040, N1-C6 1.482(2), N1-Cl2 1.493(2), N1-Ti1-Cl1 105.25(5), N1-Ti1-Cl2 106.96(5), N1-Ti1-Ct 116.38, Cl1-Ti1-Cl2 103.72(2), Cl1-Ti1-Ct 110.86, Cl2-Ti1-Ct1 112.68, C6-N1-C12 113.55(13), C6-N1-Ti1 146.71(12), C12-N1-Ti1 99.72(10), (Ct = Schwerpunkt C1 – C5)

Wie in den bisherigen Verbindungen ist auch hier das Zentralatom tetraedrisch von seinen Liganden umgeben. Nur der Winkel zwischen dem Amidliganden und dem Cyclopentadienylring ist mit 116.38° gegenüber **29** mit 115.61° zwischen den Amidliganden etwas geweitet, wodurch der Winkel zwischen den beiden Chloridliganden mit $103.72(2)^\circ$ etwas gestaucht wird. Da dieser Winkel somit deutlich kleiner ist, als im vergleichbaren Komplex **29** (zum Vergleich Cl1-Ti-Cl2 : $110.02(2)^\circ$), kann geschlossen werden, dass der Raumbedarf eines Cyclopentadienylringes in Kombination mit einem Cy_2N -Liganden, wie in **37**, etwas größer ist, als der Raumbedarf eines Cy_2N -Liganden in Kombination mit einem zweiten Amidliganden, da diese sich durch eine gegenseitige Verdrehung aus dem Weg gehen können. Der Ti-Ct-Abstand liegt mit 2.04 \AA im erwarteten Bereich. Während in dieser Verbindung der Titan-Stickstoff-Atomabstand ($1.8734(14) \text{ \AA}$) im gleichen Bereich wie in **29** zu finden ist, sind die Titan-Chlor-Bindungen signifikant länger (2.3094 \AA zu 2.2659 \AA), was auf den Einfluss des Cyclopentadienylliganden (π^5 -koordiniert) und deren daraus resultierende Abschwächung der $\text{Cl}(d_p) \text{ ? Ti}(d_p)$ -Wechselwirkung zurückgeführt werden kann. Auch hier ist am Stickstoffatom eine Winkelsumme von 359.98° zu finden, womit man hier auch von einer sp^2 -Hybridisierung am Stickstoffatom ausgehen und eine $\text{N}(p_p) \text{ ? Ti}(d_p)$ -

Wechselwirkung annehmen kann. Die C-N-Bindungen liegen in dieser Verbindung im Schnitt bei 1.4875 Å und damit auch hier im Bereich normaler C_{sp³}-N-Einfachbindungen.^[135]

3.2.2 Synthese und Charakterisierung von (Cy₂N)₂TiCpCl (**38**)

Nachdem es gelungen war, einen Cyclopentadienylliganden mit einem Cy₂N-Liganden in einem Titankomplex zu kombinieren, sollte auch die Kombination eines Cp-Liganden mit zwei Amidliganden getestet werden. Analog zu **37** sollte es möglich sein, in **29** einen Cp-Liganden einzubauen. Dazu wird **29** im stöchiometrischen Verhältnis mit Natriumcyclopentadienid (NaCp) umgesetzt (Gl. 3-13).



Hier wird eine Farbvertiefung von rot-orange zu rot beobachtet. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung wird **38** in Form dunkeloraner Kristalle erhalten, die mäßig gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit empfindlich sind. Die Ausbeute liegt bei 72 %.

Im ¹H-NMR werden die Signale aller 40 Ringprotonen der Cyclohexylringe zwischen d_H = 0.90 und 1.95 ppm beobachtet. Das Signal der insgesamt vier C_{ipso}-Protonen der Cyclohexylringe wird als Triplett bei d_H = 4.18 ppm, und das der fünf Ringprotonen des Cyclopentadienylringes als Singulett bei d_H = 6.25 ppm registriert. Die Signale der Ringkohlenstoffatome liegen im ¹³C-NMR in dieser Verbindung für die C_{para}-Atome bei δ_C = 26.4 ppm, für die C_{meta}-Atome bei δ_C = 27.8 ppm, für die C_{ortho}-Atome bei δ_C = 35.6 und die C_N-Kohlenstoffatome bei δ_C = 65.0 ppm. Die fünf C-Atome des Cyclopentadienylringes sind bei δ_C = 112.6 ppm zu beobachten.

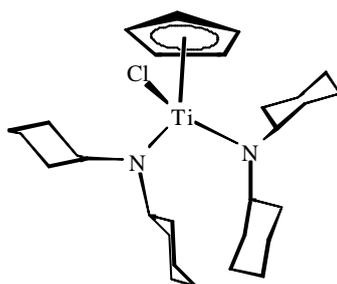


Abb. 3-14 Molekülaufbau von $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{TiCpCl}$ (**38**)

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) von **38** ist der Molekül-Ionenpeak ($[\text{M}]^+ : 508$) mit einer relativen Intensität von 34 % nachweisbar. Auch stimmt das Isotopenmuster des Molekül-Ionenpeaks sehr gut mit dem theoretisch berechneten Isotopenmuster überein. Die weitere Fragmentierung verläuft über eine Abspaltung eines Dicyclohexylamid-Fragmentes ($[\text{M} - \text{Cy}_2\text{N}]^+$, 95 %) und eine weitere Abspaltung eines Cyclohexylringes ($[\text{M} - \text{Cy}_2\text{N} - \text{Cy}]^+$, 95 %). Auch hier werden weiterhin das Dicyclohexylamid- und das Cyclopentadienyl-Ion beobachtet ($[\text{Cy}_2\text{N}]^+$, 62 % bzw. $[\text{Cp}]^+$, 22 %).

3.2.2.1 Molekülstruktur von $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{TiCpCl}$ (**38**)

Aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung konnten von dieser Verbindung für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. **38** kristallisiert, wie auch **37**, in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle, von denen drei über die schon für **37** beschriebenen Symmetrieoperationen erzeugt werden. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse wird in Abbildung 3-15 gezeigt.

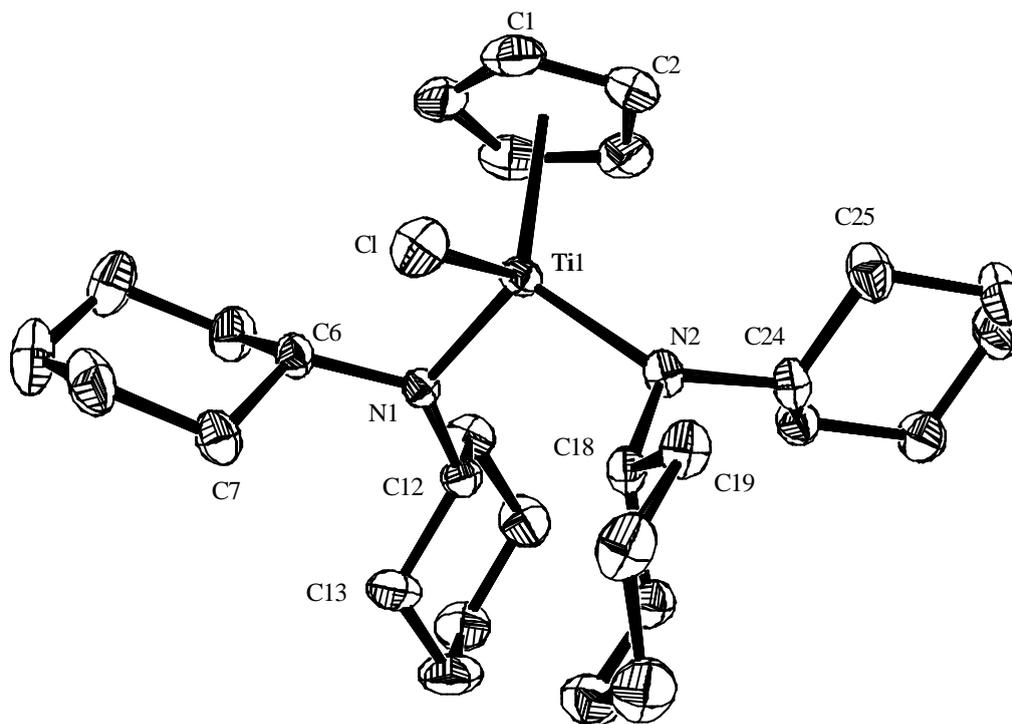


Abb. 3-15 Molekülstruktur von **38** (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in °: Ti1-N1 1.9079(19), Ti1-N2 1.918(2), Ti1-Cl1 2.3568(8), Ti1-Ct 2.094, N1-C6 1.478(3), N1-C12 1.480(3), N2-C18 1.499(3), N2-C24 1.482(3), N1-Ti1-N2 100.91(8), N1-Ti1-Cl1 103.26(6), N2-Ti1-Cl1 106.87(6), N1-Ti1-Ct 118.34, N2-Ti1-Ct 117.63, Cl1-Ti1-Ct 108.42, C6-N1-C12 122.29(19), C6-N1-Ti1 110.82(15), C12-N1-Ti1 126.15(15), C18-N2-C24 112.41(18), C18-N2-Ti1 104.15(14), C24-N2-Ti1 143.36(16), (Ct = Schwerpunkt C1 – C5)

Wie in den bisherigen Verbindungen ist auch hier das Titanatom tetraedrisch von seinen Liganden umgeben. Durch den großen Raumbedarf der Liganden sind aber größere Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel zu beobachten. So sind die Winkel zwischen den Amidliganden und dem Zentrum des Cyclopentadienylringes mit 118.34° und 117.63° stark geweitet, während der Winkel zwischen den beiden Amidliganden hier gestaucht ist ($100.91(8)^\circ$), da diese sich gegeneinander verdrehen und sich somit aus den Weg gehen können. Aus dem großen Raumbedarf der Liganden und den schon diskutierten $N(p_p)$? $Ti(d_p)$ - und $Cl(d_p)$? $Ti(d_p)$ -Wechselwirkungen resultieren auch die großen Atomabstände in diesem Komplex. So ist hier die bisher weiteste Titan-Chlor-Bindungslänge mit $2.3568(8)$ Å zu finden. Auch die Titan-Stickstoff-Atomabstände sind mit $1.9079(19)$ Å und $1.918(2)$ Å signifikant länger, als in der vergleichbaren Verbindung **29**. Die N-Atome sind wiederum planar koordiniert, womit auch hier von einer sp^2 -Hybridisierung am N-Atom ausgegangen werden kann. Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen sind in diesem Komplex durchschnittlich 1.4848 Å lang und liegen damit im Bereich normaler C_{sp^3} -N-Einfachbindungen. Die Ti-Ct-Abstand ist mit 2.094 Å geringfügig größer als in **37**.

3.3 Vergleichende Diskussion ausgewählter Struktur- und NMR-Daten der Dicyclohexyltitanamide 29, 31, 32 und 36 - 38

Die Molekülstrukturen von 29, 31, 32, und 36 - 38 konnten wie bereits erwähnt durch die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle ermittelt werden. Abbildung 3-16 zeigt eine Übersicht dieser Verbindungen. Nachfolgend sollen ausgewählte Strukturdaten mit Literaturdaten von CpTiCl_3 [141] (I), Cp^*TiCl_3 [142] (II), Cp_2TiCl_2 [143] (III) und $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ [144] (IV) verglichen werden.

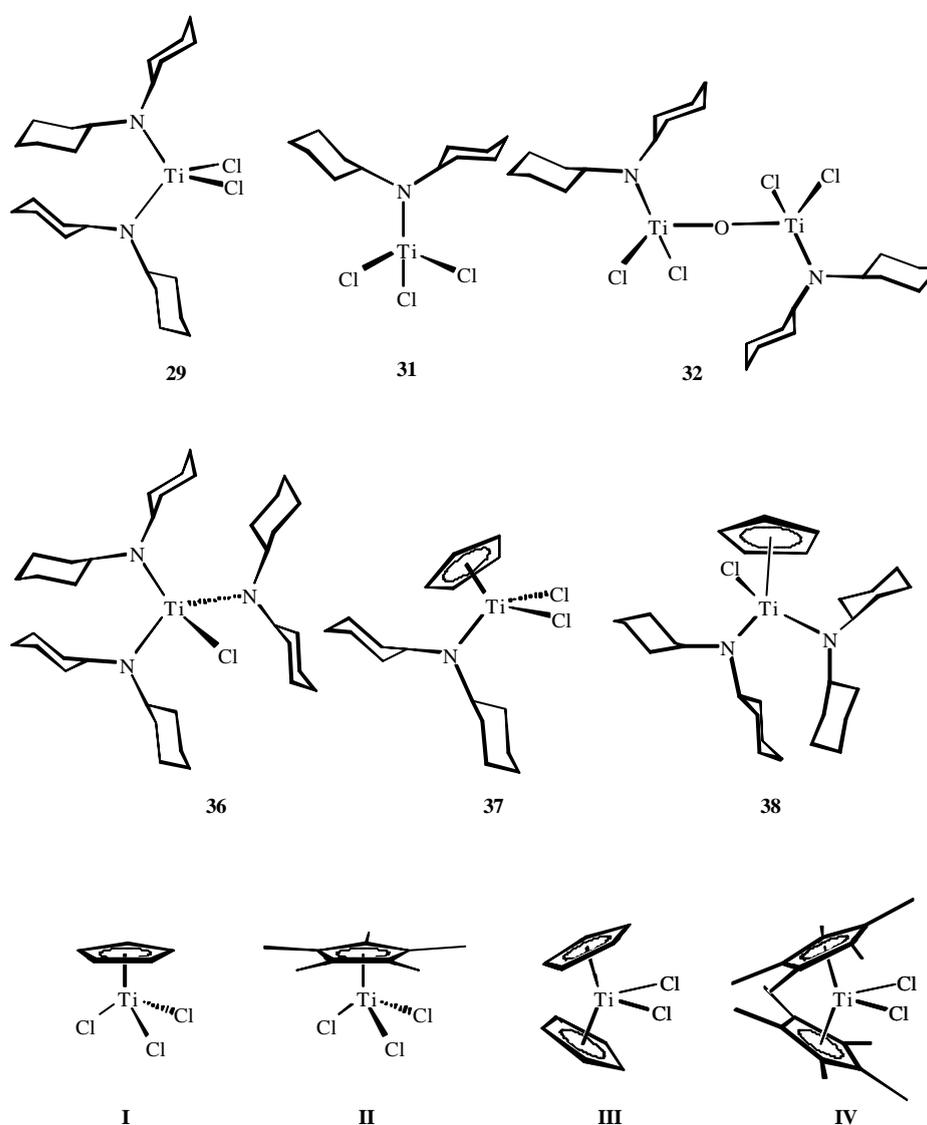


Abb. 3-16 Übersicht der nachfolgend diskutierten Verbindungen

Alle Verbindungen sind aus gesättigten *n*-Hexanlösungen bei 0 °C kristallisiert. Die Molekülstrukturen zeigen in allen Fällen eine verzerrt tetraedrische Koordination des

Titanzentrums. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3-1 zusammengestellt.

Tab. 3-1 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **29**, **31**, **32**, **36** – **38** im Vergleich zu CpTiCl₃^[141] (**I**), Cp*TiCl₃^[142] (**II**), Cp₂TiCl₂^[143] (**III**) und Cp*₂TiCl₂^[144] (**IV**) (Ct: Schwerpunkt der Cyclopentadienyl-Ringkohlenstoffatome)

	Ti-Cl	Ti-N	Ti-Ct	N-Ti-N	N-Ti-Cl	Cl-Ti-Cl	Ct-Ti-Cl
I	2.223 ⁴		2.010			102.87 ⁴	115.5 ⁴
II	2.242 ⁴		2.020			103.17 ⁴	115.21 ⁴
III	2.364 ⁴		2.058 ⁴	130.85(5) ⁵		94.43(6)	
IV	2.349 ⁴		2.128 ⁴	137.4(1) ⁵		92.94(4)	
31	2.216 ⁴	1.813(2)			109.15 ⁴	109.79 ⁴	
29	2.266 ⁴	1.8652 ⁴		115.61(6)	108.12 ⁴	110.02(2)	
32	2.245 ⁴	1.8294(13)			109.96 ⁴	112.54(3)	
36	2.3134(11)	1.896 ⁴		109.79 ⁴	109.14 ⁴		
37	2.309 ⁴	1.8734(14)	2.040	116.38 ⁶	106.11 ⁴	103.72(2)	111.77 ⁴
38	2.3568(8)	1.913 ⁴	2.094	100.91(8)	105.07 ⁴		108.42

Wie in Tabelle 3.1 zu ersehen ist, liegen die Titan-Chlor-Atomabstände in den vergleichbaren Verbindungen **I** und **31**, sowie **III** und **29** in ähnlichen Bereichen. Wobei die Amidverbindung **31** mit 2.216 Å einmal eine geringfügig kleinere Ti-Cl-Bindungslänge (zum Vergleich 2.223 Å in **I**) und die Bisamidverbindung **29** (im Mittel 2.266 Å) eine geringfügig größere Bindungslänge besitzen, als die Vergleichbare Verbindung **III** (2.365 Å). Im Vergleich dazu liegt der Ti-Cl-Atomabstand in der Cp*-Verbindung **II** mit 2.242 Å im Mittel deutlich über denen, der beiden anderen Verbindungen. Im Gegensatz dazu liegen die Winkel zwischen den Chloridliganden in den Verbindungen **29** und **31** mit 110.02° und 109.79° über denen der Verbindungen **I** und **II** mit 102.87° und 103.17°. Damit ist die tetraedrische Umgebung des Titanzentrums in **29**, **31**, **32** und **36** – **38** deutlich besser realisiert als in den Mono- und Biscyclopentadienylkomplexen **I** bis **VI**. In Verbindung **37** liegt der Ti-Cl-Atomabstand mit im Mittel von 2.309 Å geringfügig über dem der Verbindung **29**, aber unter denen der vergleichbaren Verbindung **III** (2.364 Å) und **IV** (2.349 Å). Der Winkel zwischen den beiden Chloratomen liegt in Verbindung **37** mit 103.72° deutlich über denen der Vergleichbaren disubstituierten Verbindungen **III** (94.43°) und **IV** (92.94°). Während die bisherigen Daten im Grunde auf eine gute Übereinstimmung des geometrischen Anspruchs

⁴ arithmetisches Mittel

⁵ Ct-Ti-Ct

⁶ N-Ti-Ct

von Amidligand und den Cp-Systemen deuten, liegt bei den disubstituierten Systemen **29** und **37** der Winkel zwischen den großen Ligandensystemen (Amid-Tian-Amid bzw. Amid-Titan-Cp) mit 115.61° und 116.38° signifikant unter denen, der Verbindungen **III** (130.85°) und **IV** (137.4°). Die Ti-N-Bindungslängen nehmen in den Verbindungen von 1.913 \AA (**38**) über 1.896 \AA (**36**), 1.8734 \AA (**37**), 1.8652 \AA (**29**) zu 1.813 \AA (**31**) stetig ab, welches auf die zunehmende Bindungsordnung der Amidliganden und damit auf einen steigenden Doppelbindungsanteil in der Ti-N-Bindung deutet. Die Ti-N-Bindungslängen liegen somit im Bereich von Ti-N-Bindungslängen in Titanamiden, für die Werte von $1.852(4)$ bis $1.92(2) \text{ \AA}$ gefunden werden.^[145, 146] Ti-N-Doppelbindungen werden mit Bindungslängen von $1.719(3)$ bis $1.720(2) \text{ \AA}$ angegeben.^[147, 148] Dafür sprechen auch die planaren Geometrien an den N-Atomen der Liganden, deren Winkelsummen nur unwesentlich von 360° abweichen. Für den steigenden Doppelbindungsanteil spricht auch, dass in dieser Verbindung die kürzesten Ti-Cl-Bindungslängen gefunden werden. Mit steigender Anzahl der Liganden und damit steigendem sterischen Anspruch am Titanzentrum steigt auch der Ti-Cl-Atomabstand von 2.216 \AA in **31**, über 2.266 \AA (**29**), 2.309 \AA (**37**), 2.3134 \AA (**36**) auf bis zu 2.3568 \AA in **38**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal der C_{ipso} -Protonen mit steigendem sterischen Anspruch am Titanzentrum zunehmend zu tieferem Feld verschoben. In **31**, mit nur einem Amidliganden wird dieses Signal bei $d_{\text{H}} = 3.52 \text{ ppm}$ beobachtet, während es bei **29** (zwei Amidliganden) bei $d_{\text{H}} = 3.76 \text{ ppm}$ liegt. Kommen weitere Liganden hinzu, wie in **36**, wird dieses Signal bei $d_{\text{H}} = 4.06 \text{ ppm}$ gefunden. Bei **38**, der Verbindung mit dem größten sterischen Anspruch am Titanzentrum (zwei Amid- und ein Cp-Ligand) liegt dieses Signal bei $d_{\text{H}} = 4.18 \text{ ppm}$.

Tab. 3-2 Ausgewählte chemische Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm] der Verbindungen **29**, **31**, **32**, **36** – **38**

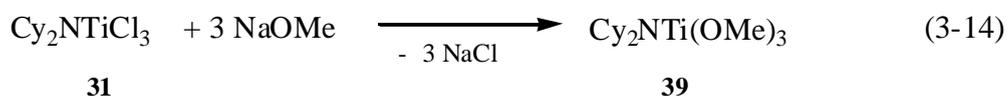
	31	29	32	36	37	38
$C_{\text{ipso}}\text{-H}$	3.52	3.76	3.53	4.06	3.58	4.18
Ring-H	0.85-1.72	1.03-1.95	0.89-1.87	0.88-2.12	0.88-1.71	0.90-1.95

3.4 Synthese und Charakterisierung von Dicyclohexylamid-methoxidkomplexen des Titans

Die bisher synthetisierten Katalysatorsysteme für die Polymerisation von Styrol sind unter technischen Bedingungen, bei Verwendung von MAO als Cokatalysator nicht optimal (vgl. Kap. 3.8). Daher sollte ausgehend von den $(\text{Cy}_2\text{N})_x\text{TiCl}_{4-x}$ -Komplexen nun versucht werden, die Chloridliganden der Verbindungen durch Alkoxidreste zu ersetzen. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die Verbindungsklasse $\text{Cy}_2\text{NTiCl}_3$ (**31**) gelegt, da hier die höchsten Aktivitäten bzw. Umsätze bei der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol erhalten wurden (siehe Kapitel 3.8). In Anlehnung an ein Katalysatorsystem der DOW-Chemicals, dem [656]-Titantrismethoxid ($[\text{656}]\text{Ti}(\text{OMe})_3$) (**44**), sollten die Chloridliganden gegen Methoxidgruppen ausgetauscht werden.

3.4.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cy}_2\text{NTi}(\text{OMe})_3$ (**39**)

Für den einfachsten Austausch der Chloridliganden bietet sich die Umsetzung des $\text{Cy}_2\text{NTiCl}_3$ (**31**) mit Natriummethanolat (NaOMe) in THF an. Dazu wird eine Lösung von **31** in THF mit drei Äquivalenten NaOMe in THF bei Raumtemperatur umgesetzt (Gl. 3-14). Dabei tritt nach kurzer Zeit ein Farbumschlag von rot nach gelb ein. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen, das schwerlösliche NaCl abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Der Komplex **39** wird in Form einer gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit nur mäßig empfindlichen gelborangen Flüssigkeit erhalten.



Im ^1H -NMR werden die Signale der 20 Ringprotonen der Cyclohexylringe in einem Bereich von $\delta_{\text{H}} = 0.82$ bis 1.81 ppm beobachtet. Das Signal der zwei *ipso*-Protonen ist als Triplet bei $\delta_{\text{H}} = 2.50$ ppm zu beobachten und die neun Protonen der Methoxidgruppen zwischen $\delta_{\text{H}} = 4.02$ und 4.40 ppm. In dieser Verbindung sind im ^{13}C -NMR die Signale der Ringkohlenstoffatome der Cyclohexylringe bei $\delta_{\text{C}} = 22.8$ ($\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 25.5 ($\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 35.0 ($\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$),

NMR-spektroskopisch konnte diese Verbindung charakterisiert werden. Dabei werden die Signale der Protonen der Cyclohexylringe im $^1\text{H-NMR}$ in einem Bereich von $\delta_{\text{H}} = 0.93$ bis 1.81 ppm beobachtet. Die Signale der C_{ipso} -Protonen werden in dieser Verbindung als Triplet bei $\delta_{\text{H}} = 2.51$ ppm detektiert. Weiterhin werden in einem Bereich, der Methoxidgruppen zugeordnet werden kann, Signale für fünf unterschiedlich koordinierte CH_3 -Gruppen beobachtet. Die Signale dieser Protonen liegen bei $\delta_{\text{H}} = 4.00, 4.18, 4.25, 4.36$ und 4.41 ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ werden die Signale dieser CH_3 -Gruppen bei $\delta_{\text{C}} = 60.7, 61.5, 62.1, 63.0$ und 63.6 ppm beobachtet. Ebenso können die Signale der Cyclohexylringe zugeordnet werden. C_{para} bei $\delta_{\text{C}} = 25.5$ ppm, C_{meta} bei $\delta_{\text{C}} = 26.3$ ppm und C_{ortho} bei $\delta_{\text{C}} = 34.5$ ppm. Die C_{N} -Kohlenstoffatome werden bei $\delta_{\text{C}} = 53.2$ ppm gefunden.

Aufgrund dieser NMR-Daten, und der Tatsache, dass an einem Titanzentrum nicht fünf verschiedene Methoxidgruppen koordiniert sein können, muss davon ausgegangen werden, dass es sich bei dieser Verbindung um einen mehrkernigen Komplex handeln muss.

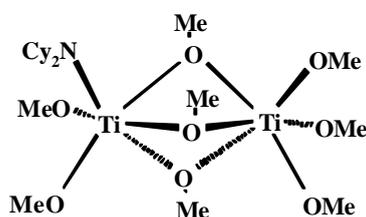


Abb. 3-18 Molekularaufbau einer Struktureinheit von $[\text{Cy}_2\text{NTi}_2(\text{OMe})_8\text{Na}]_4$ (**40**)

Endgültige Aussagen zur Strukturaufklärung dieser Verbindung konnten durch eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

3.4.2.1 Molekülstruktur von $[\text{Cy}_2\text{NTi}_2(\text{OMe})_8\text{Na}]_4$ (**40**)

Die Molekülstruktur konnte durch die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestimmt werden. **40** kristallisiert aus *n*-Hexan bei 0 °C in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ ($Z = 4$). Abbildung 3-19 zeigt aus dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse eine Struktureinheit dieser mehrkernigen Verbindung.

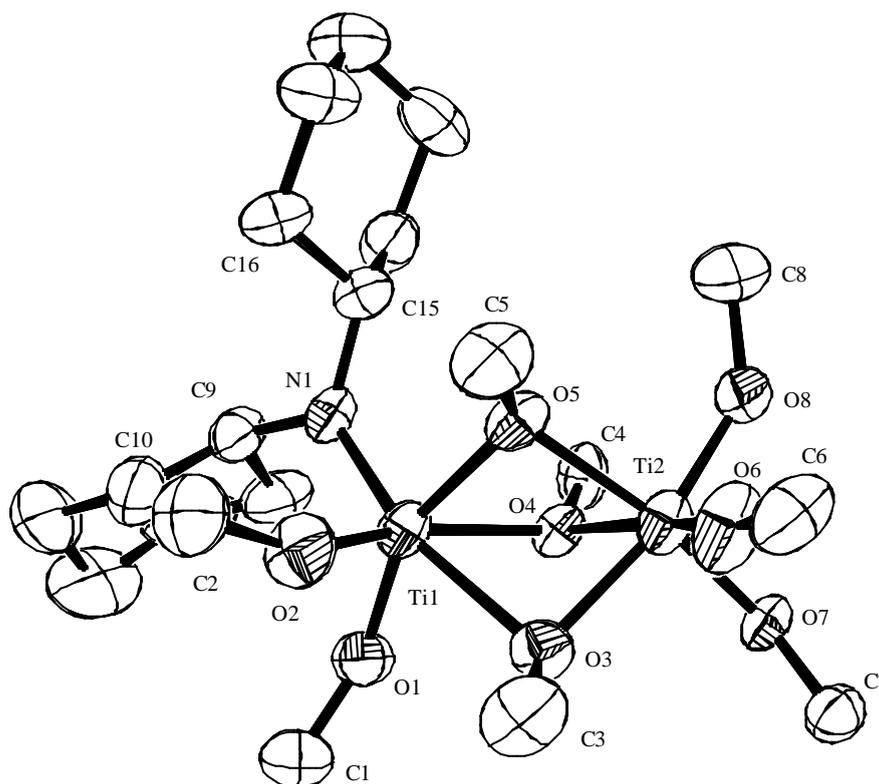


Abb. 3-19 Molekülstruktur einer Struktureinheit des Titankomplexes **40** (ohne Na-Atome und H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und –winkel in °: Ti1-O1 1.849(6), Ti1-O2 1.839(5), Ti1-O3 2.282(6), Ti1-O4 2.084(5), Ti1-O5 2.064(6), Ti1-N1 1.935(6), N(1)-C(9) 1.474(10), N(1)-C(15) 1.489(10), Ti2-O3 2.034(6), Ti2-O4 2.068(5), Ti2-O5 2.062(5), Ti2-O6 1.775(6), Ti2-O7 1.910(5), Ti2-O8 1.891(6), O1-C1 1.439(11), O2-C2 1.394(10), O3-C3 1.456(9), O4-C4 1.426(9), O5-C5 1.425(9), O6-C6 1.355(10), O7-C7 1.448(9), O8-C8 1.422(10), O1-Ti1-O2 96.4(3), O2-Ti1-O5 92.6(3), O1-Ti1-O4 89.6(2), O2-Ti1-O3 90.2(2), O1-Ti1-O3 83.9(2), O1-Ti1-N1 101.6(3), O2-Ti1-N1 104.0(3), O4-Ti1-N1 97.6(2), O5-Ti1-N1 98.2(2), O6-Ti2-O8 100.5(3), O6-Ti2-O7 100.5(3), O8-Ti2-O7 90.6(2), O6-Ti2-O3 94.2(3), O7-Ti2-O3 94.0(2), O6-Ti2-O5 96.4(3), O8-Ti2-O5 92.0(2), O8-Ti2-O4 92.0(2), O7-Ti2-O4 88.3(2), Ti2-O3-Ti1 89.3(2), Ti2-O4-Ti1 94.11(19), Ti2-O5-Ti1 94.9(2), C9-N1-C15 114.4(6), C9-N1-Ti1 125.5(5), C15-N1-Ti1 119.7(5).

Im Gegensatz zu den bisherigen Verbindungen ist das Titan hier nicht mehr tetraedrisch, sondern oktaedrisch von seinen Liganden umgeben. Dabei zeigt die Molekülstruktur eine verzerrt oktaedrische Koordination an beiden Titanzentren. Die Chloridliganden der Ausgangsverbindung wurden vollständig gegen Methoxidgruppen substituiert. Drei Methoxidliganden sind μ^2 -OMe gebunden und dienen als Brücke zu einem weiteren

Titanzentrum, bei dem sogar der Cy_2N -Ligand gegen eine Methoxidgruppe ausgetauscht ist. So trägt dieses Titanzentrum drei endständige Methoxidliganden, das andere Titanzentrum zusätzlich zu seinem verbliebenen Amidliganden zwei weitere Methoxidliganden.

Die Ti-O-Atomabstände der fünf endständigen Methoxidgruppen sind mit 1.853 Å (arithmetisches Mittel) in dieser Verbindung vergleichbar mit den Bindungslängen in **32**, so dass auch hier ein möglicher Ti-O-Doppelbindungsanteil durch $\text{O}(\text{p}_p) \rightarrow \text{Ti}(\text{d}_p)$ -Wechselwirkungen angenommen werden kann. Dagegen sind die Ti-O-Bindungslängen der verbrückenden Methoxidgruppen mit 2.099 Å (Mittelwert) deutlich länger, liegen aber nur geringfügig über denen bekannter μ^2 -O-verbrückter Alkoxidkomplexe des Titans.^[149] Die O-C-Bindungslängen der endständigen Methoxidgruppen liegen mit durchschnittlich 1.416 Å etwas unterhalb der O-C-Bindungslängen der μ^2 -O-verbrückenden Gruppen mit 1.436 Å. Die Ti-N-Bindungslänge ist mit 1.935(6) Å länger als in den bisherigen Amidokomplexen, was mit einer Abschwächung der $\text{N}(\text{p}_p) \rightarrow \text{Ti}(\text{d}_p)$ -Wechselwirkung durch die verstärkten $\text{O}(\text{p}_p) \rightarrow \text{Ti}(\text{d}_p)$ -Wechselwirkungen erklärt werden kann. Die planare Koordination des Stickstoffatoms mit einer Winkelsumme von 359.6° lässt aber auch hier auf eine sp^2 -Hybridisierung schließen. Die durchschnittlichen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungslängen liegen mit 1.4815 Å im Bereich normaler C_{sp^3} -N-Einfachbindungen.

Von diesen Struktureinheiten sind wiederum vier über Natriumatome miteinander verbrückt, so dass die resultierende Formeleinheit $[\text{Cy}_2\text{NTi}_2(\text{OMe})_8\text{Na}]_4$ ist. Abbildung 3-20 zeigt die Molekülstruktur als Draufsicht. Zur besseren Übersicht sind die Cyclohexylringe und Methylgruppen nicht gezeigt.

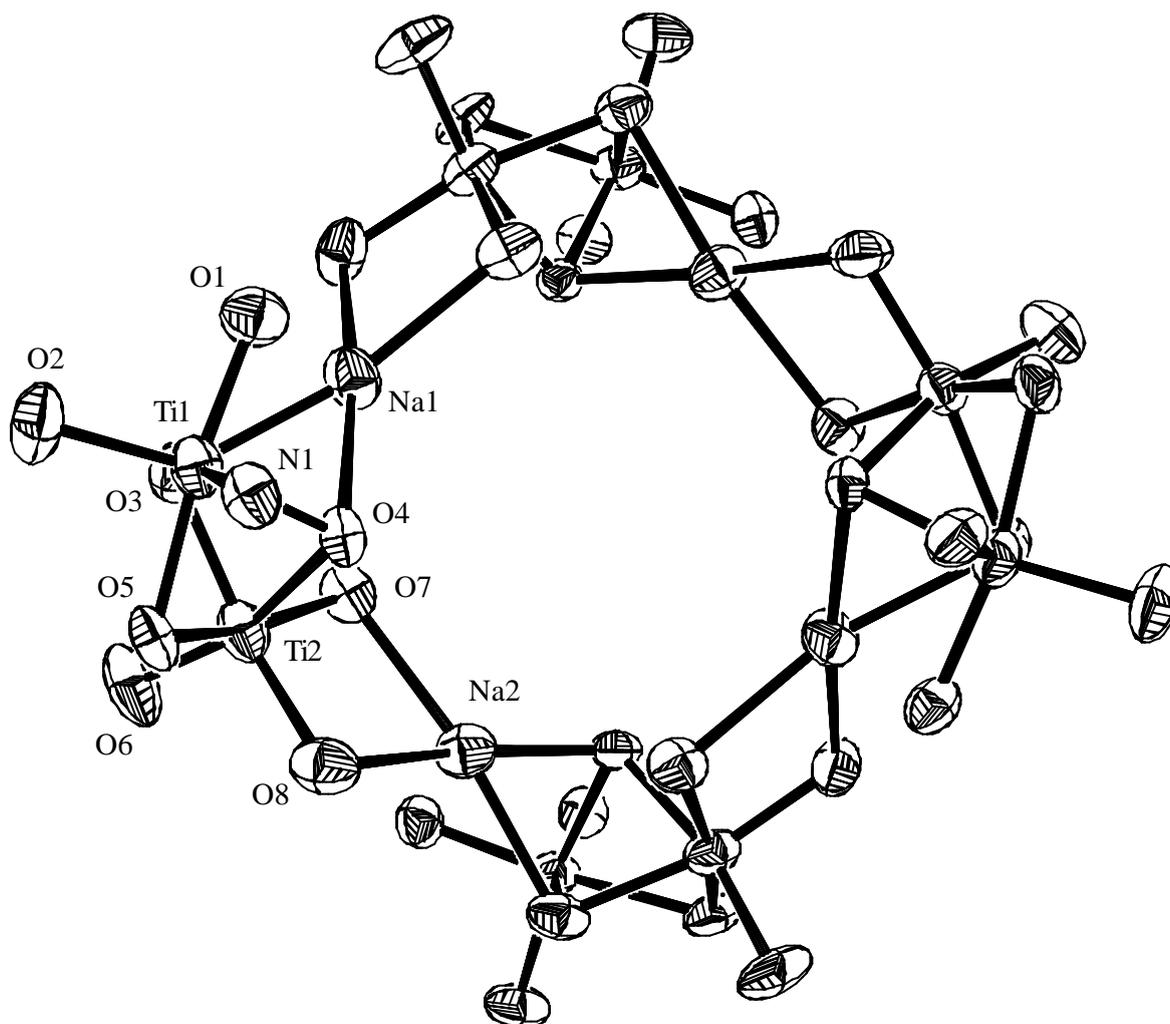


Abb. 3-20 Molekülstruktur des Titankomplexes **40** (ohne H-Atome, C-Atome an den Methoxidgruppen und ohne Cyclohexylringe an den Amidgruppen)

Dabei darf diese Draufsicht aber nicht dahingehend gedeutet werden, dass es sich hier um eine planare, ringförmige Struktur handelt. Vielmehr ist die Struktur stark durchgebogen bzw. gefaltet, da die einzelnen Struktureinheiten jeweils im 90° Winkel über Natriumatome miteinander verbunden sind. Abbildung 3-21 zeigt die Seitenansicht dieser Verbindung.

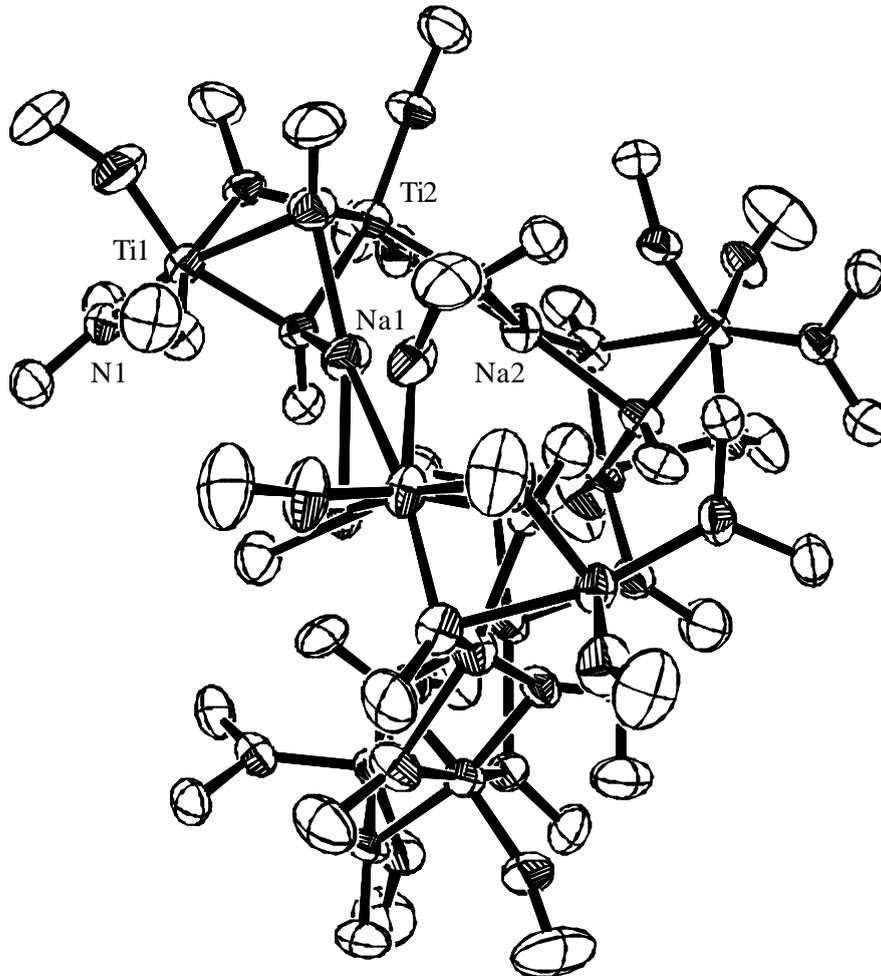


Abb. 3-21 Seitenansicht der Molekülstruktur des Titanokomplexes **40** (ohne H-Atome und Cyclohexylringe an den Amidgruppen).

Eine weitere Besonderheit dieser Verbindung ist die Tatsache, dass die Oktaeder, die durch die Liganden der Titanatome gebildet werden, in diesem Fall flächen- und nicht kantenverknüpft sind, wie in Abbildung 3-22 dargestellt ist. Dies ist für eine Titanverbindung dieser Oxidationsstufe sehr ungewöhnlich.

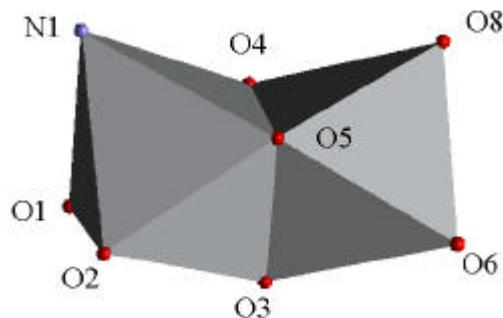
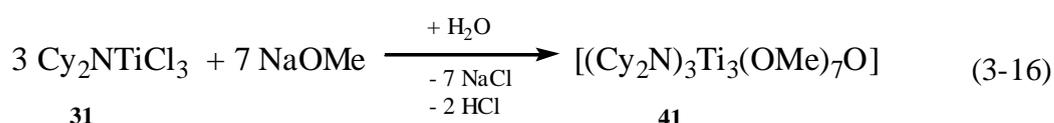


Abb. 3-22 Flächenverknüpfte Titanoktaeder des Komplexes **40**

3.4.3 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Ti}_3(\text{OMe})_7\text{O}]$ (**41**)

Wird die Verbindung **31** mit 2.5 Äquivalenten NaOMe in THF bei Raumtemperatur umgesetzt, beobachtet man auch hier eine spontane Farbänderung der Lösung von rot nach gelb (Gl. 3-16). Wie in der vorhergehenden Umsetzung wird nach analoger Aufarbeitung ein Feststoff in geringen Ausbeuten (unter 10 %) erhalten. Nach der Umkristallisation aus *n*-Hexan fällt **41** in Form gelber, mäßig gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit empfindlicher Kristalle an.



Die Signale der chemischen Verschiebungen der Ringprotonen der Cyclohexylringe werden bei dieser Verbindung im ^1H -NMR in einem Bereich von $\delta_{\text{H}} = 0.95$ bis 1.83 ppm beobachtet, die Signale der *ipso*-Protonen bei $\delta_{\text{H}} = 2.53$ ppm als Triplett detektiert. Wie im Komplex **40** werden auch in dieser Verbindung im Bereich von Methoxidgruppen Signale für mindestens drei unterschiedlich koordinierte Methoxidgruppen beobachtet. Diese treten in einem Bereich von $\delta_{\text{H}} = 3.98$ bis 4.68 ppm auf. Im ^{13}C -NMR liegen die Signale dieser Methoxidgruppen bei $\delta_{\text{C}} = 61.0$, 62.2 und 63.5 ppm. Ebenso können die Signale der Cyclohexylringe eindeutig zugeordnet werden. C_{para} bei $\delta_{\text{C}} = 25.5$ ppm, C_{meta} bei $\delta_{\text{C}} = 26.7$ ppm und C_{ortho} bei $\delta_{\text{C}} = 34.9$ ppm. Die C_{N} -Kohlenstoffatome liegen bei $\delta_{\text{C}} = 53.1$ ppm.

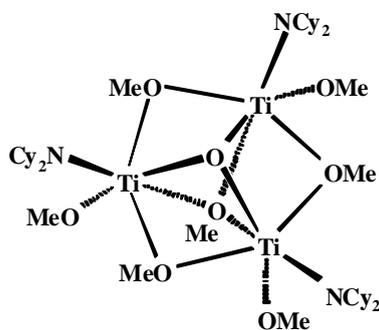


Abb. 3-23 Molekülaufbau von $[(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Ti}_3(\text{OMe})_7\text{O}]$ (**41**)

Wie bei **40** konnte auch hier nur eine Röntgenstrukturanalyse endgültige Aussagen zur Strukturaufklärung liefern.

3.4.3.1 Molekülstruktur von $[(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Ti}_3(\text{OMe})_7\text{O}]$ (**41**)

Die Molekülstruktur von **41** konnte durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestimmt werden. **41** kristallisiert aus *n*-Hexan bei 0°C in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$). Ein symmetrieunabhängiges Molekül liegt dabei auf allgemeiner Punktlage, drei weitere symmetrieabhängige Moleküle werden über die Gleitspiegelebene c , die Schraubenachse 2_1 und das Inversionszentrum i in der Elementarzelle erzeugt. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 3-24 gezeigt.

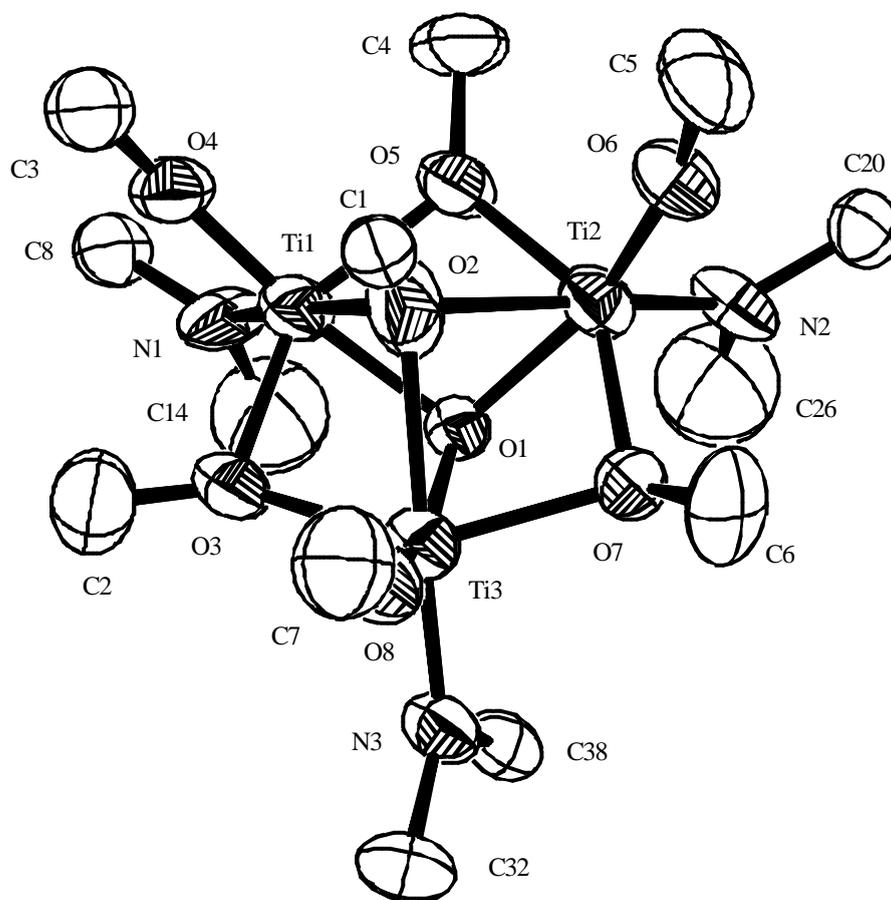


Abb. 3-24 Molekülstruktur des Titankomplexes **41** (ohne H-Atome und Cyclohexylringe an den Stickstoffatomen). Ausgewählte Bindungslängen in Å und –winkel in °: Ti1-O4 1.801(9), Ti1-N1 1.890(10), Ti1-O1 1.991(8), Ti1-O5 2.033(9), Ti1-O3 2.032(9), Ti1-O2 2.289(14), O2-C1 1.042(16), O3-C2 1.43(2), O4-C3 1.381(16), O5-C4 1.408(15), N1-C14 1.46(2), N1-C8 1.496(15), O4-Ti1-N1 96.3(4), O4-Ti1-O1 156.4(4), N1-Ti1-O1 107.3(4), O4-Ti1-O5 100.1(4), N1-Ti1-O5 104.4(5), O1-Ti1-O5 75.1(3), O4-Ti1-O3 100.4(4), N1-Ti1-O3 102.0(5), O1-Ti1-O3 74.4(4), O5-Ti1-O3 144.3(3), O4-Ti1-O2 87.3(5), N1-Ti1-O2 176.2(5), O1-Ti1-O2 69.1(4), O5-Ti1-O2 76.0(4), O3-Ti1-O2 76.1(4), Ti3-O1-Ti2 99.0(3), Ti3-O1-Ti1 99.1(4), Ti2-O1-Ti1 98.7(4), C1-O2-Ti2 131.8(16), C1-O2-Ti1 129.6(14), Ti2-O2-Ti1 82.4(5), Ti2-O2-Ti3 82.0(5), Ti1-O2-Ti3 82.3(5), Ti1-O3-Ti3 95.9(4), C3-O4-Ti1 160.7(9), C14-N1-C8 110.7(12), C14-N1-Ti1 118.0(11), C8-N1-Ti1 131.1(9).

Wie in **40** handelt es sich auch hier um einen mehrkernigen Titankomplex, bei dem die Titanzentren oktaedrisch von ihren Liganden koordiniert sind. Die drei Titanatome sind jeweils ringförmig über Methoxidgruppen in einer Ebene miteinander verknüpft. Außerdem werden die drei Titanatome über einen weiteren Methoxidliganden unterhalb der von den Titanatomen gebildeten Ringebene μ^3 koordiniert, gleiches passiert oberhalb der Ebene, nur wird dort ein Sauerstoffatom ebenfalls μ^3 koordiniert, welches wahrscheinlich über Feuchtigkeitsreste in die Reaktion eingebracht wurde. Jedes Titanatom trägt außerdem noch eine endständige Methoxidgruppe wie auch noch den verbliebenen Cy_2N -Liganden, so dass in dieser Verbindung kein Verlust an Cy_2N -Liganden wie in der vorhergehenden Synthese von **40** auftritt.

Die Sauerstoff-Titan-Bindungslängen der endständigen Methoxidliganden liegen mit $1.801(9) \text{ \AA}$ im Bereich der Ti-O-Bindungslänge in **32**, so dass auch hier ein starker Doppelbindungscharakter durch $\text{O}(\text{p}_p) \rightarrow \text{Ti}(\text{d}_p)$ -Wechselwirkungen angenommen werden kann. Dagegen liegen die Bindungslängen der zweifach verbrückenden μ^2 -Sauerstoffatome der Methoxidgruppen im Mittel bei 2.033 \AA , die der dreifach verbrückenden Methoxidgruppe sogar im Mittel bei 2.290 \AA . Im Gegensatz dazu ist der Atomabstand des dreifach verbrückenden μ^3 -Sauerstoffatoms zu den Titanatomen im Mittel mit 1.981 \AA signifikant kürzer und liegt damit in einem Bereich wie er auch in der Literatur gefunden wird.^[150 – 154] Der Mittelwert der C-O-Bindungslängen der μ^2 -verbrückenden Methoxidgruppen liegt mit 1.463 \AA deutlich über dem, der endständigen Gruppen mit 1.381 \AA . Die Stickstoff-Titan-Atomabstände liegen im Mittel mit 1.891 \AA im Bereich einer Doppelbindung, so dass auch hier von starken $\text{N}(\text{p}_p) \rightarrow \text{Ti}(\text{d}_p)$ -Wechselwirkungen ausgegangen und damit ein starker Doppelbindungscharakter angenommen werden kann. Dafür spricht wieder die planare Koordination an den Stickstoffatomen mit Winkelsummen, die nur unwesentlich von 360° abweichen. Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungslängen liegen durchschnittlich bei 1.50 \AA und damit im Bereich einfacher $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-N}$ -Bindungen.

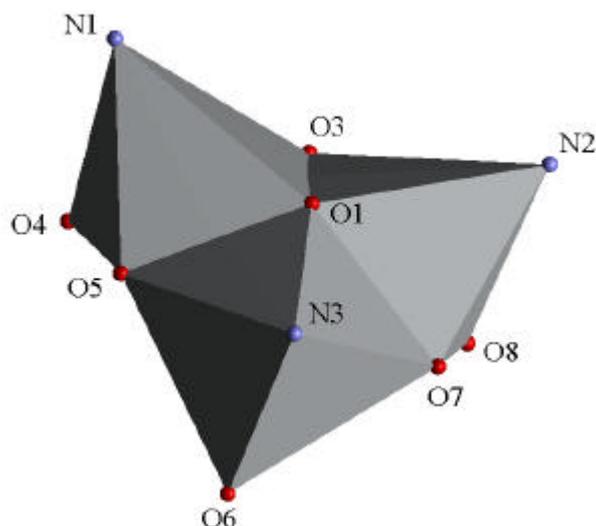


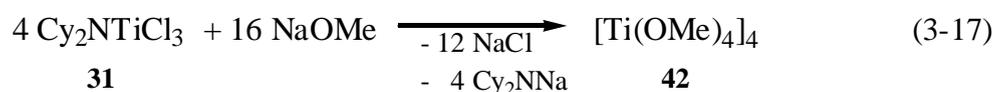
Abb. 3-25 Flächenverknüpfte Titanoktaeder des Komplexes **41**

Wie auch in Komplex **40** sind auch hier wieder die von den Liganden an den Titanzentren gebildeten Oktaeder miteinander über ihre Flächen verknüpft, wie in Abbildung 3-25 schematisch dargestellt ist.

3.4.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ti}(\text{OMe})_4]_4$ (**42**)

Wird die Verbindung **31** mit vier Äquivalenten NaOMe in THF bei Raumtemperatur umgesetzt, findet eine spontane Farbänderung des Reaktionsgemisches von rot nach gelb statt (Gl. 3-17). Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen. Das nicht lösliche NaCl wird über eine P4-Fritte abfiltriert, das Lösungsmittel eingeeengt und auf 0 °C abgekühlt. Die Verbindung **42** fällt in mäßigen Ausbeuten um 10 % in Form von farblosen, gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit recht unempfindlichen Kristallen an.

Weder im ^1H - noch im ^{13}C -NMR Spektrum dieser Verbindung werden Signale beobachtet, die denen von Cyclohexylringen zugeordnet werden können. Dagegen werden in einem Bereich Signale beobachtet, die denen von Methoxidgruppen zugeordnet werden können.



Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in der nachstehenden Abbildung 3-26 gezeigt.

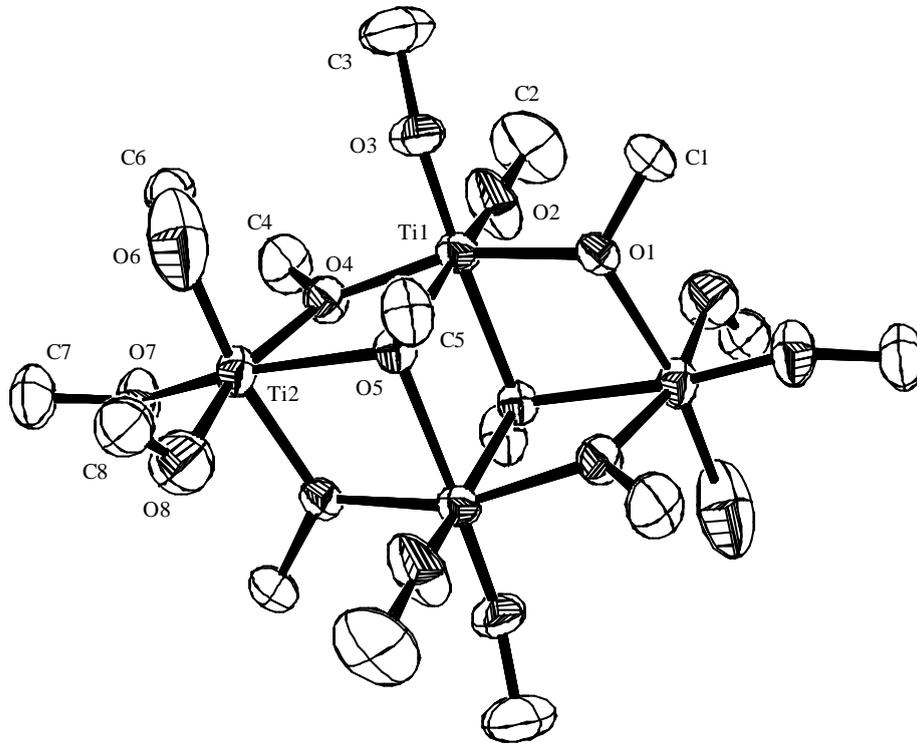


Abb. 3-26 Molekülstruktur des Titankomplexes **42** (ohne H-Atome)

Die Molekülstruktur von **42** zeigt, dass es sich hier um eine quaternären Titanverbindung handelt, in dem keine Cy_2N -Liganden an den Titanzentren mehr vorhanden sind. Die Verbindung **42** wurde bereits im Jahre 1968 von *WRIGHT* und *WILLIAMS* strukturell charakterisiert.^[155]

3.5 Synthese und Charakterisierung von [656]-Komplexen des Titans

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollte untersucht werden, in wie weit Modifikationen der Koordinationssphäre am Titanzentrum des Katalysatorsystems **44** Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit des Katalysators haben. Dazu sollten insbesondere Erkenntnisse aus den vorangegangenen Abschnitten genutzt werden.

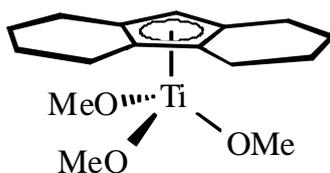


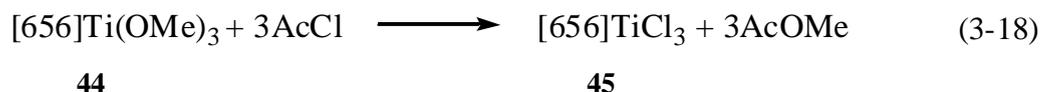
Abb. 3-27 Molekülaufbau von $[656]\text{Ti}(\text{OMe})_3$ (**44**)

Bei dem Katalysatorsystem **44** handelt es sich um eine orange Flüssigkeit, die relativ stabil gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit ist. Das Cp-Ligandensystem dieser Verbindung basiert auf einem partiell hydrierten Fluorenylliganden.^[22]

Zunächst sollte die partielle Einführung von Amidliganden untersucht werden. Dazu erweist es sich als notwendig, die Methoxidliganden gegen Chlorid zu tauschen, da die direkte Substitution gegen Amidliganden nicht funktioniert. Als ein geeigneter, sehr wirkungsvoller und einfacher Weg zeigte sich die Umsetzung von **44** mit 1-3 Äquivalenten Acetylchlorid unter Abspaltung von Essigsäuremethylester, welcher destillativ aus dem Gleichgewicht entfernt werden kann. So können wahlweise 1-3 Methoxidgruppen gegen Chloridliganden selektiv ausgetauscht werden.

3.5.1 Synthese und Charakterisierung von $[656]\text{TiCl}_3$ (**45**)

Zu einer *n*-Hexanlösung von **44** werden bei Raumtemperatur drei Äquivalente Acetylchlorid gegeben. Dabei ist ein Farbumschlag von gelb nach dunkelrot zu beobachten (Gl. 3-18). Die Reaktionslösung wird bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und auf 0 °C abgekühlt. **45** wird in Form dunkelroter, gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit empfindlicher Kristalle quantitativ erhalten.



NMR-spektroskopisch konnte diese Verbindung vollständig charakterisiert werden. Im ^1H -NMR werden die Signale der chemischen Verschiebungen der Protonen des hydrierten

Teils des [656]-Ringsystems im Bereich von $\delta_{\text{H}} = 1.21$ bis 3.17 ppm registriert. Das Proton des aromatischen Cyclopentadienylringes wird als Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 5.64$ ppm detektiert. Die Signale der CH_2 -Kohlenstoffatome werden im ^{13}C -NMR bei $\delta_{\text{C}} = 21.9$, 22.1, 24.8 und 27.3 ppm beobachtet. Die C-Atome des aromatischen Fünfringes werden bei $\delta_{\text{C}} = 121.6$ (CH), 139.9 (C) und 140.5 ppm (C) registriert.

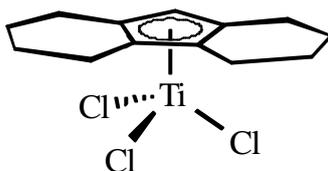


Abb. 3-28 Molekülaufbau von $[\text{656}]\text{TiCl}_3$ (**45**)

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) von **45** ist der Molekül-Ionenpeak ($[\text{M}]^+ : 327$) mit einer relativen Intensität von 10 % nachweisbar. Zudem stimmt das Isotopenmuster des Molekül-Ionenpeaks mit dem theoretisch berechneten Isotopenmuster gut überein. Die weitere Fragmentierung verläuft über eine Abspaltung eines Chlorid-Ions ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 55 %), eines zweiten Chlorid-Ions ($[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$, 100 %) und des dritten Chlorid-Ions ($[\text{M} - 3\text{Cl}]^+$, 8 %). Der [656]-Ligand wird ebenso beobachtet ($[\text{656}]^+$, 40 %). Weitere intensitätsstarke Signale bei geringeren Massen ($m/z = 131$ (70 %), 116 (35 %), 91 (35 %)) deuten auf eine Fragmentierung des organischen Liganden hin. Die Zerfallswege konnten aber nicht eindeutig geklärt werden.

3.5.1.1 Molekülstruktur von $[\text{656}]\text{TiCl}_3$ (**45**)

Aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung konnten von dieser Verbindung für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. **45** kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle, wobei ein symmetrieunabhängiges Molekül auf allgemeiner Punktlage liegt und ein weiteres über ein Inversionszentrum *i* in der Zelle symmetrieerzeugt wird (optische Antipode). Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse wird in Abbildung 3-29 gezeigt.

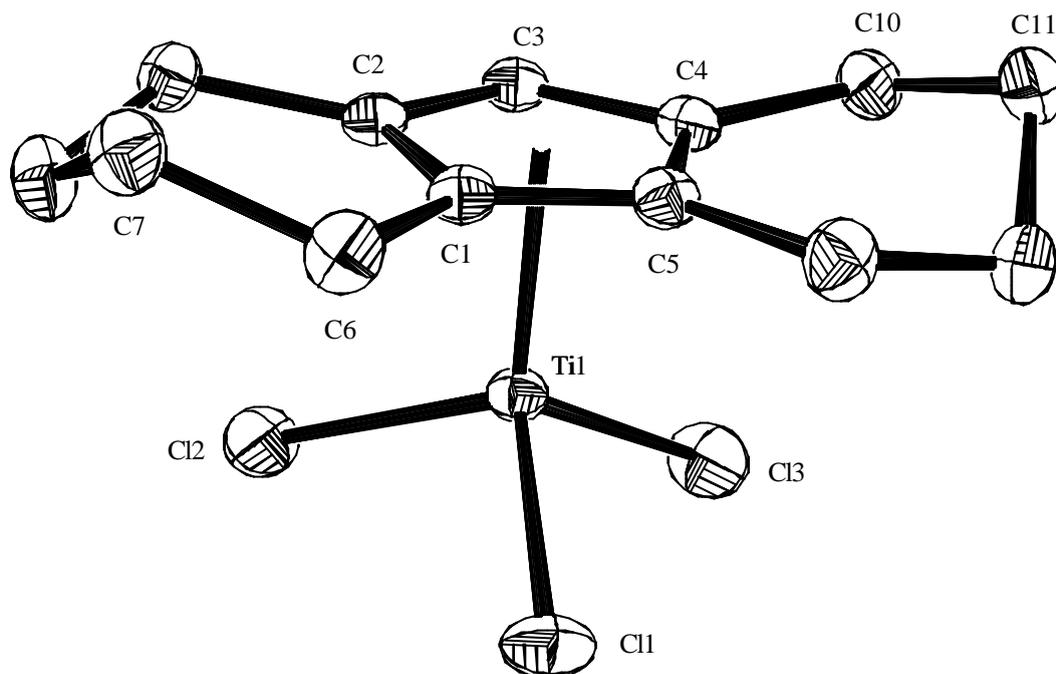


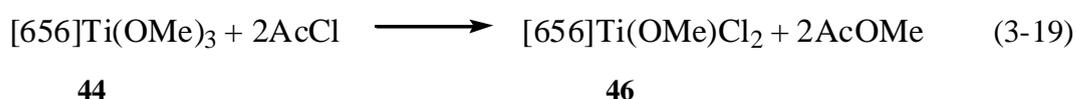
Abb. 3-29 Molekülstruktur von **45** (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und –winkel in °: Ti1-Cl1 2.2365(6), Ti1-Cl2 2.2370(6), Ti1-Cl3 2.2319(6), Ti1-Ct 2.04, C1-C2 1.413(2), C1-C5 1.419(2), C1-C6 1.503(2), C2-C3 1.416(2), C2-C9 1.497(2), C3-C4 1.410(2), C4-C5 1.418(2), C4-C10 1.502(2), C5-C13 1.499(2), C6-C7 1.526(3), C7-C8 1.527(3), C8-C9 1.526(3), C10-C11 1.532(3), C11-C12 1.524(3), C12-C13 1.527(3), Cl1-Ti1-Cl2 103.81(2), Cl2-Ti1-Cl3 103.04(3), Cl3-Ti1-Cl1 101.22(3), Cl1-Ti1-Ct 113.93, Cl2-Ti1-Ct 114.95, Cl3-Ti1-Ct 117.94 (Ct = Schwerpunkt C1–C5)

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination am Titanzentrum. Durch den großen Raumbedarf des [656]-Liganden werden die Chloridatome etwas „zusammengedrückt“, wodurch ein gestauchter Tetraederwinkel zwischen $101.22(3)^\circ$ und $103.08(2)^\circ$ zwischen den Chloridliganden resultiert. Die Chlor-Titan-Bindungslängen liegen mit durchschnittlich 2.2351 \AA im Bereich normaler Einfachbindungen.

Die C-C-Bindungslängen im Fünfring des [656]-Liganden liegen mit durchschnittlich 1.415 \AA im erwarteten Bereich aromatischer C-C-Bindungen. Auch die C-C-Bindungslängen C1-C6, C2-C9, C4-C10 und C5-C13 sind im Mittelwert mit 1.500 \AA im normalen Bereich typischer C_{sp^2} - C_{sp^3} -Einfachbindungen. Ebenso liegen die Atomabstände zwischen C6-C7, C7-C8, C8-C9, C10-C11, C11-C12 und C12-C13 mit durchschnittlich 1.527 \AA im Bereich typischer C_{sp^3} - C_{sp^3} -Einfachbindungen. Der Ti-Ct-Abstand liegt mit 2.04 \AA im vergleichbaren Bereich wie in den bisherigen CpTi-Komplexen.

3.5.2 Synthese und Charakterisierung von [656]Ti(OMe)Cl₂ (**46**)

Da der Methoxid-Chlorid-Austausch vollständig und quantitativ durchgeführt werden konnte, sollte nun getestet werden, ob selektiv zwei Methoxidgruppen ausgetauscht werden können. Dafür wird **44** bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten Acetylchlorid in *n*-Hexan umgesetzt (Gl. 3-19). Nach einer Gesamtreaktionszeit von einer Stunde ist ein Farbwechsel der Reaktionslösung von gelb nach orange zu beobachten und **46** wird nach Aufarbeitung in Form dunkelorange, gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit empfindlicher Kristalle quantitativ erhalten.



Im ¹H-NMR werden die Signale der Protonen des hydrierten Ringsystems in einem Bereich von δ_H = 1.35 bis 2.93 ppm beobachtet. Die Signale der drei Protonen der Methoxidgruppe liegen als Singulett bei δ_H = 3.89 ppm. Das Proton des aromatischen Fünfringsystems liegt in dieser Verbindung als scharfes Singulett bei δ_H = 5.42 ppm. Die Signale der Kohlenstoffatome der CH₂-Gruppen in den Sechsringsystemen des [656]-Liganden im ¹³C-NMR sind bei δ_C = 22.3, 22.6, 23.8 und 25.6 ppm zu beobachten. Das C-Atom der Methoxidgruppe liegt bei δ_C = 67.6 ppm, die restlichen C-Atome des aromatischen Teils des Fünfringsystems des [656]-Liganden bei δ_C = 114.1, 133.6 und δ_C = 134.1 ppm.

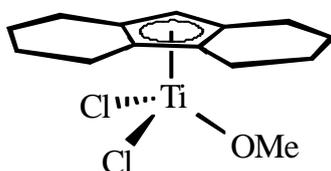


Abb. 3-30 Molekülaufbau [656]Ti(OMe)Cl₂ (**46**)

Das Massenspektrum (EI, 70 eV) von **46** zeigt den Molekül-Ionenpeak ([M]⁺ : 322) mit einer relativen Intensität von 10 %. Das theoretisch berechnete Isotopenmuster zeigt zudem eine gute Übereinstimmung mit dem Isotopenmuster des Molekül-Ionenpeaks. Die Fragmentierung zeigt eine Abspaltung der Methoxidgruppe ([M - OCH₃]⁺, 53 %). Des weiteren verläuft die Fragmentierung wie bei **45** über eine Abspaltung eines Chlorid-Ions

($[M - Cl]^+$, 100 %) und eines zweiten Chlorid-Ions ($[M - 2Cl]^+$, 30 %). Der [656]-Ligand wird ebenfalls wie bei **45** beobachtet ($[656]^+$, 30 %). Weitere intensitätsstarke Signale bei geringeren Massen ($m/z = 131$ (83 %), 116 (33 %), 91 (40 %)) können nicht eindeutig zugeordnet werden und deuten auch hier auf eine Fragmentierung des organischen Liganden hin.

3.5.2.1 Molekülstruktur von $[656]Ti(OMe)Cl_2$ (**46**)

Die Molekülstruktur von **46** konnte durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestimmt werden. **46** kristallisiert aus *n*-Hexan bei 0 °C in der Raumgruppe P_{nma} . Die vier Moleküle liegen auf den speziellen Punktlagen und sind untereinander über die Gleitspiegelebenen *n* und *a*, das Symmetriezentrum *i* sowie die zweizähligen Schraubenachsen 2_1 verknüpft. Abbildung 3-31 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

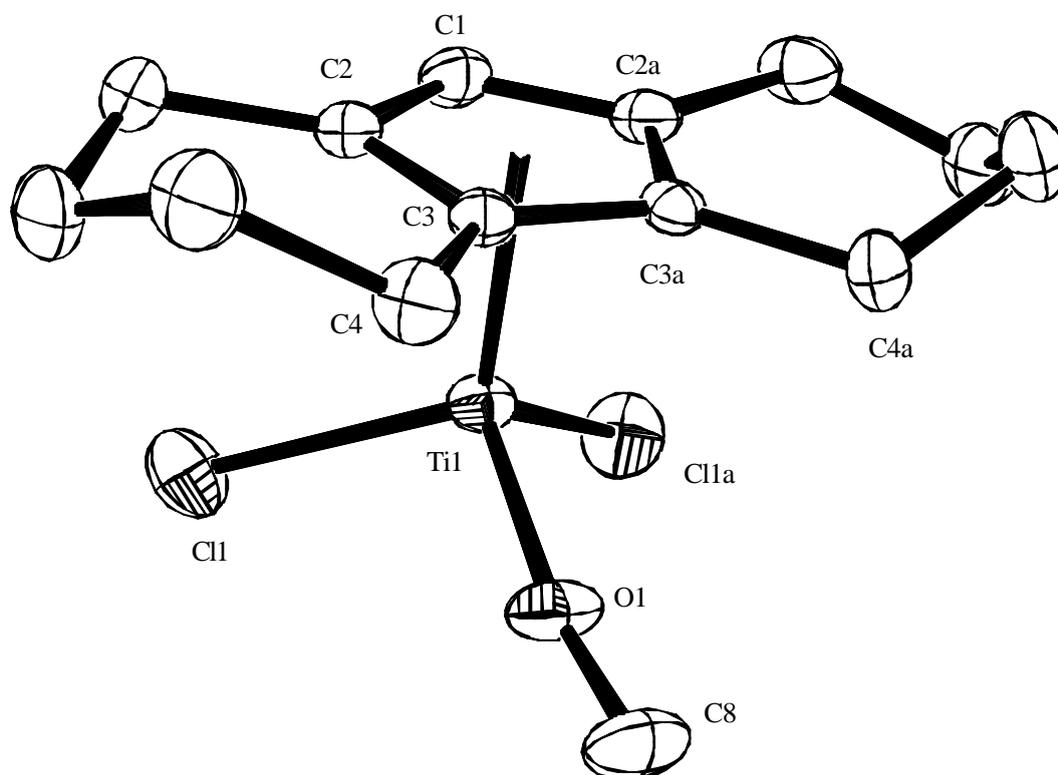
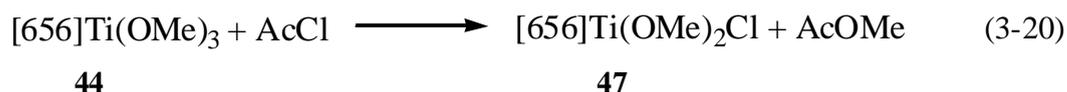


Abb. 3-31 Molekülstruktur des Titankomplexes **46** (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und –winkel in ° (a: Atome werden durch die Spiegelebene C1-Ti1-O1 erzeugt): Ti1-O1 1.7522(14), O1-C8 1.409(3), Ti1-Cl1 2.2747(5), Ti1-Ct 2.027, C1-C2a 1.4106(19), C1-C2 1.4106(19), C2-C3 1.417(2), C2-C7 1.493(2), C3-C3a 1.417(3), C3-C4 1.509(2), C4-C5 1.523(2), C5-C6 1.525(3), C6-C7 1.527(2), O1-Ti1-Cl1 101.60(3), Cl1-Ti1-Cl1a 103.05(2), Cl1-Ti1-Ct 115.77, O1-Ti1-Ct 116.82, (Ct = Schwerpunkt C1–C2–C3–C3a–C2a).

Wie in **45** zeigt auch hier das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination am Titanzentrum, die durch den sterisch anspruchsvollen [656]-Liganden hervorgerufen wird. So werden die Liganden unterhalb des [656]-Liganden etwas zusammen gedrückt. Daraus resultieren wie auch in **45** Winkel zwischen den Liganden unterhalb des [656]-Systems, die alle kleiner sind (im Mittel 102.08°) als ein idealer Tetraederwinkel von 109.47° . Durch die kurze Ti-O-Bindungslänge von $1.7522(14) \text{ \AA}$ kann ein starker Doppelbindungsanteil in dieser Bindung durch $O(p_p) \rightarrow Ti(d_p)$ -Wechselwirkungen angenommen werden. Die dadurch erhöhte Elektronendichte am Titan, bedingt die im Vergleich zu **45** leicht vergrößerten Ti-Cl-Bindungslängen von 2.2747 \AA durch eine Abschwächung der $Cl(d_p) \rightarrow Ti(d_p)$ -Wechselwirkungen. Der Ti-Cl-Abstand liegt mit 2.027 \AA etwas unter dem Abstand im Komplex **45**. Die Bindungsverhältnisse im [656]-Liganden weichen nicht signifikant von denen im Komplex **45** ab, so dass hier auf eine Diskussion verzichtet werden kann.

3.5.3 Synthese und Charakterisierung von [656]Ti(OMe)₂Cl (**47**)

Da letztendlich nur eine Methoxidgruppe des [656]-Katalysatorsystems gegen einen alternativen Liganden getauscht werden sollte, musste auch ein Weg gefunden werden nur einen Chloridliganden in dieses System einzufügen. Dazu wird zu einer *n*-Hexanlösung von **44** bei Raumtemperatur eine stöchiometrische Menge von Acetylchlorid gegeben (Gl. 3-20). Nach einer Gesamtreaktionszeit von einer Stunde ist ein Farbwechsel von gelb nach orange zu beobachten. Nach dem Einengen und Abkühlen der Lösung auf $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert **47** in Form gelber, gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit empfindlicher Kristalle aus. Diese Umsetzung erfolgt ebenso wie die vorhergehenden quantitativ.



Diese Verbindung konnte ebenfalls vollständig charakterisiert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ liegen die Signale der Protonen des nichtaromatischen Ringsystems des [656]-Liganden in einem Bereich von $\delta_{\text{H}} = 1.35$ bis 2.93 ppm. Das Signal der sechs Protonen der Methoxidgruppen wird in dieser Verbindung bei $\delta_{\text{H}} = 3.89$ ppm als Singulett registriert. Das einzelne Proton des

aromatischen Fünfringsystems liegt als Singulett hier bei $\delta_{\text{H}} = 5.42$ ppm. Im ^{13}C -NMR werden die C-Atome der nichtaromatischen Sechsringsysteme des [656]-Liganden bei $\delta_{\text{C}} = 22.5, 22.9, 23.7$ und 25.1 ppm beobachtet. Die C-Atome der Methoxidgruppen liegen hier bei $\delta_{\text{C}} = 65.7$ ppm und die C-Atome des aromatischen Fünfringsystems bei $\delta_{\text{C}} = 110.5, 128.2$ und 131.0 ppm.

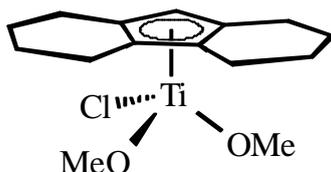


Abb. 3-32 Molekülaufbau $[\text{656}]\text{Ti}(\text{OMe})_2\text{Cl}$ (**47**)

Das Massenspektrum (EI, 70 eV) von **47** zeigt den Molekül-Ionenpeak ($[\text{M}]^+ : 318$) mit einer relativen Intensität von 25 %. Das theoretisch berechnete Isotopenmuster zeigt zudem eine gute Übereinstimmung mit dem Isotopenmuster des Molekül-Ionenpeaks. Die Fragmentierung zeigt eine Abspaltung einer Methoxidgruppe ($[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 95 %). Weiterhin verläuft die Fragmentierung über eine Abspaltung der zweiten Methoxidgruppe ($[\text{M} - 2\text{OCH}_3]^+$, 100 %). Desweiteren wird die Abspaltung einer Methoxidgruppe und eines Chlorid-Ions ($[\text{M} - \text{OCH}_3 - \text{Cl}]^+$, 90 %) und der zweiten Methoxidgruppe ($[\text{M} - 2\text{OCH}_3 - \text{Cl}]^+$, 8 %) beobachtet. Der [656]-Ligand tritt ebenfalls wie bei **45** auf ($[\text{656}]^+$, 35 %). Weitere intensitätsstarke Signale bei geringeren Massen ($m/z = 131$ (75 %), 116 (15 %), 91 (22 %)) deuten auch hier auf eine Fragmentierung des organischen Liganden hin. Die Zerfallswege können nicht eindeutig geklärt werden.

3.5.3.1 Molekülstruktur von $[\text{656}]\text{Ti}(\text{OMe})_2\text{Cl}$ (**47**)

Aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung konnten bei 0 °C auch von diesem Komplex Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Die Handhabung dieser Kristalle erwies sich allerdings als sehr schwierig, da ihr Schmelzpunkt außergewöhnlich niedrig, bei ca. 25 °C, liegt. **47** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Ein symmetrieunabhängiges Molekül liegt dabei auf allgemeiner Punktlage, drei weitere symmetrieabhängige Moleküle werden über die Gleitspiegelebene *c*,

die Schraubenachse 2_1 und das Inversionszentrum i in der Elementarzelle erzeugt. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse wird in Abbildung 3-33 gezeigt.

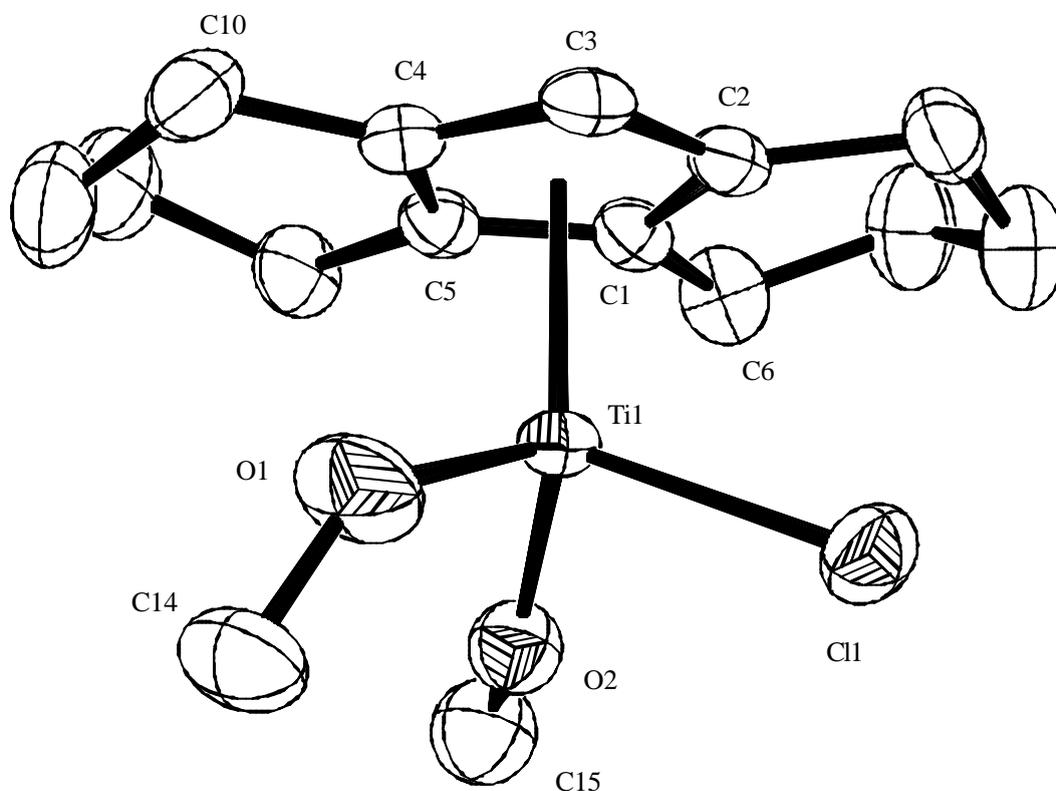
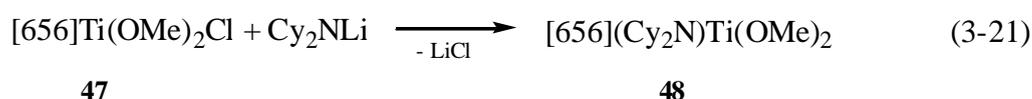


Abb. 3-33 Molekülstruktur des Titankomplexes **47** (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in °: Ti1-O1 1.802(2), Ti1-O2 1.870(5), Ti1-Cl1 2.3302(18), O1-C14 1.351(4), O2-C15 1.263(8), Ti1-Ct 2.041, O1-Ti1-O2 100.32(17), O1-Ti1-Cl1 106.01(9), O2-Ti1-Cl1 98.90(15), C14-O1-Ti1 136.9(2), C15-O2-Ti1 162.1(5), Cl1-Ti1-Ct 116.10, O1-Ti1-Ct 114.01, O2-Ti1-Ct 119.17 (Ct = Schwerpunkt C1-C5)

Wie in **45** und **46** zeigt auch hier das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination am Titanzentrum. Sämtliche Winkel weichen nur unwesentlich von denen der beiden anderen Komplexe ab. Die Ti-O-Bindungslängen sind hier im Vergleich zu **46** signifikant länger (durchschnittlich 1.836 Å statt 1.7522 Å), was auf die erhöhte Elektronendichte am Titan durch O(p_p)? Ti(d_p)-Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann. Durch die daraus resultierende Abschwächung der Cl(d_p)? Ti(d_p)-Wechselwirkungen wird in diesem Komplex eine verlängerte Ti-Cl-Bindungslänge von 2.3302(18) Å beobachtet. Der Ti-Ct-Abstand liegt bei dieser Verbindung bei 2.041 Å und damit im Bereich des Komplexes **45**. Die Bindungsverhältnisse im [656]-Liganden weichen auch hier nicht signifikant von denen der beiden vorhergehenden Verbindungen ab, so dass hier auf eine nähere Diskussion verzichtet werden kann.

3.5.4 Synthese und Charakterisierung von [656](Cy₂N)Ti(OMe)₂ (48)

Da nun ein Weg gefunden war, gezielt einen Methoxidliganden gegen einen Chloridliganden auszutauschen, konnte dieser auf den bisher bewährten Wegen durch einen Cy₂N-Liganden ausgetauscht werden. Dafür wird zu einer THF-Lösung von **47** Lithiumdicyclohexylamid in THF gegeben und unter Rückfluss erhitzt (Gl. 3-21). Nach Aufarbeitung und Abkühlung der Lösung auf 0 °C kristallisiert **48** in Form dunkeloraner, gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit empfindlicher Kristalle in Ausbeuten von fast 80 % aus.



Im ¹H-NMR liegen die Signale der 22 Protonen der Cyclohexylringe in einem Bereich von δ_H = 0.85 bis 1.83 ppm. Von δ_H = 1.54 bis 1.95 ppm, bei 2.41 und bei 2.56 ppm werden die Signale der Protonen des nichtaromatischen Ringsystems des [656]-Liganden beobachtet. Bei δ_H = 3.12 ppm werden die Signale der beiden Protonen der *ipso*-Kohlenstoffatome der Cyclohexylringe als Triplet registriert. Das Signal der sechs Protonen der Methoxidgruppen liegt in dieser Verbindung bei δ_H = 4.17 ppm ebenso als Singulett, wie das einzelne Proton des aromatischen Fünfringsystems des [656]-Liganden, welches hier bei δ_H = 5.66 ppm liegt. Im ¹³C-NMR werden die C-Atome der nichtaromatischen Sechsringsysteme des [656]-Liganden bei δ_C = 22.6, 23.4, 23.7 und 25.5 ppm registriert. Das Signal der C_{para}-Atome wird bei d_C = 26.5 ppm, der C_{meta}-Atome bei d_C = 27.2 ppm und das Signal der C_{ortho}-Atome bei d_C = 35.9 ppm beobachtet. Bei d_C = 62.1 ppm liegt das Signal der zwei C_N-Kohlenstoffatome. Die C-Atome der zwei Methoxidgruppen liegen hier bei δ_C = 62.4 ppm und die C-Atome des aromatischen Fünfringsystems des [656]-Liganden bei δ_C = 99.7, 122.9 und 123.1 ppm.

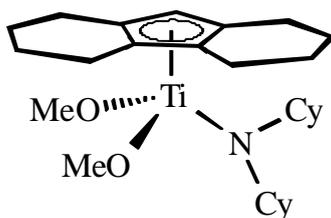


Abb. 3-34 Molekularaufbau [656](Cy₂N)Ti(OMe)₂ (**48**)

Das Massenspektrum (EI, 70 eV) von **48** zeigt den Molekül-Ionenpeak ($[M]^+$: 433) mit einer relativen Intensität von 5 %. Das theoretisch berechnete Isotopenmuster zeigt zudem eine gute Übereinstimmung mit dem Isotopenmuster des Molekül-Ionenpeaks. Die Fragmentierung zeigt eine Abspaltung einer Methoxidgruppe ($[M - OCH_3]^+$, 5 %). Weiterhin verläuft die Fragmentierung über eine Abspaltung der zweiten Methoxidgruppe und eines Cyclohexyl-Fragments ($[M - OCH_3 - Cy]^+$, 3 %). Die Abspaltung des [656]-Liganden ($[M - 656]^+$, 50 %) wird ebenso wie die Abspaltung des Dicyclohexylamidliganden ($[M - Cy_2N]^+$, 30 %) beobachtet. Die weitere Fragmentierung verläuft über die Abspaltung der zwei Methoxidgruppen und des Dicyclohexylamidliganden ($[M - Cy_2N - 2OCH_3]^+$, 5 %). Der Dicyclohexylamidligand ($[Cy_2N]^+$, 12 %) tritt ebenso wie der [656]-Ligand auf ($[656]^+$, 5 %). Weitere intensitätsstarke Signale bei geringeren Massen ($m/z = 131$ (15 %), 116 (5 %), 91 (5 %)) deuten auch hier wieder auf eine Fragmentierung des organischen Liganden hin. Die Zerfallswege können aber nicht eindeutig geklärt werden.

3.5.4.1 Molekülstruktur von $[656](Cy_2N)Ti(OMe)_2$ (**48**)

Aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung konnten von dieser Verbindung für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. **48** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle, wobei ein symmetrieunabhängiges Molekül auf allgemeiner Punktlage liegt und ein weiteres über ein Inversionszentrum *i* in der Zelle symmetrierzeugt wird (optische Antipode). Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse wird in Abbildung 3-35 gezeigt.

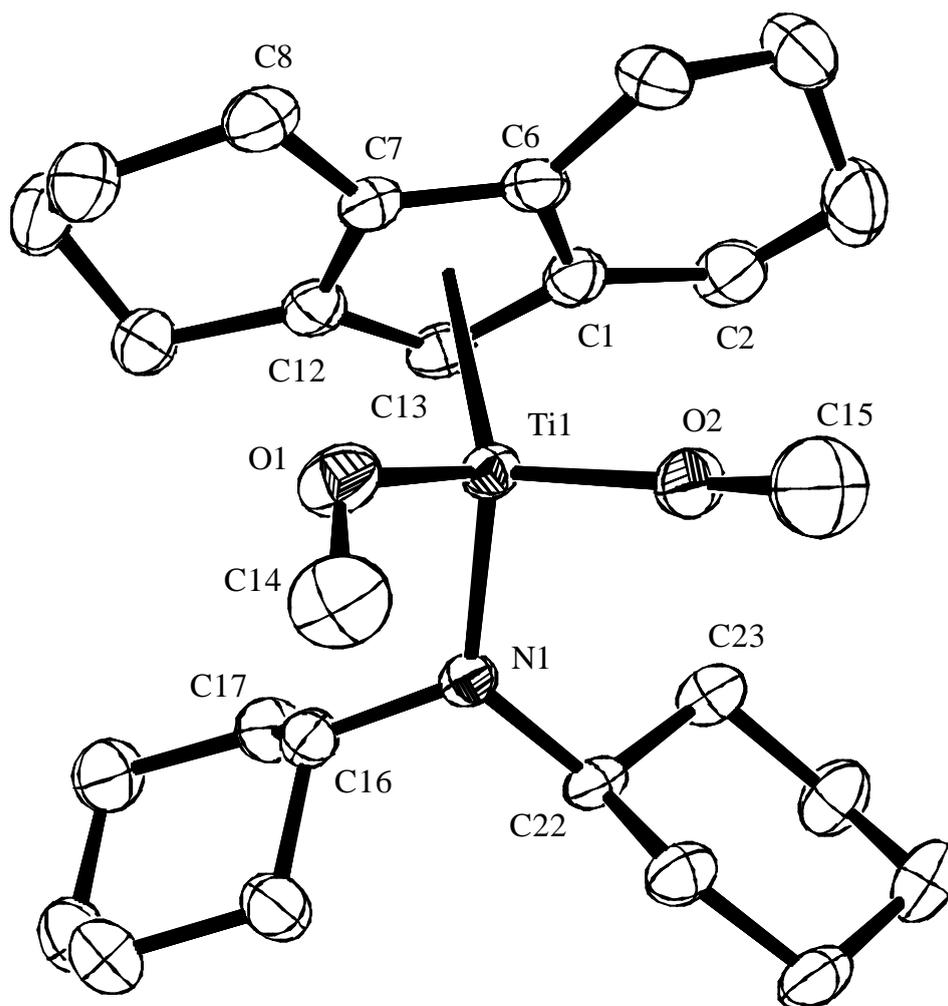


Abb. 3-35 Molekülstruktur des Titankomplexes **48** (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in °: Ti1-O1 1.8667(16), Ti1-O2 1.7910(15), Ti1-N1 1.9190(18), Ti-Ct 2.109, O1-C14 1.380(0), O2-C15 1.374(3), N1-C16 1.468(3), N1-C22 1.481(3), C1-C13 1.410(3), C13-C12 1.414(3), C12-C7 1.414(3), C7-C6 1.406(3), C6-C1 1.412(3), O1-Ti1-O2 104.24(8), O1-Ti1-N1 100.36(8), O2-Ti1-N1 101.28(7), O1-Ti1-Ct 108.33, O2-Ti1-Ct 115.12, N1-Ti1-Ct 100.37, C14-O1-Ti1 124.57(16), C15-O2-Ti1 160.2(2), C16-N1-C22 114.94(17), C16-N1-Ti1 118.08(13), C22-N1-Ti1 126.87(14), C13-C1-C6 107.56(19), C7-C6-C1 108.3(2), C6-C7-C12 108.3(2), C7-C12-C13 107.32(19), C1-C13-C12 108.5(2) (Ct = Schwerpunkt C1-C6-C7-C12-C13)

Wie zuvor zeigt auch hier das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination am Titanzentrum. Sämtliche Winkel weichen nur unwesentlich von denen der beiden anderen Komplexe ab. Die Ti-O-Bindungslängen sind hier im Vergleich zu **46** signifikant länger (durchschnittlich 1.836 Å statt 1.7522 Å), was auf die erhöhte Elektronendichte am Titan durch O(p_p)/Ti(d_p)-Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann. Auffallend in dieser Verbindung ist allerdings ein signifikanter Unterschied in den beiden Ti-O-Bindungslängen. Während der Ti1-O1-Atomabstand mit 1.8667(16) Å länger als der Ti1-O2-Atomabstand (1.7910(15) Å) ist, resultiert hier auch ein deutlich kleinerer Ti1-O1-Winkel mit 124.57(16)°. Zum Vergleich liegt der Ti1-O2-Winkel bei 160.2(2)°. Ausgehend von diesen Bindungsverhältnissen kann eine unterschiedliche Bindungsordnung in

den beiden Ti-O-Bindungen angenommen werden. So kann in der Ti1-O2-Bindung von einem hohen Doppelbindungsanteil gesprochen werden. Der Ti-Ct-Abstand liegt in diesem Komplex mit 2.109 Å signifikant über denen der bisherigen Verbindungen. Die Bindungsverhältnisse im [656]-Liganden weichen auch hier nicht signifikant von denen der beiden vorhergehenden Verbindungen ab, so dass hier auf eine nähere Diskussion verzichtet werden kann. Ebenso verhält es sich mit den Winkeln und Bindungen im Cy₂N-Liganden.

3.5.5 Vergleichende Diskussion ausgewählter Struktur- und NMR-Daten der Octahydrofluorenyltitankomplexe 45 - 48

Die Molekülstrukturen der Komplexe 45 - 48 konnten durch die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle ermittelt werden. Abbildung 3-36 zeigt eine Übersicht dieser Verbindungen. Nachfolgend sollen ausgewählte Strukturdaten miteinander und mit Literaturdaten von CpTiCl₃ (I) und Cp*TiCl₃ (II) verglichen werden.

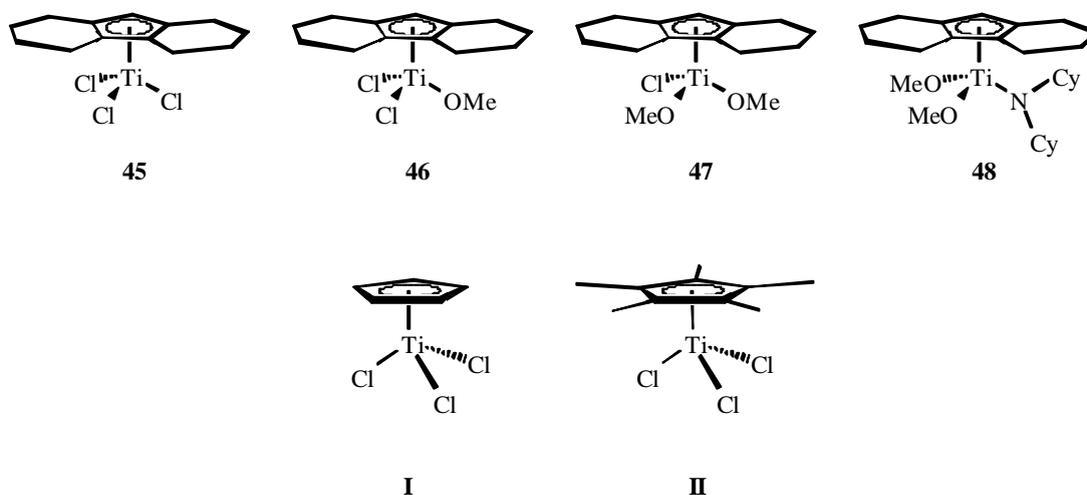


Abb. 3-36 Molekülstrukturen der nachfolgend diskutierten Verbindungen

Alle Verbindungen wurden aus gesättigten *n*-Hexanlösungen kristallisiert. Alle Molekülstrukturen zeigen eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination am Titanzentrum. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 3-3 gezeigt.

Tab. 3-3 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **45** – **48** im Vergleich zu CpTiCl₃^[141] (**I**), Cp*TiCl₃^[142] (**II**) (Ct: Schwerpunkt der Cyclopentadienyl-Ringkohlenstoffatome)

	Ti-Cl	Ti-O	Ti-Ct	Cl-Ti-Cl	Ct-Ti-Cl	O-Ti-Ct	O1-Ti-O2
I	2.223 ⁷		2.010	102.87 ⁷	115.5 ⁷		
II	2.242 ⁷		2.020	103.17 ⁷	115.21 ⁷		
45	2.2351 ⁷		2.040	102.69 ⁷	115.61 ⁷		
46	2.2747(5)	1.7522(14)	2.027	103.05(2)	115.77	116.82	
47	2.3302(18)	1.836 ⁷	2.041		116.10	116.59 ⁷	100.32(17)
48	1.9190(18) ⁸	1.8289 ⁷	2.109		100.37 ⁹	111.73 ⁷	104.24(8)

Wie in Tabelle 3-3 zu ersehen ist, werden die Ti-Cl-Bindungsabstände mit steigender Anzahl der Chloridliganden zunehmend kleiner. Liegt in **47** diese Bindungslänge bei 2.3302 Å, sinkt sie bei weiterem Austausch der Methoxidgruppen gegen Chloridliganden auf 2.2747 Å (**46**). In **45**, bei der alle Methoxidgruppen gegen Chloridliganden substituiert wurden, liegt diese Ti-Cl-Bindungslänge (arithmetisches Mittel) mit 2.2351 Å zwischen den vergleichbaren Cp-, bzw. Cp*-Verbindungen (**I**: 2.223 Å und **II**: 2.242 Å). Analog dazu nimmt auch die Ti-O-Bindungslänge mit steigender Anzahl von Chloridliganden ab, so dass mit steigender Lewis-Acidität ein steigender Doppelbindungscharakter angenommen werden kann. Liegt diese Bindungslänge in **47** im Mittel bei 1.836 Å, ist sie bei **46** mit 1.7522 Å signifikant kürzer. Der Ti-Ct-Abstand des [656]-Liganden in **45** liegt mit 2.040 Å geringfügig über dem der Verbindung **II** (2.020 Å). Die Winkel zwischen den Chloridliganden in **45** und **46** liegen in guter Übereinstimmung mit denen der Verbindungen **I** und **II**. Ebenso verhält es sich mit den Ct-Ti-Cl-Winkeln in den Verbindungen **45** - **47** im Vergleich zu **I** und **II**. Auch hier werden nur geringfügige Abweichungen beobachtet.

Auf die Lage des Signals des verbliebenen Protons am aromatischen Fünfring des [656]-Liganden hat nur der komplette Austausch aller drei Methoxidgruppen starke Auswirkungen. Liegt dieses Signal in **44** bei $\delta_{\text{H}} = 5.47$ ppm, ist dieses Signal in **45** bei

⁷ arithmetisches Mittel

⁸ Ti1-N1

⁹ N1-Ti1-Ct

$\delta_{\text{H}} = 5.64$ ppm zu beobachten (Tab. 3-4). Der Austausch eines, bzw. zweier Methoxidgruppen hat auf die Lage dieses Signals keine großen Einwirkungen. In **46**, bzw. **47** liegt das Signal dieses Protons bei $\delta_{\text{H}} = 5.42$ und 5.48 ppm. In Verbindung **48**, bei der eine Methoxidgruppe gegen ein Dicyclohexylamidliganden substituiert wurde, liegt das Signal dieses Protons hingegen bei $\delta_{\text{H}} = 5.66$ ppm.

Tab. 3-4 Ausgewählte chemische Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm] der Verbindungen **44** - **48**

	44	45	46	47	48
Cp-H	5.47	5.64	5.42	5.48	5.66
OCH ₃	4.10		3.89	4.05	4.17

3.6 Synthese von Benzylzirkoniumkomplexen mit sperrig substituierten Cyclopentadienylliganden

Alternativ zu den bisher vorgestellten Titankomplexen wurden auch Versuche mit Zirkoniumderivaten unternommen. Eine weitere einfache Darstellung von Metallkomplexen mit großen Cp-Ligandensystemen, ist die von *ROGERS* und *BAZAN* beschriebene Synthese von Cp-Komplexen des Zirkons und des Hafniums.^[156]

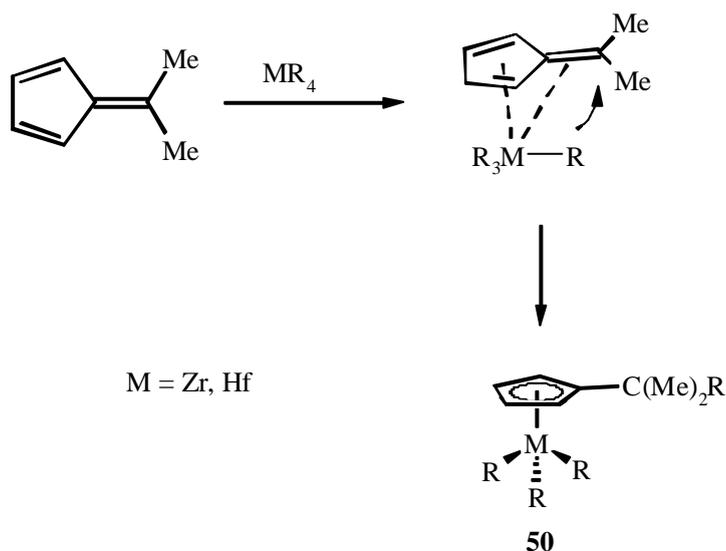


Abb. 3-37 Reaktion von Tetrabenzylzirkonium und -hafnium mit 6,6-Dimethylfulven

Dazu wird Tetrabenzylzirkonium ZrBz_4 mit 6,6-Dimethylfulven umgesetzt und dabei die Verbindung $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{Ph})]\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ (**50**), wie in der Literatur beschrieben und

charakterisiert ist, erhalten. Die entsprechende Umsetzung von TiBz_4 führte nach Literaturangaben nicht zum Zielprodukt. Da auch die erreichbaren Aktivitäten der Styrolpolymerisation bei Zirkonkomplexen doch eher gering sind (siehe Kapitel 3.8) und durch diverse Variationen der Reaktionsbedingungen diese Synthese nicht auf Titan Komplexe angewendet werden konnte, wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.

3.7 Synthese und Charakterisierung von Titanfulvenkomplexen mit neuen Ligandentypen

In den voranstehenden Kapiteln wurden sperrige Titanamide **31** und unterschiedlich substituierte Tetrahydrofluorenyltitankomplexe **45** untersucht. Im weiteren sollte versucht werden, ob sich Titan Komplexe synthetisieren lassen, die Liganden mit noch größerer Raumerfüllung als die bereits beschriebenen [656]-Komplexe zeigen. Dabei sollten solche Liganden gefunden werden, die über eine besonders große zweidimensionale Ausdehnung verfügen. Die kürzlich beschriebene erfolgreiche Synthese eines sich vom Corannulen ableitenden Zirkoniumkomplexes **22** lässt auch die Gewinnung entsprechender Titanverbindungen machbar erscheinen.^[90] Allerdings setzt die schlechte Verfügbarkeit des Corannulens präparative Grenzen.

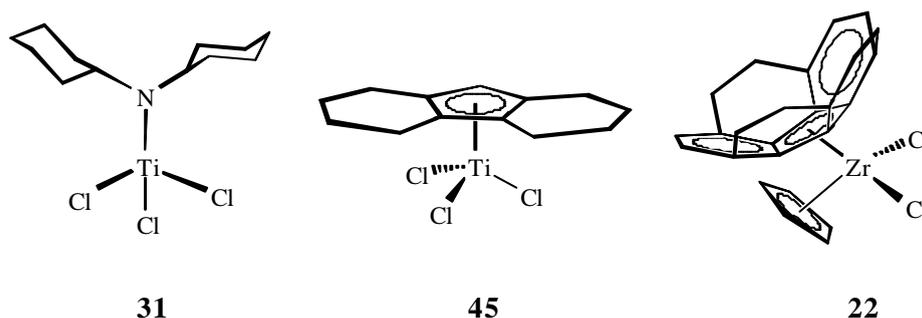


Abb. 3-38 Titanamidkomplex **31**, Tetrahydrofluorenyltitankomplex **45** und Corannulenkomples **22**

Es sollten daher Liganden genutzt werden, die präparativ gut zugänglich sind und somit auch die Reproduzierbarkeit der Synthesen und weiteren Derivatisierungen gewährleisten. Zunächst sollte untersucht werden, ob sich Azulen (**24**), Guajazulen (**25**) und das Acenaphthylen (**26**) einsetzen lassen. Von diesen Verbindungen sind Metallkomplexe bekannt^[108 - 120], allerdings noch keine Monoligandititanverbindungen.

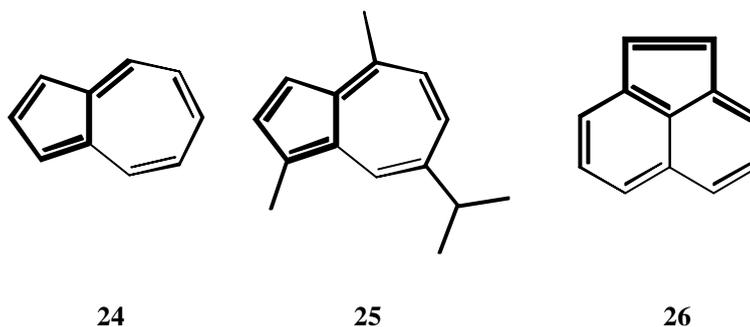


Abb. 3-39 Azulen (24), Guajazulen (25) und Acenaphthylen (26)

Da 24 - 26 ein verkapptes Fulvengerüst beinhalten, sollte auf Erfahrungen im Arbeitskreis *BECKHAUS* zur reduktiven Komplexierung von Pentafulvenen an CpTi-Fragmente zurückgegriffen werden.^[124 - 127]

3.7.1 Versuche zur reduktiven Komplexierung von Guajazulen

Eine einfache und schnelle Syntheseroute, die im Arbeitskreis *BECKHAUS* entwickelt wurde, ermöglicht die direkte Komplexierung freier Fulvene an Cyclopentadienyltitan-Fragmente unter reduktiven Bedingungen. Setzt man Guajazulen (25) mit Cyclopentadienyltitantrichlorid und Magnesium im Stoffmengenverhältnis von 1.01 : 1.00 : 1.05 bei Raumtemperatur in THF als Lösungsmittel um, wird zunächst nach einer Reaktionszeit von ca. einer Stunde ein Farbwechsel der Lösung von blau nach grün beobachtet.

Das Magnesium reagiert im weiteren Verlauf der Reaktion wie erwartet vollständig ab. Wird die Lösung jedoch bei Raumtemperatur weitergerührt, findet ein Farbumschlag der Reaktionslösung ins ursprüngliche Blau statt, was auf einen Zerfall des wahrscheinlich gebildeten Komplexes 51 hindeutet. Für diese Annahme spricht auch, dass freier Ligand im NMR-Spektrum nachgewiesen werden kann. Eine schnellere Aufarbeitung (Abtrennung des gebildeten Magnesiumchlorids mittels Dioxanfällung) und Handhabung bei tieferen Temperaturen führte ebenfalls zu keinen verwertbaren Ergebnissen.

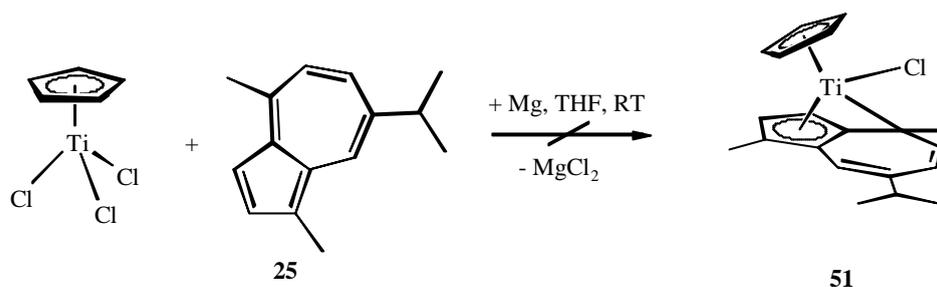


Abb. 3-40 Syntheschema für Guajazulentitankomplex (**51**)

Durch Zugabe von Aceton zum primären Reaktionsprodukt sollte versucht werden, **51** unter Bildung des entsprechenden *s,p*-Chelatkomplexes abzufangen.^[157] Dabei wird ein Farbumschlag von grün zu gelborange beobachtet. Aus dieser Lösung konnten in sehr geringer Ausbeute von 5 % Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Allerdings ist in dieser Verbindung der Ligand **25** nicht enthalten. Vielmehr wird der achgliedrigen Titanacyclus **52** erhalten, bei dem vier Titanzentren jeweils über Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Zusätzlich sind an jedem Titanatom alternierend oberhalb und unterhalb der Titan-Sauerstoffebene, Cyclopentadienyl- und Chloridliganden gebunden. Die Verbindung **52** wurde bereits 1968 von *SKAPSKI* und *TROUGHTON* strukturell charakterisiert^[158], nachdem *GORSICH*^[159], *SAUNDERS* und *SPIRER*^[160] sie bereits zwischen 1960 und 1965 durch vorsichtige Hydrolyse von CpTiCl_3 synthetisiert hatten. Einerseits kann auch hier nicht ausgeschlossen werden, dass Wasserspuren durch Lösungsmittel eingebracht wurden. Andererseits kann aber eine reduktive McMurray-Reaktion auch nicht ausgeschlossen werden.^[161] Abbildung 3-41 zeigt die Molekülstruktur dieser Verbindung. Die Cyclopentadienylliganden an Ti1 und Ti3 sind jeweils fehlgeordnet.

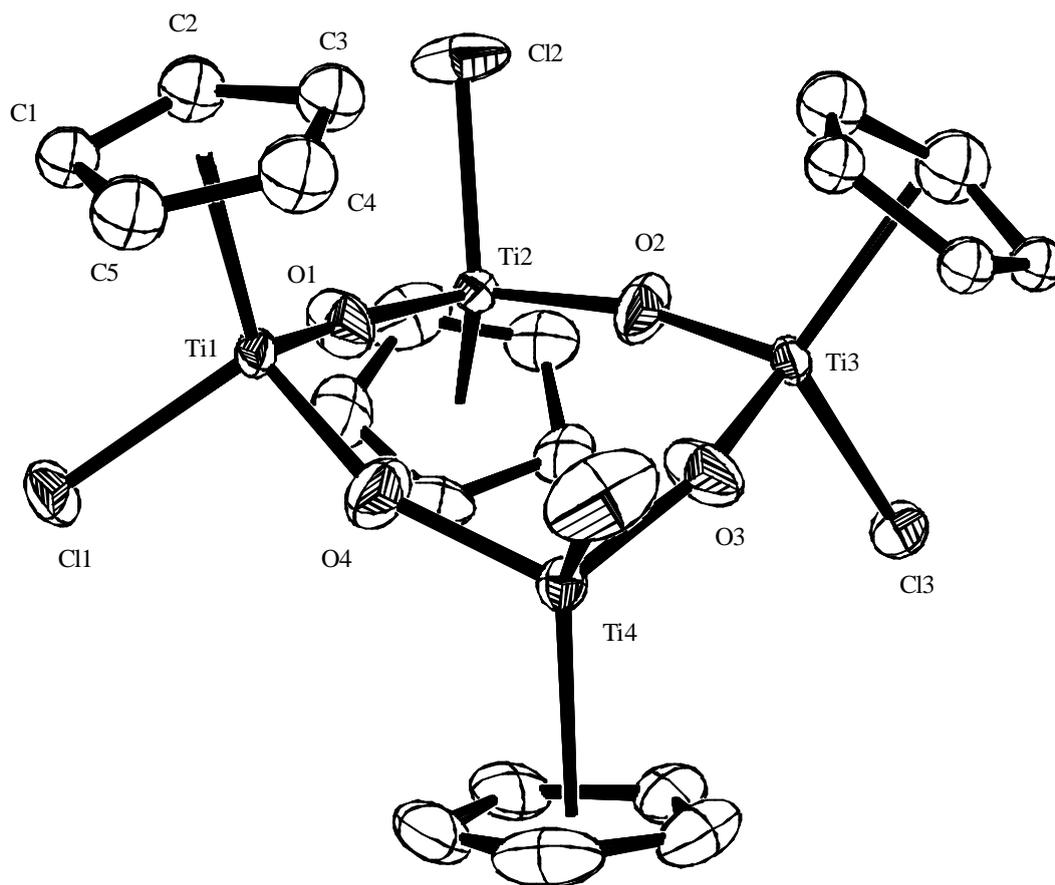


Abb. 3-41 Molekülstruktur des Titankomplexes **52** (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen in Å und –winkel in °: Ti2-O1 1.795(2), Ti2-O2 1.789(3), Ti2-Cl2 2.2688(11), Ti2-Ct2 2.036, O1-Ti2-O2 104.57(15), O1-Ti2-Ct2 114.87, O2-Ti2-Ct2 115.05, O1-Ti2-Cl2 101.75(11), O2-Ti2-Cl2 101.75(11), Ti1-O1-Ti2 157.36(19) (Ct2 = Schwerpunkt C6–C10)

3.7.2 Versuche zur reduktiven Komplexierung von Acenaphthylen

Eine Fulvenkomplexsynthese wurde ausgehend von Acenaphthylen, CpTiCl_3 und Magnesium untersucht. Dazu werden CpTiCl_3 mit 1.01 Äquivalenten Acenaphthylen (**26**) und 1.05 Äquivalenten Magnesium in THF bei RT geführt. Die Reaktion nimmt zunächst den erwarteten Verlauf, da sich die Reaktionslösung von gelb zu rot verfärbt und das zugegebene Magnesium vollständig abreagiert. Allerdings zeigt sich, dass die angestrebte Zielverbindung **53** in Lösung nicht stabil ist, da die ursprüngliche Färbung der Reaktionslösung wieder eintritt und freies Acenaphthylen NMR-spektroskopisch in der Reaktionslösung nachgewiesen werden kann.

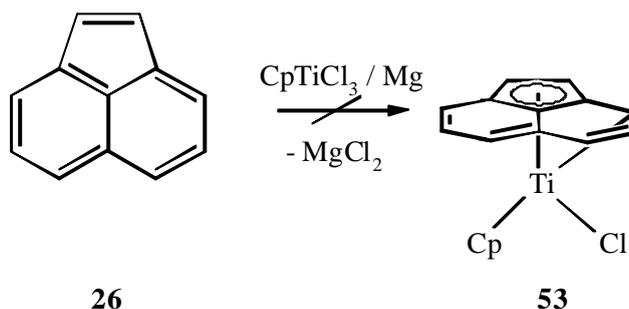


Abb. 3-42 Acenaphthylen – Versuch der reduktiven Komplexierung

Eine weitere Fulvenkomplexsynthese wurde ausgehend von Acenaphthylen (**26**), CpTiCl_3 und 1.5 Äquivalenten Magnesium untersucht. Dazu wird CpTiCl_3 mit 1.01 Äquivalenten Acenaphthylen und 1.5 Äquivalenten Magnesium in THF bei RT gerührt. Auch hier nimmt die Reaktion zunächst den erwarteten Verlauf, da das zugegebene Magnesium komplett abreagierte und ein Farbwechsel eintritt. Jedoch ist der angestrebte Komplex **54** nicht stabil, da die Lösung nach kurzer Zeit wieder die ursprüngliche Färbung annimmt und freies Acenaphthylen in der Reaktionslösung nachgewiesen werden kann.

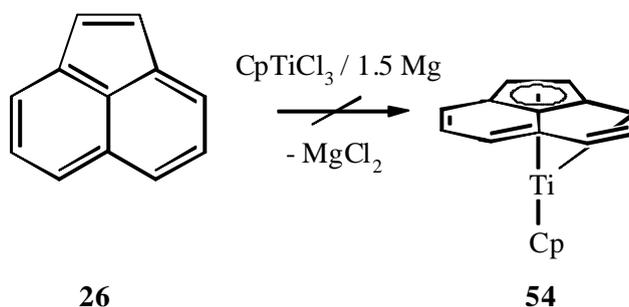


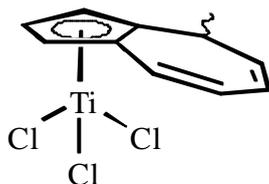
Abb. 3-43 Acenaphthylen – Versuch der reduktiven Komplexierung mit Mg-Überschuß

Durch Zusatz von 1,4-Dioxan zur selektiven Ausfällung von MgCl_2 aus der Syntheselösung kann ebenfalls kein stabiles Endprodukt erhalten werden.

3.7.3 Synthese von Azulentitankomplexen (h^5 -Komplexe)

Da die bisherigen reduktiven Komplexierungen sperriger, fulvenartiger Liganden zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt haben, wurden alternative Syntheserouten untersucht. Ausgehend vom Azulen sollte ein h^5 -Koordination am Titanfragment erreicht werden, indem primär das Azulen mittels MeLi in ein Cp-Analogon überführt wird. Dabei findet ein

Farbumschlag der Reaktionslösung von blau zu gelb statt. Die anschließender Umsetzung mit einem Äquivalent Titantrichlorid (TiCl_3) in THF zeigt zwar einen spontanen Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb nach dunkelrot, doch kann kein einheitliches Produkt erhalten werden. Auch die Variation der Reaktionstemperatur (RT, 0°C , -10°C , -78°C) und die Verwendung von $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ führt zu keinem eindeutigen Ergebnis.



55

Abb. 3-44 Angenommener Azulentitankomplex

Die Umsetzung der lithiierten Azulenspezies mit einem Äquivalent Titantrichlorid ($\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$) in Anwesenheit von TMEDA und anschließende Oxidation der erhaltenen Ti(III) Verbindung mit PbCl_2 führt zwar zu übersichtlicheren NMR-Spektren, doch konnten auch diese nicht ausgewertet und charakterisiert werden. Die Ursache für die Bildung von mehreren Produkten, liegt wahrscheinlich in der Art der Lithiierung des Azulens mit Methylithium. Dabei wird ein stereogenes C-Atom im Siebenring des Azulens erzeugt, an dem ober- oder unterhalb der Ligandenebene die Methylgruppe liegen kann. Gleichzeitig können Allylverschiebungen auch die Methylsubstitution in „Parastellung“ des Siebenrings erzeugen.

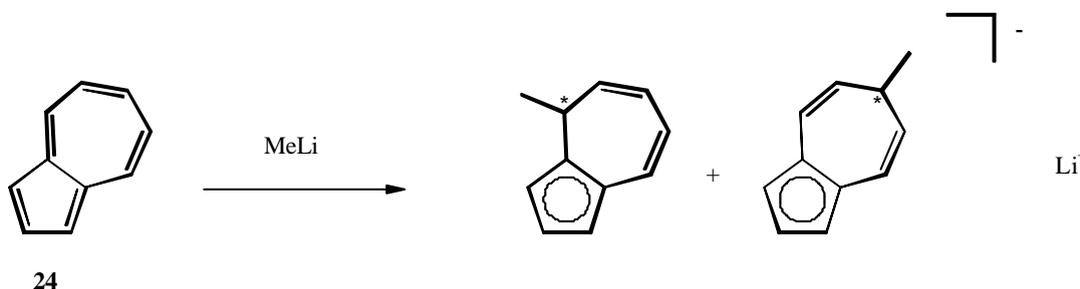


Abb. 3-45 Lithiierung von Azulen mittels MeLi

Um das Problem der Erzeugung eines stereogenen Zentrums bei der Lithiierung am Azulen-gerüst zu umgehen, kann die Umsetzung, ausgehend vom Guajazulen, mit einem Lithiumamid erfolgen. Dabei wird die an C1 lokalisierte Methylgruppe deprotoniert und das

entstehende Amin destillativ entfernt.^[106] Bei dieser Umsetzung ist ein Farbumschlag von tiefblau zu gelb-orange zu beobachten.

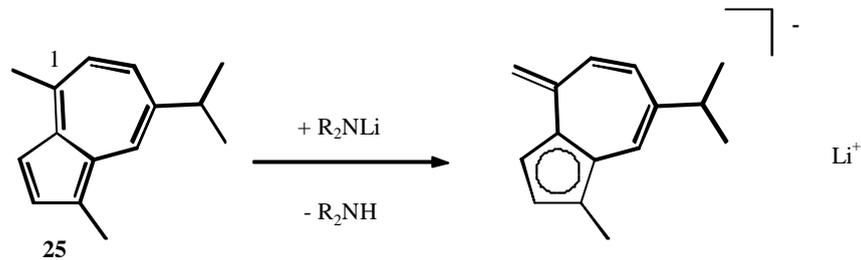


Abb. 3-46 Lithiierung von Guajazulen mittels eines Lithiumamids

Die Umsetzungen mit $TiCl_4$, $TiCl_4 \cdot 2THF$, $TiCl_3 \cdot 3THF$ und auch mit $CpTiCl_3$ in verschiedenen Lösungsmitteln (THF, *n*-Hexan) und bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ergaben nicht die gewünschten Produkte. Die erhaltenen Produkte sind nur bei tiefen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) über kurze Zeiträume (wenige Stunden) stabil und konnten nicht charakterisiert werden.

3.8 Standardaktivitätsprüfung zur Polymerisation von Styrol

Die synthetisierten Komplexe sollten auch unter technischen Katalysebedingungen, hinsichtlich ihrer Polymerisationseigenschaften von Styrol untersucht werden. Für den Vergleich dieser Versuche ist ein standardisiertes Verfahren notwendig. Zu diesem Zweck hat die DOW-Chemicals eine „Standardaktivitätsprüfung für die Polymerisation von sPS unter Verwendung von Katalysatormischungen mit Methylalumoxan (MAO)“ entwickelt. Da neutrale Metallocenverbindungen als solche nicht polymerisationsaktiv sind, müssen sie durch Reaktionen mit Cokatalysatoren bzw. Aktivatoren in eine kationische Metallocenspezies überführt werden.

Zur Darstellung solcher aktiven Komponenten wird die Metallocenverbindung mit einem großen Überschuss MAO und TIBA (Triisobutylaluminium) zum sogenannten Katalysatorpremix (Katalysatorvormischung) umgesetzt. Ein typisches Molverhältnis, wie es in der industriellen technischen Styrolpolymerisation angewendet wird, ist beispielsweise Styrol : MAO : TIBA : Ti von bis zu 700.000 : 75 : 25 : 1. In Laborversuchen zur

Polymerisation werden, je nach Aktivität des Katalysators, geringere Styrolkonzentrationen, dafür aber höhere MAO-, bzw. TIBA-Konzentrationen von 10.000 : 200 : 100 : 1 verwendet.

Die bisher synthetisierten Verbindungen wurden zur besseren Einschätzung ihrer Katalysatoraktivität mit einem DOW-Katalysatorsystem **44** unter verschiedenen Bedingungen zum Vergleich getestet. Dabei werden von jedem Polymerisationsversuch drei Kontrollen durchgeführt und, wenn keine zu großen Abweichungen eintreten, ein Mittelwert gebildet.

3.8.1 Polymerisationsversuche mit Cy₂N- und gemischten Cy₂N-Cp-Komplexen

Bei der ersten Polymerisationsversuchen (Tab. 3-6) handelt es sich um die Titandicyclohexylamide in Form ihrer Chloride bzw. partiell cyclopentadienylsubstituierter Derivate der ersten Untersuchungsreihen. Die Polymerisationsversuche werden, soweit nicht anders genannt, bei 60 °C und mit einer Polymerisationsdauer von 300 min durchgeführt. Dazu wird der Katalysatorpremix, der ca. 45 min vor den Versuchen aus einer Toluollösung des zu testenden Katalysators und einer MAO / TIBA-Lösung gemischt wird, zu inhibitorfreien Styrol in luftdicht verschlossenen Glasampullen in einem konstant temperierten Wasserbad gegeben. Die sofort einsetzende Trübung zeigt den Beginn der Polymerisation und somit die Bildung von Polystyrol an. Die Polymerisation wird nach 300 min mittels Zugabe von Methanol gestoppt. Nachdem das entstandene Polystyrol in einem Vakuumtrockenschrank von Monomerresten und Lösungsmittel des Katalysatorpremixes gereinigt worden ist, kann es ausgewogen und der Umsatz in Bezug auf das eingesetzte Styrol berechnet werden.

Tab. 3-6 Polymerisationsversuche der Systeme **29 – 31, 36, 37, 50** im Vergleich zu **44**
 Styrol : MAO : TIBA : Ti = 10.000 : 200 : 100 : 1
 T : 60 °C; t : 300 min

Katalysator	ϕ Umsatz [%]	M_w [g mol ⁻¹]	T_M [°C]
44	91,09	600.000	269
30	2,62	/	/
36	0,63	32.900	265
29	0,78	59.300	265
31	5,91	1.580.000	266
37	15,41	/	/
50	0,77	/	/

Wie aus Tabelle 3-6 zu ersehen ist, erreichen die getesteten Verbindungen im Vergleich mit dem DOW-Katalysator nicht dessen Umsätze. Dies mag daran liegen, dass diese Katalysatorsysteme aufgrund der Halogenidliganden für die hier verwendeten Aktivierungsbedingungen (MAO / TIBA als Co-Katalysator) nicht optimal sind. Trotzdem ist unter den Cy₂N-Systemen ein deutlicher Trend erkennbar. So liefert der monosubstituierte Komplex **31** von diesen drei Komplexen die höchsten Umsätze, während die dreifachsubstituierte Verbindung **36** die geringsten Umsätze liefert, was sicherlich von den abschirmenden Liganden um das Zentrum dieses Komplexes herrührt. Anhand der hohen Schmelzpunkte der entstandenen Polymere, die alle deutlich über 260 °C liegen, kann allerdings davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um Polymere mit einem sehr hohen syndiotaktischen Anteil handelt (zum Vergleich sPS: $T_M = 270$ °C). Die mittlere Molmasse der entstandenen Polymere liegt bei den Komplexen **29** und **36** eher im unteren Bereich, bei dem von einem zu verarbeitenden Polymer gesprochen werden kann, da erst ab einer Molmasse von ca. 200.000 g mol⁻¹ ein Polymer beispielsweise mit Extrudern verarbeitet werden kann. Unter diesem Gesichtspunkt lieferte bei den gegebenen Bedingungen nur **31** ein geeignetes syndiotaktisches Polymer mit einer mittleren Molmasse von 1.580.000 g mol⁻¹. Der Zirkonkomplex **50** zeigt wie erwartet die geringsten Umsätze.

Um die Komplexe **29**, **32** und **36** besser in ihrer Katalysatoraktivität vergleichen zu können, wurden diese drei Verbindungen in höheren Konzentrationen von 5.000 : 200 : 100 : 1 in einer weiteren Polymerisationsuntersuchung eingesetzt (siehe Tab. 3-7).

Tab. 3-7 Polymerisationsversuche der Systeme **29**, **32** und **36**
 ST : MAO : TIBA : Ti = 5.000 : 200 : 100 : 1
 T : 90 °C; t : 300 min

Katalysator	ϕ Umsatz [%]
36	9,98
29	11,1
32	14,9

Nach einer Polymerisationsdauer von 300 Minuten liegt der Umsatz an Styrol bei dem Tris(dicyclohexyl)amidtitan(IV)-chlorid **36** bei 9,98 %. Dies entspricht einer Katalysatoraktivität von $69.2 \text{ kg(sPS)} / [(\text{mol Ti}) \cdot (\text{mol Styrol}) \cdot (\text{h})]$. Wird die Verbindung **29**, mit zwei Cy_2N -Liganden verwendet, steigt der Umsatz auf 11,1 %. Bei dem monosubstituierten Komplex **32** wird unter diesen Bedingungen 14,9 % Umsatz erreicht, was Katalysatoraktivitäten von 77.2, bzw. 103.4 $\text{kg(sPs)} / [(\text{mol Ti}) \cdot (\text{mol Styrol}) \cdot (\text{h})]$ entspricht.

In Abbildung 3-47 ist der Umsatz an Styrol bei der Polymerisation graphisch dargestellt. Deutlich ist die Umsatzsteigerung durch die steigende Katalysatoraktivität zu erkennen. Diese ist durch die bessere Zugänglichkeit zum katalytisch aktiven Zentrum des Katalysators zu erklären, das in **36** durch die drei großen Cy_2N -Liganden zu sehr abgeschirmt wird.

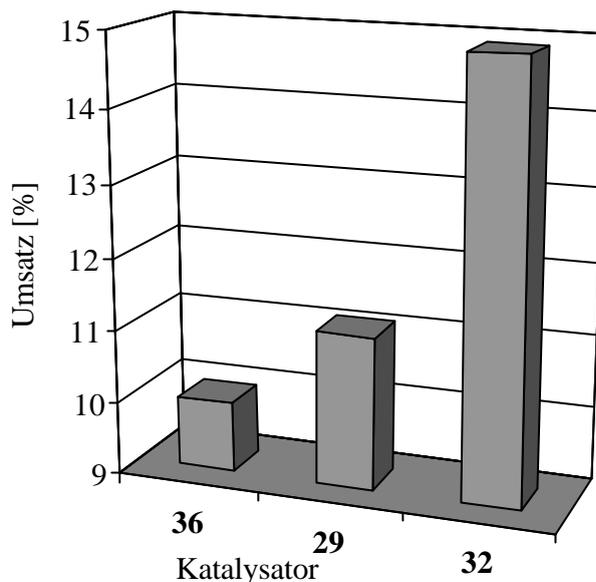


Abb. 3-47 Styrolumsatz von **36**, **29** und **32** (T : 90 °C; t : 300 min)

Ein weiterer interessanter Ligandeneinfluss in den Cy_2N -Systemen auf die Styrolpolymerisation zeigt sich bei dem Austausch der Chloridliganden gegen Methoxidgruppen. Dabei wird eine Steigerung des Styrolumsatzes um einen Faktor von fast Zwei erreicht. Eine weitaus deutlichere Steigerung wird allerdings erreicht, wenn ein Chloridligand gegen einen η^5 -Cyclopentadienylliganden getauscht wird. Dabei wird eine 4-fache Steigerung beobachtet (siehe Tab. 3-8).

Tab. 3-8 Polymerisationsversuche der Systeme **31**, **37** und **39**
 ST : MAO : TIBA : Ti = 5.000 : 200 : 100 : 1
 T : 60 °C; t : 300 min

Katalysator	ϕ Umsatz [%]
31	11,8
39	23,5
37	51,8

Um diesen Einfluss der Cy_2N -Gruppe auf ein Cp-Katalysatorsystem genauer zu untersuchen wurde der Styrolumsatz von **37** im Vergleich mit einem CpTiCl_3 -Katalysator bei

verschiedenen Temperaturen untersucht (Tab. 3-9). Dabei stellte es sich heraus, dass der Umsatz bei beiden Katalysatorsystemen bei 30 °C um einen Faktor von 1.3 höher als bei 50 °C ist. Außerdem wird durch die Substitution eines Chloridliganden durch eine Cy₂N-Gruppe der Umsatz von Styrol jeweils um das 1.6-fache gesteigert.

Tab. 3-9 Polymerisationsversuche bei verschiedenen Temperaturen
ST : MAO : TIBA : Ti = 100.000 : 300 : 100 : 1
T : 30 °C, 50 °C; t : 300 min

Katalysator	ϕ Umsatz [%]	
	T = 30 °C	T = 50 °C
CpTiCl ₃	52,1	39,5
37	85,2	64,5

Um die günstigsten Bedingungen für die Polymerisation herauszufinden, wurden die Katalysatorsysteme **30**, **35**, **36** und **37** im Vergleich zum DOW-Katalysator **44** bei verschiedenen Styrolkonzentrationen untersucht (siehe Tab. 3-10). Wird die Styrolausgangskonzentration um das 20-fache gesteigert, werden Umsatzsteigerungen von bis zum 4-fachen bei **35** erreicht. Allerdings liefert das Katalysatorsystem **37** unter diesen Bedingungen mit 51,8 % wiederum 12 mal höhere Umsätze an Polystyrol.

Tab. 3-10 Polymerisationsversuche bei verschiedenen Styrolkonzentrationen
Styrol : MAO : TIBA : Ti A: 5.000 : 200 : 100 : 1
B: 100.000 : 200 : 100 : 1
T : 60 °C; t : 300 min

Katalysator	ϕ Umsatz [%]		T _M [°C]
	A	B	
30	8,16	2,62	266 (A)
35	4,25	1,04	/
36	11,8	/	/
37	51,8	15,4	255 (B)
44	94,4	91,1	269 (B)

In Abbildung 3-48 sind die Styrolumsätze der Katalysatorsysteme **30**, **35 - 37** im Vergleich zu **44** bei zwei verschiedenen Styrolkonzentrationen zur besseren Übersicht graphisch dargestellt. Dabei ist deutlich zu beobachten, dass bei den Katalysatorsystemen **30**, **35 - 37** sich die Erhöhung der Styrolkonzentration wesentlich stärker bemerkbar macht als bei dem Vergleichssystem **44**, bei dem ein fast identischer Umsatz beobachtet wird.

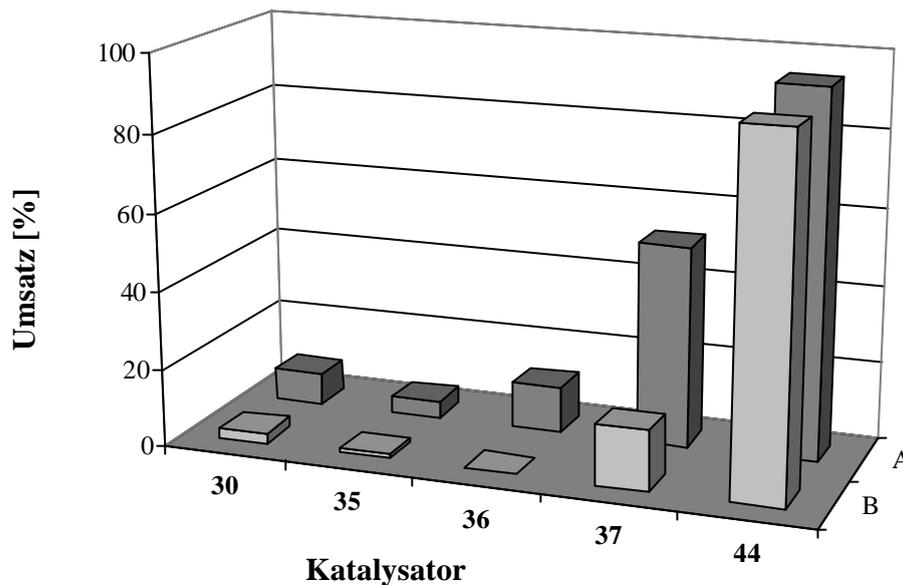


Abb. 3-48 Styrolumsatzvergleich von **30**, **35 - 37** und **44** (T : 60 °C; t : 300 min)
 Styrol : MAO : TIBA : Ti A: 5.000 : 200 : 100 : 1
 B: 100.000 : 200 : 100 : 1

Der Schmelzpunkt des hier entstandenen Polymers ist jedoch mit 255 °C im Vergleich zu den anderen Polymeren sehr niedrig. Daher wurde das Polymer NMR-spektroskopisch genauer hinsichtlich der Stereosequenzen im Vergleich zum sPS, das durch den DOW-Katalysator **44** hergestellt wurde, untersucht. Dabei entspricht eine rrrrr-Sequenz einem syndiotaktischen Styrolpolymer. Die ^{13}C -NMR-Banden der verschiedenen Stereosequenzen sind in Tabelle 3-11 wiedergegeben.

Tab. 3-11 Zuordnung von ^{13}C -NMR-Signalen zur Stereosequenz von sPS

Stereosequenz	^{13}C -Signal [ppm]
rrmr	145.5
rrrm	154.4
rrrr	145.3
rrmrr	46.1
rrrrm	45.3
rrrrr	44.6
rrmr	43.5

Während bei dem Polymer, das unter Verwendung des Katalysatorsystems **44** hergestellt wurde, ein rrrr-Anteil von fast 100 % festgestellt wurde, liegt dieser Anteil bei dem Polymer, das durch den Katalysator **37** hergestellt wurde, bei 89 % (siehe Tab. 3-12). Dies ist jedoch keinesfalls als Nachteil zu deuten, da dieses Polymer eine interessante Alternative zu Styrol-Copolymeren darstellt, da hier einerseits die kurze Kristallisationsdauer und die mechanischen Vorteile von sPs mit einem günstigen bzw. einfacheren Herstellungsverfahren, es wird nur eine Monomersorte benötigt, kombiniert werden kann.

Tab. 3-12 ^{13}C -NMR-Polymeruntersuchung

Katalysator	Signalintensität 44.6 : 46.1 : 45.3 : 43.5 [ppm]	rrrr-Anteil [%]
44	40 : n.d. : n.d. : n.d.	~ 100
37	40 : 1 : 2 : 2	89

3.8.2 Polymerisationsversuche mit [656]-Komplexen

Der Einfluss der Halogenidliganden auf die Polymerisationseigenschaften wurde auch bei den [656]-Systemen untersucht. Diese Versuche sind unter Bedingungen durchgeführt worden,

wie sie auch bei der technischen Produktion vorliegen. Das bedeutet, das Verhältnis der Styrol-, MAO / TIBA- und Katalysatorkonzentrationen beträgt hier 700.000 : 75 : 25 : 1. Die Polymerisationsdauer beträgt 120 min bei einer Temperatur von 50 °C.

Tab. 3-13 Polymerisationsversuche der Systeme **45 – 47** im Vergleich zu **44**
 Styrol : MAO : TIBA : Ti = 700.000 : 75 : 25 : 1
 T : 50 °C; t : 120 min

Katalysator	ϕ Umsatz [%]	T _M [°C]
45	8,86	268
46	9,98	268
47	24,4	268
44	36	268

Wie in Tabelle 3-13 zu ersehen ist, steigt der Styrolumsatz beim Austausch eines Chloridliganden (**45**) durch eine Methoxidgruppe (**46**) nicht wesentlich. Es findet lediglich eine Steigerung von 8,86 % auf 9,98 % statt. Erst wenn ein weiterer Chloridligand gegen eine weitere Methoxidgruppe ausgetauscht wird, steigt der Umsatz signifikant auf 24,4 %. Im Vergleich dazu liefert der unveränderte Ausgangskatalysator **44** unter gleichen Bedingungen einen Styrolumsatz von 36 %. Der Austausch der Liganden hat auf den Schmelzpunkt des jeweils entstandenen Polymers keine Auswirkungen. Sie liegen bei jedem Polymer bei 268 °C, so dass auch hier von einem syndiotaktischen Polymer ausgegangen werden kann. In Abbildung 3-49 sind die Umsätze der Katalysatorsysteme **45**, **46** und **47** im Vergleich zum DOW-Katalysator **44** graphisch dargestellt.

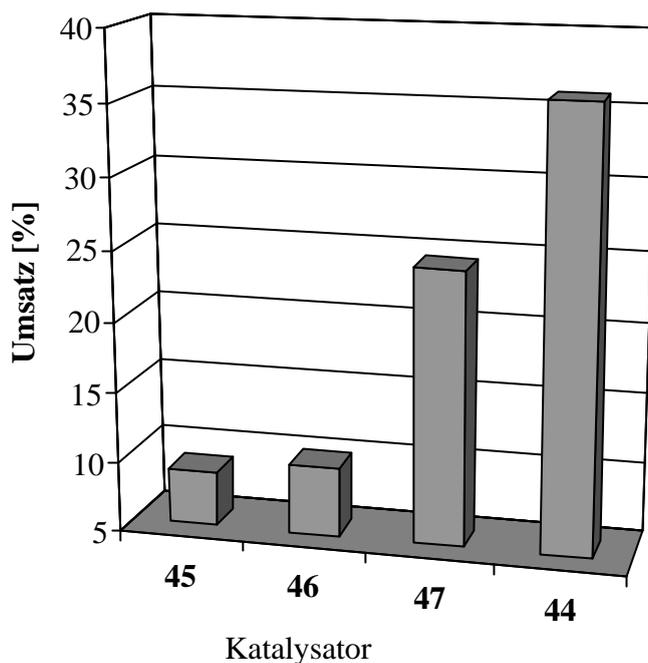


Abb. 3-49 Styrolumsatz von **44**, **45**, **46** und **47** (T : 50 °C; t : 120 min)

Bei weiteren Polymerisationsversuchen wurde im folgenden das gemischte Cy_2N -DOW-Katalysatorsystem **48** untersucht und mit dem DOW-Katalysator **44** verglichen. Auch hier wurde mit einer Styrol : MAO : TIBA : Ti-Konzentrationsverhältnis von 700.000 : 75 : 25 : 1 bei einer Temperatur von 50 °C gearbeitet, die Polymerisationsdauer betrug aber 30 min. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-14 wiedergegeben.

Tab. 3-14 Polymerisationsversuche des Systems **48** im Vergleich zu **44**
 Styrol : MAO : TIBA : Ti = 700.000 : 75 : 25 : 1
 T : 50 °C; t : 30 min

Katalysator	ϕ Umsatz [%]	T_M [°C]
44	12,1	268
48	9,42	269

Unter diesen Bedingungen liefert das DOW-Katalysatorsystem einen Styrolumsatz von 12,1 %, während das modifizierte gemischte $[656](Cy_2N)Ti(OMe)_3$ -System **48** einen etwas geringeren Styrolumsatz von 9,42 % erbringt. Die Schmelzpunkte der dabei entstandenen Polymere unterscheiden sich kaum und weisen auf einen sehr hohen syndiotaktischen Anteil

hin. Dieser Anteil wurde auch hier mittels einer ^{13}C -NMR-Untersuchung festgestellt (siehe Tab. 3-15).

Tab. 3-15 ^{13}C -NMR-Polymeruntersuchung und mittlere Molmasse

Katalysator	Signalintensität 44.6 : 46.1 : 45.3 : 43.5 [ppm]	rrrrr-Anteil [%]	M_w [g mol $^{-1}$]
44	40 : n.d. : n.d. : n.d.	~ 100	989.000
48	40 : n.d. : n.d. : n.d.	~ 100	1.050.000

Anhand der Ergebnisse der ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde ein syndiotaktischer Anteil in beiden Polymeren von fast 100 % festgestellt, so dass von einem Einfluss des Cy_2N -Liganden auf die Taktizität des Polymers nicht ausgegangen werden kann. Auch unterscheiden sich die mittleren Molmassen beider Polymere voneinander kaum. So liefert das Katalysatorsystem **48** ein Polymer mit einer mittleren Molmasse von 1.050.000 g mol $^{-1}$, während der DOW-Katalysator unter diesen Bedingungen ein Polymer mit 989.000 g mol $^{-1}$ liefert.

Abbildung 3-50 zeigt eine Übersicht der mittleren Molgewichte der Polymere, die mittels der Katalysatorsysteme **29**, **31**, **36**, **37** und **48** erhalten werden im Vergleich zum Molgewicht des Polymers des Systems **44**. So liegen die mittleren Molgewichte der Polymere der Systeme **29**, **36** und **37** alle weit unter 100.000 g mol $^{-1}$ und damit weit von denen, des Vergleichskatalysators **44**. Lediglich der modifizierte [656]-Katalysator **48** und das Dicyclohexylamidssystem **31** erreichen, bzw. übertreffen die Ergebnisse des Vergleichsystems **44**.

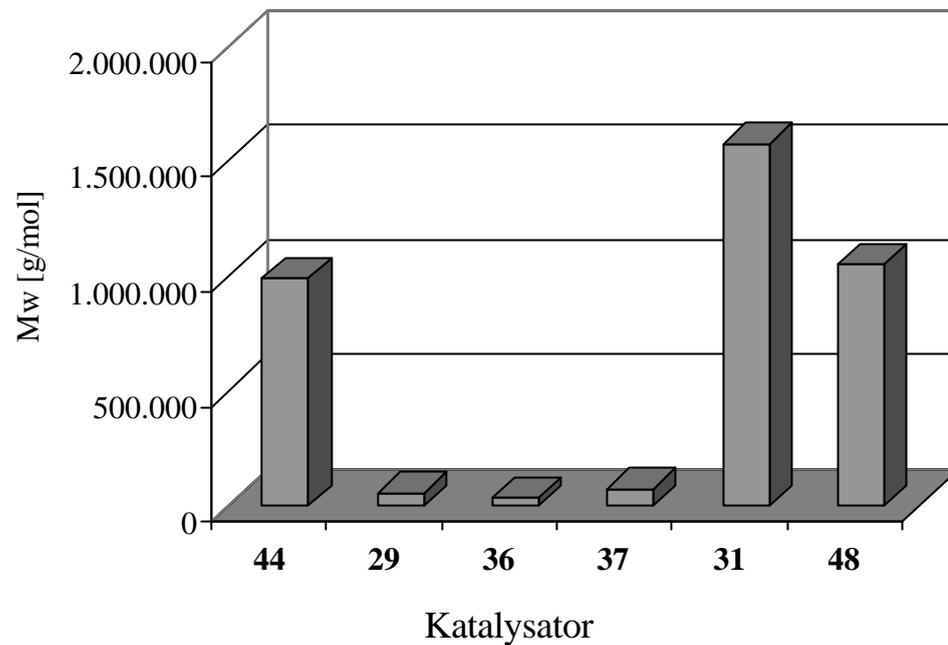


Abb. 3-50 Vergleich der mittleren Molgewichte der erhaltenen Polymere

3.8.3 Vergleich der katalytischen Aktivität und Polymereigenschaften von gemischten Cy_2N - und Cp- bzw. [656]-Komplexen

In weiteren Versuchen sollte der Einfluss des Cp-Ligandensystems auf die Polymere der Cy_2N -Titankomplexe untersucht werden. Dazu wurden Polymerisationsversuche mit den Katalysatorsystemen **37** und **48** bei einer Styrol : MAO : TIBA : Ti-Konzentrationsverhältnis von 100.000 : 300 : 100 : 1, bei einer Temperatur von 50 °C und einer Polymerisationsdauer von 300 min durchgeführt. In diesen Versuchen geht es nicht um die tatsächlichen Styrolumsätze dieser beiden Systeme, da das System **48** im Vergleich zu **37** aufgrund der Methoxidgruppen höhere Umsätze liefern wird. Durch die Untersuchungen im Kapitel 3.8.2 ist von einem Einfluss der Halogen- bzw. Methoxidgruppen auf die Taktizität des Polymers nicht auszugehen, so dass die Taktizität hier nur durch das Cp-Ligandensystem gesteuert wird. Tabelle 3-16 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche.

Tab. 3-16 Polymerisationsversuche des Systems **37** im Vergleich zu **48**
 Styrol : MAO : TIBA : Ti = 100.000 : 300 : 100 : 1
 T : 50 °C; t : 300 min

Katalysator	ϕ Umsatz [%]	T_M [°C]
37	64,5	255
48	90,4	269

Wie erwartet, zeigt sich das Katalysatorsystem **48** im Vergleich zu **37** unter diesen Bedingungen hinsichtlich der Styrolumsätze aktiver. Auch unterscheiden sich die Schmelzpunkte der entstandenen Polymere deutlich. So liegt der Schmelzpunkt des Polymers, das mit dem Katalysatorsystem **37** entstanden ist, 14 °C unter dem Schmelzpunkt eines syndiotaktischen Polymers.

Tab. 3-17 ^{13}C -NMR-Polymeruntersuchung und mittlere Molmasse

Katalysator	rrrrr-Anteil [%]	M_w [g mol $^{-1}$]
37	~ 87	74.900
48	~ 100	615.000

Durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie der Polymere konnte herausgefunden werden, dass der syndiotaktische Anteil im Polymer von Katalysatorsystem **37** bei 87 % liegt (siehe Tab. 3-17), während das Polymer des Katalysators **48** rein syndiotaktisch mit einem rrrrr-Anteil von nahe 100 % ist.

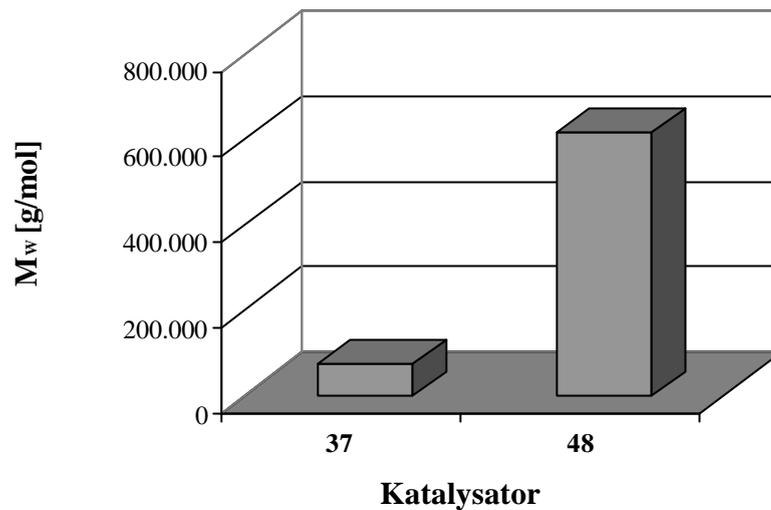


Abb. 3-51 Mittlere Molmassen der Polymere von **37** und **48** (T : 50 °C; t : 120 min)

Auch die mittleren Molmassen der beiden Polymere unterscheiden sich ebenfalls stark voneinander. So liegt die Molmasse des Polymers von System **37** mit $74.900 \text{ g mol}^{-1}$ weit unter der mittleren Molmasse des Vergleichsystems **48** mit $615.000 \text{ g mol}^{-1}$. Abbildung 3-51 verdeutlicht diesen Unterschied der unterschiedlichen Molmassen der entstandenen Polymere der Katalysatorsysteme **37** und **48**.

4 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Katalysatorsysteme mit anderen, als den klassischen Cyclopentadienylliganden darzustellen. Desweiteren sollten diese Komplexe des Titans hinsichtlich ihrer Aktivität in der syndiotaktischen Polymerisation von Styrol untereinander getestet werden. Als Cp-Äquivalente Verbindung wurden sperrige Dicyclohexylamide des Titans untersucht. Es konnte eine Vielzahl von verschieden substituierten Komplexen diesen Typs synthetisiert und charakterisiert werden

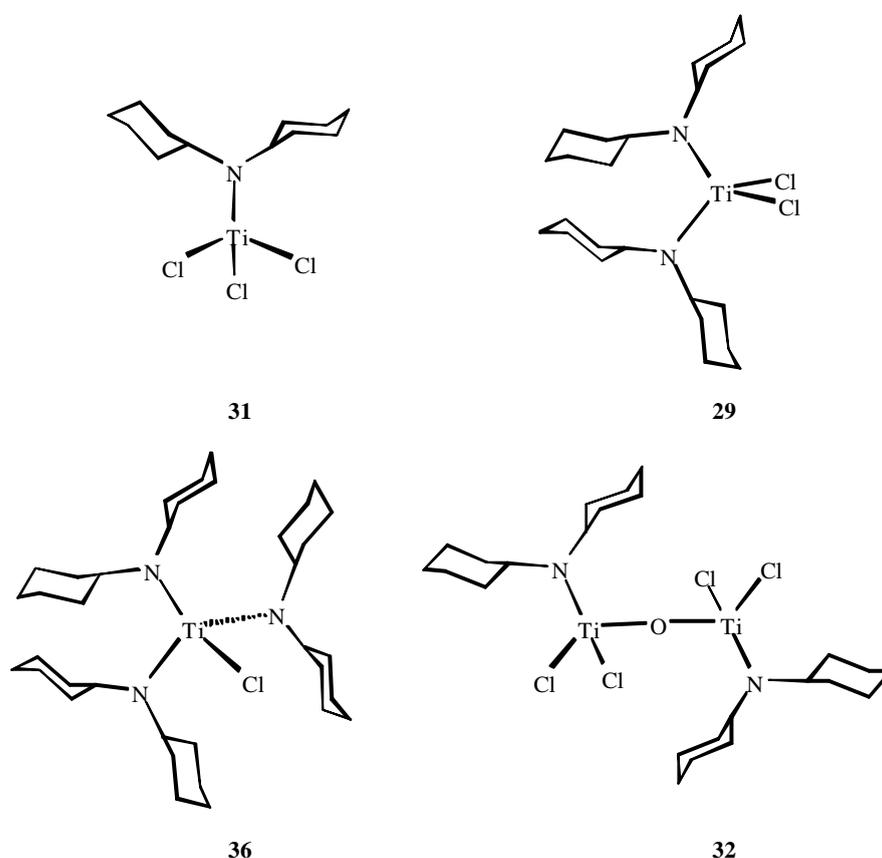


Abb. 4-1 Übersicht der im Abschnitt 3-1 synthetisierten Verbindungen

Ein einfacher effizienter Zugang zu $\text{C}_2\text{N}_2\text{TiCl}_3$ (**31**) konnte gefunden werden, da von dieser Verbindung die größte Aktivität zur syndiotaktischen Polymerisation von Styrol erwartet wurde. Zusätzlich konnten auch alternative Syntheserouten zur Darstellung dieser Verbindung gefunden werden.

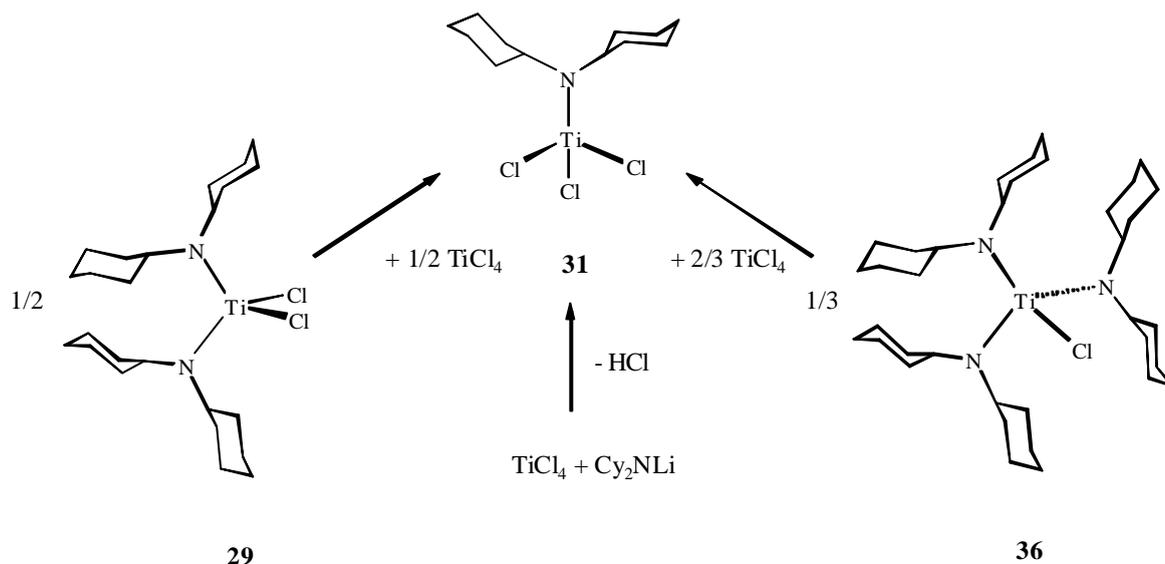


Abb. 4-2 Syntheserouten zur Darstellung von **31**

Anhand der aus den Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Strukturdaten dieser Verbindungen wurden Vergleiche mit den klassischen Liganden auf Basis von Cyclopentadienylsystemen angestellt. Dabei zeigte sich die große Ähnlichkeit dieser Ligandensysteme anhand des vergleichbaren sterischen Anspruchs. Auch wurde eine deutliche Verkürzung der Ti-N-Bindungslänge mit steigender Anzahl von Halogenidliganden beobachtet. Dies deutet auf eine zunehmende $\text{N}(p_p) \rightarrow \text{Ti}(d_p)$ -Wechselwirkung, womit ein steigender Doppelbindungscharakter angenommen werden kann. Dafür sprechen auch die jeweils planaren Geometrien mit Winkelsummen von fast 360° , die an den Stickstoffatomen gefunden werden.

Die Umsetzung des Komplexes **31** mit Wasser führte zu einer analogen Verbindung, wie sie auch bei der vergleichbaren Umsetzung von CpTiCl_3 in der Literatur beschrieben wurde.

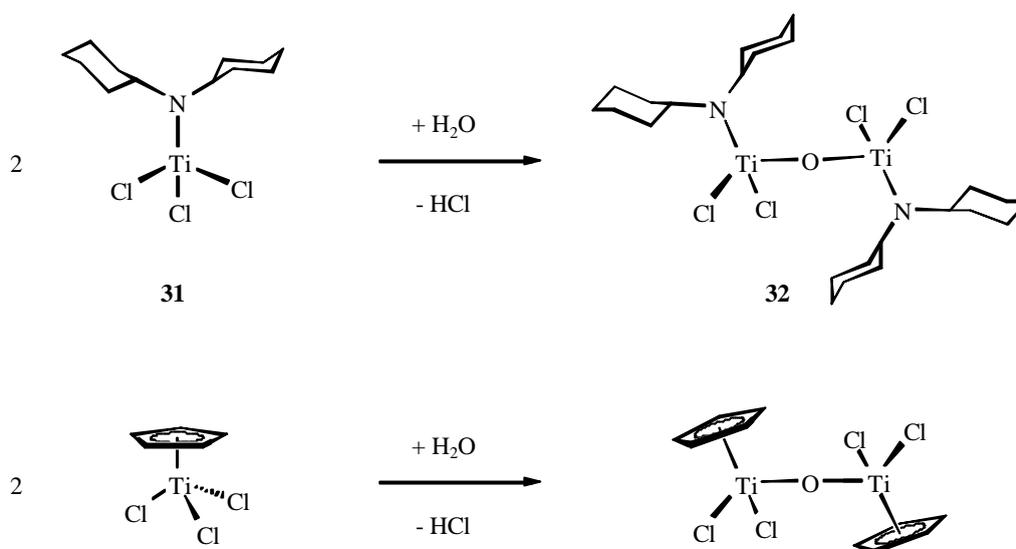


Abb. 4-3 Umsetzung von 31 mit H₂O Und analoge Umsetzung von CpTiCl₃ mit H₂O

Zusätzlich konnten auch gemischte Dicyclohexylamid-Cp-Komplexe des Titans (**37** und **38**) dargestellt und charakterisiert werden. Beim Vergleich ausgewählter Strukturdaten zeigte sich der ähnliche sterische Anspruch der beiden Ligandentypen untereinander.

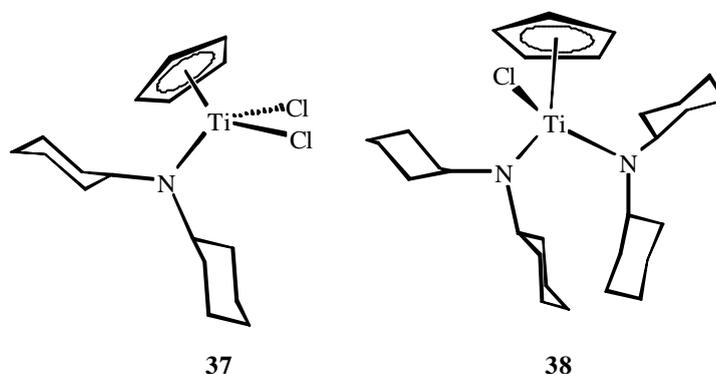


Abb. 4-4 Übersicht der im Abschnitt 3-2 synthetisierten Verbindungen

Die Substitution der Chloride gegen die katalyserelevanten Methoxide führte zu einer tiefgreifenden Änderung der Koordinationschemie dieser Verbindungen. Es zeigte sich eine hohe Tendenz zur Bildung komplexer Strukturen, von denen einige aufgeklärt werden konnten. Allen mehrkernigen Verbindungen gemeinsam war die grundlegende Änderung der Koordinationssphäre an den Titanzentren. Wurde bei den zuvor untersuchten Halogenidverbindungen immer eine tetraedrische Anordnung der Liganden am Metallzentrum

vorgefunden, war bei den mehrkernigen Verbindungen nun ausschließlich eine oktaedrische Anordnung der Liganden festzustellen.

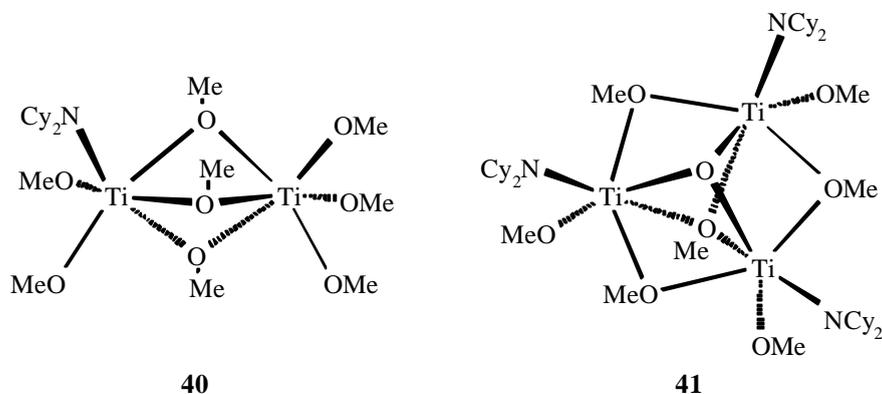


Abb. 4-5 Übersicht der im Abschnitt 3-4 synthetisierten Verbindungen

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit konnte untersucht werden, inwieweit Modifikationen der Koordinationssphäre am Titanzentrum eines Katalysatorsystems, das auf einem partiell hydrierten Fluorenylliganden basiert, Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit des Katalysators haben. Dazu wurden insbesondere Erkenntnisse aus den vorangegangenen Abschnitten genutzt.

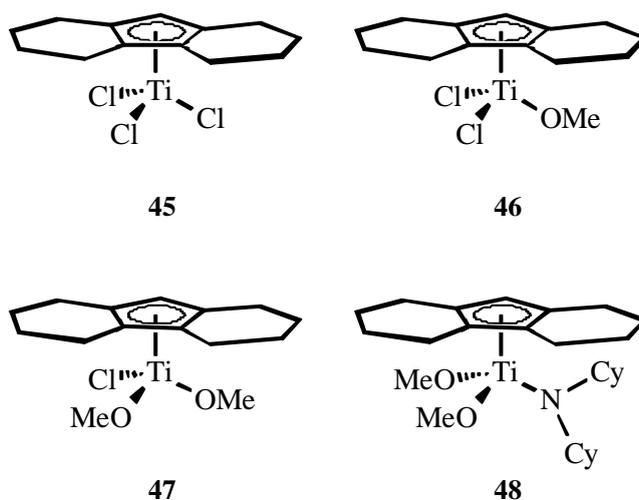


Abb. 4-6 Übersicht der im Abschnitt 3-5 synthetisierten Verbindungen

Auch diese Verbindungen konnten eingehend charakterisiert und untereinander hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften untersucht werden.

Versuche zur Synthese von Zirkoniumderivaten sperrig substituierten Cyclopentadienyl-liganden konnten ebenfalls durchgeführt werden, doch gelang es nicht diese Erkenntnisse auf Titanverbindungen zu übertragen. Aufgrund schlechter Polymerisationsergebnisse diese Zirkoniumverbindung wurden diese Untersuchungen nicht fortgeführt.

Im weiteren Verlauf sollte untersucht werden, ob sich Titankomplexe synthetisieren lassen, die Liganden mit noch größerer Raumerfüllung als die bereits beschriebenen [656]-Komplexe aufweisen. Dafür mussten Systeme gefunden werden, die über eine besonders große zweidimensionale Ausdehnung verfügen. Es sollten daher Liganden genutzt werden, die präparativ gut zugänglich sind und somit auch die Reproduzierbarkeit der Synthesen und weiteren Derivatisierungen gewährleisten. Zunächst wurde untersucht, ob sich Azulene, bzw. Acenaphthylen einsetzen lassen. Da diese Verbindungen ein verkapptes Fulvengerüst beinhalten, sollte auf Erfahrungen zur reduktiven Komplexierung von Pentafulvenen an CpTi-Fragmente zurückgegriffen werden. Alternativ wurden auch Lösungsansätze aus der klassischen Cyclopentadienyltitansynthese zur Anwendung gebracht.

Doch trotz verschiedener Vorgehensweisen ließ sich kein definierter Reaktionsverlauf finden.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Komplexe konnten unter technischen Katalysebedingungen, hinsichtlich ihrer Polymerisationseigenschaften von Styrol, erfolgreich untersucht werden. Für den Vergleich dieser Versuche wurde ein standardisiertes Verfahren der DOW-Chemicals, eine „Standardaktivitätsprüfung für die Polymerisation von sPS unter Verwendung von Katalysatormischungen mit Methylalumoxan (MAO)“ angewandt.

Dabei zeigte sich, dass die höchsten Aktivitäten für die syndiotaktischen Polymerisation von Styrol bei der Verbindung **31** zu beobachten sind. Eine weitere deutliche Steigerung ließ sich durch Substitution der Chloridliganden gegen Methoxidgruppen erreichen. Dabei wurde eine Verdoppelung der Aktivität beobachtet. Größere Steigerungen beim Austausch der Halogenidliganden gegen Methoxidgruppen zeigten sich bei den [656]-Katalysatorsystemen.

Anders verhielt es sich bei den mittleren Molgewichten der Polymere, die bei den Polymerisationsuntersuchungen mittels der hier synthetisierten Katalysatoren erhalten wurden. So lagen die mittleren Molgewichte der Polymere der Systeme **29**, **36** und **37** alle unter $100.000 \text{ g mol}^{-1}$ und damit weit entfernt von denen, des Vergleichskatalysators **44**. Lediglich der modifizierte [656]-Katalysator **48** und das Dicyclohexylamidsystem **31** erzielten, bzw. übertrafen die Ergebnisse des Vergleichsystems **44**.

Insgesamt konnten mit den synthetisierten Dicyclohexylamiden des Titans Alternativen zur etablierten Metallocenchemie aufgezeigt werden

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Verbindungen erfolgte unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit mit Schlenk- oder Glove-Boxtechniken in einer Stickstoff oder Argonatmosphäre. Die Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrmals im Hochvakuum ausgeheizt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. ^[162, 163] In gleicher Weise wurden die verwendeten deuterierten Lösungsmittel behandelt.

Alle verwendeten Chemikalien haben, wenn nicht anders erwähnt, die Qualität „rein“ oder eine vergleichbare; sie werden über den üblichen Chemikalienhandel bezogen.

Zur Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen erfolgte die Kühlung durch Kältemischungen (Wasser / Eis: 0 °C; Isopropanol / Trockeneis: -78 °C).

Die verwendeten Chemikalien wurden, wenn nötig, nach den Richtlinien für die Entsorgung von Sonderabfällen an der *Carl von Ossietzky* Universität Oldenburg beseitigt.

5.1.2 Analytik

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät des Typs *Bruker AM 300 AVANCE Spektrometer* (Messfrequenzen: ¹H-NMR: 300 MHz, ¹³C-NMR: 75,5 MHz) und *Bruker AM 500 AVANCE Spektrometer* (Messfrequenzen: ¹H-NMR: 500 MHz, ¹³C-NMR: 125 MHz) aufgenommen. Das Signal der Restprotonen des jeweiligen Lösemittels (¹H-NMR), bzw. das der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösemittels (¹³C-NMR) wurden als interner Standard verwendet. Die chemischen Verschiebungen werden gegen TMS ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Zur Beschreibung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen benutzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett.

Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale erfolgte mittels ¹H-NMR, H,H-COSY; die der ¹³C-NMR-Signale mittels ¹³C-NMR und der ¹H-NMR-Daten

Massenspektroskopie

Die Massenspektren wurden auf einem *Finnigan MAT 95* aufgenommen, wobei die Methoden der Elektronenstoß- (EI) und der chemischen Ionisation (CI) verwendet wurden. Die Proben wurden als Feststoff zugeführt und die Massen der Fragmentierung werden als dimensionslose Zahlen angegeben. Die Signalintensitäten sind auf das Basissignal bezogen in Prozent angegeben.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem *Bio-Rad FTS-7 Spektrometer* (Wellenzahlbereich: 4000 bis 400 cm^{-1}) ermittelt. Die Proben wurden als KBr-Pressling vermessen und die Bandenintensitäten durch folgende Abkürzungen charakterisiert: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät der Fa. *Laboratory Devices, Cambridge*, des Typs „Mel-Temp“ bestimmt. Alle Schmelzpunkte wurden in unter Inertgas abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt und sind korrigiert.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden von der *Analytischen Laboratorien GmbH* in 51789 Lindlar durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse

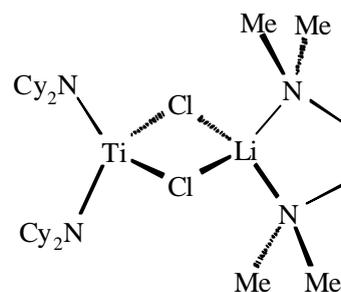
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden für die Strukturbestimmung in Markröhrchen eingeschlossen. Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem *STOE-IPDS Diffraktometer* mit Mo-Ka-Strahlung ($\alpha = 71.073\text{ pm}$) als Röntgenstrahlung. Die Messungen wurden bei 193(2) K durchgeführt. Die Strukturlösungen erfolgten mit „Direkten Methoden“ (SHELXL-97^[164]) gegen F^2 verfeinert. Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung der jeweiligen Verbindung befinden sich im Kristallographischen Anhang (Kap. 7).

5.2 Einzelbeschreibungen der Versuche

5.2.1 Darstellung der Dicyclohexylamidtitankomplexen

5.2.1.1 Darstellung von $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{TMEDA})$ (**30**)

Zu einer Suspension von 15.546 g (41.95 mmol) $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ in THF (170 ml) werden langsam unter Rühren bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 15.7 g (83.9 mmol) Cy_2NLi in THF (100 ml) getropft. Im Anschluss werden 9.5 ml (62.9 mmol, 1.5 eq) TMEDA zugegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h bei RT gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 100 ml *n*-Hexan aufgenommen und das schwer lösliche LiCl über eine P4-Fritte abfiltriert. Das Filtrat wird auf 30 ml eingengt und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. **30** wird in Form dunkelgrüner quaderförmiger Kristalle erhalten.

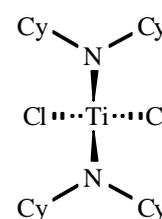


Ausbeute: 13.258 g (52 %)

IR (KBr) [cm^{-1}]: $\nu = 2926$ (vs), 2849 (vs), 2793 (m), 2727 (m), 2697 (w), 2660 (m), 2600 (w), 2521 (s), 2423 (s), 1464 (vs), 1449 (vs), 1406 (m), 1362 (s), 1314 (w), 1289 (s), 1250 (s), 1161 (s), 1146 (s), 1123 (s), 1103 (w), 1063 (m), 1034 (s), 1014 (m), 980 (m), 951 (vs), 910 (w), 889 (vs), 843 (s), 802 (w), 798 (m), 775 (w), 692 (s), 588 (m), 548 (w), 502 (m), 488 (m), 446 (m), 419 (m), 359 (w), 349 (m), 312 (s), 280 (m).

5.2.1.2 Darstellung von $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{TiCl}_2$ (**29**)

Zu einer Lösung von 4.0 g (6.638 mmol) $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{TMEDA})$ (**30**) in THF (50 ml) werden 1.108 g (3.983 mmol, 1.2 eq) PbCl_2 gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Dabei findet ein Farbwechsel von grün nach orange statt. Nach einer Reaktionszeit von 20 min wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand wird mit 80 ml *n*-Hexan aufgenommen und das unlösliche, metallische Blei über eine P4-Fritte abfiltriert. Aus dem



Filtrat werden nach Abkühlung auf 0 °C rot-orange Kristalle erhalten. Alternativ kann auch C₂Cl₆ anstatt PbCl₂ verwendet werden.

Ausbeute: 2.259 g (71 %)

Schmelzpunkt: 184 °C (Zers.)

Elementaranalyse: C₂₄ H₄₄ Cl₂ N₂ Ti (M = 479.24 g mol⁻¹)

ber.: C 60.13 % H 9.25 %

gef.: C 60.15 % H 9.45 %

¹H-NMR (500 MHz, 300 K, C₆D₆) [ppm]: δ = 1.03 - 1.95 (m, 40H, CH₂), 3.67 (t, 4H, NCH, ³J_{H,H} = 11.1 Hz).

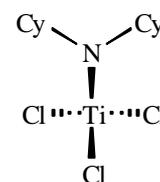
¹³C-NMR (125.8 MHz, 300 K, C₆D₆) [ppm]: δ = 25.6 (C_{para}, Cy), 26.5 (C_{meta}, Cy), 34.9 (C_{ortho}, Cy), 60.7 (NCH, Cy).

IR (KBr) [cm⁻¹]: ν = 2934 (vs), 2853 (s), 2747 (w), 2521 (m), 2423 (m), 2367 (m), 1584 (w), 1451 (s), 1389 (w), 1346 (w), 1314 (w), 1256 (m), 1161 (m), 1114 (m), 1094 (s), 1050 (w), 1028 (m), 980 (w), 949 (s), 891 (s), 843 (m), 806 (m), 779 (m), 708 (s), 583 (w), 605 (w), 525 (m), 480 (m), 432 (m), 409 (m), 378 (m), 353 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 478 (80) [M]⁺, 396 (20) [M - Cy]⁺, 297 (100) [M - Cy₂N]⁺, 275 (8) [M - 2Cy - Cl]⁺, 214 (10) [Cy₂N + Cl]⁺, 180 (35) [Cy₂N]⁺, 138 (25) , 83 (30) [Cy]⁺. MS (Cl, *i*-Butan): m/z (%) = 479 (100) [MH]⁺.

5.2.1.3 Darstellung von Cy₂NTiCl₃ (31)

Zu einer Lösung von 8.65 g (45.6 mmol) TiCl₄ in Hexan (100 ml) werden 9.1 g (50.2 mmol, 1.1 eq) Cy₂NH gegeben und unter Rückfluss erhitzt. Dabei färbt sich die Reaktionslösung dunkelrot. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wird das warme Reaktionsgemisch durch eine P4-Fritte gegeben und auf 50 ml eingengt. Aus dem Filtrat wird nach Abkühlung auf 0 °C



31 in Form dunkelroter Kristalle erhalten.

Ausbeute: 15,6 g (51 %)

Alternativ:

Zu einer Lösung von 1.1 g (2.3 mmol) $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{TiCl}_2$ (**29**) in Xylol (50 ml) werden 0.87 g (4.6 mmol, 1.5 eq) TiCl_4 gegeben und unter Rückfluss erhitzt. Dabei findet ein Farbwechsel von orange zu rot statt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wird die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt. Aus der Reaktionslösung wird **31** in Form dunkelroter Kristalle erhalten.

Ausbeute: 1.4 g (91 %)

Schmelzpunkt: 162 °C (Zers.)

Elementaranalyse: $\text{C}_{12} \text{H}_{22} \text{Cl}_3 \text{N Ti}$ ($M = 334.53 \text{ g mol}^{-1}$)

ber.: C 43.08 % H 6.63 %

gef.: C 43.07 % H 6.77 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.85 - 1.72$ (m, 20H, $\underline{\text{CH}_2}$), 3.52 (t, 2H, $\underline{\text{NCH}}$, $^3J_{\text{H,H}} = 10.9 \text{ Hz}$).

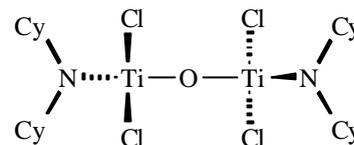
$^{13}\text{C-NMR}$ (75,5 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 25.1$ ($\underline{\text{C}}_{\text{para}}$, Cy), 25.9 ($\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$, Cy), 33.6 ($\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$, Cy), 62.9 ($\underline{\text{NCH}}$, Cy).

IR (KBr) [cm^{-1}]: $\nu = 2934$ (vs), 2853 (vs), 2751 (w), 2697 (w), 2664 (w), 2521 (m), 2421 (w), 2373 (w), 2228 (w), 1616 (m), 1446 (s), 1449 (vs), 1410 (s), 1366 (m), 1346 (s), 1304 (w), 1262 (m), 1252 (m), 1159 (s), 1138 (m), 1080 (w), 1092 (vs), 1171 (w), 1049 (m), 1026 (w), 1007 (m), 978 (s), 955 (w), 937 (s), 893 (s), 878 (m), 843 (s), 806 (s), 781 (s), 708 (s), 689 (w), 586 (m), 517 (vs), 480 (m), 465 (vs), 446 (vs), 419 (m), 400 (m), 378 (vs).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 333 (2) $[\text{M}]^+$, 297 (14) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 214 (8) $[\text{M} - \text{Cy} - \text{Cl}]^+$, 180 (45) $[\text{Cy}_2\text{N}]^+$, 138 (100), 83 (60) $[\text{Cy}]^+$.

5.2.1.4 Darstellung von $(\text{Cy}_2\text{NTiCl}_2)_2\text{O}$ (32)

Zu einer Lösung von 1.673 g (5 mmol) $\text{Cy}_2\text{NTiCl}_3$ (**31**) in THF (50 ml) werden 5 ml einer THF-Lösung mit definiertem Wassergehalt (1.0 mol l^{-1}) zugetropft und unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 80 ml *n*-Hexan aufgenommen, in eine Umlauffritte überführt und extrahiert. Das Filtrat wird auf 30 ml eingengt und auf 0°C abgekühlt. Aus dem Filtrat werden weinrote Kristalle erhalten.



Ausbeute: 0.37 g (24 %)

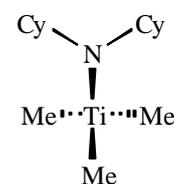
Schmelzpunkt: 157°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.89 - 1.87$ (m, 40H, $\underline{\text{CH}_2}$), 3,53 (t, 4H, $\underline{\text{NCH}}$, $^3J_{\text{H,H}} = 10.6$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 25.1$ ($\underline{\text{C}}_{\text{para}}$, Cy), 26.1 ($\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$, Cy), 34.0 ($\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$, Cy), 63.2 ($\underline{\text{NCH}}$, Cy).

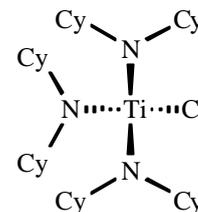
5.2.1.5 Versuchte Darstellung von $\text{Cy}_2\text{NTiMe}_3$ (33)

Zu einer Lösung von 1.0 g (2.99 mmol) **31** in THF (50 ml) werden 5.7 ml (8.97 mmol) einer 1.6 molaren MeLi-Lösung in Diethylether bei -78°C gegeben und langsam auf Raumtemperatur gebracht. Dabei ist ein Farbumschlag von orange über rot zu schwarz (Zersetzung) zu beobachten. Das Lösungsmittel wird dann entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan aufgenommen und das schwer lösliche LiCl über eine P4-Fritte entfernt. Aus dem Filtrat können keine isolierbaren Produkte erhalten werden.



5.2.1.6 Darstellung von $(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{TiCl}$ (**36**)

Zu einer Suspension von 9.265 g (25 mmol) $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ in THF (150 ml) werden langsam unter Rühren bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 14.044 g (75 mmol) Cy_2NLi in THF (100 ml) gegeben und danach langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die Reaktionslösung wird anschließend für 2 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 100 ml *n*-Hexan aufgenommen und das schwer lösliche LiCl über eine P4-Fritte entfernt. Das Filtrat wird auf 30 ml eingengt und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Aus dem Filtrat wird **36** in Form gelber Kristalle erhalten.



Ausbeute: 5.46 g (35 %)

Schmelzpunkt: $219\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{ClN}_3\text{Ti}$ ($M = 624.25\text{ g mol}^{-1}$)

ber.: C 69.26 % H 10.66 %

gef.: C 69.03 % H 10.75 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.88 - 2.12$ (m, 60H, $\underline{\text{CH}_2}$), 4.06 (t, 6H, $\underline{\text{NCH}}$, $^3J_{\text{H,H}} = 11.4\text{ Hz}$).

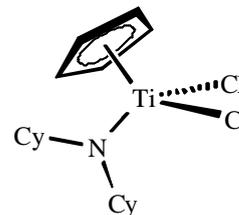
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 26.2$ ($\underline{\text{C}}_{\text{para}}$, Cy), 27.4 ($\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$, Cy), 33.6 ($\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$, Cy), 62.3 ($\underline{\text{NCH}}$, Cy).

IR (KBr) [cm^{-1}]: $\nu = 2926$ (vs), 2849 (s), 2664 (m), 2592 (w), 2519 (w), 2423 (w), 2230 (w), 1449 (vs), 1404 (m), 1366 (m), 1346 (m), 1317 (w), 1250 (s), 1180 (w), 1159 (m), 1113 (s), 1020 (s), 980 (s), 953 (vs), 914 (w), 891 (s), 878 (w), 845 (s), 802 (m), 766 (s), 694 (m), 592 (m), 561 (w), 517 (m), 486 (w), 459 (m), 426 (w), 380 (m), 361 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 623 (10) $[\text{M}]^+$, 541 (4) $[\text{M} - \text{Cy}]^+$, 442 (50) $[\text{M} - \text{Cy}_2\text{N}]^+$, 359 (12) $[\text{M} - \text{Cy}_2\text{N} - \text{Cy}]^+$, 275 (20) $[\text{M} - \text{Cy}_2\text{N} - 2\text{Cy}]^+$, 180 (16) $[\text{Cy}_2\text{N}]^+$, 138 (100), 83 (16) $[\text{Cy}]^+$.

5.2.1.7 Darstellung von $\text{Cy}_2\text{NTiCpCl}_2$ (**37**)

Zu einer Lösung von 1.0 g (3.0 mmol) $\text{Cy}_2\text{NTiCl}_3$ (**31**) in THF (50 ml) werden 0.26 g (3.0 mmol) NaCp gegeben und unter Rückfluss für 2 h erhitzt. Dabei findet ein Farbwechsel von dunkelrot nach hellrot statt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 70 ml *n*-Hexan aufgenommen und das schwer lösliche NaCl über eine P4-Fritte entfernt. Das Filtrat wird auf 30 ml eingengt und auf 0 °C abgekühlt. **37** wird in Form dunkelroter, stäbchenförmiger Kristalle erhalten.



Ausbeute: 0.75 g (69 %)

Alternativ:

Zu einer Lösung von 1.0 g (4.6 mmol) CpTiCl_3 in THF (50 ml) werden 0.85 g (4.6 mmol) Cy_2NLi gegeben und unter Rückfluss erhitzt. Nach ca. 30 min findet ein Farbwechsel von gelb nach hellrot statt. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel wird entfernt. Der Rückstand wird mit 70 ml *n*-Hexan aufgenommen und das schwer lösliche LiCl über eine P4-Fritte entfernt. Das Filtrat wird auf 30 ml eingengt und auf 0 °C abgekühlt. **37** wird in Form dunkelroter, stäbchenförmiger Kristalle erhalten.

Ausbeute: 1.26 g (76 %)

Schmelzpunkt: 154 °C (Zers.)

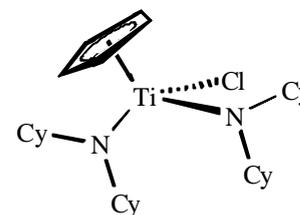
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.88 - 1.71$ (m, 20H, CH_2), 3.58 (t, 2H, NCH), 6.34 (s, 5H, C_5H_5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 25.8$ (C_{para} , Cy), 27.0 (C_{meta} , Cy), 33.6 (C_{ortho} , Cy), 63.8 (NCH , Cy), 117.2 (C_5H_5).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 363 (35) $[\text{M}]^+$, 327 (100) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 297 (85) $[\text{M} - \text{Cp}]^+$, 180 (95) $[\text{Cy}_2\text{N}]^+$, 138 (85), 98 (38), 83 (80) $[\text{Cy}]^+$, 65 (8) $[\text{Cp}]^+$.

5.2.1.8 Darstellung von $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{TiCpCl}$ (**38**)

Zu einer Lösung von 0.5 g (1.05 mmol) $(\text{Cy}_2\text{N})_2\text{TiCl}_2$ (**29**) in THF (50 ml) werden 0.09 g (1.05 mmol) NaCp gegeben und unter Rückfluss erhitzt. Nach ungefähr 30 min findet ein Farbwechsel von orange nach gelb statt. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 1 h wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit 70 ml *n*-Hexan aufgenommen und das schwer lösliche NaCl über eine P4-Fritte entfernt. Das Filtrat wird auf 30 ml eingengt und auf 0 °C abgekühlt. **38** wird in Form dunkelroter Kristalle erhalten.



Ausbeute: 0.38 g (72 %)

Schmelzpunkt: 174 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.90 - 1.95$ (m, 40H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$), 4.18 (t, 4H, $\text{N}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$, $^3J_{\text{H,H}} = 11.2$ Hz), 6.25 (s, 5H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$).

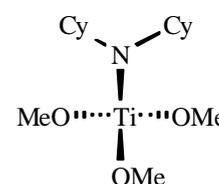
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 26.4$ ($\underline{\text{C}}_{\text{para}}$, Cy), 27.8 ($\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$, Cy), 35.6 ($\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$, Cy), 65.0 ($\text{N}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$, Cy), 112.6 ($\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 508 (34) $[\text{M}]^+$, 327 (95) $[\text{M} - \text{Cy}_2\text{N}]^+$, 244 (95) $[\text{M} - \text{Cy}_2\text{N} - \text{Cy}]^+$, 180 (62) $[\text{Cy}_2\text{N}]^+$, 138 (100), 98 (25), 65 (22) $[\text{Cp}]^+$.

5.2.2 Darstellung der Dicyclohexylamidtitanaloxiden

5.2.2.1 Darstellung von $\text{Cy}_2\text{NTi}(\text{OMe})_3$ (**39**)

Zu einer Lösung von 4.0 g (11.9 mmol) **31** in THF (100 ml) werden 26.67 ml einer 1.35 molaren NaOMe-Lösung in THF gegeben und unter Rückfluss erhitzt. Dabei findet ein Farbwechsel von dunkelrot nach orange statt. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wird das



Lösungsmittel entfernt und der Rückstand wird mit 70 ml *n*-Hexan aufgenommen. Das schwer lösliche NaCl wird über eine P4-Fritte entfernt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und **39** in Form einer orangen Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 1.49 g (39 %)

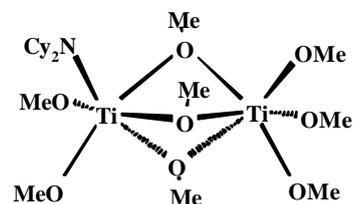
Siedepunkt: 114 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.82 - 1.81$ (m, 20H, CH_2), 2.50 (m, 2H, NCH), 4.02 - 4.40 (m, 9H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 22.8$ (C_{para} , Cy), 25.5 (C_{meta} , Cy), 35.0 (C_{ortho} , Cy), 53.2 (NCH , Cy), 62.2 (OCH_3).

5.2.2.2 Darstellung von $[\text{Cy}_2\text{NTi}_2(\text{OMe})_8\text{Na}]_4$ (**40**)

Zu einer Lösung von 1.5 g (4.48 mmol) von **31** in THF (70 ml) wird 13.28 ml einer 1.35 molaren NaOMe-Lösung gegeben und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit 70 ml *n*-Hexan aufgenommen und das schwer lösliche NaCl über eine P4-Fritte entfernt. Das Filtrat wird auf 30 ml eingengt und auf 0 °C abgekühlt. **40** wird in Form oranger Kristalle erhalten.



Ausbeute: 0.09 g (7 %)

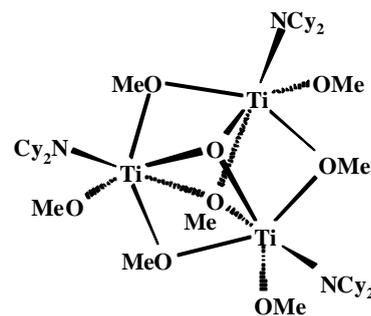
Schmelzpunkt: 167 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.93 - 1.81$ (m, 20H, CH_2), 2.51 (t, 2H, NCH), 4.00, 4.18, 4.25, 4.36 und 4.41 ppm (s, 21H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 25.5$ (C_{para} , Cy), 26.3 (C_{meta} , Cy), 34.5 (C_{ortho} , Cy), 53.2 (NCH , Cy), 60.7, 61.5, 62.1, 63.0, 63.6 (OCH_3).

5.2.2.3 Darstellung von $[(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Ti}_3(\text{OMe})_7\text{O}]$ (**41**)

Zu einer Lösung von 2.02 g (6.03 mmol) von **31** in THF (70 ml) werden 11.18 ml einer 1.35 molaren NaOMe-Lösung gegeben und unter Rückfluss erhitzt. Dabei findet ein Farbwechsel von dunkelrot nach gelb statt. Anschließend wird nach einer Gesamtreaktionszeit von 2 h das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit 70 ml *n*-Hexan aufgenommen. Das schwer lösliche NaCl wird über eine P4-Fritte entfernt und das Filtrat auf 30 ml eingengt und auf 0 °C abgekühlt. **41** wird in Form gelber Kristalle erhalten.



Ausbeute: 0.17 g (9 %)

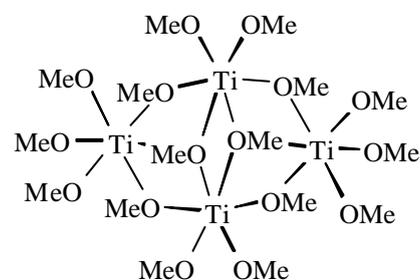
Schmelzpunkt: 173 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 0.95 - 1.83$ (m, 60H, $\underline{\text{CH}_2}$), 2.53 (t, 6H, $\underline{\text{CH}}$), 4.23, 4.40, 4.59 (s, 21H, $\text{O}\underline{\text{CH}_3}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 25.5$ ($\underline{\text{C}}_{\text{para}}$, Cy), 26.7 ($\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$, Cy), 34.9 ($\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$, Cy), 53.1 ($\text{N}\underline{\text{CH}}$, Cy), 61.0, 62.2, 63.5 ($\text{O}\underline{\text{CH}_3}$).

5.2.2.4 Darstellung von $[\text{Ti}(\text{OMe})_4]_4$ (**42**)

Zu einer Lösung von 1.5 g (4.48 mmol) von **31** in THF (70 ml) werden 13.28 ml einer 1.35 molaren NaOMe-Lösung gegeben und unter Rückfluss erhitzt. Dabei findet ein Farbwechsel von dunkelrot nach gelb statt. Anschließend wird nach einer Gesamtreaktionszeit von 2 h das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit



70 ml *n*-Hexan aufgenommen. Das schwer lösliche NaCl wird über eine P4-Fritte entfernt und das Filtrat auf 30 ml eingengt und auf 0 °C abgekühlt. **42** wird in Form gelber Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0.03 g (8 %)

Schmelzpunkt: 217 °C (Zers.)

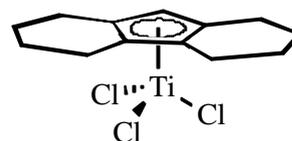
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 3.99 - 4.61$ (m, 48H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 53.2, 60.7, 63.5, 65.0$ (OCH_3).

5.2.3 Darstellung von [656]-Titankomplexen

5.2.3.1 Darstellung von [656]TiCl₃ (45)

Zu einer Lösung von 1.0 g (3.19 mmol) von **44** ($[\text{656}]\text{TiOMe}_3$) in *n*-Hexan (50 ml) werden 0.775 g (9.88 mmol) Acetylchlorid gegeben und unter Rückfluss erhitzt. Dabei findet ein Farbumschlag von orange nach dunkelrot statt. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 1 h wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 20 ml eingengt. **45** wird in Form roter Kristalle erhalten.



Ausbeute: 0.94 g (90 %)

Schmelzpunkt: 141 °C

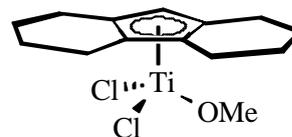
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.21$ (m, 4H, [656]), 1.66 (m, 4H, [656]), 2.00 (m, 2H, [656]), 2.17 (m, 2H, [656]), 2.85 (m, 2H, [656]), 3.17 (m, 2H, [656]), 5.64 (s, 1H, [656]).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 21.9$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$, [656]), 22.1 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$, [656]), 24.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$, [656]), 27.3 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$, [656]), 121.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}$, [656]), 139.9 ($\underline{\text{C}}$, [656]), 140.5 ($\underline{\text{C}}$, [656]).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 327 (10) $[\text{M}]^+$, 290 (55) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 254 (100) $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$, 221 (8) $[\text{M} - 3\text{Cl}]^+$, 173 (40) $[\text{656}]^+$, 131 (70), 116 (35), 91 (35).

5.2.3.2 Darstellung von [656]Ti(OMe)Cl₂ (46)

Zu einer Lösung von 1.678 g (5.35 mmol) von **44** ([656]TiOMe₃) in 100 ml *n*-Hexan werden 0.839 g (10.69 mmol) Acetylchlorid gegeben und unter Rückfluss erhitzt. Anschließend, nach einer Gesamtreaktionszeit von 1 h, wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 30 ml eingengt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt. **46** wird in Form oranger Kristalle erhalten.



Ausbeute: 1.5 g (87 %)

Schmelzpunkt: 87 °C

Elementaranalyse: C₁₄ H₂₀ Cl₂ O Ti (M = 323.08 g mol⁻¹)

ber.: C 52.05 % H 6.24 %

gef.: C 52.31 % H 6.37 %

¹H-NMR (300 MHz, 300 K, C₆D₆) [ppm]: δ = 1.35 (m, 4H, [656]), 1.69 (m, 4H, [656]), 2.13 (m, 2H, [656]), 2.21 (m, 2H, [656]), 2.81 - 2.93 (m, 4H, [656]), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 5.42 (s, 1H, [656]).

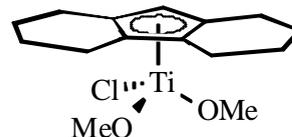
¹³C-NMR (75.5 MHz, 300 K, C₆D₆) [ppm]: δ = 22.3 (CH₂, [656]), 22.6 (CH₂, [656]), 23.8 (CH₂, [656]), 25.6 (CH₂, [656]), 67.6 (OCH₃), 114.1 (CH, [656]), 133.6 (C, [656]), 134.1 (C, [656]).

IR (KBr) [cm⁻¹]: ν = 2975 (m), 2935 (m), 2851 (w), 2810 (w), 1653 (w), 1449 (w), 1260 (vs), 1165 (w), 1096 (vs), 1030 (s), 959 (w), 869 (w), 802 (vs), 750 (w), 704 (w), 577 (w), 390 (w).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 322 (10) [M]⁺, 290 (53) [M - OCH₃]⁺, 286 (65) [M - Cl]⁺, 254 (100) [M - 2Cl]⁺, 173 (30) [656]⁺, 131 (83), 116 (33), 91 (40).

5.2.3.3 Darstellung von $[656]\text{Ti}(\text{OMe})_2\text{Cl}$ (**47**)

Zu einer Lösung von 4.749 g (15.13 mmol) von **44** ($[\text{656}]\text{TiOMe}_3$) in 100 ml *n*-Hexan werden 1.188 g Acetylchlorid gegeben und unter Rückfluss erhitzt. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 1 h wird das Reaktionsgemisch auf 30 ml eingengt und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. **47** wird in Form helloranger Kristalle erhalten.



Ausbeute: 4.15 g (86 %)

Schmelzpunkt: $25\text{ }^\circ\text{C}$

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ClO}_2\text{Ti}$ ($M = 318.66\text{ g mol}^{-1}$)

ber.: C 56.54 % H 7.27 %

gef.: C 56.35 % H 7.12 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.48$ (m, 4H, [656]), 1.73 (m, 4H, [656]), 2.21 (m, 2H, [656]), 2.37 (m, 2H, [656]), 2.68 - 2.85 (m, 4H, [656]), 4.05 (s, 3H, OCH_3), 5.48 (s, 1H, [656]).

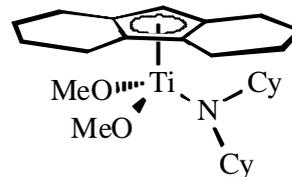
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 22.5$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$, [656]), 22.9 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$, [656]), 23.7 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$, [656]), 25.1 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$, [656]), 65.7 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 110.5 ($\underline{\text{C}}\text{H}$, [656]), 128.2 ($\underline{\text{C}}$, [656]), 131.0 ($\underline{\text{C}}$, [656]).

IR (KBr) [cm^{-1}]: $\nu = 2935$ (m), 2851 (m), 2810 (m), 1449 (vs), 1368 (m), 1350 (w), 1260 (vs), 1165 (s), 1096(s), 1038 (w), 1030 (w), 959 (s), 889 (s), 802 (vs), 704 (s), 610 (m), 542 (m), 455 (m), 403 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 318 (25) $[\text{M}]^+$, 286 (95) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 254 (100) $[\text{M} - 2\text{OCH}_3]^+$, 252 (90) $[\text{M} - \text{OCH}_3 - \text{Cl}]^+$, 221 (8) $[\text{M} - 2\text{OCH}_3 - \text{Cl}]^+$, 173 (35) $[\text{656}]^+$, 131 (75), 116 (15), 91 (22).

5.2.3.4 Darstellung von [656](Cy₂N)Ti(OMe)₂ (48)

Zu einer Lösung von 1.482 g (4.65 mmol) von **47** in 100 ml *n*-Hexan wird eine Suspension von 0.871 g (4.65 mmol) Cy₂NLi in 50 ml *n*-Hexan gegeben und unter Rückfluss erhitzt. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 2 h wird das schwerlösliche LiCl über eine P4-Fritte entfernt und das Lösungsmittel auf 50 ml eingengt. **48** wird in Form dunkelorangeter Kristalle erhalten.



Ausbeute: 1.66 g (77 %)

Schmelzpunkt: 90 °C

Elementaranalyse: C₂₇ H₄₅ N O₂ Ti (M = 463.52 g mol⁻¹)

ber.: C 69.96 % H 9.79 %

gef.: C 69.65 % H 9.74 %

¹H-NMR (300 MHz, 300 K, C₆D₆) [ppm]: δ = 0.85 - 1.83 (m, 22H, CH₂), 1.54 - 1.95 (m, 8H, [656]), 2.41 (m, 2H, [656]), 2.56 (m, 2H, [656]), 3.12 (t, 2H, NCH), 4.17 (s, 6H, OCH₃), 5.66 (s, 1H, [656]).

¹³C-NMR (75.5 MHz, 300 K, C₆D₆) [ppm]: δ = 22.6 (CH₂, [656]), 23.4 (CH₂, [656]), 23.7 (CH₂, [656]), 25.5 (CH₂, [656]), 26.5 (C_{para}, Cy), 27.2 (C_{meta}, Cy), 35.9 (C_{ortho}, Cy), 62.1 (NCH, Cy), 62.4 (OCH₃), 99.7 (CH, [656]), 122.9 (C, [656]), 123.1 (C, [656]).

IR (KBr) [cm⁻¹]: ν = 2926 (m), 2851 (m), 2809 (w), 1653 (w), 1447 (vs), 1364 (m), 1344 (m), 1317 (w), 1300 (w), 1262 (s), 1242 (m), 1157 (s), 1105 (s), 1063 (s), 1038 (s), 980 (w), 957 (vs), 940 (w), 891 (s), 843 (m), 818 (m), 801 (s), 779 (m), 691 (s), 617 (m), 580 (m), 550 (s), 482 (s), 451 (m), 422 (w), 388 (s), 353 (w).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 463 (5) [M]⁺, 433 (5) [M - OCH₃]⁺, 349 (3) [M - Cy - OCH₃]⁺, 290 (50) [M - 656]⁺, 283 (30) [M - Cy₂N]⁺, 221 (5) [M - Cy₂N - 2OCH₃]⁺, 180 (12) [Cy₂N]⁺, 173 (5) [656]⁺, 138 (100), 131 (15), 116 (5), 91 (5).

5.2.4 Synthese von Benzylkomplexen mit sperrig substituierten Cyclopentadienylliganden

5.2.4.1 Darstellung von $[\{h^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{Ph})\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ (**50**)

Zu einer Lösung von 1.0 g (2.19 mmol) von ZrBz_4 in 50 ml Toluol werden 0.263 g (2.48 mmol) 6.6-Dimethylfulven gegeben und für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel und überschüssiges Fulven im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan aufgenommen und über eine P4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird auf 20 ml eingengt und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. **50** wird in Form gelber Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0.69 g (56 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 1.09$ (s, 6H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.65 (s, 6H, $\text{Zr}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph})_3$), 2.61 (s, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph})$), 5.30 (t, 2H, Cp, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz), 5.56 (t, 2H, Cp, $^3J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz), 6.56 (d, 6H, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HCHCH})_3$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz), 6.77 (dd, 2H, $^4J_{\text{H,H}} = 2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz), 6.96 (t, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz), 7.07 - 7.11 (m, 6H, Ph-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 27.8$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2(\text{CH}_2\text{Ph})$), 37.2 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{C}\underline{\text{C}}\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{Ph})$), 53.2 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph})$), 67.2 ($\text{Zr}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph})_3$), 109.9, 111.9, 123.5, 126.5, 128.5, 129.8, 130.9, 138.5, 139.9, 144.0.

5.2.4.2 Versuch der Darstellung von $[\{h^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{Ph})\}\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ (**51**)

Die zu 5.2.4.1 analoge Umsetzung von $[\text{TiBz}_4]$ erbrachte nicht das gewünschte Zielprodukt.

5.2.5 Versuche zur Darstellung von Titankomplexen mit neuen Ligandentypen

5.2.5.1 Versuch der reduktiven Komplexbildung von Guajazulen

Zu einer Lösung von 2.194 g (10.0 mmol) CpTiCl_3 und 0.255 g (10.5 mmol) Magnesium in 50 ml THF wird eine Lösung von 2.003 g (10.1 mmol) Guajazulen in 20 ml THF getropft. Nach ca. 1 h findet ein Farbwechsel der Reaktionslösung von blau nach grün statt. Es wird bei RT bis zur vollständigen Umsetzung des Magnesiums gerührt. Dabei findet jedoch ein Farbwechsel der Reaktionslösung ins ursprüngliche blau statt. Auch durch verschiedene Aufarbeitungen (Lösungsmittelwechsel, Dioxanfällung von MgCl_2) kann kein einheitliches Produkt isoliert werden.

Bei der Zugabe von Aceton zum primären Reaktionsprodukt wird ein Farbumschlag der Reaktionslösung von grün zu gelborange beobachtet. Das Lösungsmittel wird vollständig abgezogen und der Rückstand mit 50 ml *n*-Hexan aufgenommen. Das Filtrat wird auf 10 ml eingeeengt und auf 0 °C abgekühlt. **52** kann in Form gelb-oranger Kristalle isoliert werden.

Ausbeute: 0.08 g (5 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 6.41$ (s, 20H, C_5H_5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, 300 K, C_6D_6) [ppm]: $\delta = 119.3$ (C_5H_5).

5.2.5.2 Versuch der reduktiven Komplexbildung von Acenaphthylen

CpTiCl_3 : Mg : Acenaphthylen 1 : 1.05 : 1.01

Zu einer Lösung von 2.194 g (10.0 mmol) CpTiCl_3 und 0.255 g (10.5 mmol) Magnesium in 50 ml THF wird eine Lösung von 1.537 g (10.1 mmol) Acenaphthylen in 20 ml THF getropft. Nach ca. 1 h findet ein Farbwechsel der Reaktionslösung von gelb nach rot statt. Es wird bei RT bis zur vollständigen Umsetzung des Magnesiums gerührt. Dabei findet jedoch ein Farbwechsel der Reaktionslösung ins ursprüngliche gelb statt. Auch durch verschiedene

Aufarbeitungen (Lösungsmittelwechsel, Dioxanfällung von MgCl_2) kann kein einheitliches Produkt isoliert werden.

CpTiCl_3 : Mg : Acenaphthylen 1 : 1.5 : 1.01

Analog der vorhergehenden Umsetzung wird hier 0.365 g (15 mmol) Magnesium vorgelegt. Wie zuvor findet hier ein Farbwechsel der Reaktionslösung von gelb zu rot statt. Nachdem das Magnesium abreagiert ist, findet wieder ein Farbwechsel ins ursprüngliche gelb statt und es kann auch hier kein einheitliches Produkt isoliert werden.

5.2.5.3 Versuch der Synthese von Azulentitankomplexen (h^5 -Komplexe)

Zu einer Lösung von 1.282 g (10 mmol) Azulen in 100 ml *n*-Hexan wird bei -78°C langsam 6.25 ml einer 1.6 molaren MeLi in Diethylether zugetropft. Die Lösung wird langsam auf RT erwärmt, wobei ein Farbumschlag der Lösung von blau zu gelb stattfindet. Anschließend wird 1.897 g TiCl_4 langsam zugetropft. Dabei findet ein Farbwechsel der Reaktionslösung von gelb zu rot statt. Auch bei Variation der Reaktionstemperatur (0°C , -10°C , -78°C) kann kein einheitliches Produkt isoliert werden.

Die analoge Umsetzung unter Verwendung von $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$, bzw. $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ und anschließender Oxidierung mit PbCl_2 (vgl. Abschnitt 5.2.1.3) führt ebenfalls zu keinem eindeutigen Ergebnis.

5.2.5.4 Versuch der Synthese von Guajazulentitankomplexen (h^5 -Komplexe)

Zu einer Lösung von 1.983 g (10 mmol) Guajazulen in 100 ml THF wird bei RT langsam eine Lösung von 1.873 g (10 mmol) Cy_2Nli in 20 ml THF getropft. Dabei findet ein Farbumschlag der Lösung von blau zu gelb statt. Die Reaktionslösung wird bis zur Trockne eingeeengt und das entstandene Dicyclohexylamin im Vakuum entfernt, wobei ein sehr luftempfindlicher, gelber Feststoff quantitativ erhalten wird.

Die Umsetzungen mit TiCl_4 , $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$, $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ und auch mit CpTiCl_3 in verschiedenen Lösungsmitteln (THF, *n*-Hexan) und bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ergeben keine einheitlichen Produkte.

6 Literaturverzeichnis

- [1] R. Beckhaus, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1998**, 46, 611.
- [2] H. G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 522, 39.
- [3] S. Mecking, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 550.
- [4] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039.
- [5] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B*, **1952**, 7, 377.
- [6] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125.
- [7] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 3458.
- [8] D. S. Breslow, N. R. Newberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 5072.
- [9] W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1983**, 4, 417.
- [10] N. Ishihara, S. Kamiizumi, M. Kuramoto, M. Uoi, Eur. Pat. Appl. 224096, **1986**.
- [11] N. Ishihara, Eur. Pat. Appl. 210615, **1986**.
- [12] G. Becker, D. Braun, H. Gasepohl, R. Gellert, *Kunststoffhandbuch, Bd 4, Polystyrol*, **1995**, Hanser Fachbuch München.
- [13] R. Burton, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4290.
- [14] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Chem. Ber.*, **1963**, 96, 2451.
- [15] G. Xu, E. Ruckenstein, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 2481.
- [16] R. E. Champbell, T. H. Newman, M. T. Malanga, *Macromol Symp.*, **1995**, 97, 151.
- [17] R. Po, N. Cardi, *Prog. Polym. Sci.*, **1996**, 21, 47.
- [18] H. Maezawa, N. Tomotsu, M. Kuramoto, U.S. Patent 4,978,730, **1990**.
- [19] R. K. Minhas, L. Scoles, S. Wong, S. Gambarotta, *Organometallics*, **1996**, 15, 1113.
- [20] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 448.
- [21] K. C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics*, **2000**, 19, 228.
- [22] J. Schellenberg, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **2000**, 38, 2428.
- [23] H.-G. Elias, *An Introduction to Polymer Science*, **1997**, Wiley-VCH, Weinheim, New York.
- [24] G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **1955**, 16, 143.
- [25] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 541.
- [26] P. Pino, R. Mühlhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, 19, 857.
- [27] P. Galli, J. C. Haylock, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1992**, 63, 19.

- [28] J. Okuda, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1993**, 41, 8.
- [29] M. Antberg, V. Dolle, S. Haftka, J. Rohrman, W. Spaleck, A. Winter, H. J. Zimmermann, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1991**, 48/49, 333.
- [30] D. S. Breslow, W. P. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 1953.
- [31] M. Bochmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1993**, 41, 1220.
- [32] K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.*, **1973**, 169, 163.
- [33] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. P. Wild, *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 507.
- [34] W. Kaminsky, *Catalysis Today*, **1994**, 20, 257.
- [35] P. Pino, R. Mühlaupt, *Angew. Chem.*, **1980**, 92, 869.
- [36] H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, L. Zsolani, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 233.
- [37] J. A. Ewen; in T. Keii, K. Soga (Eds.), *Catalytic Polymerization of Olefins*, **1986**, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 271.
- [38] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 507.
- [39] M. Aulbach, F. Küber, *Chemie in unserer Zeit*, **1994**, 28, 197.
- [40] E. Seiler, *Kunststoffe*, **1995**, 85, 1109.
- [41] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 1700.
- [42] G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, *Makromol. Chem.*, **1958**, 28, 253.
- [43] N. Ishihara, M. Kuramoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 89, 339.
- [44] N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, T. Seimiga, *Makromolecules*, **1986**, 19, 2464.
- [45] N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, *Makromolecules*, **1988**, 21, 3356.
- [46] M. Geprägs, R. Stürmer, H. Weiß, S. Steiger (BASF) DE 196 42 353.
- [47] F. M. Bickelhaupt, A. Diefenbach. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 892.
- [48] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guerin, R. E. von Spence, W. Xu, D. G. Harrison, *Organometallics*, **1999**, 17, 1116.
- [49] F. G. A. Stone, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 89.
- [50] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 85.
- [51] V. C. Gibson, A. D. Poole, U. Siemeling, D. N. Williams, W. Clegg, D. C. R. Hockless, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 462, C12-C14.
- [52] D. S. Williams, J. T. Anhaus, M. H. Schofield, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5480.

- [53] M. P. Coles, C. I. Dalby, V. C. Gibson, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1709.
- [54] J. E. Hill, G. Balaich, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics*, **1993**, *12*, 2911.
- [55] G. J. Balaich, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4117.
- [56] G. J. Balaich, J. E. Hill, S. A. Waratuke, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics*, **1995**, *14*, 656.
- [57] I. P. Rothwell, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, *21*, 153.
- [58] T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, G. D. van Duyne, *Organometallics*, **1984**, *3*, 977.
- [59] R. E. Lapointe, P. T. Wolczanski, G. D. van Duyne, *Organometallics*, **1985**, *4*, 1810.
- [60] K. J. Covert, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 4565.
- [61] C. Janiak, K. C. H. Lange, U. Versteeg, D. Lentz, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 1517.
- [62] D. G. Dick, R. Duchateau, J. J. H. Edema, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1959.
- [63] T. L. Brown, K. J. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *128*, 89.
- [64] R. Kempe, S. Brenner, P. Arndt, *Organometallics*, **1996**, *15*, 1071.
- [65] T. H. Warren, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics*, **1996**, *15*, 562.
- [66] T. H. Warren, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics*, **1998**, *17*, 308.
- [67] K. Aoyagi, P. K. Gantzel, K. Kalai, T. D. Tilley, *Organometallics*, **1996**, *15*, 923.
- [68] H. C. S. Clark, G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. B. Love, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *501*, 333.
- [69] R. Gomez, R. Duchateau, A. N. Chernega, J. H. Teuben, F. T. Edelmann, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *491*, 153.
- [70] J. R. Hagedorn, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 893.
- [71] M. Wedler, F. Knösel, F. T. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.*, **1992**, *125*, 1313.
- [72] W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.*, **1997**, *127*, 144.
- [73] N. Tomotsu, N. Ishihara, T. H. Newman, M. T. Malanga, *J. Mol. Catal.*, **1998**, *A 128*, 167.
- [74] L. Scoles, R. Minhas, R. Duchateau, J. Jubbe, S. Gambarotta, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4978.
- [75] T. E. Ready, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *519*, 21.
- [76] Y. Kim, B. H. Koo, Y. Do, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *527*, 155.
- [77] P. Foster, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics*, **1996**, *15*, 2404.

- [78] J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics*, **1995**, *14*, 789.
- [79] J. Okuda, P. König, I. L. Rushkin, H.-C. Kang, W. Massa, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *501*, 37.
- [80] J. Okuda, K. E. du Plooy, W. Massa, H.-C. Kang, U. Rose, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 275.
- [81] J. Okuda, S. Verch, T. P. Spaniol, R. Stürmer, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 1429.
- [82] F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *520*, 245.
- [83] J. Okuda, T. Eberle, T. P. Spaniol, *Chem. Ber., Recl.*, **1997**, *130*, 209.
- [84] J. Okuda, T. Eberle, T. P. Spaniol, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 237
- [85] J. Okuda, A. Amor, A. Butt, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5836.
- [86] J. Okuda, T. Eberle, T. P. Spaniol, V. Piquet-Faure, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *591*, 127.
- [87] J. Okuda, S. Verch, R. Stürmer, T. P. Spaniol, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *605*, 55.
- [88] A. H. van der Zeijden, C. Mattheis, R. Fröhlich, *Chem. Ber.*, **1997**, *130*, 1231.
- [89] D. O'Hare, V. Murphy, G. M. Diamond, P. Arnold, P. Mountford, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4689.
- [90] R. M. Chin, M. S. Jarosh, J. D. Russel, R. J. Lachicotte, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2027.
- [91] W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 380.
- [92] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, 1123.
- [93] L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7082.
- [94] L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 1920.
- [95] L. T. Scott, P. C. Cheng, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10963.
- [96] A. Borchardt, A. Fuchicello, K. V. Kilway, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 1921.
- [97] L. Wang, P. B. Shevlin, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, 285.
- [98] T. J. Seiders, K. K. Baldrige, J. M. O'Connor, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4781.
- [99] R. Faust, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1559

- [100] A. Sygula, Z. Marcinow, F. R. Fronczek, I. Guzei, P. W. Rabideau, *Chem. Commun.*, **2000**, 2439.
- [101] M. Neuenschwander, *Chapter 16. Fulvenes*, in: *The Chemistry of double-bonded functional groups* (S. Patai, Hrsg.), Bd. 2, John Wiley Sons Ltd, Chichester **1989**, 1131.
- [102] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm, K. H. Vöpel, *Angew. Chem.*, **1963**, 75, 35.
- [103] L. C. A. de Carvalho, M. Dartiguenave, F. Dahan, Y. Dartiguenave, J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, H. Iloughmane, *Organometallics*, **1986**, 5, 2205.
- [104] K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 1849.
- [105] K. P. Zeller in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, **1985**, V/2c, 504-695, Thieme Verlag, Stuttgart.
- [106] K. Hafner, H. Pelster, H. Patzelt, *Liebigs Ann. Chem.*, **1961**, 650, 80.
- [107] R. N. McDonald, H. E. Petty, N. L. Wolfe, J. S. Paukstelis, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 13, 1877.
- [108] E. O. Fischer, J. Müller, *J. Organomet. Chem.*, **1964**, 1, 464.
- [109] M. R. Churchill, P. H. Bird, *Chem. Commun.*, **1967**, 705.
- [110] M. R. Churchill, P. H. Bird, *Chem. Commun.*, **1967**, 746.
- [111] J. S. McKechnie, I. P. Paul, *Chem. Commun.*, **1967**, 747.
- [112] S. Töpfke, U. Behrens, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 134.
- [113] J. Müller, C. Hirsch, K. Qiao, K. Ha, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 1441.
- [114] S. A. R. Knox, B. A. Sosinsky, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 1647.
- [115] M. R. Churchill, F. R. Scholer, J. Wormald, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 28, C21.
- [116] M. R. Churchill, J. Woemald, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 12, 191.
- [117] M. R. Churchill, J. Wormald, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 716.
- [118] M. R. Churchill, J. Wormald, *Chem. Commun.*, **1968**, 1597.
- [119] M. R. Churchill, J. Wormald, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 2239.
- [120] P. Burger, H.-U. Hund, K. Evertz, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 378, 153.
- [121] W. E. Rhine, J. H. Davis, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 134, 139.
- [122] K. Hafner, *Angew. Chem.*, **1963**, 75, 1041.

- [123] C. Dohmeier, E. Baum, A. Ecker, R. Köppe, H. Schnökel, *Organometallics*, **1996**, *15*, 4702.
- [124] J. Heinrichs, *Dissertation*, RWTH Aachen, **1999**.
- [125] J. Stroot, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2001**.
- [126] G. Bockstiegel, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2003**.
- [127] R. Beckhaus, A. Lützen, D. Haase, W. Saak, J. Stroot, S. Becke, J. Heinrichs, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2112, *Angew. Chem. int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 2056.
- [128] R. Kempe, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 478.
- [129] Z. Duan, L. M. Thomas, G. Verkade, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 635.
- [130] R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 4744.
- [131] G. A. Luinstra, J. H. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1470.
- [132] G. A. Luinstra, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3361.
- [133] G. A. Luinstra, P. H. P. Brinkmann, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *532*, 125.
- [134] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, S1.
- [135] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1987**, S1.
- [136] A. J. Nielson, P. Schwerdtfeger, J. M. Waters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 529.
- [137] P. Corradini, G. Allegra, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 5510.
- [138] R. D. Gorsich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 4211.
- [139] U. Thewalt, D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *127*, 169.
- [140] M. A. Putzer, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1998**, *624*, 929.
- [141] L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *Organometallics*, **1984**, *3*, 18.
- [142] M. Friedemann, Persönliche Mitteilung.
- [143] A. Clearfield, D. K. Warner, C. H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, I. Bernal, *Can. J. Chem.*, **1975**, *53*, 1622.
- [144] T. C. McKenzie, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *102*, 457.
- [145] J. Fayos, D. Mootz, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1971**, *380*, 196.
- [146] D. J. Brauer, H. Bürger, K. Wiegel, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *150*, 215.
- [147] J. E. Hill, R. D. Proffitt, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Angew. Chem.*, **1990**, *102*, 713.

- [148] H. W. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.*, **1990**, *102*, 712.
- [149] H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta*, **1977**, *58*, 373.
- [150] J. C. Huffman, J. G. Stone, W. C. Krusell, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 5829.
- [151] K. Doppert, U. J. Thewalt, *Organomet. Chem.*, **1986**, *301*, 41.
- [152] H. Aslan, T. Sielisch, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *315*, C69.
- [153] V. Krug, U. Müller, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 277.
- [154] D. E. Gindelberger, *Acta Cryst.*, **1966**, *C52*, 2493.
- [155] D. A. Wright, D. A. Williams, *Acta Cryst.*, **1968**, *B24*, 1107.
- [156] J. S. Rogers, R. J. Lachicotte, G. C. Bazan, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3976.
- [157] R. Beckhaus, J. Stroot, W. Saak, D. Haase, A. Lützen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1729.
- [158] A. C. Skapski, P. G. H. Troughton, *Chem. Commun.*, **1968**, 1418
- [159] R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 4211.
- [160] L. Saunders, L. Spirer, *Polymer*, **1965**, *6*, 635.
- [161] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, **1996**, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, Oxford.
- [162] *Organikum*, 18. Aufl., **1990**, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- [163] D. F. Shriver, M. A. Drezdzon, *The manipulation of air-sensitive compounds*, 2nd ed., **1986**, John Wiley & Sons, New York.
- [164] G. M. Sheldrick, *SHELX-97 – Program for structure solutions*, Universität Göttingen, **1997**.

7 Anhang

7.1 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Angaben zum Diffraktometer und den verwendeten Programmen sowie allgemeine Parameter zu den Messungen befinden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit (Kap. 5.1).

$U(eq)$ gibt die äquivalenten isotropen Versetzungsparameter der anisotrop verfeinerten Atome, berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} , an. Zahlen in Klammern sind geschätzte Standardabweichungen in letzter Stelle.

Tab. 7-1 Kristalldaten, Angaben zur Messung und Strukturlösung von **29**

Summenformel	C ₂₄ H ₄₄ Cl ₂ N ₂ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	479.41	
Kristallgröße [mm ³]	0.46 x 0.31 x 0.24	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.8972(4)	α = 90
	b = 18.3284(11)	β = 95.654(5)
	c = 14.1798(6)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2559.7(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.244	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.556	
F(000)	1032	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.22 bis 25.93	
Gemessene Reflexe	18736	
Unabhängige Reflexe	4768 [R _{int} = 0.0472]	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	3536	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.8781, 0.7840	
Daten / restraints / Parameterzahl	4768 / 0 / 262	
Goodness-of-fit on F ²	0.918	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0632	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0474, wR2 = 0.0676	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.242, -0.244	

Tab. 7-2 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Ablenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **29**.

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	2744(1)	640(1)	7252(1)	18(1)
Cl(1)	5020(1)	563(1)	7532(1)	32(1)
Cl(2)	2173(1)	1410(1)	6014(1)	37(1)
N(1)	2103(1)	-292(1)	6922(1)	21(1)
N(2)	2132(1)	1034(1)	8346(1)	20(1)
C(1)	2858(2)	-477(1)	6092(1)	22(1)
C(2)	1933(2)	-626(1)	5196(1)	30(1)
C(3)	2763(2)	-784(1)	4362(2)	40(1)
C(4)	3782(2)	-1399(1)	4595(2)	44(1)
C(5)	4708(2)	-1228(1)	5479(2)	37(1)
C(6)	3892(2)	-1088(1)	6328(1)	30(1)
C(7)	1185(2)	-866(1)	7207(1)	22(1)
C(8)	-309(2)	-658(1)	7012(1)	27(1)
C(9)	-1227(2)	-1279(1)	7285(2)	38(1)
C(10)	-872(2)	-1515(1)	8309(2)	39(1)
C(11)	620(2)	-1715(1)	8498(2)	39(1)
C(12)	1528(2)	-1087(1)	8239(1)	30(1)
C(13)	661(2)	1193(1)	8154(1)	20(1)
C(14)	-185(2)	866(1)	8896(1)	25(1)
C(15)	-1699(2)	1011(1)	8635(2)	34(1)
C(16)	-1998(2)	1823(1)	8496(2)	37(1)
C(17)	-1139(2)	2153(1)	7768(2)	32(1)
C(18)	370(2)	2012(1)	8035(1)	24(1)
C(19)	2830(2)	1355(1)	9218(1)	21(1)
C(20)	3762(2)	1986(1)	8987(1)	28(1)
C(21)	4492(2)	2320(1)	9880(2)	35(1)
C(22)	5279(2)	1740(1)	10478(2)	35(1)
C(23)	4363(2)	1119(1)	10718(1)	35(1)
C(24)	3625(2)	779(1)	9827(1)	28(1)

Tab. 7-3 Kristalldaten, Angaben zur Messung und Strukturlösung von **31**

Summenformel	C ₁₂ H ₂₂ Cl ₃ N Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	334.56	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.39 x 0.15	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.7382(9)	α = 90
	b = 14.0509(10)	β = 112.023(9)
	c = 12.7119(10)	γ = 90
Volumen [Å ³]	1612.5(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.378	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.008	
F(000)	696	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.26 bis 26.05	
Gemessene Reflexe	11610	
Unabhängige Reflexe	3122 [R _{int} = 0.0853]	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2056	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.8634, 0.6885	
Daten / restraints / Parameterzahl	3122 / 0 / 154	
Goodness-of-fit on F ²	0.899	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0888	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0725, wR2 = 0.0984	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.275, -0.392	

Tab. 7-4 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Ablenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **31**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	6075(1)	927(1)	7846(1)	25(1)
Cl(1)	4124(1)	864(1)	8310(1)	50(1)
Cl(2)	5496(1)	1708(1)	6209(1)	41(1)
Cl(3)	7924(1)	1657(1)	9206(1)	44(1)
N(1)	6621(3)	-282(2)	7687(2)	22(1)
C(1)	6141(3)	-1262(2)	7811(3)	23(1)
C(2)	4561(3)	-1441(2)	6966(3)	32(1)
C(3)	4056(4)	-2448(2)	7099(3)	39(1)
C(4)	4167(4)	-2619(2)	8314(3)	37(1)
C(5)	5730(4)	-2443(3)	9153(3)	39(1)
C(6)	6258(4)	-1437(2)	9026(3)	34(1)
C(7)	7910(3)	-173(2)	7333(2)	23(1)
C(8)	7576(4)	-570(2)	6145(3)	31(1)
C(9)	8902(4)	-440(3)	5795(3)	43(1)
C(10)	10294(4)	-869(3)	6668(4)	51(1)
C(11)	10625(4)	-446(3)	7833(3)	43(1)
C(12)	9329(3)	-580(2)	8219(3)	31(1)

Tab. 7-5 Kristalldaten, Angaben zur Messung und Strukturlösung von **32**

Summenformel	C ₂₄ H ₄₄ Cl ₄ N ₂ O Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	614.21	
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.37 x 0.15	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.6150(8)	α = 90
	b = 12.2067(6)	β = 104.065(8)
	c = 12.3385(8)	γ = 90
Volumen [Å ³]	1550.82(17)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.315	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.878	
F(000)	644	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.38 bis 25.93	
Gemessene Reflexe	11180	
Unabhängige Reflexe	2981 [R _{int} = 0.0348]	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2401	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.8796, 0.6680	
Daten / restraints / Parameterzahl	2981 / 0 / 151	
Goodness-of-fit on F ²	1.013	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0276, wR2 = 0.0673	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0703	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.406, -0.341	

Bemerkung: Die zweite Molekülhälfte wird durch Spiegelung am Inversionszentrum (O-Atom) erzeugt.

Tab. 7-6 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Ablenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **32**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	-1564(1)	561(1)	-626(1)	27(1)
Cl(1)	-3083(1)	-328(1)	16(1)	58(1)
Cl(2)	-1864(1)	403(1)	-2487(1)	41(1)
O(1)	0	0	0	38(1)
N(1)	-1520(1)	2017(1)	-268(1)	26(1)
C(1)	-529(2)	2813(1)	300(1)	26(1)
C(2)	125(2)	2435(2)	1478(1)	34(1)
C(3)	1218(2)	3207(2)	2052(2)	42(1)
C(4)	2208(2)	3374(2)	1361(2)	38(1)
C(5)	1549(2)	3784(2)	201(2)	40(1)
C(6)	474(2)	2998(2)	-387(2)	33(1)
C(7)	-2861(2)	2404(1)	-784(1)	28(1)
C(8)	-2908(2)	3276(1)	-1681(2)	35(1)
C(9)	-4315(2)	3586(2)	-2223(2)	53(1)
C(10)	-5024(2)	3947(2)	-1346(2)	69(1)
C(11)	-4974(2)	3073(2)	-470(2)	58(1)
C(12)	-3574(2)	2754(2)	92(2)	41(1)

Tab. 7-7 Kristalldaten, Angaben zur Messung und Zur Strukturlösung von **36**

Summenformel	C ₃₆ H ₆₆ Cl N ₃ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	624.27	
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.40 x 0.10	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Cc	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.0179(6)	α = 90
	b = 18.9071(14)	β = 101.521(7)
	c = 19.6069(14)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3638.9(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.139	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.335	
F(000)	1368	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.15 bis 26.09	
Gemessene Reflexe	13409	
Unabhängige Reflexe	6576 [R _{int} = 0.0618]	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	4467	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9672, 0.8502	
Daten / restraints / Parameterzahl	6576 / 2 / 370	
Goodness-of-fit on F ²	0.893	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0461, wR2 = 0.0896	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0807, wR2 = 0.0997	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.259, -0.294	

Tab. 7-8 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Ablenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **36**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	8857(1)	6839(1)	7016(1)	32(1)
Cl(1)	9890(1)	7786(1)	7662(1)	44(1)
N(1)	8434(3)	7067(2)	6054(2)	37(1)
N(2)	10115(3)	6079(1)	7091(2)	27(1)
N(3)	7314(3)	6582(1)	7380(2)	35(1)
C(1)	7290(4)	6947(2)	5464(2)	49(1)
C(2)	6193(4)	7505(2)	5393(2)	44(1)
C(3)	5005(5)	7352(3)	4801(3)	64(1)
C(4)	4444(5)	6619(3)	4820(3)	64(1)
C(5)	5509(6)	6057(3)	4906(3)	78(2)
C(6)	6688(6)	6211(2)	5486(3)	82(2)
C(7)	9613(4)	7459(2)	5893(2)	39(1)
C(8)	10165(4)	7201(2)	5265(2)	46(1)
C(9)	11501(5)	7568(3)	5225(2)	59(1)
C(10)	11311(5)	8370(3)	5193(3)	67(2)
C(11)	10730(5)	8643(3)	5797(3)	61(1)
C(12)	9405(4)	8270(2)	5842(2)	44(1)
C(13)	10431(4)	5648(2)	6510(2)	29(1)
C(14)	11917(4)	5604(2)	6468(2)	39(1)
C(15)	12099(5)	5218(2)	5803(2)	49(1)
C(16)	11453(5)	4490(2)	5758(2)	47(1)
C(17)	9967(5)	4542(2)	5787(2)	48(1)
C(18)	9774(4)	4905(2)	6461(2)	37(1)
C(19)	10882(4)	5990(2)	7814(2)	27(1)
C(20)	11036(4)	5228(2)	8091(2)	33(1)
C(21)	11603(5)	5230(2)	8880(2)	45(1)
C(22)	12955(5)	5620(2)	9053(2)	50(1)
C(23)	12819(4)	6368(2)	8757(2)	41(1)
C(24)	12271(4)	6358(2)	7971(2)	35(1)
C(25)	6511(4)	7234(2)	7435(2)	32(1)
C(26)	5006(4)	7178(2)	7117(2)	40(1)
C(27)	4294(5)	7894(2)	7132(3)	58(1)
C(28)	4527(5)	8203(2)	7851(3)	61(1)

Tab. 7-8 Fortsetzung

Atom	x	y	z	U(eq)
C(29)	6014(5)	8248(2)	8174(2)	52(1)
C(30)	6714(5)	7525(2)	8177(2)	40(1)
C(31)	6824(6)	5937(2)	7700(3)	77(2)
C(32)	7523(8)	5734(3)	8348(3)	97(2)
C(33)	7111(6)	5048(3)	8645(3)	79(2)
C(34)	6375(9)	4539(3)	8142(5)	111(3)
C(35)	5677(10)	4761(3)	7510(5)	144(4)
C(36)	6067(6)	5429(2)	7179(3)	63(1)

Tab. 7-9 Kristalldaten, Angaben zur Messung und Strukturlösung von **37**

Summenformel	C ₁₇ H ₂₇ Cl ₂ N Ti		
Molmasse [g mol ⁻¹]	364.20		
Kristallgröße [mm ³]	0.80 x 0.10 x 0.08		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /n		
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.7468(9)	α = 90	
	b = 9.3634(5)	β = 118.476(6)	
	c = 14.8580(9)	γ = 90	
Volumen [Å ³]	1803.39(18)		
Z	4		
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.341		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.765		
F(000)	768		
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.68 bis 25.96		
Gemessene Reflexe	13099		
Unabhängige Reflexe	3347 [R _{int} = 0.0470]		
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2385		
Absorptionskorrektur	keine		
Transmission (max., min.)	0.9413, 0.5798		
Daten / restraints / Parameterzahl	3347 / 0 / 190		
Goodness-of-fit on F ²	0.875		
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0274, wR2 = 0.0572		
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0488, wR2 = 0.0619		
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.237, -0.223		

Tab. 7-10 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Ablenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **37**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	4815(1)	7303(1)	1302(1)	26(1)
Cl(1)	3726(1)	7757(1)	-411(1)	39(1)
Cl(2)	4164(1)	5229(1)	1611(1)	46(1)
N(1)	4560(1)	8770(2)	2010(1)	24(1)
C(1)	6587(2)	7870(2)	2286(2)	37(1)
C(2)	6492(2)	6402(3)	2325(2)	50(1)
C(3)	6141(2)	5871(3)	1325(3)	65(1)
C(4)	6015(2)	7026(4)	686(2)	62(1)
C(5)	6276(2)	8264(3)	1272(2)	47(1)
C(6)	5005(1)	9916(2)	2789(1)	26(1)
C(7)	5646(2)	9309(2)	3867(2)	31(1)
C(8)	6054(2)	10512(2)	4659(2)	41(1)
C(9)	6662(2)	11582(2)	4401(2)	44(1)
C(10)	6021(2)	12211(2)	3345(2)	40(1)
C(11)	5595(2)	11045(2)	2527(2)	36(1)
C(12)	3420(1)	8613(2)	1571(1)	24(1)
C(13)	2816(1)	9879(2)	906(2)	30(1)
C(14)	1663(2)	9513(2)	357(2)	41(1)
C(15)	1288(2)	9132(2)	1124(2)	47(1)
C(16)	1914(2)	7928(2)	1830(2)	41(1)
C(17)	3071(2)	8246(2)	2365(2)	33(1)

Tab. 7-11 Kristalldaten, Angaben zur Messung und Strukturlösung von **38**

Summenformel	C ₂₉ H ₄₉ Cl N ₂ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	509.05	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.40 x 0.25	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.3642(4)	α = 90
	b = 17.7529(8)	β = 107.071(4)
	c = 15.8739(6)	γ = 90
Volumen [Å ³]	2792.0(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.211	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.421	
F(000)	1104	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.10 bis 25.99	
Gemessene Reflexe	20317	
Unabhängige Reflexe	5409 [R _{int} = 0.0751]	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	3632	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9020, 0.8495	
Daten / restraints / Parameterzahl	5409 / 0 / 298	
Goodness-of-fit on F ²	0.904	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.0974	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0750, wR2 = 0.1076	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	1.249, -0.468	

Tab. 7-12 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Ablenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **38**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	5732(1)	1335(1)	7034(1)	20(1)
Cl(1)	6726(1)	2165(1)	8203(1)	33(1)
N(1)	4155(2)	1864(1)	6376(1)	19(1)
N(2)	4944(2)	529(1)	7518(1)	22(1)
C(1)	8055(3)	1359(2)	6951(2)	39(1)
C(2)	7696(3)	606(2)	6966(2)	37(1)
C(3)	6586(3)	480(2)	6191(2)	39(1)
C(4)	6338(3)	1141(2)	5720(2)	38(1)
C(5)	7231(3)	1690(2)	6190(2)	37(1)
C(6)	4473(2)	2659(1)	6248(2)	24(1)
C(7)	3970(3)	3215(1)	6823(2)	31(1)
C(8)	4601(3)	3988(2)	6816(2)	45(1)
C(9)	4322(4)	4283(2)	5886(2)	56(1)
C(10)	4771(4)	3732(2)	5299(2)	46(1)
C(11)	4169(3)	2949(2)	5308(2)	34(1)
C(12)	2832(2)	1523(1)	5916(2)	23(1)
C(13)	1603(3)	1986(2)	5958(2)	33(1)
C(14)	299(3)	1548(2)	5559(2)	47(1)
C(15)	157(3)	1298(2)	4621(2)	44(1)
C(16)	1375(3)	844(2)	4572(2)	40(1)
C(17)	2677(2)	1292(2)	4961(2)	30(1)
C(18)	4340(2)	910(1)	8155(2)	22(1)
C(19)	5170(3)	776(2)	9109(2)	28(1)
C(20)	4662(3)	1268(2)	9735(2)	37(1)
C(21)	3155(3)	1141(2)	9611(2)	43(1)
C(22)	2333(3)	1241(2)	8656(2)	40(1)
C(23)	2847(3)	737(2)	8040(2)	30(1)
C(24)	4781(3)	-301(1)	7515(2)	25(1)
C(25)	6109(3)	-737(2)	7750(2)	35(1)
C(26)	5857(3)	-1583(2)	7776(2)	39(1)
C(27)	4927(3)	-1855(2)	6902(2)	38(1)
C(28)	3595(3)	-1430(2)	6654(2)	34(1)
C(29)	3813(3)	-578(1)	6650(2)	28(1)

Tab. 7-13 Kristalldaten, Angaben zur Messung und Strukturlösung von **40**

Summenformel	C ₈₀ H ₁₈₄ N ₄ Na ₄ O ₃₂ Ti ₈	
Molmasse [g mol ⁻¹]	2189.47	
Kristallgröße [mm ³]	0.45 x 0.38 x 0.25	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pna2 ₁	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 29.455(3)	α = 90
	b = 16.9594(10)	β = 90
	c = 25.6235(14)	γ = 90
Volumen [Å ³]	12800.0(15)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.136	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.547	
F(000)	4672	
Gemessener Θ-Bereich [°]	1.83 bis 24.13	
Gemessene Reflexe	76610	
Unabhängige Reflexe	20138 [R _{int} = 0.1387]	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	11480	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.8754, 0.7910	
Daten / restraints / Parameterzahl	20138 / 1 / 1153	
Goodness-of-fit on F ²	0.883	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0611, wR2 = 0.1290	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1153, wR2 = 0.1479	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.796, -0.370	

Tab. 7-14 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Ablenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **40**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	6913(1)	-573(1)	9887(1)	41(1)
Ti(2)	7445(1)	573(1)	9210(1)	45(1)
Ti(3)	9090(1)	2785(1)	8891(1)	36(1)
Ti(4)	9454(1)	1739(1)	9756(1)	42(1)
Ti(5)	9351(1)	325(1)	11936(1)	39(1)
Ti(6)	8785(1)	1799(1)	12130(1)	39(1)
Ti(7)	7166(1)	3974(1)	11535(1)	38(1)
Ti(8)	6776(1)	2378(1)	11252(1)	42(1)
Na(1)	7051(1)	1164(2)	10335(1)	50(1)
Na(2)	8428(1)	1436(2)	9339(1)	49(1)
Na(3)	9160(1)	1462(2)	10962(1)	46(1)
Na(4)	7808(1)	2443(2)	11708(1)	46(1)
O(1)	6663(2)	-110(3)	10473(2)	52(2)
O(2)	6374(2)	-904(4)	9600(2)	64(2)
O(3)	6813(2)	645(3)	9526(2)	48(1)
O(4)	7482(2)	148(3)	9965(2)	37(1)
O(5)	7241(2)	-589(3)	9175(2)	43(1)
O(6)	7262(2)	836(4)	8573(2)	68(2)
O(7)	7630(2)	1579(3)	9469(2)	42(1)
O(8)	8056(2)	300(3)	9075(2)	54(2)
O(9)	8515(2)	2510(3)	8661(2)	43(1)
O(10)	9380(2)	2674(3)	8271(2)	51(2)
O(11)	9181(2)	1477(3)	9049(2)	46(1)
O(12)	8895(2)	2467(3)	9640(2)	37(1)
O(13)	9692(2)	2679(3)	9322(2)	43(1)
O(14)	9950(2)	1141(3)	9667(2)	61(2)
O(15)	9071(2)	1005(3)	10097(2)	46(1)
O(16)	9588(2)	2229(3)	10391(2)	47(1)
O(17)	9576(2)	272(3)	11262(2)	41(1)
O(18)	9896(2)	346(4)	12274(2)	59(2)
O(19)	9412(2)	1653(3)	11824(2)	42(1)
O(20)	8758(2)	839(3)	11637(2)	33(1)
O(21)	9005(2)	837(3)	12558(2)	41(1)

Tab. 7-14 Fortsetzung

Atom	x	y	z	U(eq)
O(22)	8958(2)	2513(3)	12598(2)	59(2)
O(23)	8603(2)	2454(3)	11570(2)	41(1)
O(24)	8172(2)	1674(3)	12336(2)	50(1)
O(25)	7749(2)	3914(3)	11827(2)	44(1)
O(26)	6887(2)	4468(3)	12086(2)	56(2)
O(27)	7053(2)	2777(3)	11921(2)	44(1)
O(28)	7342(2)	3026(3)	11060(2)	32(1)
O(29)	6557(2)	3527(3)	11242(2)	45(1)
O(30)	6280(2)	1985(3)	11556(3)	64(2)
O(31)	7152(2)	1465(3)	11238(2)	44(1)
O(32)	6621(2)	2241(3)	10545(2)	50(2)
N(1)	7174(2)	-1524(4)	10176(2)	42(2)
N(2)	9030(2)	3904(3)	8975(2)	42(2)
N(3)	9142(2)	-725(4)	12026(3)	45(2)
N(4)	7252(2)	4808(3)	11024(3)	40(2)
C(1)	6207(4)	93(6)	10621(4)	75(3)
C(2)	6080(3)	-1516(6)	9468(4)	74(3)
C(3)	6409(3)	853(6)	9229(4)	74(3)
C(4)	7899(3)	-21(5)	10226(3)	51(2)
C(5)	7076(4)	-961(6)	8714(3)	70(3)
C(6)	7194(4)	1007(6)	8062(3)	71(3)
C(7)	7461(3)	2321(5)	9270(3)	51(2)
C(8)	8253(4)	-373(6)	8832(4)	82(3)
C(9)	7039(3)	-1897(5)	10672(3)	51(2)
C(10)	6546(4)	-2040(6)	10714(4)	73(3)
C(11)	6397(4)	-2382(7)	11253(5)	99(4)
C(12)	6529(6)	-1862(8)	11676(4)	111(5)
C(13)	7065(6)	-1782(7)	11659(4)	105(5)
C(14)	7204(4)	-1428(5)	11141(4)	66(3)
C(15)	7508(3)	-1987(4)	9865(3)	45(2)
C(16)	7315(3)	-2714(5)	9627(3)	53(2)
C(17)	7640(3)	-3118(6)	9257(4)	71(3)
C(18)	8078(3)	-3345(6)	9523(4)	72(3)
C(19)	8280(3)	-2607(6)	9770(4)	73(3)

Tab. 7-14 Fortsetzung

Atom	x	y	z	U(eq)
C(20)	7940(3)	-2205(5)	10153(4)	60(2)
C(21)	8359(3)	2178(6)	8170(3)	65(3)
C(22)	9594(4)	2734(8)	7797(4)	106(5)
C(23)	9383(3)	966(6)	8669(3)	62(3)
C(24)	8692(3)	2953(5)	10026(3)	49(2)
C(25)	10154(3)	2739(6)	9112(4)	71(3)
C(26)	10355(3)	727(7)	9568(5)	104(5)
C(27)	9092(3)	161(5)	10028(4)	59(2)
C(28)	9917(4)	2810(7)	10509(4)	81(3)
C(29)	8727(3)	4423(5)	8649(3)	47(2)
C(30)	8224(3)	4349(5)	8808(3)	53(2)
C(31)	7928(3)	4885(6)	8471(4)	73(3)
C(32)	7991(4)	4714(6)	7890(4)	74(3)
C(33)	8473(4)	4817(6)	7746(4)	75(3)
C(34)	8783(3)	4288(5)	8074(3)	54(2)
C(35)	9332(3)	4350(5)	9319(3)	51(2)
C(36)	9717(3)	4787(6)	9028(4)	67(3)
C(37)	10063(4)	5130(7)	9396(5)	101(4)
C(38)	9868(4)	5667(7)	9753(5)	100(4)
C(39)	9464(4)	5306(7)	10073(5)	94(4)
C(40)	9098(3)	4941(6)	9692(4)	71(3)
C(41)	10014(3)	333(6)	11058(4)	60(3)
C(42)	10238(4)	42(8)	12603(5)	101(4)
C(43)	9810(3)	2077(5)	11998(4)	60(2)
C(44)	8345(3)	410(5)	11520(4)	55(2)
C(45)	9176(3)	886(6)	13082(3)	63(3)
C(46)	8953(5)	2964(8)	13051(5)	109(5)
C(47)	8804(3)	3213(5)	11447(3)	53(2)
C(48)	7983(3)	1337(7)	12802(4)	80(3)
C(49)	9296(3)	-1454(5)	11729(4)	58(2)
C(50)	9130(4)	-1463(6)	11168(4)	71(3)
C(51)	9298(5)	-2176(7)	10872(5)	109(5)
C(52)	9820(5)	-2259(8)	10922(7)	123(6)
C(53)	9963(5)	-2251(8)	11461(6)	108(4)

Tab. 7-14 Fortsetzung

Atom	x	y	z	U(eq)
C(54)	9812(4)	-1559(6)	11736(5)	87(4)
C(55)	8856(3)	-956(5)	12487(3)	50(2)
C(56)	9108(3)	-1379(6)	12917(4)	67(3)
C(57)	8816(4)	-1464(7)	13405(4)	86(3)
C(58)	8403(4)	-1906(9)	13265(5)	114(5)
C(59)	8140(3)	-1532(7)	12834(5)	90(4)
C(60)	8417(3)	-1429(6)	12358(4)	64(3)
C(61)	7902(3)	4034(5)	12322(3)	63(3)
C(62)	6631(4)	5089(6)	12293(5)	81(3)
C(63)	6852(3)	2705(6)	12446(4)	70(3)
C(64)	7549(3)	3039(5)	10553(3)	56(2)
C(65)	6106(3)	3786(5)	11407(5)	78(3)
C(66)	5879(3)	1668(7)	11741(5)	93(4)
C(67)	7118(3)	828(4)	11590(4)	53(2)
C(68)	6311(3)	2657(6)	10212(4)	75(3)
C(69)	7588(3)	5455(5)	11055(3)	48(2)
C(70)	8076(3)	5128(5)	10943(4)	63(3)
C(71)	8434(3)	5782(7)	11007(5)	79(3)
C(72)	8400(4)	6186(6)	11543(5)	85(3)
C(73)	7931(4)	6514(6)	11628(4)	72(3)
C(74)	7581(3)	5869(5)	11583(3)	52(2)
C(75)	6939(3)	4879(5)	10576(3)	57(3)
C(76)	6593(3)	5556(5)	10657(4)	61(3)
C(77)	6234(4)	5535(8)	10222(5)	95(4)
C(78)	6415(5)	5566(8)	9690(5)	102(5)
C(79)	6770(5)	4921(8)	9615(4)	102(4)
C(80)	7137(4)	4921(5)	10039(3)	70(3)

Tab. 7-15 Kristalldaten, Angaben zur Messung und Strukturlösung von **41**

Summenformel	C ₄₃ H ₈₇ N ₃ O ₈ Ti ₃	
Molmasse [g mol ⁻¹]	917.86	
Kristallgröße [mm ³]	0.25 x 0.07 x 0.06	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.6114(13)	α = 90
	b = 15.8889(11)	β = 90.974(14)
	c = 26.974(3)	γ = 90
Volumen [Å ³]	4975.7(9)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.225	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.518	
F(000)	1984	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.17 bis 26.14	
Gemessene Reflexe	36868	
Unabhängige Reflexe	9799 [R _{int} = 0.4242]	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	1568	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9696, 0.8813	
Daten / restraints / Parameterzahl	9799 / 12 / 444	
Goodness-of-fit on F ²	0.732	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0901, wR2 = 0.1718	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.3627, wR2 = 0.2790	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.641, -0.490	

Tab. 7-16 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Ablenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **41**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	1983(2)	7829(2)	9908(1)	60(1)
Ti(2)	1419(2)	6768(2)	9012(1)	55(1)
Ti(3)	1791(2)	8629(2)	8895(1)	56(1)
O(1)	2527(7)	7649(5)	9220(3)	51(2)
O(2)	479(14)	7884(9)	9349(4)	108(5)
O(3)	2109(9)	8996(6)	9605(3)	70(3)
O(4)	949(7)	8027(6)	10385(3)	61(3)
O(5)	1631(7)	6601(6)	9758(3)	61(3)
O(6)	40(7)	6314(6)	8910(3)	60(2)
O(7)	1410(7)	7621(5)	8444(3)	52(2)
O(8)	623(8)	9318(6)	8741(3)	61(3)
N(1)	3291(9)	7794(9)	10334(4)	72(4)
N(2)	2309(9)	5877(7)	8758(4)	58(3)
N(3)	2953(9)	9171(6)	8528(4)	56(3)
C(1)	-393(11)	7997(10)	9408(5)	45(4)
C(2)	1720(30)	9734(12)	9856(7)	250(20)
C(3)	-59(14)	8258(11)	10612(5)	84(5)
C(4)	1088(17)	5993(12)	10053(6)	112(7)
C(5)	-1171(12)	6174(10)	8893(6)	89(5)
C(6)	613(13)	7643(10)	8044(5)	79(5)
C(7)	-485(14)	9661(10)	8700(6)	87(5)
C(8)	3398(13)	7842(10)	10887(5)	68(4)
C(9)	2688(12)	7098(10)	11128(4)	68(4)
C(10)	2900(13)	7166(11)	11703(5)	75(4)
C(11)	2500(15)	8015(11)	11888(5)	87(5)
C(12)	3171(14)	8724(11)	11656(5)	86(5)
C(13)	3021(15)	8701(12)	11088(5)	94(6)
C(14)	4424(17)	7797(11)	10109(9)	161(4)
C(15)	5074(15)	6964(12)	10197(9)	161(4)
C(16)	6311(16)	7085(12)	10012(8)	161(4)
C(17)	6770(18)	7990(11)	10065(9)	161(4)
C(18)	6204(15)	8852(12)	9968(9)	161(4)

Tab. 7-16 Fortsetzung

Atom	x	y	z	U(eq)
C(19)	5097(17)	8604(13)	10239(8)	161(4)
C(20)	1886(13)	5065(9)	8540(5)	61(4)
C(21)	1240(14)	4539(9)	8904(6)	79(5)
C(22)	874(17)	3681(10)	8679(7)	100(6)
C(23)	154(15)	3840(12)	8205(8)	113(7)
C(24)	839(14)	4346(11)	7839(6)	89(5)
C(25)	1161(14)	5220(10)	8062(5)	82(5)
C(26)	3650(20)	5922(15)	8768(8)	174(5)
C(27)	4062(16)	5246(15)	9139(9)	174(5)
C(28)	5353(16)	5187(18)	9276(7)	174(5)
C(29)	5810(20)	5263(16)	8745(7)	174(5)
C(30)	5371(16)	5788(16)	8300(9)	174(5)
C(31)	4057(16)	5868(18)	8229(8)	174(5)
C(32)	2872(13)	10013(9)	8262(5)	68(4)
C(33)	2050(14)	10050(11)	7844(5)	86(5)
C(34)	1994(18)	10958(13)	7606(7)	112(7)
C(35)	1770(20)	11637(12)	7986(7)	121(7)
C(36)	2656(15)	11565(10)	8387(8)	101(6)
C(37)	2689(14)	10715(8)	8648(5)	66(4)
C(38)	4052(11)	8719(9)	8451(5)	57(4)
C(39)	5090(14)	9176(11)	8701(6)	85(5)
C(40)	6163(14)	8711(15)	8624(7)	119(8)
C(41)	6395(17)	8515(15)	8089(10)	143(9)
C(42)	5427(18)	8152(14)	7811(8)	119(7)
C(43)	4287(15)	8577(11)	7886(5)	87(5)

Tab. 7-17 Kristalldaten, Angaben zur Messung und Strukturlösung von **42**

Summenformel	C ₁₆ H ₄₈ O ₁₆ Ti ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	344.07	
Kristallgröße [mm ³]	0.55 x 0.36 x 0.26	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.9094(6)	α = 65.282(9)
	b = 9.4194(8)	β = 79.327(9)
	c = 10.4639(8)	γ = 69.695(8)
Volumen [Å ³]	747.29(10)	
Z	1	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.529	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.094	
F(000)	360	
Gemessener Θ-Bereich [°]	3.17 bis 25.88	
Gemessene Reflexe	8976	
Unabhängige Reflexe	2670 [R _{int} = 0.0409]	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2131	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.7641, 0.5845	
Daten / restraints / Parameterzahl	2670 / 0 / 161	
Goodness-of-fit on F ²	1.053	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0487, wR2 = 0.1396	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0598, wR2 = 0.1460	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.988, -0.576	

Tab. 7-18 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Ablenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **42**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	1143(1)	4090(1)	8875(1)	35(1)
Ti(2)	-2270(1)	7081(1)	7891(1)	36(1)
O(1)	2860(3)	3820(3)	10000(2)	34(1)
O(2)	1691(4)	2065(4)	8990(4)	77(1)
O(3)	2131(4)	4989(6)	7225(3)	76(1)
O(4)	-1021(3)	4665(3)	8234(2)	37(1)
O(5)	-109(3)	6438(2)	8982(2)	28(1)
O(6)	-1315(8)	7875(8)	6005(7)	102(2)
O(7)	-4053(4)	6942(3)	7433(3)	51(1)
O(8A)	-3155(12)	9354(13)	8007(11)	64(3)
O(8B)	-2889(9)	9183(10)	7568(8)	59(2)
C(1)	4475(4)	3528(5)	9470(4)	44(1)
C(2)	2506(8)	586(6)	8901(8)	89(2)
C(3)	2957(8)	4799(8)	6044(5)	79(2)
C(4)	-1455(6)	3758(6)	7653(5)	57(1)
C(5)	791(5)	7614(4)	8482(4)	47(1)
C(6)	-973(8)	7659(9)	5507(6)	41(1)
C(7)	-5156(6)	7894(6)	6409(5)	57(1)
C(8A)	-2965(11)	10737(11)	7026(9)	53(2)
C(8B)	-3164(10)	9834(12)	7798(10)	34(2)

Tab. 7-19 Kristalldaten, Angaben zur Messung und Strukturlösung von **45**

Summenformel	C ₁₃ H ₁₇ Cl ₃ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	327.52	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.20	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 6.8921(5)	α = 72.921(10)
	b = 8.8634(8)	β = 87.011(10)
	c = 12.4150(11)	γ = 72.229(10)
Volumen [Å ³]	689.78(10)	
Z	2	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.577	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.175	
F(000)	336	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.52 bis 25.85	
Gemessene Reflexe	8415	
Unabhängige Reflexe	2454 [R _{int} = 0.0370]	
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	2004	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.7989, 0.6507	
Daten / restraints / Parameterzahl	2454 / 0 / 222	
Goodness-of-fit on F ²	0.946	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0245, wR2 = 0.0580	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0605	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.285, -0.298	

Tab. 7-20 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Ablenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **45**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	3996(1)	6794(1)	2830(1)	19(1)
Cl(1)	4558(1)	8405(1)	1160(1)	33(1)
Cl(2)	4449(1)	8081(1)	4056(1)	33(1)
Cl(3)	6822(1)	4635(1)	3111(1)	38(1)
C(1)	491(3)	7723(2)	2279(1)	19(1)
C(2)	641(3)	7262(2)	3469(1)	19(1)
C(3)	1703(3)	5547(2)	3855(1)	20(1)
C(4)	2123(3)	4924(2)	2917(1)	21(1)
C(5)	1421(3)	6282(2)	1937(1)	20(1)
C(6)	-614(3)	9444(2)	1566(2)	26(1)
C(7)	-2001(3)	10424(2)	2287(2)	28(1)
C(8)	-931(4)	10221(2)	3390(2)	29(1)
C(9)	-354(3)	8429(2)	4138(1)	23(1)
C(10)	2938(3)	3160(2)	2887(2)	27(1)
C(11)	2426(4)	3035(2)	1737(2)	31(1)
C(12)	2941(4)	4377(3)	786(2)	31(1)
C(13)	1555(4)	6096(2)	771(2)	28(1)

Tab. 7-21 Kristalldaten, Angaben zur Messung und Strukturlösung von **46**

Summenformel	C ₁₄ H ₂₀ Cl ₂ O Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	323.10	
Kristallgröße [mm ³]	0.67 x 0.42 x 0.31	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P _{nma}	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.1858(7)	α = 90
	b = 16.2359(6)	β = 90
	c = 8.1300(4)	γ = 90
Volumen [Å ³]	1476.50(13)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.453	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.927	
F(000)	672	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.80 bis 25.86	
Gemessene Reflexe	10922	
Unabhängige Reflexe	1410 [R _{int} = 0.0425]	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	1219	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.7620, 0.5755	
Daten / restraints / Parameterzahl	1410 / 0 / 88	
Goodness-of-fit on F ²	1.042	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0229, wR2 = 0.0622	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0641	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.273, -0.173	

Tab. 7-22 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Ablenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **46**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	9272(1)	2500	1183(1)	20(1)
Cl(1)	9186(1)	3597(1)	2920(1)	38(1)
O(1)	10785(1)	2500	627(2)	31(1)
C(1)	7258(2)	2500	295(3)	25(1)
C(2)	7802(1)	3205(1)	-389(2)	22(1)
C(3)	8729(1)	2937(1)	-1450(2)	19(1)
C(4)	9487(1)	3526(1)	-2434(2)	27(1)
C(5)	8854(2)	4353(1)	-2592(2)	38(1)
C(6)	8405(2)	4659(1)	-929(2)	38(1)
C(7)	7455(1)	4088(1)	-207(2)	32(1)
C(8)	11823(2)	2500	-356(3)	38(1)

Tab. 7-23 Kristalldaten, Angaben zur Messung und Strukturlösung von **47**

Summenformel	C ₁₅ H ₂₃ Cl O ₂ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	318.68	
Kristallgröße [mm ³]	0.70 x 0.51 x 0.22	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.5607(7)	α = 90
	b = 7.4875(3)	β = 104.908(7)
	c = 16.8289(11)	γ = 90
Volumen [Å ³]	1529.45(14)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.384	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.730	
F(000)	672	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.50 bis 25.88	
Gemessene Reflexe	13656	
Unabhängige Reflexe	2822 [R _{int} = 0.0430]	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2245	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.8560, 0.6291	
Daten / restraints / Parameterzahl	2822 / 0 / 178	
Goodness-of-fit on F ²	1.034	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0424, wR2 = 0.1144	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0549, wR2 = 0.1203	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.805, -0.404	

Tab. 7-24 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Ablenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **47**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	2949(1)	2194(1)	6598(1)	26(1)
O(1)	3253(2)	737(3)	7481(2)	61(1)
Cl(1A)	4209(1)	1465(2)	5848(1)	44(1)
O(2A)	1704(4)	1058(6)	5942(3)	46(1)
Cl(1B)	1294(5)	1049(5)	5883(3)	30(1)
Cl(1C)	1326(4)	1356(5)	5665(3)	32(1)
O(2B)	3861(5)	1370(8)	6112(4)	46(2)
C(1)	2278(2)	5160(3)	6204(2)	31(1)
C(2)	3431(2)	5216(3)	6436(2)	31(1)
C(3)	3794(2)	4715(3)	7276(2)	33(1)
C(4)	2853(2)	4412(3)	7571(2)	34(1)
C(5)	1920(2)	4650(3)	6910(2)	32(1)
C(6)	1595(3)	5652(4)	5361(2)	47(1)
C(7)	2290(3)	6700(6)	4903(2)	65(1)
C(8)	3400(3)	5896(6)	4982(2)	63(1)
C(9)	4093(2)	5850(4)	5866(2)	44(1)
C(10)	2785(3)	3934(4)	8421(2)	49(1)
C(11)	1621(4)	3296(6)	8404(2)	66(1)
C(12)	755(3)	4502(5)	7897(3)	65(1)
C(13)	762(2)	4491(4)	6986(2)	48(1)
C(14)	3073(3)	-990(4)	7639(2)	57(1)
C(15A)	736(6)	767(9)	5513(5)	64(2)
C(15B)	4515(8)	1026(12)	5574(6)	48(2)

Tab. 7-25 Kristalldaten, Angaben zur Messung und Strukturlösung von **48**

Summenformel	C ₂₇ H ₄₅ N O ₂ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	463.54	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.33 x 0.16	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.8256(4)	α = 108.269(6)
	b = 12.8893(6)	β = 97.123(5)
	c = 19.8208(10)	γ = 99.838(5)
Volumen [Å ³]	2540.6(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.212	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.359	
F(000)	1008	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.05 bis 25.91	
Gemessene Reflexe	31111	
Unabhängige Reflexe	9194 [R _{int} = 0.0613]	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	6014	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9447, 0.8696	
Daten / restraints / Parameterzahl	9194 / 0 / 563	
Goodness-of-fit on F ²	0.879	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0827	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0690, wR2 = 0.0905	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.327, -0.259	

Tab. 7-26 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Ablenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **48**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	2098(1)	2389(1)	26(1)	23(1)
O(1)	1271(2)	918(1)	-538(1)	39(1)
O(2)	2218(2)	2401(1)	938(1)	37(1)
N(1)	3815(2)	2365(1)	-119(1)	25(1)
C(1)	1538(2)	4202(2)	332(1)	30(1)
C(2)	2057(3)	5145(2)	1042(1)	41(1)
C(3)	1400(3)	4942(2)	1640(1)	51(1)
C(4)	-30(3)	4556(2)	1401(2)	52(1)
C(5)	-428(3)	3426(2)	777(1)	40(1)
C(6)	370(2)	3428(2)	208(1)	29(1)
C(7)	103(2)	2726(2)	-521(1)	29(1)
C(8)	-1057(2)	1812(2)	-917(1)	39(1)
C(9)	-944(3)	1203(2)	-1694(1)	50(1)
C(10)	-318(3)	1991(2)	-2039(1)	50(1)
C(11)	1060(2)	2550(2)	-1655(1)	40(1)
C(12)	1101(2)	3061(2)	-857(1)	30(1)
C(13)	1992(2)	3968(2)	-324(1)	29(1)
C(14)	1619(3)	-24(2)	-457(2)	53(1)
C(15)	2050(3)	2049(3)	1513(2)	69(1)
C(16)	4022(2)	1904(2)	-862(1)	28(1)
C(17)	4573(2)	2793(2)	-1172(1)	36(1)
C(18)	4651(3)	2271(2)	-1965(1)	46(1)
C(19)	5448(3)	1390(2)	-2068(1)	50(1)
C(20)	4948(3)	510(2)	-1753(1)	48(1)
C(21)	4836(3)	1018(2)	-965(1)	37(1)
C(22)	4994(2)	2832(2)	443(1)	27(1)
C(23)	5013(2)	4000(2)	953(1)	33(1)
C(24)	6226(3)	4468(2)	1530(1)	42(1)
C(25)	6381(3)	3692(2)	1959(1)	46(1)
C(26)	6377(2)	2524(2)	1464(1)	39(1)
Ti(2)	6697(1)	2271(1)	4902(1)	22(1)
N(2)	8384(2)	2295(1)	4694(1)	25(1)
O(3)	5861(2)	806(1)	4324(1)	34(1)

Tab. 7-26 Fortsetzung

Atom	x	y	z	U(eq)
O(4)	6954(2)	2251(1)	5803(1)	32(1)
C(27)	5184(2)	2051(2)	874(1)	33(1)
C(28)	6352(2)	4126(2)	5134(1)	33(1)
C(29)	7222(3)	5126(2)	5704(2)	51(1)
C(30)	7071(3)	5119(2)	6453(2)	67(1)
C(31)	5687(4)	4922(3)	6528(2)	73(1)
C(32)	4883(3)	3796(3)	5999(1)	51(1)
C(33)	5246(2)	3530(2)	5270(1)	32(1)
C(34)	4596(2)	2693(2)	4611(1)	26(1)
C(35)	3332(2)	1893(2)	4457(1)	39(1)
C(36)	3029(3)	1046(2)	3693(2)	55(1)
C(37)	3406(3)	1564(2)	3151(2)	53(1)
C(38)	4835(2)	2036(2)	3292(1)	37(1)
C(39)	5293(2)	2777(2)	4066(1)	26(1)
C(40)	6375(2)	3658(2)	4392(1)	30(1)
C(41)	6234(3)	-136(2)	4389(2)	46(1)
C(42)	6972(3)	2161(2)	6485(1)	47(1)
C(43)	8475(2)	2072(2)	3932(1)	30(1)
C(44)	9316(2)	3029(2)	3788(1)	39(1)
C(45)	9280(3)	2773(3)	2980(2)	68(1)
C(46)	9672(3)	1673(4)	2644(2)	79(1)
C(47)	8863(4)	729(3)	2791(2)	82(1)
C(48)	8896(3)	977(2)	3596(2)	52(1)
C(49)	9620(2)	2539(2)	5187(1)	28(1)
C(50)	9924(2)	3710(2)	5741(1)	37(1)
C(51)	11231(3)	3994(2)	6224(2)	53(1)
C(52)	11330(3)	3141(3)	6594(2)	60(1)
C(53)	11032(3)	1968(3)	6051(2)	56(1)
C(54)	9718(2)	1673(2)	5556(2)	42(1)

Tab. 7-27 Kristalldaten, Angaben zur Messung und Strukturlösung von **52**.

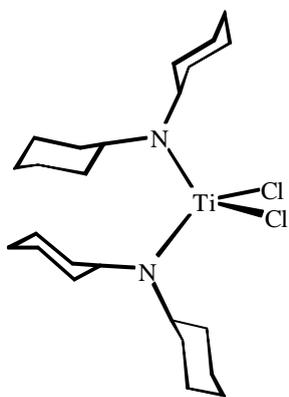
Summenformel	C ₂₀ H ₂₀ Cl ₄ O ₄ Ti ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	657.76	
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.44 x 0.11	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Cmc2 ₁	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 15.2589(7)	α = 90
	b = 11.6217(6)	β = 90
	c = 14.4426(7)	γ = 90
Volumen [Å ³]	2561.2(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.706	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.644	
F(000)	1312	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.20 bis 25.87	
Gemessene Reflexe	11243	
Unabhängige Reflexe	2571 [R _{int} = 0.0544]	
Beobachtete Reflexe	2478 [I > 2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.8399, 0.4937	
Daten / restraints / Parameterzahl	2571 / 1 / 128	
Goodness-of-fit on F ²	1.029	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0839	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0850	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.659, -0.476	

Tab. 7-28 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Ablenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **52**

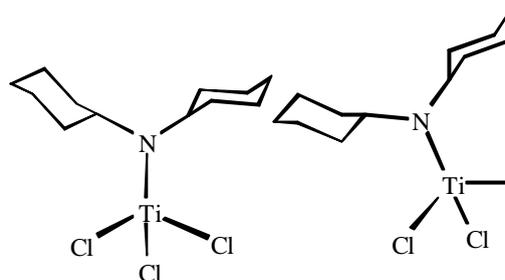
Atom	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	0	91(1)	-9078(1)	20(1)
Ti(2)	-1615(1)	-2065(1)	-8907(1)	19(1)
Ti(3)	0	-3989(1)	-9757(1)	20(1)
Cl(1)	0	1267(1)	-7831(1)	36(1)
Cl(2)	-2516(1)	-1637(1)	-10107(1)	54(1)
Cl(3)	0	-5436(1)	-8697(1)	31(1)
O(1)	-936(2)	-805(2)	-8853(2)	40(1)
O(2)	-925(2)	-3146(2)	-9404(2)	45(1)
C(1)	335(3)	1785(4)	-9939(4)	28(1)
C(2)	894(2)	898(5)	-10269(4)	34(2)
C(3)	361(3)	32(4)	-10673(4)	34(2)
C(4)	-527(3)	383(5)	-10592(4)	43(2)
C(5)	-543(3)	1467(5)	-10138(4)	39(2)
C(6)	-2189(3)	-1532(4)	-7449(3)	47(1)
C(7)	-2854(3)	-2079(4)	-7922(3)	52(1)
C(8)	-2617(3)	-3216(4)	-8071(3)	43(1)
C(9)	-1794(3)	-3390(3)	-7691(3)	37(1)
C(10)	-1514(3)	-2336(4)	-7310(2)	39(1)
C(11)	262(2)	-5414(4)	-10897(3)	24(1)
C(12)	-604(2)	-4984(5)	-11004(4)	46(2)
C(13)	-546(3)	-3805(4)	-11254(4)	38(2)
C(14)	355(3)	-3505(4)	-11300(3)	26(1)
C(15)	854(2)	-4500(4)	-11079(4)	24(1)

7.2 Synthetisierte Verbindungen

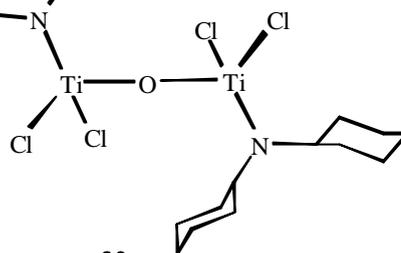
7.2.1 Dargestellte Verbindungen aus Abschnitt 3.1 und 3.2



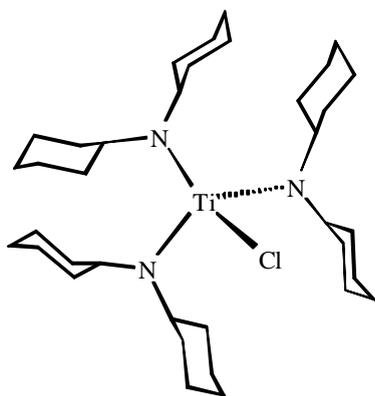
29



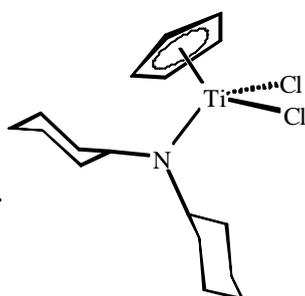
31



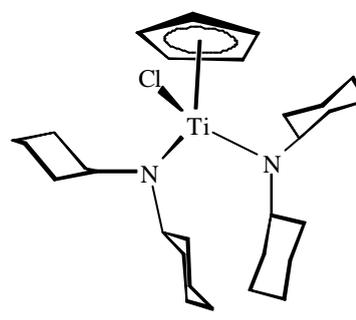
32



36

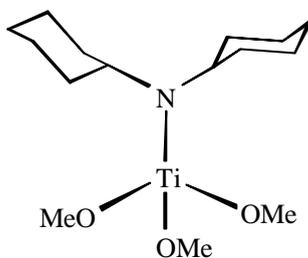


37

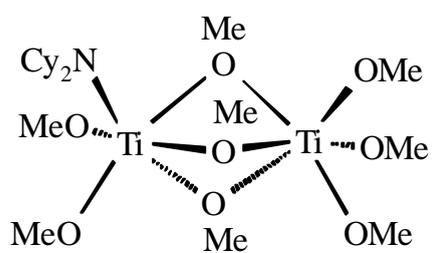


38

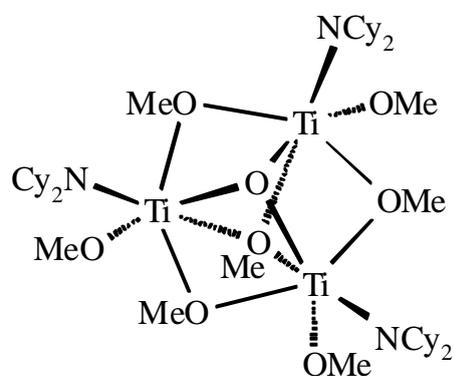
7.2.2 Dargestellte Verbindungen aus Abschnitt 3.4



39

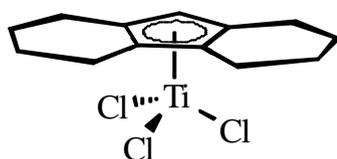


40

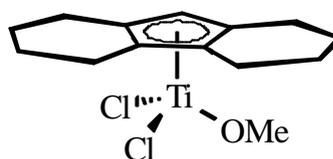


41

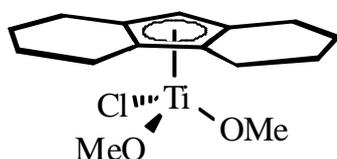
7.2.2 Dargestellte Verbindungen aus Abschnitt 3.5



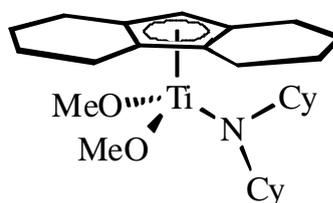
45



46



47



48

Aus dieser Arbeit ist folgendes Patent hervorgegangen:

J. Schellenberg, R. Beckhaus, A. Bekurds, S. Wichmann, DOW Global Technologies Inc.,
USA, WO 0329256 2003

Lebenslauf

Persönliche Daten

Alexander Bekurds
geboren am 24.06.1970 in Berlin-Tempelhof
ledig, deutsch

Schulausbildung

08/77 – 06/83 Christian-Morgenstern-Grundschule, Berlin

08/83 – 06/90 Lessing-Gymnasium, Berlin
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

10/90 – 03/94 Chemiegrundstudium (Diplom) an der Technischen
Universität Berlin

04/94 – 06/97 Chemiehauptstudium (Diplom) an der *Carl von Ossietzky*
Universität Oldenburg

07/97 – 02/98 Diplomarbeit im Fachbereich Chemie der *Carl von*
Ossietzky Universität Oldenburg im Gebiet der
Technischen Chemie
Thema: „Hydrodynamische Untersuchungen an
KATAPAK-Packungen“
Abschluss: Diplom-Chemiker

02/98 – 01/99 Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Brehm

02/99 – 04/03 Promotion im Fachbereich Chemie der *Carl von Ossietzky*
Universität Oldenburg im Gebiet der Anorganischen
Chemie

Berufstätigkeit

02/99 – 09/02 Wissenschaftlicher Angestellter an der Universität
Oldenburg

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.