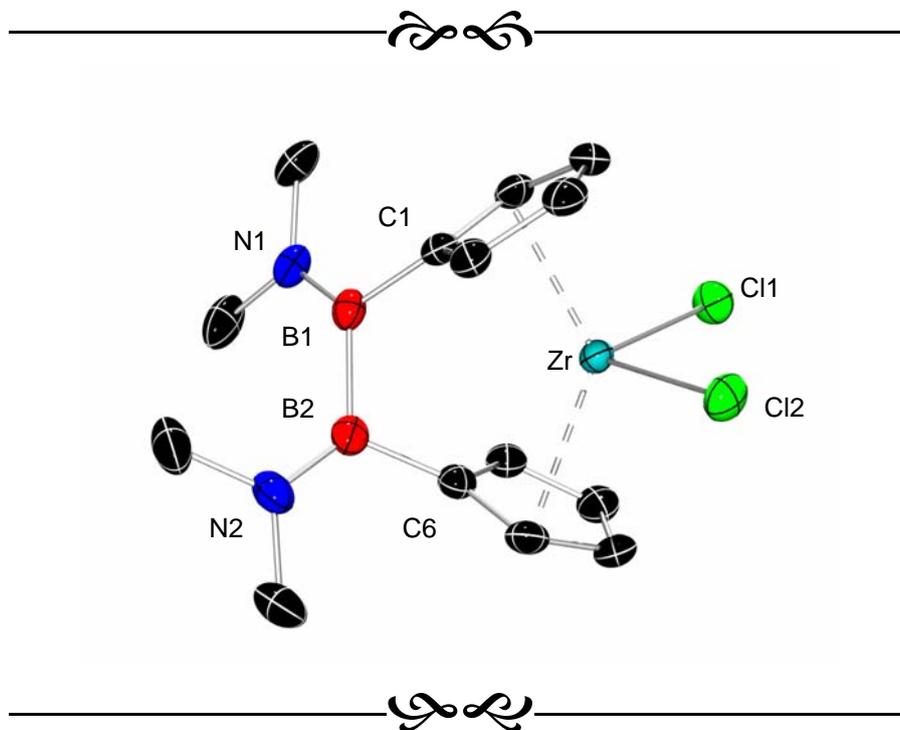


[1]- und [2]Borametallophenane der Gruppe 4 Metalle

Synthese, Struktur und katalytische Aktivität



Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Mario Kraft
aus
Soltau

Würzburg 2005

Eingereicht am: _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Braunschweig

2. Gutachter: Prof. Dr. W.-D. Schenk

der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. H. Braunschweig

2. Prüfer: Prof. Dr. W.-D. Schenk

3. Prüfer: Prof. Dr. V. Engel

des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 7. Juli 2005

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

*Meiner Frau Onn Nee
und meiner Familie*

*Spät kommt sie (die Dissertation) doch sie kommt, ihr langer Weg
(Aachen – London, London – Würzburg)
entschuldigt ihr Säumen*

frei nach Schiller, Wallenstein

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von September 2001 bis Oktober 2002 am Imperial College in London und von November 2002 bis Dezember 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- H. Braunschweig, M. Kraft, M. Homberger, F.M. Breitling, A.J.P. White, U. Englert, D.J. Williams, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 421.
- H. Braunschweig, M. Groß, M. Kraft, M.O. Kristen, D. Leusser, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, ASAP article.
- H. Braunschweig, M. Kraft, K. Radacki, S. Stellwag, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, accepted.

Mein Dank gilt:

Meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig, dem ich für die interessante Themenstellung meiner Doktorarbeit, der forscherschen Freiheit sowie seiner steten Diskussionsbereitschaft ganz herzlich danken möchte. Die präperative Unterstützung, die mir mein Chef mit Hilfe von Sascha Stellwag währte, hat mir ein paar Monate Zeit erspart, wofür ich mich ebenso herzlich bedanke. Danke Chef.

Dem Labor 204 schulde ich meinen besonderen Dank, indem man immer einen stets diskussionsbereiten Frank Breitling vorfand sowie „die Arbeitskreismutter“, die gute Seele Sascha Stellwag, der mir mit seiner Erfahrung und seinem Engagement sehr geholfen hat einiges meiner durch die Umzüge verlorenen Zeit durch tatkräftige Mitarbeit einzuholen, sowie über manch neue Idee über eine Tasse Kaffee mitgrübelte.

Carina Grimmer, Martina Sauer, Victor Weber und André Schuster, die mich im Rahmen ihrer Ausbildung in der Durchführung der Polymerisationsexperimente unterstützt haben schulde ich großen Dank.

Manuela Groß, Jutta Strohmeyer und Katharina Kraft, die im Rahmen ihres F-Praktikums sehr fleißig und erfolgreich mitgearbeitet haben, schulde ich großen Dank.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen bedanke ich mich bei Herrn Dr. Andrew J.P. White, Herrn Dr. Dirk Leusser und Herrn Fabian Seeler. Ganz besonders muss ich mich an dieser Stelle bei Herrn Dr. Krzysztof Radacki bedanken, der zahlreiche Strukturanalysen für mich durchgeführt hat und mir so manche Überraschung bescherte.

Für den NMR Service sowie für die Messung der ⁹¹Zr NMR Spektren möchte ich mich bei Frau M.-L. Schäfer und Herrn Dr. R. Bertermann bedanken. Herrn Dr. S. Wagner, Herrn Dr. Michael Büchner und Herrn F. Dadrach danke ich für die Durchführung von Massenspektren; Frau R. Schedl und Herrn C. P. Kneis für die Elementaranalysen. Herrn B. Fertig sei für die flinke Anfertigung jedweden Glaswunsches herzlichst gedankt.

Herrn Dr. Marc O. Kristen sowie Herrn Steve Holding danke ich für die Durchführung der Polymeranalysen. Weiterhin schulde ich der Basell GmbH, Frankfurt, meinen Dank für die Untersuchung der katalytischen Aktivitäten der [2]Borametallophenane in homogener als auch in heterogener Phase.

Dr. Daniela Rais, Fabian Seeler, Dr. Justin Wolf, Michael Burzler, Sascha Stellwag und Thomas Kupfer danke ich für die kritischen Durchsichten und zuverlässigen Korrekturen dieses Manuskripts. Darüber hinaus möchte ich Dr. Daniela Rais und Dr. Guy Clentsmith danken, die sich stets Zeit stets genommen haben, das eine oder andere Manuskript für Veröffentlichungen zu begutachten.

Dr. George Whittel, Dr. Guy Clentsmith und Thomas Kupfer möchte ich für die „geschnorrten“ Lösungsmittel und Chemikalien recht herzlich danken.

Allen Mitarbeitern des gesamten Arbeitskreises Braunschweig möchte ich meinen Dank aussprechen, für das stets sehr angenehme und lockere Arbeitsklima auf der Etage. Ein großer Dank an Eure hohe Zahlungsmoral hinsichtlich der Getränke- und Kaffeerechnungen.

Abschließend möchte ich meine Frau Onn Nee erwähnen, die speziell in den letzten Wochen und Monaten bei der Erstellung des Manuskripts viel Geduld mit mir hatte und mich zu jeder Zeit unterstützt hat. Wo Ai Ni.

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
1	Strukturelle und elektronische Parameter von Metallocenen	1
2	Gespannte Metallocenophane	5
3	Ungespannte Metallocenophane	11
4	Ziegler-Natta Olefinpolymerisation	14
4.1	Allgemeine und mechanistische Aspekte	14
4.2	Stereoselektive Propenpolymerisation	17
4.3	Elektronischer Einfluss auf die Olefinpolymerisation	19
5	Borametallocenophane – Entwicklung und mögliche Vorteile in der Ziegler-Natta Polymerisation	22
6	Zielsetzung	30
B	Allgemeiner Teil	33
1	[1]Borametallocenophane	33
1.1	Darstellung der Aminobis(cyclopentadienyl)borane und verwandten Verbindungen	33
1.1.1	Darstellung der Aminobis(cyclopentadienyl)borane	33
1.1.2	Darstellung der Aminodiindenylborane	34
1.1.3	Darstellung der Amino(cyclopentadienyl)(indenyl)borane	36
1.2	Darstellung der [1]Borametallocenophane	38
1.2.1	Darstellung der Komplexe des Typs $[\text{RR}'\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$	38
1.2.2	Darstellung der Komplexe des Typs $[\text{R}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}_2]$	41
1.2.3	Umsetzungen der Amino(cyclopentadienyl)(indenyl)borane mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$	45
1.2.4	Darstellung von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)\}_2\text{ZrCl}_2]$ (41)	45
1.2.5	Isolierung von $[\{(\text{CH}_2)_5\text{N}\}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{B}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (43)	47
1.2.6	Darstellung der Komplexe des Typs $[\text{RR}'\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2]$	51
1.2.7	Darstellung von $[(\text{CH}_2)_5\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2]$ (50)	55

1.3	Reaktionen von [1]Borametallophenanen	56
1.3.1	Methylierungen von $[\text{Et}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (35)	56
1.3.2	Umsetzungen von $[\text{R}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ in Gegenwart von CO	57
2	[2]Borametallophenane	60
2.1	Darstellung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(cyclopentadienyl)diboran(4) und verwandten Verbindungen	60
2.2	Darstellung von [2]Borametallophenanen der Gruppe 4 Elemente	62
2.3	Umsetzungen von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(cyclopentadienyl)diboran(4) mit den Halogeniden der Eisengruppe (Fe, Co, Ni)	70
3	Versuche zur Darstellung von Ferrocenyl[1]borametallophenanen	71
3.1	Darstellung von Ferrocenylbis(cyclopentadienyl)boranen und verwandten Verbindungen	72
3.2	Umsetzung der Ferrocenylbis(cyclopentadienyl)borane und verwandten Verbindungen mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ und $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$	76
4	Polymerisationen	77
4.1	Stabilität des Katalysatorsystems [1]Borazirkonocenophan/MAO	77
4.2	Korrelationen zwischen strukturellen Parametern mit Polymerisationseigenschaften der [1]Borazirkonocenophanen	80
4.3	Korrelationen zwischen elektronischen Eigenschaften mit Polymerisationseigenschaften der [1]Borazirkonocenophanen	86
4.4	Polymerisationsverhalten des basenstabilisierten Komplexes 43	88
4.5	Polymerisationsverhalten von [1]Borahafnocenophanen	89
4.6	Polymerisationsverhalten der [2]Borametallophenane	90
C	Zusammenfassung der Ergebnisse	93
D	Summary	100

E	Experimenteller Teil	106
1	Allgemeines	106
1.1	Arbeitstechnik	106
1.2	Ausgangsverbindungen	107
1.3	Darstellung von Li[C ₉ H ₇]	107
1.4	Isomerisierungen der allylischen Indenylborane	107
2	Darstellung der Aminobis(η^1-cyclopentadienyl)borane und verwandten Verbindungen	108
2.1	Darstellung von Et ₂ NB(η^1 -C ₅ H ₅) ₂ (24)	108
2.2	Darstellung von (CH ₂) ₅ NB(η^1 -C ₅ H ₅) ₂ (25)	109
2.3	Darstellung von Me ₂ NB(η^1 -C ₉ H ₇)Br (33 a)	110
2.4	Darstellung von Me ₂ NB(η^1 -C ₉ H ₇)(η^1 -C ₅ H ₅) (31 a/va, a/vh)	110
2.5	Darstellung von Me ₂ NB(η^1 -C ₉ H ₇)(η^1 -C ₅ H ₅) (31 v/va, v/vh)	111
2.6	Darstellung von (Me ₃ Si) ₂ NB(η^1 -C ₉ H ₇)Cl (34 a)	112
2.7	Darstellung von (Me ₃ Si) ₂ NB(η^1 -C ₉ H ₇)(η^1 -C ₅ H ₅) (32 a/va, a/vh)	112
2.8	Darstellung von Me ₂ NB(η^1 -C ₉ H ₇) ₂ (26 a/a)	113
2.9	Darstellung von Me ₂ NB(η^1 -C ₉ H ₇) ₂ (26 v/v)	114
2.10	Darstellung des Et ₂ NB(η^1 -C ₉ H ₇) ₂ (27 v/v)	115
2.11	Darstellung von (CH ₂) ₅ NB(η^1 -C ₉ H ₇) ₂ (28 a/a)	116
2.12	Darstellung von (CH ₂) ₅ NB(η^1 -C ₉ H ₇) ₂ (28 v/v)	117
3	Umsetzung der Aminobis(cyclopentadienyl)boranen und verwandten Verbindungen mit [ZrCl₄(thf)₂]	118
3.1	Darstellung von [Et ₂ NB(η^5 -C ₅ H ₄) ₂ ZrCl ₂] (35)	118
3.2	Darstellung von [Et ₂ NB(η^5 -C ₅ H ₄) ₂ ZrMe ₂] (51)	119
3.3	Darstellung von [(<i>t</i> Bu)(Me ₃ Si)NB(η^5 -C ₅ H ₄) ₂ ZrCl ₂] (36)	119
3.4	Darstellung von [(CH ₂) ₅ NB(η^5 -C ₅ H ₄) ₂ ZrCl ₂] (37)	120
3.5	Isolierung von [{(CH ₂) ₅ NH} (C ₄ H ₉)B(C ₅ H ₄) ₂ ZrCl ₂] (43)	121
3.6	Umsetzung von Me ₂ NB(η^1 -C ₉ H ₇)(η^1 -C ₅ H ₅) (31 v/va, v/vh) mit [ZrCl ₄ (thf) ₂]	122
3.7	Umsetzung von (Me ₃ Si) ₂ NB(η^1 -C ₉ H ₇)(η^1 -C ₅ H ₅) (32 a/va, a/vh) mit [ZrCl ₄ (thf) ₂]	123
3.8	Umsetzung von Me ₂ NB(η^1 -C ₉ H ₇) ₂ (26 a/a) mit [ZrCl ₄ (thf) ₂]	124
3.9	Darstellung von [Me ₂ NB(η^5 -C ₉ H ₆) ₂ ZrCl ₂] (38)	125

3.10	Darstellung von $[\text{Et}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}_2]$ (39)	126
3.11	Darstellung von $[(\text{CH}_2)_5\text{NB}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}_2]$ (40)	127
3.12	Darstellung von $[\{(\text{SiMe}_3)_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)\}_2\text{ZrCl}_2]$ (41)	128
3.13	NMR spektroskopische Daten von bekannten [1]Borazirkonocenophanen	128
4	Reduktion von [1](Amino)borazirkonocenophanen in Gegenwart von CO	129
5	Umsetzung der Aminobis(cyclopentadienyl)boranen und verwandten Verbindungen mit HfCl_4 und $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$	130
5.1	Darstellung von $[\text{Me}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2]$ (44)	130
5.2	Darstellung von $[\text{Et}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2]$ (45)	131
5.3	Darstellung von $[(\text{CH}_2)_5\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2]$ (46)	132
5.4	Darstellung von $[(\text{CH}_2)_5\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2]$ (50)	132
6	Darstellung der 1,2-Diamino-1,2-bis(cyclopentadienyl)diboran(4) und verwandten Verbindungen	133
6.1	Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (54)	133
6.2	Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Br}$ (53)	134
6.3	Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)$ (55 va/v, vh/v)	135
7	Umsetzung des 1,2-Diamino-1,2-bis(cyclopentadienyl)diboran(4) mit den Metallchloriden der Gruppe 4	136
7.1	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2]$ (56)	136
7.2	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (57)	137
7.3	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2]$ (58)	138
8	Umsetzungen des 1,2-Diamino-1,2-bis(cyclopentadienyl)diboran(4) mit den Metallhalogeniden der Eisengruppe (Fe, Co, Ni)	138
8.1	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]$ (7)	138
8.2	Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (54) mit $[\text{Co}(\text{tmen})_2\text{Cl}_2]$	139
8.3	Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (54) mit $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2]$	139
8.4	Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (54) mit NiCl_2	140
8.5	Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (54) mit $[\text{Ni}(\text{tmen})_2\text{Cl}_2]$	140

9	Darstellung der Ferrocenylbis(cyclopentadienyl)borane und verwandten Verbindungen	141
9.1	Darstellung von $[\text{FcB}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (63)	141
9.2	Umsetzung von $[\text{FcBBr}_2]$ mit $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]$	142
9.3	Darstellung von $[\text{FcB}\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)\}\text{Br}]$ (66)	142
9.4	Darstellung von $[\text{FcB}\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)\}_2]$ (65)	143
9.5	Darstellung von $[\text{FcB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2]$ (64 a/a)	143
9.6	Darstellung von $[\text{FcB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2]$ (64 v/v)	144
10	Umsetzungen der Ferrocenylbis(cyclopentadienyl)borane	145
10.1	Umsetzung von $[\text{FcB}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (63) mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$	145
10.2	Umsetzung von $[\text{FcB}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (63) mit $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$	145
10.3	Umsetzung von $[\text{FcB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2]$ (64 v/v) mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$	145
11	Polymerisationen	146
11.1	Durchführung der Polymerisationen	146
11.2	Polymerisationsergebnisse	148
F	Anhang zur Kristallstrukturanalyse	155
G	Literaturverzeichnis	187

Abkürzungen

a	allyl	PE	Polyethylen
Å	Angström	Pf	Pentafluorphenyl
aa	allyl-allyl	PFS	Polyferrocenylsilan
br	breit	Ph	Phenyl
Bz	Benzyl	pip	Piperidin
CGC	constrained geometry complex	PP	Polypropylen
Cp	Cyclopentadienyl	pt	pseudo-Triplett
Cp ^c	Zentrum des Cp-Rings	q	Quartett
CV	Cyclovoltametrie	R	Rest
D	Donorgruppe	ROP	ringöffnende Polymerisation
d	Dublett	RT	Raumtemperatur (20 °C)
d	Tage(e)	s	Singulett
DSC	Differential Scanning Calometry	sept.	Septett
Et	Ethyl	t	Triplett
Fc	Ferrocenyl	<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
Gl.	Gleichung	thf	Tetrahydrofuran
h	Stunde(n)	tmen	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- ethylenediamin
HV	Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar)	TMS	Tetramethylsilan
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> Propyl	ÜM	Übergangsmetall
IR	Infrarot	v	vinyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante	va	vinyl-allyl
kB	komplexer Bereich	VE	Valenzelektronen
L	Ligand	vh	vinyl-homoallyl
m	Multiplett		
M	Metall		
Me	Methyl		
min	Minute(n)		
M _n	zahlenmittlere Molmasse		
MS	Massenspektrum		
M _w	gewichtsmittlere Molmasse		
NMR	kernmagnetische Resonanz		
PDI	Polydispersionsindex		

A Einleitung

1 Strukturelle und elektronische Parameter von Metallocenen

Die Synthese von Ferrocen wurde von zwei Arbeitsgruppen zeitgleich und unabhängig voneinander beschrieben und zwar von Kealy und Pauson im Dezember 1951 in *Nature* und wenig später von Miller, Tebboth und Tremaine in *Journal of the Chemical Society*.^[1,2] Die unerwartete Stabilität von Ferrocen wurde erst durch die Struktur, die wenige Monate nach der Synthese von Wilkinson^[3] durch experimentelle Befunde postuliert und von Fischer^[4] durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde, verständlich. Aufgrund der parallelen Anordnung der Cyclopentadienyl-Ringe (Cp) und der Einbettung des Eisens zwischen die Cp-Ringe wird die Struktur des Ferrocens auch als Sandwich-Struktur bezeichnet. In den folgenden Jahren stieg die Bedeutung des Cyclopentadienyl-Liganden in der metallorganischen Chemie. So sind bis heute die Bis(cyclopentadienyl)-Metallkomplexe für fast alle d-Metalle^[5] sowie zahlreiche Hauptgruppenmetalle^[6] synthetisiert und charakterisiert worden. Im chemischen Sprachgebrauch werden Komplexe, die sich vom Ferrocen (Abb. 1, Typ I) ($M = \text{Fe}$) ableiten auch als Metallocene bezeichnet. In Metallocenen, bei denen das Zentralatom noch weitere Liganden trägt, stehen die Cp-Ringe gewinkelt zueinander (Abbildung 1, Typ II). Aus Sicht der Molekülsymmetrie ergibt sich für die Metallocene des Typs I eine D_{5d} - (staggered) oder D_{5h} -Symmetrie (eclipsed); die Metallocene des Typs II hingegen besitzen maximal eine C_{2v} -Symmetrie.

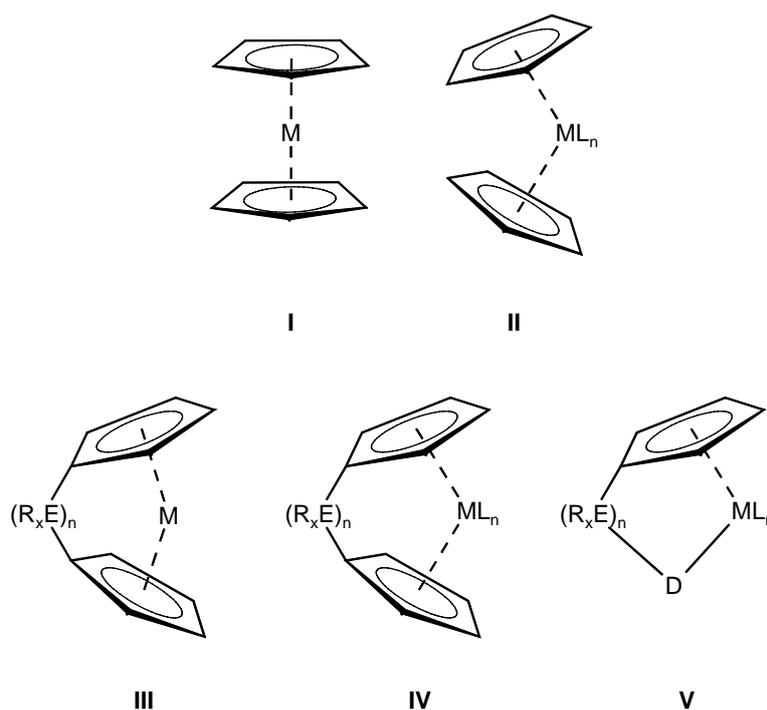


Abbildung 1: Strukturtypen von Metallocenen

Bei Komplexen, in denen die beiden Cp-Ringe des Metallocens über ein Element E miteinander verbunden sind, handelt es sich um sogenannte *ansa*-Metallocene (*ansa* = lat. Henkel), die auch als Metallocenophane, in Anlehnung an die strukturelle Verwandtschaft zu den Paracyclophanen, bezeichnet werden. Leitet sich das verbrückte Metallocen vom Metallocen-Typ I ab, so spricht man von einem gespannten Metallocenophan (Abbildung 1, Typ III); ein ungespanntes Metallocenophan (Abbildung 1, Typ IV) leitet sich von einem Metallocen des Typ II ab. Eine weitere wichtige Verbindungsklasse, die in enger Verwandtschaft mit den Metallocenen steht, ist der Strukturtyp V, *Constrained Geometry Complexes* (CGC's) (Abbildung 1), bei dem ein Cp-Ring durch einen anionischen oder neutralen Donorliganden (2- oder 3-Elektronen-Donor) ersetzt ist.^[7] Neben unsubstituierten Cp-Liganden können auch substituierte C₅-Ringe, sofern sie zur η^5 -Koordination geeignet sind, in Metallocenen vorkommen. Mit den Metallocenen verwandt sind Verbindungen, bei denen einer der beiden Cp-Liganden oder beide durch größere Ringsysteme, wie z. B. C₆-Aromaten (η^6) oder auch Cycloheptatrienyl (η^7), ersetzt sind.

Die Möglichkeit Metallocene durch unterschiedliche Verbrückungen als auch verschiedene Substituenten an den Cp-Ringen zu derivatisieren, macht ihre Chemie sehr vielfältig. Derartige Manipulierungen beeinflussen die geometrischen und elektronischen Eigenschaften und somit auch eine mögliche technische Anwendung. So finden gespannte Metallocenophane Verwendung als Edukte für metallorganische Polymere.^[8] Das Potential der ungespannten Metallocene in der homogenen Ziegler-Natta Olefinpolymerisation wird aus akademischer Sicht durch die enorme Anzahl an Übersichtsartikeln in der Vergangenheit deutlich.^[9] Die CGC's, die als „Abkömmlinge“ der Metallocenophane angesehen werden können, eignen sich besonders als Katalysatoren in der Copolymerisation mit höheren α -Olefinen.^[10] Die Metallocenophane wie auch die CGC's finden bereits industrielle Nutzung.

Metallocene der späten Übergangsmetalle, insbesondere der Gruppe 8, Eisen und Ruthenium, gehören zu Vertretern des Typs I, in dem die Cp-Liganden eine parallele Anordnung zueinander einnehmen. Eine Verbrückung über ein oder mehrere Atome führt zu einer Abwinkelung der Cp-Ringe aus der parallelen Anordnung (Abbildung 1, Typ III) und damit zu einer deutlichen Veränderung der Molekülgeometrie; so wird die Symmetrie von D_{5h} bei einem symmetrischen Brückenfragment auf C_{2v} herabgesetzt. Ein Maß für die resultierende Molekülspannung sind der Kippwinkel (*tilt angle*) α (Winkel der Cp-Ebenen

zueinander), der intramolekulare Deformationswinkel δ (Winkel zwischen den Vektoren vom Zentralmetall zu den Ringmittelpunkten (Cp^c)), der Winkel θ (Winkel zwischen den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Ringliganden und dem verbrückenden Element E) sowie der Winkel β , der die Abweichung des Brückenatoms von der Ebene des Ringliganden widerspiegelt. Die Größe dieser Winkel sind abhängig vom Abstand des Zentralmetalls zu Cp^c und wird somit von der Größe des Zentralmetalls und der Größe, der Natur und der Anzahl der verbrückenden Atome E beeinflusst (Abbildung 2).

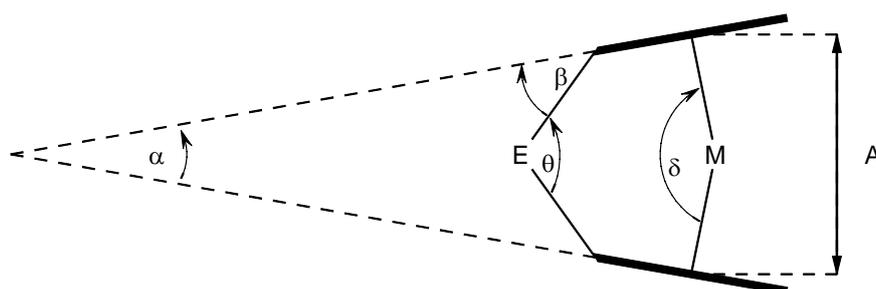


Abbildung 2: Deformationsparameter von $[n]$ Metallophenanen

Ein weiterer interessanter Parameter in Metallophenanen ist der Vektor d , der als Abstand rechtwinklig vom Vektor zwischen den Cp^c zum Metallzentrum definiert ist. Je größer d ist, umso leichter sollte das Metallzentrum für Reaktionen zugänglich sein, da die sterische Abschirmung durch die Cp-Liganden kleiner wird (Abbildung 3). Der prozentuale Unterschied Δ der Abstände d vom *ansa*-Metallophenan relativ zum unverbrückten Metallophenan, spiegelt den Einfluss der Brücke wider und zeigt an, wie weit das Metall zur offenen Seite der Cp-Liganden rückt.^[11]

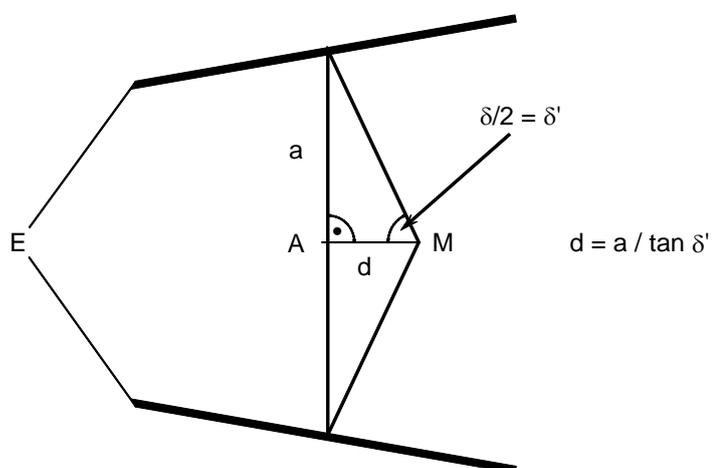


Abbildung 3: Berechnung der Lage des Metallzentrums

Neben den sterischen werden auch die elektronischen Eigenschaften durch eine Verbrückung beeinflusst. In Abbildung 4 ist das MO-Diagramm von Ferrocen skizziert. Es zeigt die Kombination der Orbitale der Cp-Liganden und des Eisens, wobei für dieses Orbitalschema eine D_{5d} -Symmetrie zugrunde gelegt wurde. Die Grenzorbitale e_{2g} , a_{1g} und e_{1g}^* können als nichtbindend betrachtet werden.^[12]

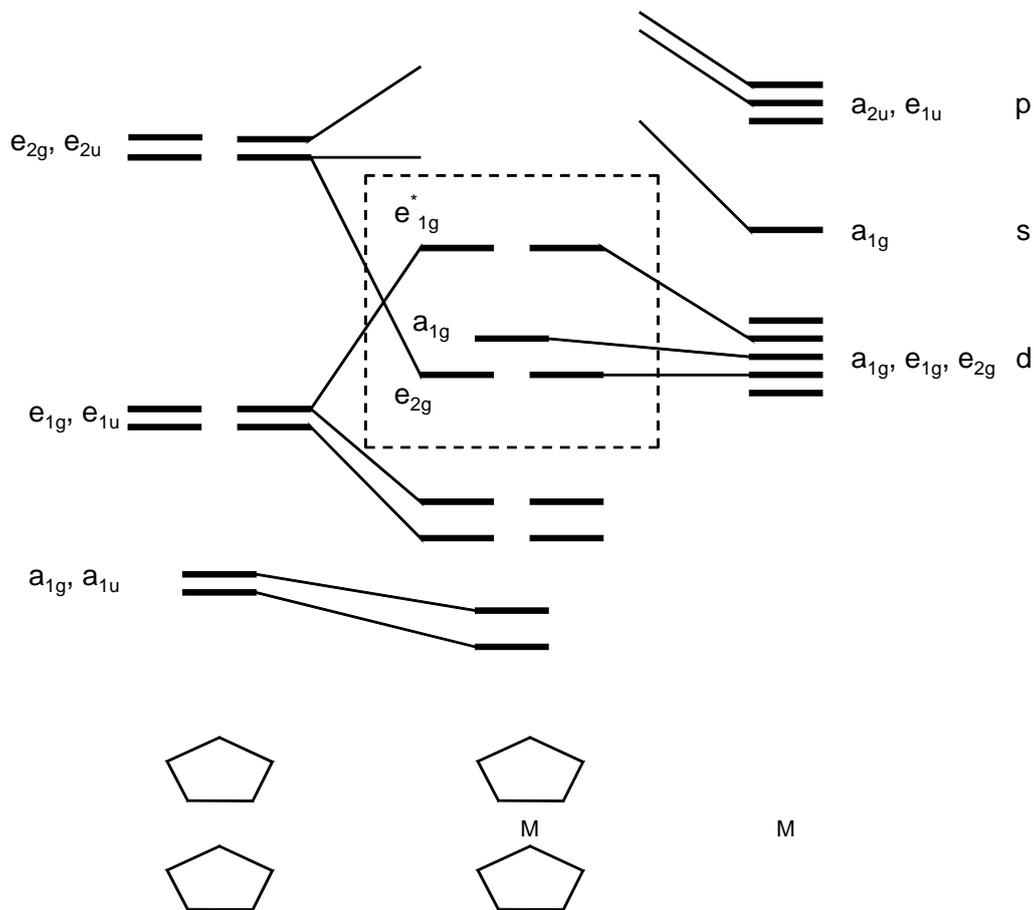


Abbildung 4: MO Diagramm des Ferrocens

Die Lage der Grenzorbitale verändert sich in Abhängigkeit des Winkels δ (Winkel zwischen den Cp^c und dem Metallzentrum) (Abbildung 5). Die Abwinkelung der Cp-Ringe zueinander ist verantwortlich für zwei Phänomene im Orbitaldiagramm, nämlich die Aufhebung der Entartung der Orbitale e_{2g} und e_{1g}^* , und die Destabilisierung des $2a_1$ -Orbitals bei gleichzeitiger Stabilisierung des b_1 -Orbitals. In einem 18 VE Komplex wird bei der theoretischen Abwinkelung der Cp-Liganden der HOMO–LUMO Abstand mit kleiner werdendem Winkel δ geringer.

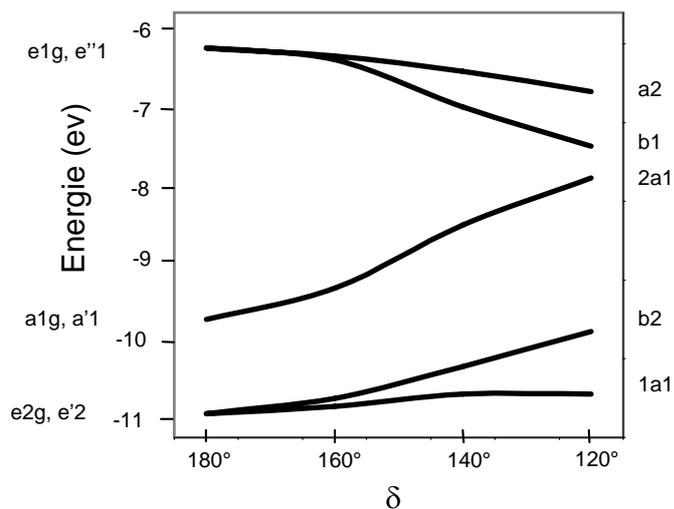


Abbildung 5: Abhängigkeit der Grenzorbitale vom Winkel δ

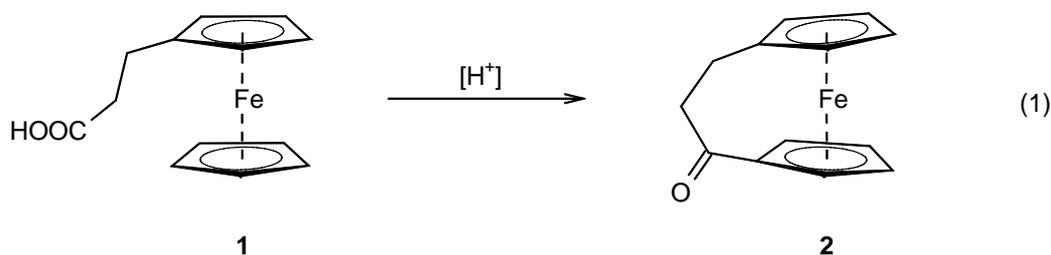
Gleiche Betrachtungen für Metallocene des Typs Cp_2ML_n (Abbildung 1, Typ II), sind komplexer und nicht direkt übertragbar. Anhand von Berechnungen konnte Green Vergleiche zwischen Ferrocen und einem hypothetischen triplett-Zirkonocen, bei dem zwei Elektronen jeweils ungepaart in verschiedenen Orbitalen vorliegen, anstellen.^[13] Aufgrund der unterschiedlichen Besetzung der Orbitale (18 vs. 14 VE Komplex) steigt die Gesamtenergie beim Ferrocen bei kleiner werdenden Winkel δ deutlich an, wohingegen die Energie im Zirkonocen fast konstant bleibt.

Die Veränderung der Geometrie als auch die des elektronischen Zustands der Metallocenophane im Vergleich zu den unverbrückten Metallocenen spiegelt sich in der veränderten Reaktivität wider. Friedel-Crafts-Acetylierungen sind beispielsweise bei einem Ferrocenophan, wie auch die Lithiierung der Cp-Liganden, nicht mehr möglich.^[14-16]

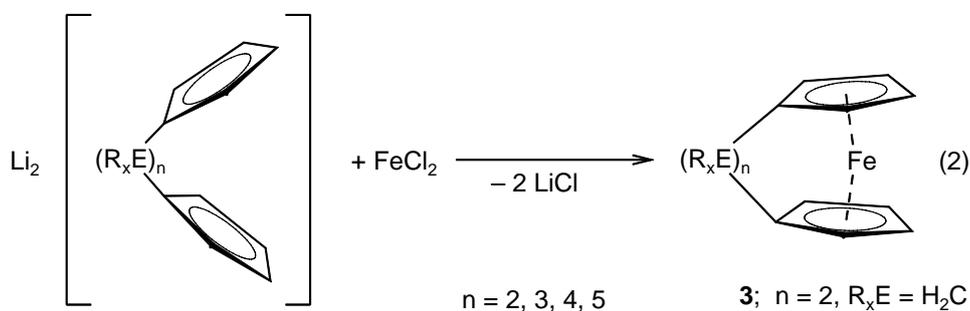
2 Gespannte Metallocenophane

Das erste verbrückte Ferrocenophan wurde wenige Jahre nach der Entdeckung des Ferrocens durch eine einfache säurekatalysierte Cyclisierung der β -Ferrocenylpropionsäure (**1**) synthetisiert (Gleichung 1).^[17] Die Verbrückung über drei Kohlenstoffatome bewirkt, dass die Cp-Liganden aus ihrer parallelen Lage in eine leicht gekippte Anordnung übergehen, was an einem *tilt angle* von $\alpha = 8.8^\circ$ abgelesen werden kann. Das [3]Carbaferrocenophan **2** zeigt somit eine moderate Spannung (die „3“ in eckigen Klammern bezieht sich bei dieser

Nomenklatur auf die Anzahl der Atome in der Brücke, „Carba“ definiert das Brückenelement).



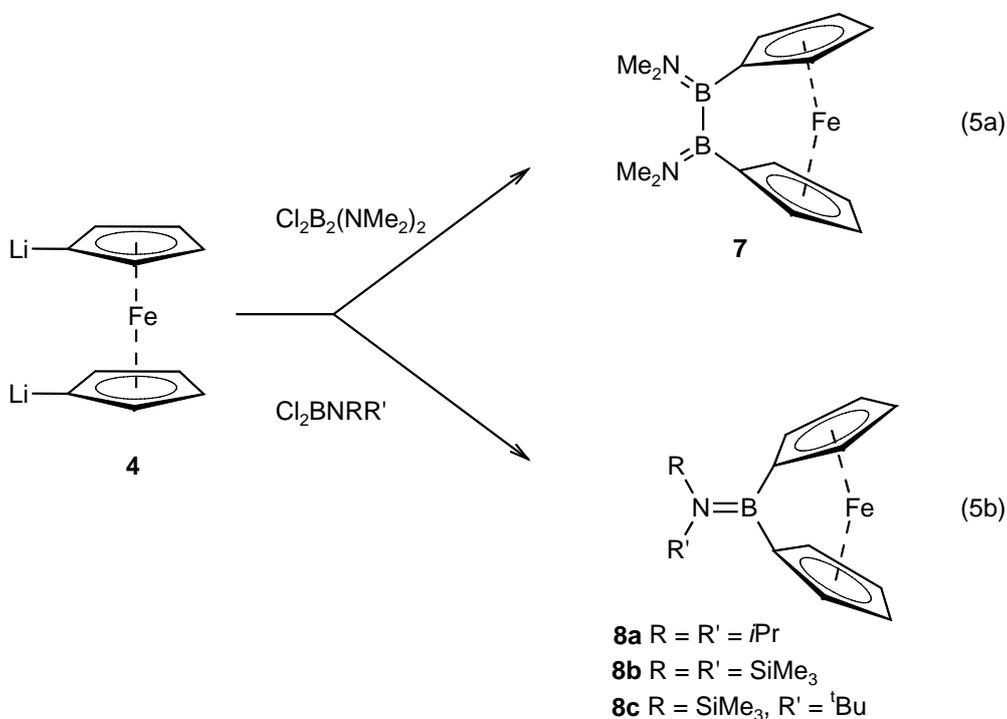
Alternativ können entsprechende Ferrocenophane, die in der Regel nur eine moderate Gerüstspannung aufweisen, auch über Salzeliminierungen zwischen Bis(cyclopentadienyl)-Dianionen und FeCl_2 dargestellt werden (Gleichung 2).^[18] Jedoch ist dieser Syntheseweg unselektiv und führt aufgrund von Dimerisierungs- und Oligomerisierungsreaktionen zu einer Reihe von Produkten. Allerdings gelang Letzner *et al.* auf diesem Weg die Synthese des [2]Carbaferrocenophans (**3**), das einen *tilt angle* $\alpha = 23^\circ$ aufweist und bis dahin das höchstgespannte Ferrocenophan darstellte.^[14]



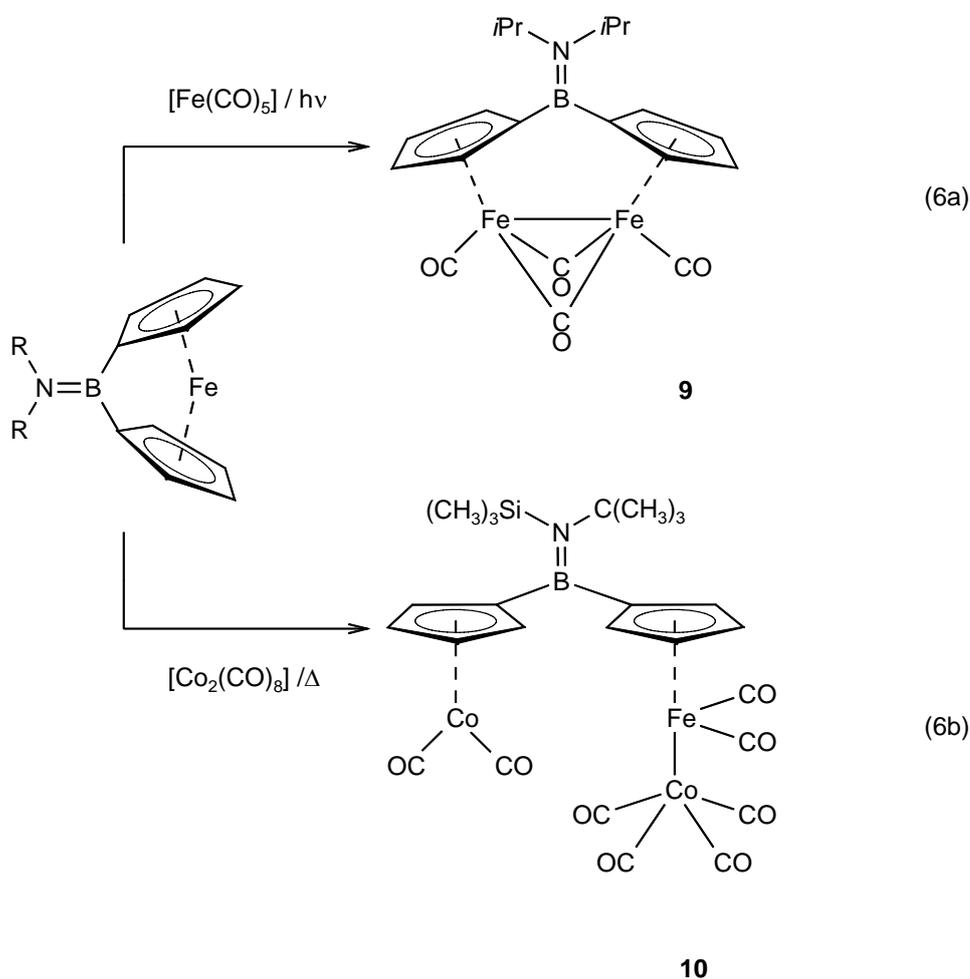
Die ersten Ferrocenophane, die nur über ein Atom verbrückt sind, wurden 1975 von Osborne *et al.* synthetisiert. Die Darstellung dieser [1]Silaferrocenophane **5a** und **5b**, die einen *tilt angle* von $\alpha \approx 19.2^\circ$ besitzen, gelingt durch Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen (**4**) mit R_2SiCl_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) (Gleichung 3).^[19]

verbrückten Komplex. Auch diese Verbindungen lassen sich, wie schon weiter oben erwähnt, thermisch zu hochmolekularen Poly(ferrocenylgermanen),^[30] Poly(ferrocenylstannanen),^[28] Poly(ferrocenylphosphinen)^[31] und Poly(ferrocenylsulfiden)^[28] polymerisieren.

Bis auf eine Ausnahme sind [1]Ferrocenophane, die über ein Element der zweiten Periode verbrückt sind, unbekannt. Aufgrund der kleinen Kovalenzradien dieser Elemente kann eine sehr hohe Molekülspannung der entsprechenden [1]Metallophenane erwartet werden. 1997 wurde von den ersten [n]Boraferrocenophanen ($n = 1, 2$) von zwei Arbeitsgruppen gleichzeitig berichtet. Die Arbeitsgruppe um M. Herberhold stellte ein [2]Boraferrocenophan^[32] vor, dessen Kristallstruktur bislang unbekannt ist (Gleichung 5a). Die Arbeitsgruppe um H. Braunschweig synthetisierte die ersten [1]Boraferrocenophane, die mit $\alpha = 32^\circ$ den größten bislang bekannten *tilt angle* aufweisen (Gleichung 5b).^[33,34] Dies ist bislang das einzige Beispiel für ein [1]Ferrocenophan bei dem das Ferrocen über ein Brückenelement der 2. Periode verbrückt ist. Die Darstellung der Verbindungen **7** und **8a-c** erfolgt durch Umsetzung des metallierten Ferrocens **4** mit 1,2-Dimethylamino-1,2-dichlorodiboran(4) bzw. Dialkylaminodichlorboranen mit sterisch anspruchsvollen Alkylsubstituenten.

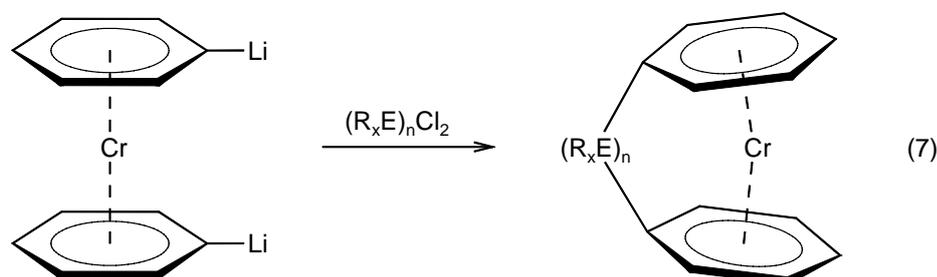


Die Verbindungen **8a-c** lassen sich, was aufgrund der hohen Molekülspannung zu erwarten ist, als Edukte für die thermisch induzierte ROP verwenden. Die ringöffnende Polymerisation, die laut DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) bei 190°C startet, liefert ein Polymeres, das sich aufgrund seiner Unlöslichkeit einer Analyse entzieht. Der Grund hierfür ist möglicherweise die Präsenz der sterisch anspruchsvollen Aminogruppen.^[34] Die Reaktivität der [1]Borametallophenane ist nicht nur wegen der ROP chemisch sehr interessant, sondern auch beispielsweise die Reaktion mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ unter Bestrahlung. So liefert die Reaktion unter Spaltung einer $\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})$ Bindung einen zweikernigen Eisenkomplex **9** (Gleichung 6a). Eine ähnliche Reaktion findet zwischen **8c** und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ statt, bei der der dreikernige Metallkomplex **10** isoliert werden konnte (Gleichung 6b).^[34,35]



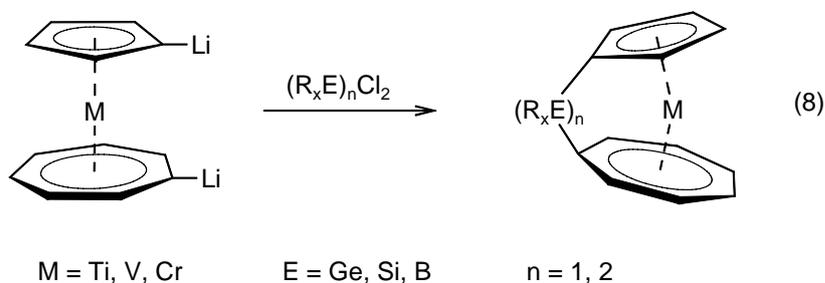
Die Verbrückung von Dibenzolchrom wurde von Elschenbroich durchgeführt, die ganz analog zu den Ferrocenophanen durch Salzeliminierung ausgehend von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2\text{Cr}]$ mit Diphenyldichlorsilan bewerkstelligt wurde.^[36] Dieses [1]Silachromarenophan weist einen Winkel α von 14° auf. Die in den folgenden Jahren

synthetisierten [1]Silachromarenophane, die andere Alkylsubstituenten an der Si-Brücke tragen, weisen ähnliche Kippwinkel auf (Gleichung 7).^[37]



Entsprechende Bor-verbrückte Komplexe wurden von Braunschweig *et al.* 2004 veröffentlicht.^[38] [1]Borachromarenophane besitzen, wie zu erwarten ist, mit 26.6° einen größeren Kippwinkel als die entsprechenden Silizium-verbrückten Komplexe. Der Winkel α in [2]Borachromarenophan ist kleiner und beträgt etwa 10.1° .

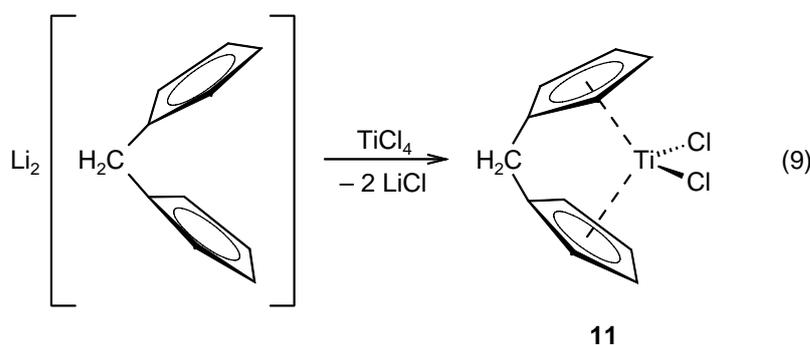
1997 ist erstmalig über metallocenartige Verbindungen berichtet worden, bei denen ein Cp Ligand formal durch Cycloheptatrienyl (CHT) ersetzt wurde. Elschenbroich führte für diese Verbindungsklasse einen Trivialnamen am Beispiel des Vanadiums ein, „Trovacen“ $[(\eta^7\text{-Tropylium})\text{Vanadium}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})]$.^[39] Dieser Trivialname wurde von Tamm *et al.* auf das analoge Titan übertragen (Troticen). Diese Verbindungen lassen sich ebenfalls mit Lithiumalkylen metallieren und mit entsprechenden Dihalogeniden verschiedener Elemente zu den [n]Trovacenophanen^[40] bzw. zu den [1]Troticenophanen^[41] umsetzen. Zeitgleich wurden in der Arbeitsgruppe um Braunschweig analoge Verbindungen des Chroms, [n]Trochrocenophane, mit Germanium, Silizium und Bor als Brückenelemente synthetisiert (Gleichung 8).^[42]



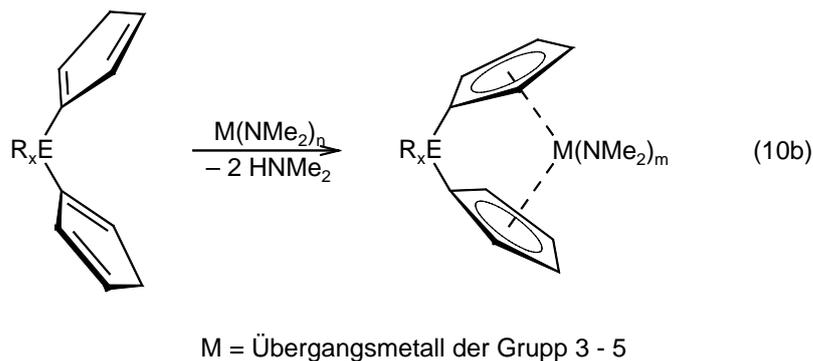
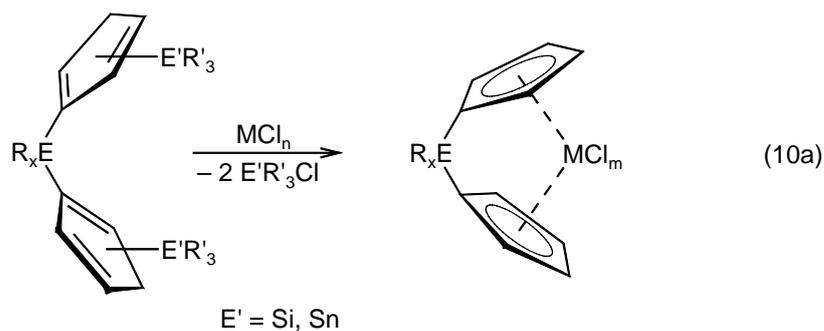
3 Ungespannte Metallocenophane

Die Metallocene der frühen Übergangsmetalle (Gruppe 3–5) entsprechen dem Strukturtyp II in Abbildung 1. Hier sind vor allem die Metallocene der Gruppe 4 mit Titan, Zirkon und Hafnium als Metallzentrum hervorzuheben, die hoch aktive und stereoselektive Katalysatoren in der Ziegler-Natta Polymerisation von Olefinen darstellen.^[9] Analog zu den [n]Ferrocenophanen sind auch die entsprechenden verbrückten Gruppe 4 *ansa*-Metallocene synthetisiert worden, die dem Strukturtyp IV in Abbildung 1 zuzuordnen sind. Im Gegensatz zu den Metallocen des Typ I, ist die Verbrückung kein schwerwiegender Eingriff in die Molekülgeometrie; bei symmetrischen Brücken bleibt die Symmetrie C_{2v} erhalten.

Die Synthese von *ansa*-Metallocenen des Typs IV erfolgt, wie in Gleichung 9 am Beispiel der Darstellung von [1]Carbatitanocenophan (**11**) gezeigt, durch Umsetzung eines dianionischen Liganden mit einem Metallhalogenid.^[43] Die Syntheseroute, die sich eignet um gespannten Metallocenophane darzustellen, gelingt nicht. Die Sandwichkomplexe des Typs II lassen sich nicht zum $M'_2[(\eta^5-C_5H_4)_2MX_n]$ ($M = \ddot{U}M$ Gruppe 3 – 5; $M' = \text{Alkali, Erdalkali}$; $X = \text{Halogen}$; $n = 1 - 3$) metallieren.



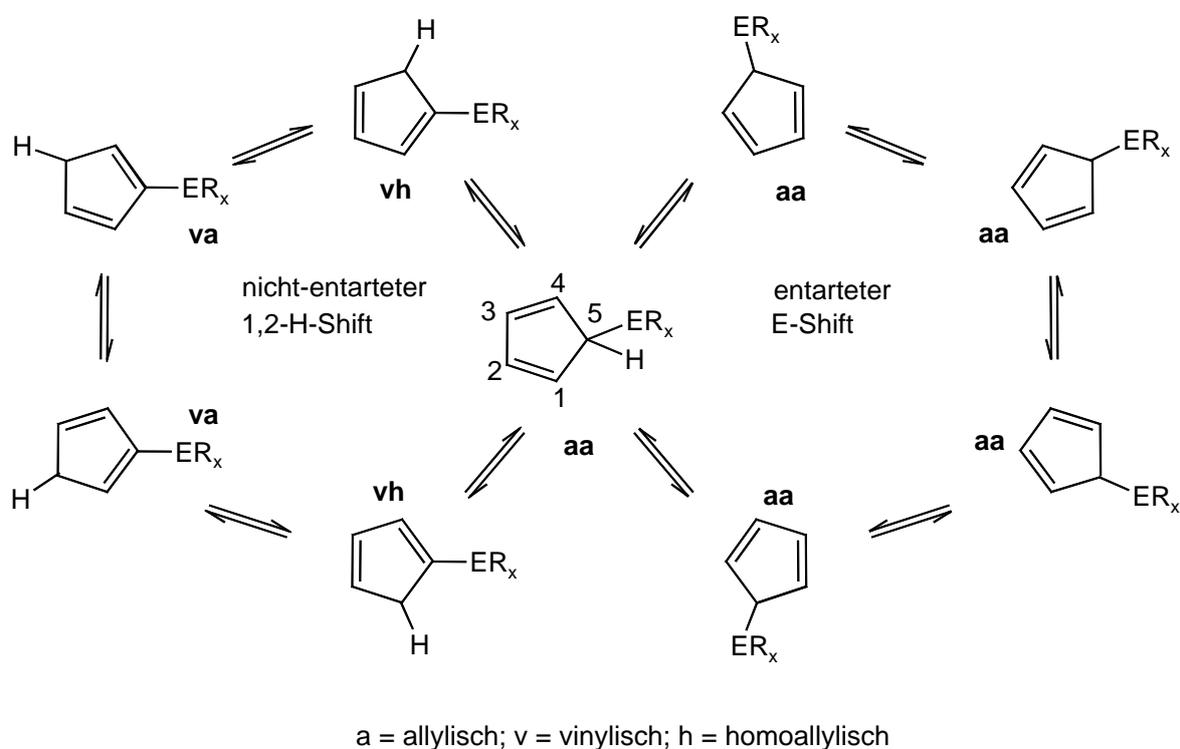
Die Mehrzahl der Metallocenophane der Gruppe 3–5 wurde auf dem oben beschriebenen Weg der Salzeliminierung synthetisiert. Alternativen zu diesem Syntheseprinzip sind gemäß Gleichung 10a die Umsetzung von Silyl-^[44,45] bzw. Stannyl-substituierten^[46] Bis(cyclopentadienyl)verbindungen des Typs $R_xE[\eta^1-C_5H_4(E'R'_3)]_2$ ($R_xE =$ verbrückende Einheit; $E'R'_3 = \text{SiMe}_3, \text{SnMe}_3$) mit geeigneten Metallhalogeniden. Oder die Reaktion von Bis(cyclopentadienyl)verbindungen mit Metallamiden (Gleichung 10b). Diese Syntheseverfahren kommen vor allem dann zum Einsatz, wenn aufgrund der Unzugänglichkeit der dianionischen Ligandenvorstufe der Weg der Salzeliminierung nicht beschritten werden kann.



Auf diesen Synthesewegen sind bis heute zahlreiche Metallocenophane synthetisiert worden, die sich in ihren Brückenfragmenten, ihrem Substitutionsmuster an den Ringliganden oder in ihrem Zentralmetall unterscheiden. Bei den *ansa*-Metallocenen der 4. Gruppe sind die Komplexe, die durch Kohlenstoff oder Silizium verbrückt sind, am besten untersucht.^[9] Es gibt wenige Beispiele für Germanium-^[47] und Phosphor-verbrückte^[48] Gruppe 4 Metallocenophane und bislang nur ein Beispiel für einen Arsen-verbrückten Komplex.^[49] Entsprechende Beispiele für Zinn und Schwefel sind in der Literatur nur in Patenten abgedeckt. Beispiele für Selen als Brückenatom sind gänzlich unbekannt.

Da die ungespannten Metallocene nur durch die Ligandenvorstufen synthetisierbar sind, sind die Bis(η^1 -cyclopentadienyl) Verbindungen der Form $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ER}_x$ in der Vergangenheit sehr intensiv untersucht worden. Hier hervorzuheben sind die Arbeiten von Jutzi *et al.* über die Synthese und Eigenschaften von η^1 -koordinierten E-Cp-Verbindungen (E = Hauptgruppenelement).^[50] Diese Systeme zeigen ein dynamisches Gleichgewicht, was von Jutzi am System $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ER}_x$ intensiv untersucht wurde. Diese Fluktuationen werden durch zwei verschiedene sigmatrope Umlagerungen hervorgerufen, zum einen die entartete 1,2-Umlagerung der ER_x -Gruppe, zum anderen die nicht entartete 1,2-Wasserstoff Verschiebung,

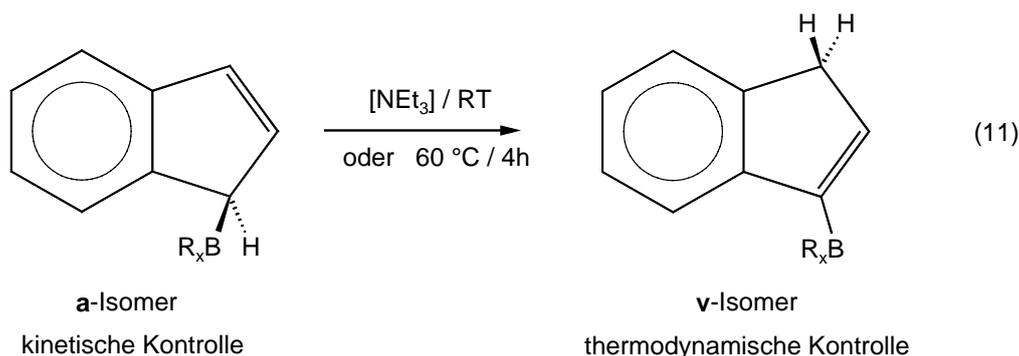
die zu drei Konstitutionsisomeren führt. Dieses dynamische Verhalten ist in Schema 1 dargestellt.



Schema 1: Konstitutionsisomere von $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ER}_x$

Die Isomere können aufgrund der Lage der Doppelbindungen zur ER_x -Gruppe definiert werden, angefangen von *allylisch-allylisch* (**aa**) über *vinylisch-allylisch* (**va**) bis hin zu *vinylisch-homoallylisch* (**vh**). Es zeigten sich große Unterschiede im dynamischen Gleichgewicht in verschiedenen E-Cp-Verbindungen. Intensive Untersuchungen ergaben, dass das dynamische Gleichgewicht von drei Faktoren abhängt; (i) der Natur des Hauptgruppenelements, (ii) den weiteren Liganden am Hauptgruppenelement und (iii) den Substituenten am Cp Ring.^[50] Die Verbindungsklasse der Cyclopentadienylborane^[51,52] sowie der Indenylborane^[52] wurde in diesem Zusammenhang ebenfalls intensiv untersucht. Die Cyclopentadienylborane liegen in Lösung bei Raumtemperatur nur in den **va** und **vh** isomeren Formen vor. Das **aa** Isomere lagert sich nach seiner Bildung irreversibel ab $-15\text{ }^\circ\text{C}$ in die thermodynamisch stabileren Isomere um. Dies kann durch den Lewis-sauren Charakter des Boratoms, dessen p_z -Orbital mit den π -Elektronen der Doppelbindung in Wechselwirkung tritt, erklärt werden.^[53]

Wie erwähnt beeinflussen Substituenten am Cp-Liganden das dynamische Gleichgewicht. So lässt sich bei den Indenylboranen, bei dem das Indenylfragment einem α -, β -substituierten Cp-Ring entspricht, das unter kinetischer Kontrolle entstandene Produkt isolieren. In diesem Isomer ist das Bor an einen sp^3 -Kohlenstoff gebunden und somit sind keine Wechselwirkungen zu π -Elektronen möglich. Dieses Isomer, das aufgrund der Stellung der Doppelbindung zum Boratom als *allylisches-Isomer (a-Isomer)* bezeichnet wird, kann thermisch oder unter Verwendung katalytischer Mengen an Lewis-Basen in das thermodynamisch stabilere Isomer überführt werden. In diesem Isomer, bei dem die Doppelbindung nun in *vinylischer Position* zum Bor steht (*v-Isomer*), ist das Bor an einen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff gebunden. In dieser Bindungssituation lässt sich eine Wechselwirkung mit den Elektronen der Doppelbindung und dem p_z -Orbital des Bors nachweisen. So zeigt sich in Kristallstrukturen ein kleinerer B–C Abstand im Falle eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs im Vergleich zu einer entsprechenden Bindung an einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff (Gleichung 11).^[35]

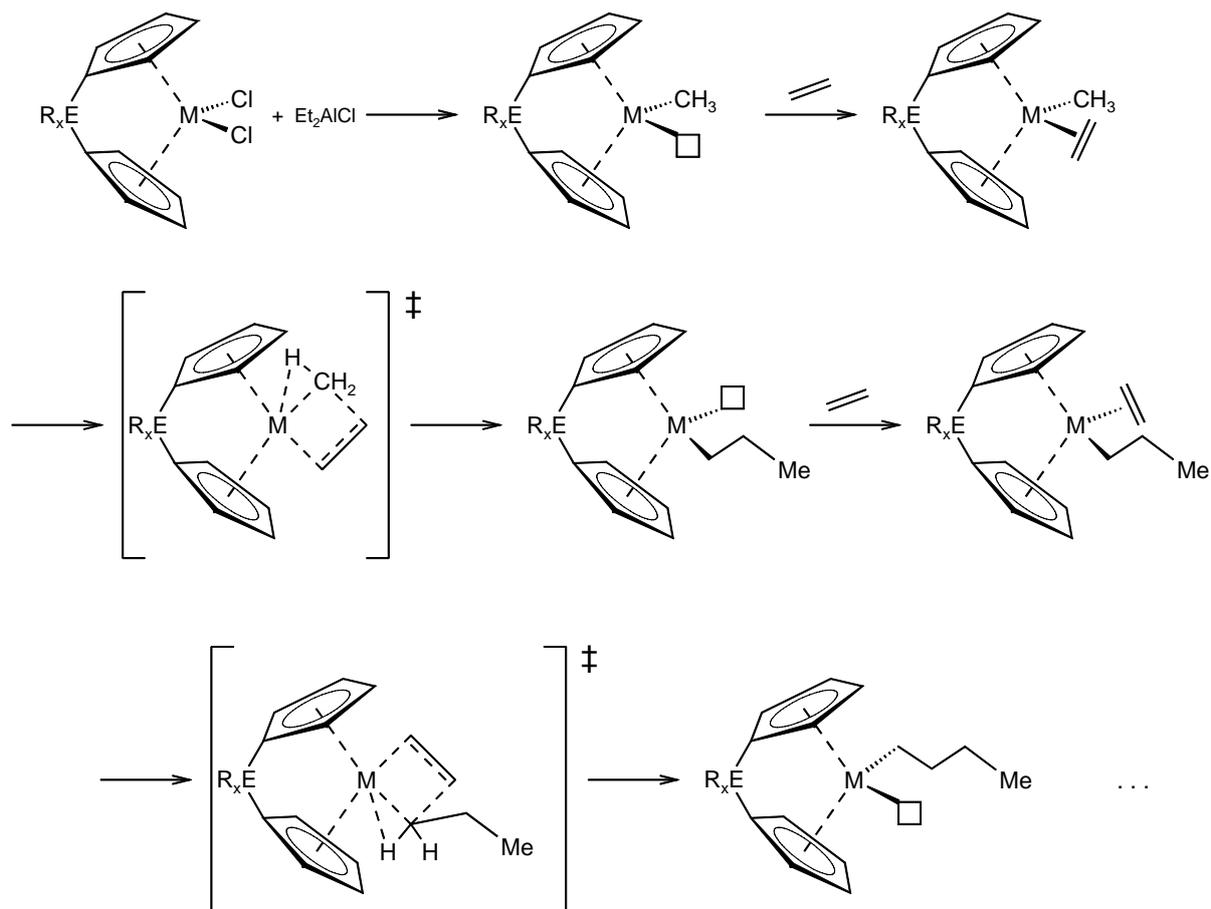


4 Ziegler-Natta Olefinpolymerisation

4.1 Allgemeine und mechanistische Aspekte

Die Metallocene und die ungespannten Metallocenophane der Gruppe 4 Metalle können als Katalysatorvorstufen in der homogenen Ziegler-Natta Polymerisationen dienen. Aufgrund der schlechten Aktivitäten des Katalysatorsystems Metallocen/ Chlordi(ethyl)alan (Et_2AlCl), dienten die Metallocene anfänglich nur als Modellverbindungen, um Einblicke in die mechanistischen Schritte der Ziegler-Natta Olefinpolymerisation zu erhalten.^[9b] 1957 zeigten Breslow *et al.*^[54] und Natta *et al.*,^[55] dass Titanocendichlorid [Cp_2TiCl_2] in einer homogenen Mischung mit Et_2AlCl , also unter den bei der Ziegler-Katalyse üblichen Bedingungen, Ethen zu polymerisieren vermag. In den folgenden Jahren wurde aus

spektroskopischen Beobachtungen der Austausch von Liganden, die Polarisierung der Ti-Cl Bindung durch die Lewis-sauren Aluminiumzentren und die Insertion des Olefins in die Ti-R Bindung abgeleitet.^[56] Eine Frage blieb bis zu diesem Zeitpunkt jedoch offen, ob das Olefin sich an einen Dimetallkomplex anlagert, was von Natta, Patat, Reichert und Henrici-Olivé vertreten wurde,^[57] oder ob das Olefin nur mit dem isolierten Komplex-Kation in Wechselwirkung treten kann, wie es von Shilov vorgeschlagen wurde.^[58] Erst die kinetischen Studien von Reichert und seinen Mitarbeitern gaben ein nützliches Konzept zum Verständnis solcher Alkylalan-aktivierter Metallocen-Katalysatorsysteme.^[57c,d,59] Während einer Polymerisation kann sich die aktive Spezies im „wachsenden“ oder „ruhenden“ Zustand befinden. Dieses Modell wurde von den Arbeitsgruppen um Fink und Eisch durch eingehende kinetische Studien weiter ausgearbeitet.^[60] Sie konnten an gekoppelten Gleichgewichten zeigen, dass die Kontaktionenpaare dem „ruhenden“ Zustand und das freie Metallocenkation dem „wachsenden“ Zustand entsprechen. Eine theoretische Arbeit aus dem Jahre 1999 von Ziegler *et al.* beschreibt die Situation unter ähnlichen Gesichtspunkten.^[61] Zunächst muss das Olefin das Gegenion aus der Koordinationssphäre verdrängen, um am kationischen Metallzentrum koordinieren zu können. Nach der Insertion des Olefins in die Metall-Alkyl Bindung besteht die Möglichkeit, dass das Gegenion sich wieder an die freie Koordinationstelle zurück koordiniert oder das nächste Olefin in Wechselwirkung mit dem Metallzentrum tritt. Bei hohen Olefinkonzentrationen ist die Koordination weiterer Olefinmoleküle bevorzugt, dies entspricht dem oben erwähnten „wachsenden“ Zustand, wohingegen der „ruhende“ Zustand dem des koordinierten Gegenions an das Metallzentrum entspricht. Dies würde auch erklären, warum die auf Metallocenen basierenden Katalysatoren, die mit Alkylaluminiumhalogenid aktiviert wurden, Propen nicht polymerisieren. Die Koordinationsfähigkeit höherer Olefine ist, bedingt durch sterische Faktoren, geringer und somit nur unzureichend in der Lage die Aluminat-Ionen vom Metallzentrum zu verdrängen. Ein Polymerisationsmechanismus der Ziegler-Natta-Polymerisation für die Übergangsmetalle der 3. und 4. Gruppe wurde von Cossee und Arlman vorgeschlagen.^[62] Dieser Mechanismus besteht im Wesentlichen aus zwei Schritten; i) Koordination des Olefins an der freien Koordinationstelle des Metallkations und ii) der Insertion des Olefins in die Metall-Kohlenstoff-Bindung des Alkylrestes. Im Übergangszustand wird eine viergliedrige Zwischenstufe vermutet, in der es zu stabilisierenden α -agostischen Wechselwirkungen zwischen dem Metallzentrum und α -Protonen des Alkylrestes kommen kann.^[63] Dieser Mechanismus ist am Beispiel eines *ansa*-Metallocens in Schema 2 skizziert.



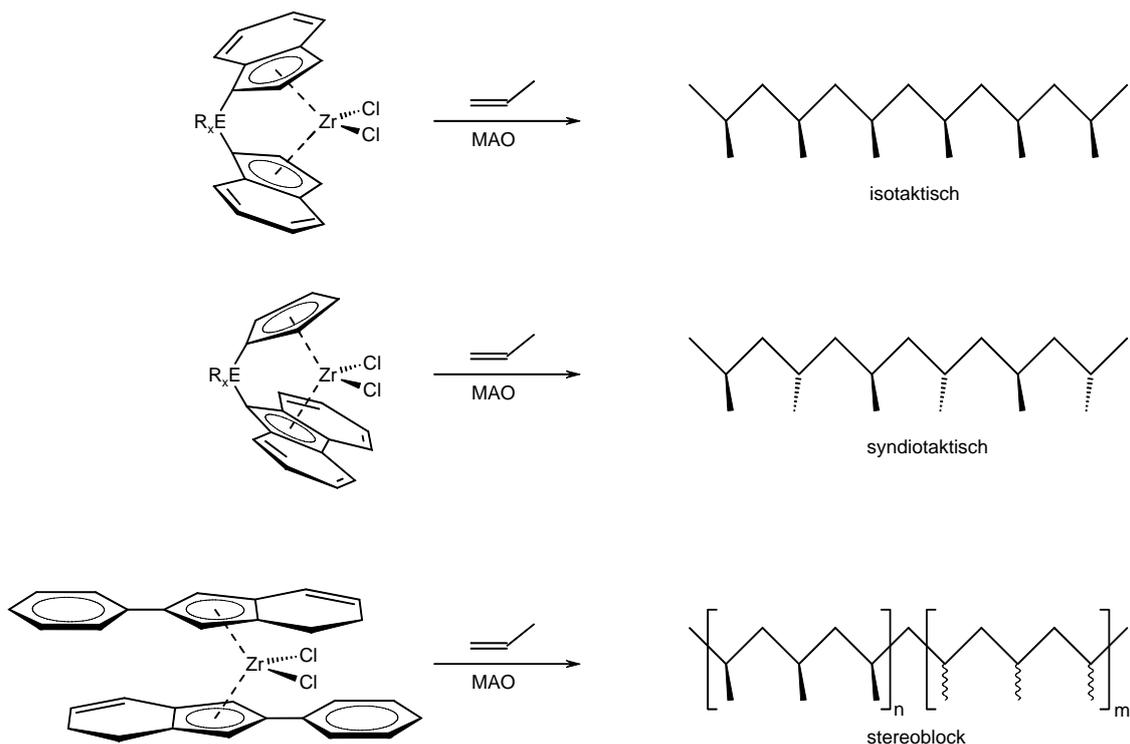
Schema 2: Polymerisationsmechanismus in der homogenen Ziegler-Natta-Polymerisation von α -Olefinen am Beispiel eines *ansa*-Metallocens

Bis 1980 waren die auf Metallocenen basierenden Katalysatorenssysteme in ihrer Aktivität den konventionellen Ziegler-Natta Katalysatoren weit unterlegen. Ein weiteres Manko war die katalytische Inaktivität gegenüber Propen. Als Konsequenz daraus war das Interesse, Metallocene als Katalysatoren in der Industrie einzusetzen, sehr gering.^[9b] Eine wichtige Entwicklung begann mit den Beobachtungen, dass, obwohl Ziegler-Natta Katalysatoren sehr Hydrolyse-empfindlich sind, auf Metallocenen basierende Katalysatorsysteme mit Spuren von Wasser eine enorme Aktivitätssteigerung aufweisen. Dieses Phänomen wurde von Kaminsky *et al.* intensiver untersucht. So konnte gezeigt werden, dass das inaktive System $[Cp_2ZrMe_2]-AlMe_3$ unter Zugabe von Wasser hoch aktiv wird.^[64] So berichtete Kaminsky eine Steigerung der Aktivität um das bis zu 10000-fache, verglichen zu den Metallocen-Alkylaluminiumhalogen-Systemen. Methylaluminoxan (MAO) wird durch teilweise Hydrolyse von $AlMe_3$ erhalten. Die Zusammensetzung und Struktur des MAO sind noch immer nicht zufrieden stellend geklärt. Untersuchungen von Sinn^[65] und Barron^[66] ergaben, dass eine Basisstruktur $[Al_4O_3Me_6]$ vorliegt, die aus vier

Aluminiumatomen, drei Sauerstoffatomen und sechs Methylgruppen besteht. Da die Aluminiumatome koordinativ nicht völlig abgesättigt sind, bilden diese Basisstrukturen größere Cluster und Käfige. Bei der Aktivierung des Metallocen-Katalysators durch MAO wird davon ausgegangen, dass zunächst die Halogenidliganden durch Methylgruppen vom MAO substituiert werden und anschließend eine Methylgruppe durch stark Lewis-saure Zentren im MAO abstrahiert wird, wodurch eine freie Koordinationsstelle entsteht. Der so entstandene kationische Metallocen-Komplex steht mit dem schwach koordinierenden anionischen polymeren MAO-Fragment in Wechselwirkung. Eine Erklärung der enormen Aktivitätssteigerungen der Metallocen-Katalysatoren in der Olefinpolymerisation bei Verwendung des MAO als Cokatalysator ist konnte bislang nicht endgültig gegeben werden.^[67]

4.2 Stereoselektive Propenpolymerisation

Die Verwendung von MAO als Cokatalysator ermöglicht auch die Verwendung der Metallocene als Katalysatoren. Schon kurz nach der Entdeckung des MAOs wurde durch Brintzinger^[68] and Ewen^[69] gezeigt, dass Titanocene, die ein bestimmtes Substitutionsmuster aufweisen, Propen unter Stereokontrolle zu isotaktischem Polypropylen polymerisieren. Kaminsky *et al.* konnten 1985 über ein Zirkonocenophan berichten, das ebenfalls Propen unter Stereokontrolle zu hochisotaktischem Polypropylen (PP) polymerisiert.^[70] Ewen und Razavi berichteten 1988 von einem Zirkonocenophan, dass nach Aktivierung mit MAO Propen zu syndiotaktischem PP polymerisiert.^[71] Die klassischen heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren sind nicht in der Lage, syndiotaktisches PP zu produzieren. Waymouth und Coates beschrieben 1995 ein sogenanntes „oszillierendes“ Katalysatorsystem, ein Metallocen, das während der Polymerisation durch Drehung der einem Hälfte des Ligandengerüsts um das Zentralmetall eine Symmetrieänderung erfährt (*rac* oder *meso*) und sich somit die Stereokontrolle ändert.^[72] Mit Hilfe solcher Katalysatorsysteme können Stereoblockpolymere erhalten werden. Eine Symmetrie-Taktizitäts-Beziehung, wie sie in Schema 3 gezeigt ist, geht auf die oben erwähnten Arbeiten von Brintzinger, Kaminsky, Ewen, und Waymouth zurück.^[68-72]



Schema 3: Symmetrie-Taktizitäts-Beziehung

Durch geeignete Ligandensymmetrie kann die Orientierung des prochiralen Olefins bei der Koordination an das Metallzentrum beeinflusst werden. Die Abbildung 6 zeigt die vier möglichen Positionen ($R^1 - R^4$) der Methylgruppe des Propens, die sich energetisch voneinander unterscheiden. In dem in Abbildung 6 gezeigten Beispiel ist die Position R^4 energetisch bevorzugt, was zu einer bevorzugten Ausrichtung des Monomeren führt und somit diese Koordinationsstelle eine Stereokontrolle ausführt.^[9e-i] Die Positionen R^1 und R^2 sind aufgrund sterischer Wechselwirkungen zur *ansa*-Brücke, und somit zur „geschlossenen“ Seite des Katalysators blockiert. Die Position R^3 ist aufgrund der Raumbeanspruchung des anillierten Benzolrings vom Indenylfragment energetisch benachteiligt.

Besitzt der Komplex C_2 -Symmetrie, wird ein isotaktisches Polymer erwartet, da beide Koordinationsstellen die gleiche sterische Bevorzugung hervorrufen. Ist hingegen die Symmetrie des Katalysators C_s , so erwartet man ein syndiotaktisches Polymer, da sich beide Koordinationsstellen wie „Bild und Spiegelbild“ zueinander verhalten und sich somit das Monomere abwechselnd „links“ und „rechts“ orientiert koordiniert wird.

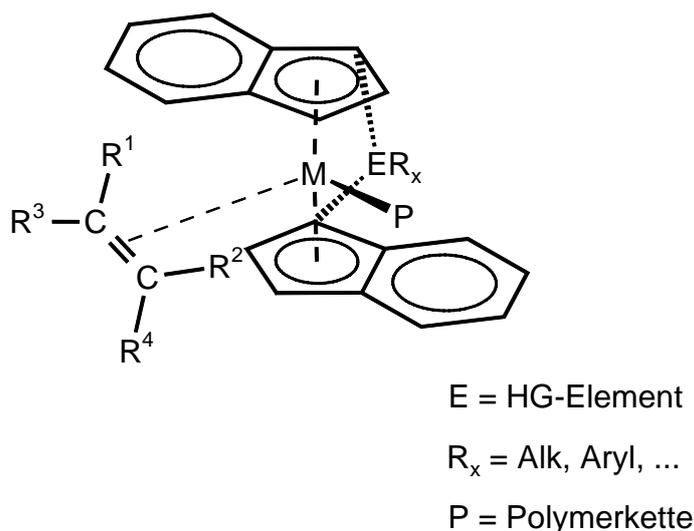


Abbildung 6: Orientierungsmöglichkeiten eines prochiralen Olefins an die polymerisationsaktive Seite eines Metallocen-Katalysators

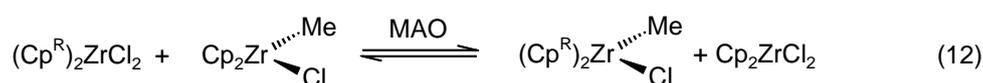
In den letzten 15 Jahren wurden von zahlreichen Arbeitsgruppen eine ganze Reihe von Metallocenen und Metallocenophanen synthetisiert und auf ihre Aktivität, vor allem aber auf ihren Einfluss auf die Taktizität von prochiralen Olefinen untersucht. Hervorzuheben sei hier die Arbeitsgruppe um H.G. Alt, die über 600 verschiedene Metallocene und *ansa*-Metallocene untersucht haben.^[9e] Eines der großen Vorteile der Metallocen-Katalysatoren ist ihre Vielseitigkeit. Die Katalysatoren können in weiten Bereichen variiert werden, wodurch Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften erhalten werden. Die Eigenschaften mancher so erhaltener Polymere können mit Hilfe der klassischen Ziegler-Natta Katalysatorsysteme nicht erhalten werden.^[9b,73]

4.3 Elektronischer Einfluss auf die Olefinpolymerisation

Während der Einfluss von sterischen Faktoren auf die katalytische Eigenschaften von Metallocenen recht gut untersucht ist, gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit dem elektronischen Einfluss des Ligandensystems bzw. dem Einfluss einer Verbrückung der Cp-Liganden auf die Katalysatoreigenschaften auseinandersetzen. Insbesondere *ansa*-Metallocene sind diesbezüglich kaum untersucht worden. Eine Abschätzung der elektronischen Eigenschaften wurde durch verschiedene Ansätze versucht.

Aufgrund der schlechten Isolierbarkeit und Handhabbarkeit einer kationischen Zirkonocenspezies, die den für die Polymerisation aktiven Komplex darstellt, sind Untersuchungen an Systemen wie $[(Cp^R)_2ZrCl(Me)]$, $[(Cp^R)_2Zr(CO)_2]$ und $[(Cp^R)_2ZrCl_2]$ durchgeführt worden. Beispielsweise berichtete Brintzinger *et al.* von Untersuchungen an

Gleichgewichten zwischen $[(\text{Cp})_2\text{ZrCl}(\text{Me})]$, die gleichzeitig als Referenz dient, und substituierten, als auch verbrückten Zirkonocendichloriden (Gleichung 12).^[74] Aus energetischen Gründen ist eine Zr–C Bindung gegenüber einer Zr–Cl Bindung bevorzugt. Geringe Unterschiede in der Elektrophilie des Metallzentrums beeinflussen die Lage des Gleichgewichts.



Cp^{R} = substituiertes Cp Ring
oder verbrücktes Ligandensystem

Dieses Gleichgewicht stellt sich nur in Gegenwart von katalytischen Mengen an MAO innerhalb weniger Minuten ein. Diese Untersuchungen ergaben, dass Me-Substituenten am Cp-Liganden durch induktive Effekte die Elektronendichte erhöhen. Weiterhin zeigte sich, dass SiMe_3 -Substituenten, als auch eine *ansa*- SiMe_2 -Brücke ebenfalls eine Erhöhung der Elektronendichte bewirken. Aufgrund des nicht geklärten Mechanismus dieser Reaktion ist es schwierig zu beweisen, dass sich das Gleichgewicht nur aufgrund der Unterschiede der Elektronendichte am Metallzentrum einstellt.

Eine weitere Methode, um die elektronischen Einflüsse von Substitutionsmustern zu quantifizieren, wurde von den Arbeitsgruppen um Bercaw, Green, Keister und Parkin beschrieben. Sie untersuchten unter Verwendung der Infrarot-Spektroskopie (IR) die Carbonyl-Schwingungsbanden einer Reihe von Zirkonocen-Dicarbonylkomplexen und die Reduktionspotentiale E° von entsprechenden Dichlorokomplexen.^[75] Die Lage der CO-Schwingungen hängt fast ausschließlich von der Elektronendichte am Metallzentrum ab und ist unabhängig von sterischen Faktoren des Ligandengerüsts. Je höher die Elektronendichte umso stärker ist die π -Rückbindung vom Metall zum Carbonyl und umso schwächer ist die C–O Bindung, deren Schwingung im IR-Spektrum beobachtet werden kann. Diese Art der Untersuchung der Elektronendichte am Metall bietet eine gute Möglichkeit den elektronischen Zustand des Zentralmetalls unabhängig von sterischen Einflüssen zu untersuchen. Die Reduktionspotentiale E° spiegeln ebenfalls die Elektrophilie des Metallzentrums wider, jedoch beeinflussen Substituenten, die in der Lage sind hohe Elektronendichten zu stabilisieren, das Reduktionspotential und „verfälschen“ somit den ermittelten elektronischen Zustand des Zentralmetalls. Aus den Ergebnissen der IR-Spektroskopie kann man die Substituenten nach ihrem Vermögen, die Elektronendichte zu

erhöhen, wie folgt einordnen: $t\text{Bu} > \text{Me} > \text{Me}_3\text{Si} > \text{H}$. Die Reduktionspotentiale weisen jedoch auf eine andere Reihenfolge hin; $\text{Me} > t\text{Bu} > \text{H} \geq \text{Me}_3\text{Si}$. Eine *ansa*-Brücke (E) reduziert diesen Untersuchungen zufolge die Elektronendichte, da sie durch die Fixierung der Cp-Liganden (Cp_2) und durch die Veränderung der geometrischen Parameter (stärkere Abwinkelung der Cp-Liganden zueinander) das Ligand-Akzeptor-Orbital (a_1) stabilisieren (Abbildung 7). Die Elektronendichte am Metall wird durch die stärkeren Rückbindungen zu den Cp-Ringen verringert, was somit im Gegensatz zu den Ergebnissen von Brintzinger, dass *ansa*-Brücken die Elektronendichte erhöhen, steht.

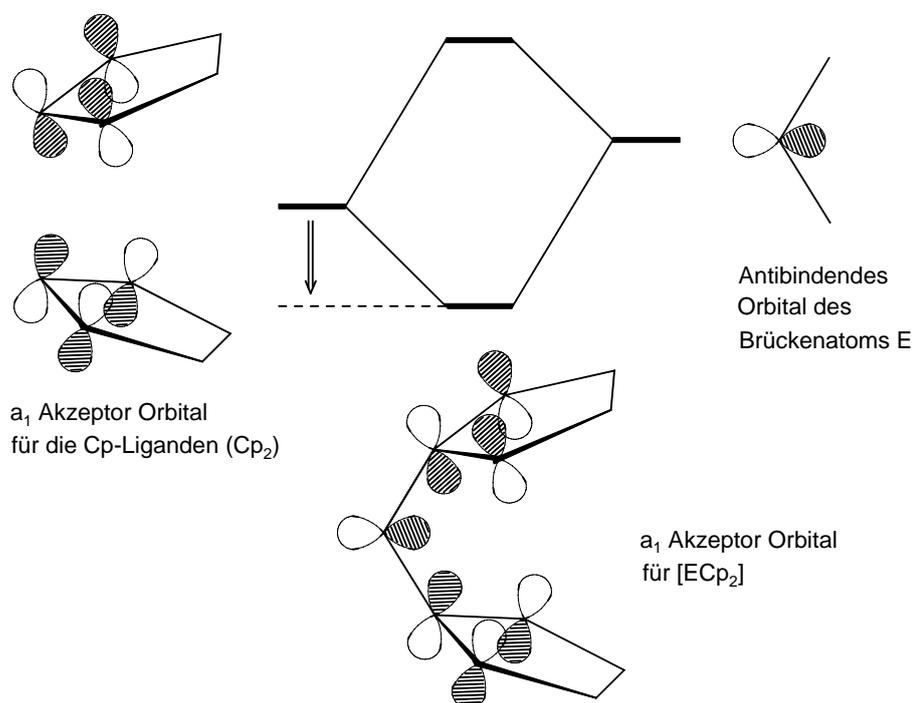


Abbildung 7: Stabilisierende Wechselwirkung des a_1 Akzeptor Orbitals der Cp-Liganden mit dem Antibindendem Orbital des Brückenatoms E

Eine weitere Alternative um elektronische Einflüsse von Substituenten an Zirkonocenen zu untersuchen, bietet die ^{91}Zr NMR Untersuchung. Benn und Rufinska berichteten bereits 1984, dass die beobachteten chemischen Verschiebungen in der ^{91}Zr NMR Spektroskopie nicht durch einfache Veränderungen der Elektronendichte interpretiert werden können.^[76] In grober Näherung kann man die chemische Verschiebung mit der Anregungsenergie des Übergangs eines Elektrons vom Grundzustand in den angeregten Zustand, dem HOMO-LUMO-Gap, invers korrelieren.^[77] Die Anregungsenergie ist wiederum abhängig vom Kippwinkel α , weshalb ein Zusammenhang zwischen der chemischen

Verschiebung und dem Winkel α existiert. Untersuchungen dieser Art wurden schon für verschiedene Ferrocene mittels der ^{57}Fe NMR Spektroskopie beschrieben.^[78] Janiak *et al.* untersuchten den Einfluss von Substituenten an den Cp-Liganden $[(\text{C}_5\text{H}_{5-x}\text{R}_x)_2\text{ZrCl}_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, t\text{Bu}, x = 1-5$), auf die chemische Verschiebung des Zirkons in der ^{91}Zr NMR Spektroskopie sowie deren Einfluss auf die Polymerisationsaktivitäten.^[79] So ließ sich eine lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des Zirkons relativ zu der Anzahl der Me-Gruppen bzw. der *t*Bu-Gruppen aufstellen. Ein Zusammenhang zwischen den beobachteten chemischen Verschiebungen im ^{91}Zr NMR Spektrum und den Polymerisationsaktivitäten konnte nicht festgestellt werden. Janiak bemerkt, dass diese Methode elektronische Veränderungen zu quantifizieren nur für eine Reihe von sehr ähnlichen Systemen nützlich und sinnvoll sein kann. Dabei sind Systeme gemeint, bei denen die Umgebung des Metallzentrums nahezu unverändert bleibt.^[79a]

5 Borametalloccenophane – Entwicklung und mögliche Vorteile in der Ziegler-Natta Polymerisation

Aus industrieller Sicht haben die Metallocen/ MAO Katalysatorsysteme einen entscheidenden Nachteil und das ist der Preis des Cokatalysators. MAO, das in einem 1000 bis 10000-fachen Überschuss zum Metallocen eingesetzt werden muss, ist der kostenintensivste Faktor. Wird zudem auf die Entwicklung der Produktion an Polyethylen und Polypropylen geschaut, kann man erkennen, dass auch in den nächsten Jahren mehr und mehr Kunststoffe auf dem Weltmarkt benötigt werden und somit der Verbrauch an MAO steigt. Abbildung 8 zeigt das stetige Wachstum der weltweiten Produktion an Polyolefinen in den letzten 20 Jahren.^[9c]

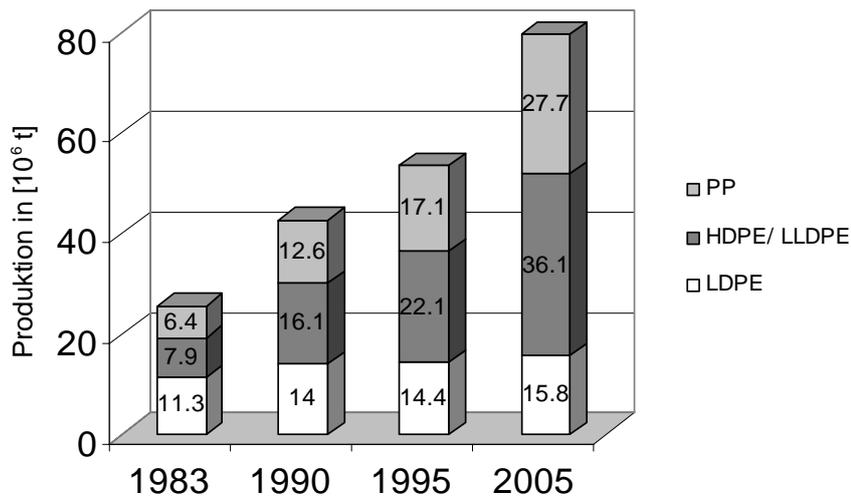
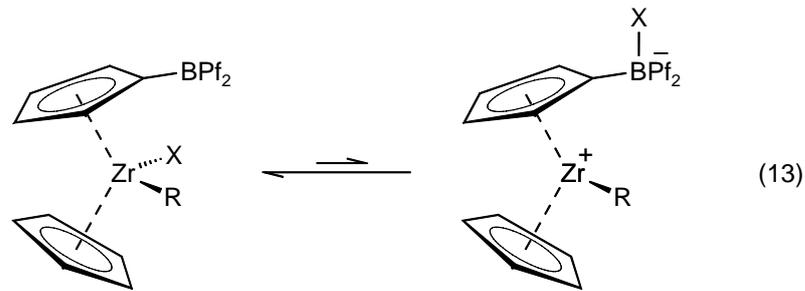


Abbildung 8: Weltweite Produktion an PP (Polypropylen), HDPE (*high-density* Polyethylen), LLDPE (*linear low-density* Polyethylen) und LDPE (*low-density* Polyethylen)

Vor diesem Hintergrund ist es verständlich, dass zum einen nach alternativen Cokatalysatoren gesucht wird, die preiswerter sind als MAO. Alternativen zu MAO sind nicht zahlreich und beschränken sich hauptsächlich auf wenige Borane und Borate, z.B. BPf_3 (Pf = Pentafluorphenyl). Zum anderen wird nach Systemen geforscht, die die Anwesenheit von Cokatalysatoren überflüssig machen. Um dies zu erreichen wird ein Fragment im Komplex benötigt, der mit den Liganden des Metallzentrums in Wechselwirkung treten kann und in der Lage ist eine freie Koordinationsstelle durch Abstraktion des Liganden zu schaffen. Der so entstehende kationische Komplex muss zudem von dem anionisch werdenden Fragment stabilisiert werden. In Anlehnung der Aktivierung durch BPf_3 könnte eine Aktivierung intramolekular durch einen BPf_2 -Substituenten direkt am Ringsystem, bzw. über Spacer (über zwei oder drei C-Atome) an den Cp-Liganden, vielversprechend sein. Erste Arbeiten von Jutzi und Seufert^[44a] an borylsubstituierten Halbsandwich-Titan Komplexen wurden durch Arbeiten von Bochmann,^[80] Piers,^[81] Reetz^[44b] und weiteren Arbeitsgruppen^[82] aufgenommen und weitergeführt. So stellte Reetz zum Beispiel des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BPf}_2)\text{ZrCl}_2]$ vor, bei dem der Borylsubstituent in der Lage ist den Halogenid-Liganden am Metallzentrum zu abstrahieren (Gleichung 13). Untersuchungen des Gleichgewichtes zeigten jedoch, dass es nahezu völlig auf der Seite der nicht dissoziierten Form liegt.^[80]



In vergleichbaren Systemen, bei denen ein Metallocen mit dem stark Lewis-sauren $B(Pf)_3$ umgesetzt wird, liegt das entsprechende Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite der zwitterionischen Form.

Ein Nachteil der borylsubstituierten Metallocene liegt in ihrer sterischen Raumbeanspruchung. Dies hat zur Folge, dass sich der Substituent am Cp-Liganden zur „offenen“ Seite des Metallocens orientiert. Daraus resultierend ist eine sterische Abschirmung des polymerisationsaktiven Metallzentrums, wodurch die Anlagerung eines Monomeren erschwert ist, sprich die Aktivität des Katalysators negativ beeinflusst wird. H. Brintzinger^[83] und C. Janiak^[79b] studierten die Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von dem Öffnungswinkel („Coordination Gap Aperture“ (*cga*)). Dieser Winkel ist definiert als der größtmögliche Winkel aufgespannt durch die beiden Ebenen der Cp-Ringe und dem Metallzentrum. Durch die Präsenz von Substituenten (z.B. Me, *t*Bu, BR_2 ...) wird dieser Winkel kleiner, wodurch wie aus Abbildung 9 deutlich wird, eine geringere Aktivität resultiert.

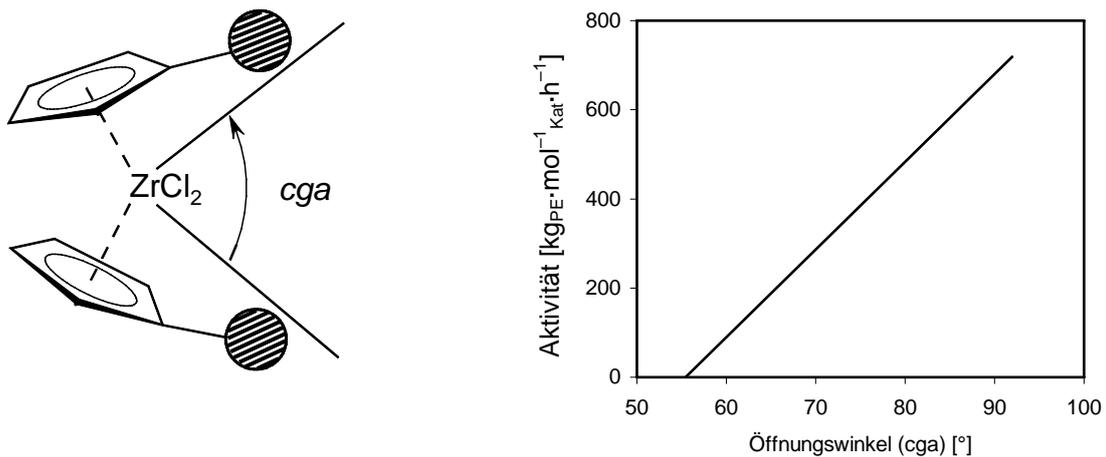


Abbildung 9: Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität vom Öffnungswinkel (*cga*)

Aus diesen Befunden könnte man schließen, dass „Constrained Geometry Komplexe“ hohe Aktivitäten in der Olefin Polymerisation aufweisen sollten. Die Raumbeanspruchung des Metallzentrums solcher Komplexe ist durch den formalen Austausch eines Cp-Liganden durch einen 2- oder 3 Elektronendonator, wie z.B. Amiden, niedriger. Ganz allgemein ist jedoch die Aktivität dieser Komplexe zu vergleichbaren Metallocenophanen deutlich geringer. Eine theoretische Arbeit von T. Ziegler befasst sich auf Basis von DFT (= *Density Function Theory*) Berechnungen unter anderem mit den energetischen Lagen der solvatisierten Kontaktionenpaare (A) und der Toluol separierten Ionenpaare (B) von Gruppe 4 CGC's und Metallocen Komplexen (Abbildung 11).^[61]

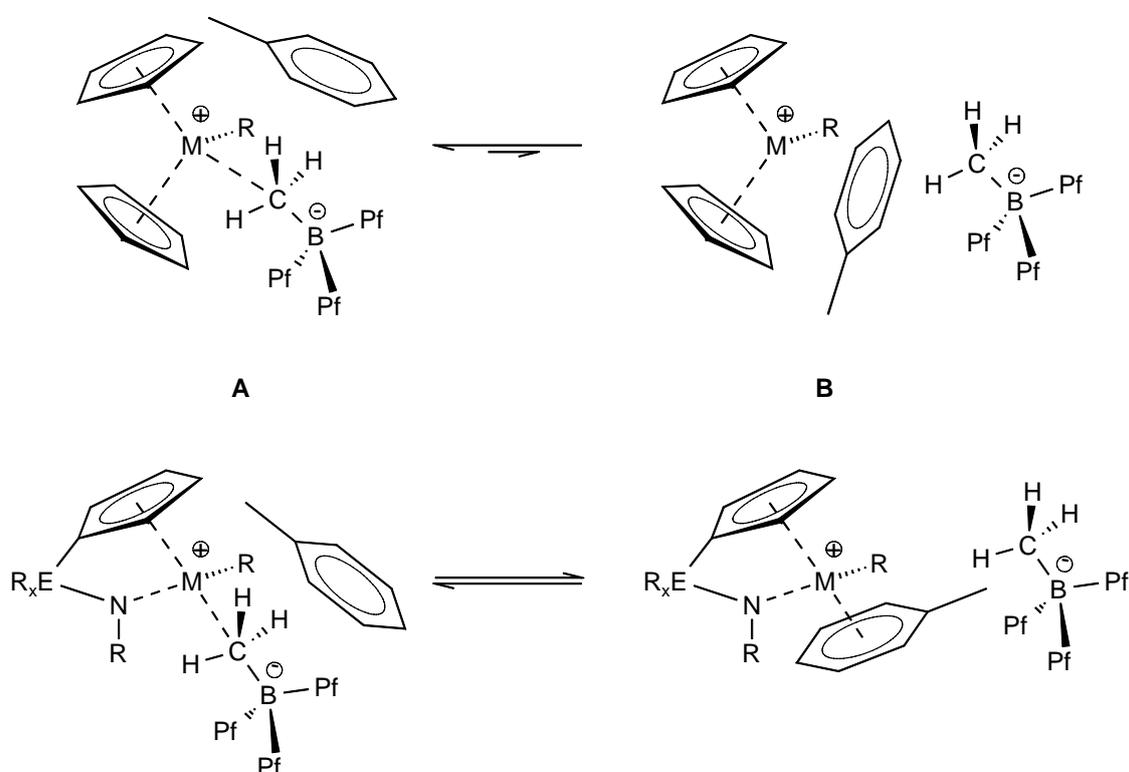
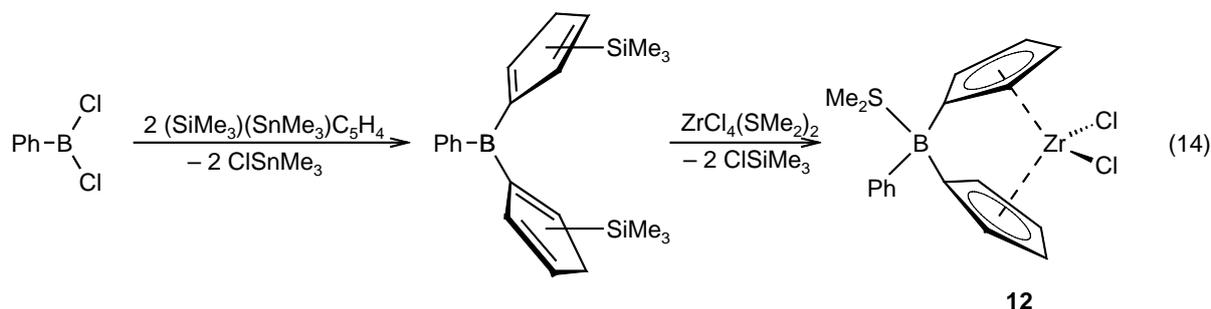


Abbildung 10: Solvatisiertes Kontaktionenpaar (A) und Toluol separiertes Ionenpaar (B) in Metallocenen (oben) und in CGC's (unten)

So zeigte sich, dass aufgrund der besseren „Zugänglichkeit“ des Metallzentrums in den CGC's stärkere Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen wie z. B. Toluol auftreten. So ist das Toluol separierte Ionenpaar A auf einem gleichen energetischen Niveau wie das solvatisierte Kontaktionenpaar B, beide Spezies befinden sich im Gleichgewicht. In Metallocenen oder Metallocenophanen sind solche Wechselwirkungen sterisch bedingt schwächer und somit ist die Bildung eines Toluol separierten Ionenpaares B energetisch ungünstig, das entsprechende Gleichgewicht liegt auf der Seite des solvatisierten

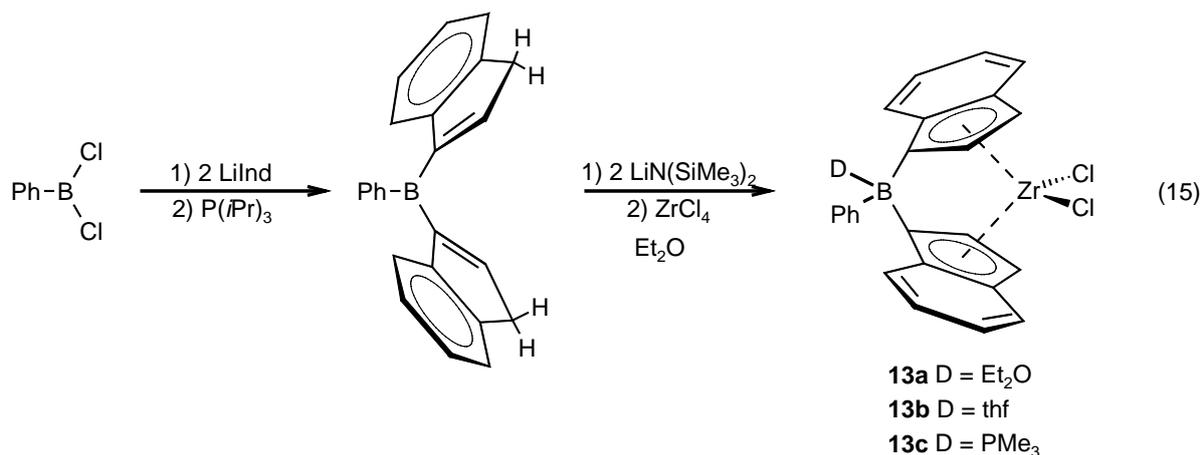
Kontaktionpaars A. Aus dem geringeren sterischen Anspruch am Metallzentrum bei den CGC's verglichen zu Metallocenen resultiert eine stärkere Wechselwirkung des kationischen Metallzentrums zu Lösungsmittelmolekülen, wodurch die Anlagerung möglicher Olefinmonomere erschwert ist. Die Aktivität solcher Komplexe ist dementsprechend geringer.

Das erste *ansa*-Metallocen, das über ein Boratom verbrückt ist, ist das [1]Borazirkonocenophan $[\text{Ph}(\text{Me}_2\text{S})\text{B}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (**12**), das 1997 von Shapiro vorgestellt wurde.^[45] Die Einführung des kleinen Bors als Brückenatom in Metallocenophanen kann sich positiv auf die katalytische Aktivität auswirken. Neben einem starren Ligandengerüst bewirkt die Einführung des kleinen Boratoms in die Brücke eine stärkere Abwinkelung der Cp-Liganden verglichen mit dem unverbrückten Zirkonocendichlorid, wodurch der Öffnungswinkel größer wird. Durch die Vergrößerung des Öffnungswinkels kann eine Aktivitätssteigerung, bedingt durch die sterische Entschirmung des Metallzentrums erzielt werden. **12** lässt sich durch Umsetzung von Phenyldichlorboran mit $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{C}_5\text{H}_4$ und anschließender Reaktion mit $[\text{ZrCl}_4(\text{SMe}_2)_2]$ in 33% Ausbeute darstellen (Gleichung 14).

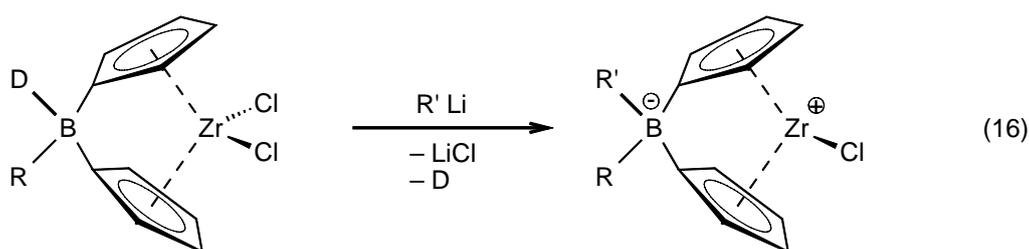


Aufgrund der unsymmetrischen Verbrückung in **12** werden im ^1H NMR Spektrum für die Cp-Ringe zwei Paare von diastereotopen Protonen gefunden. Mittels Hochtemperatur-NMR Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass der stabilisierende Ligand Me_2S nur schwach am Bor koordiniert ist und deshalb leicht gegen andere Lewis-Basen oder gegen anionische Gruppen ausgetauscht werden kann.^[45,84] Versuche Verbindung **12** in Abwesenheit von Lewis-Basen zu synthetisieren führten nicht zum Erfolg.

Ein Basenaddukt wurde auch von Reetz *et al.* im Rahmen der Synthese des Diindenylkomplexes **13** erhalten (Gleichung 15).^[85]

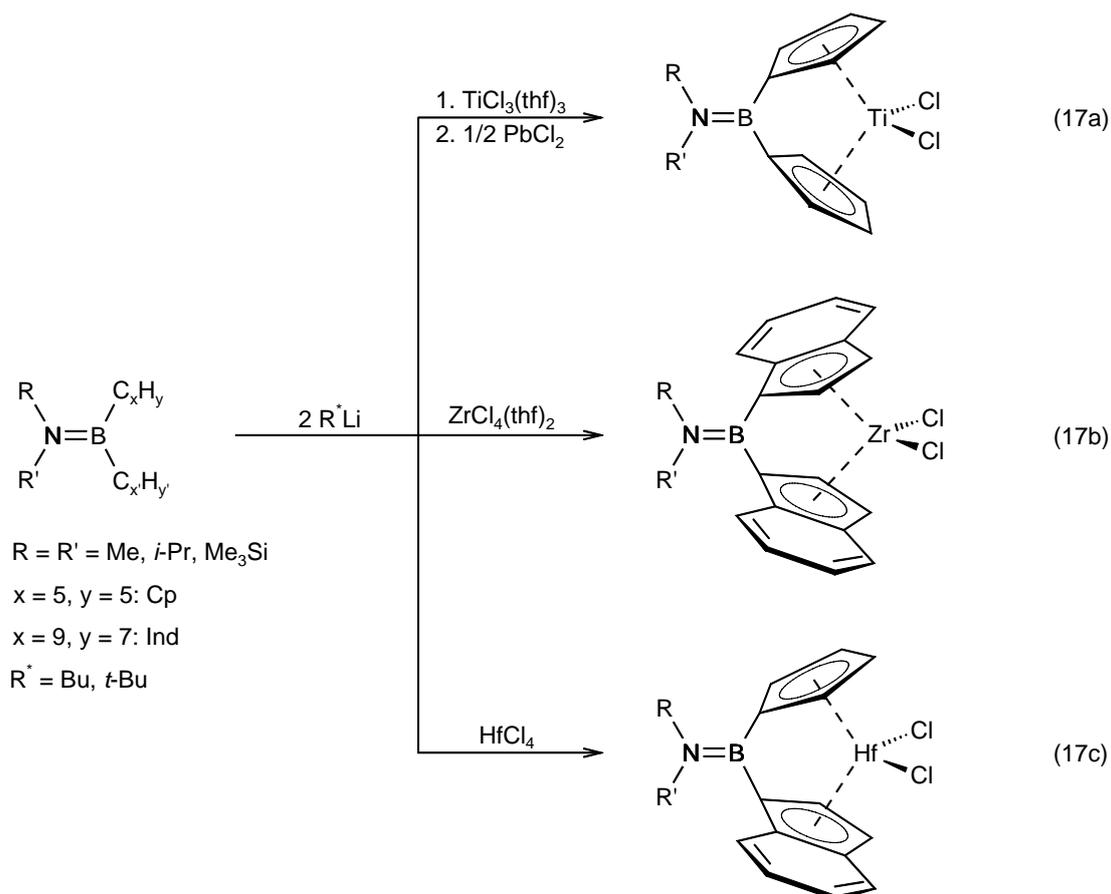


Auch für **13** war es nicht möglich, den Komplex in Abwesenheit von Donormolekülen darzustellen. Der zunächst gebildete Ether-stabilisierte Komplex **13a** lässt sich in das thf-Addukt **13b** oder in das PMe₃-Addukt **13c** überführen, was auch hier zeigt, dass die Lewis-Base nur schwach am Bor gebunden ist und sich durch stärkere Lewis-Basen verdrängen lässt. Das Strukturprinzip der Bor-verbrückten Zirkonocene von Shapiro und Reetz wurde von Lancaster und Bochmann nur kurze Zeit später aufgegriffen.^[86] Sie ließen den von Shapiro beschriebenen Komplex **12** mit Pentafluorphenyllithium (PFLi) reagieren und erhielten eine anionische Borbrücke. Durch abstrahieren eines Liganden vom Metallzentrum könnte eine Zwitterionische Spezies entstehen, die interessante Polymerisationseigenschaften aufweisen könnte, wie z.B. katalytisch aktiv zu sein in Abwesenheit von Cokatalysatoren. Ein theoretischer Weg zu einer zwitterionischen Spezies zu kommen ist in Gleichung 16 gezeigt.



Basenfreie [1]Borametalloenophane lassen sich unter Verwendung von Aminoboranen realisieren. In diesen Boranen existiert zwischen Bor und Stickstoff, dessen freies Elektronenpaar mit dem leeren p_z-Orbital des Boratoms in Wechselwirkung tritt, eine Doppelbindung. Ashe stellte die Synthese der [1]Borazirkonocenophane auf zwei Wegen vor, der Salzeliminierung mit ZrCl₄ und der Amineliminierung mit [Zr(NMe₂)₄].^[87] Die Ausbeuten auf diesen Wegen liegen um 50 %. Die Arbeitsgruppe um Braunschweig berichtete zeitgleich

die Synthese der Gruppe 4 Komplexe ebenfalls über Salzeliminierung jedoch mit höheren Ausbeuten ($> 70\%$).^[88] Die Synthese der Titanverbindungen gelingt mit $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ und anschließender Oxidation von Ti(III) zu Ti(IV) mit Bleidichlorid (PbCl_2) (Gleichung 17a). Für die Synthese der Zirkonkomplexe wird das thf-Addukt des ZrCl_4 verwendet, das durch bessere Lösungseigenschaften eine höhere Reaktivität aufweist (Gleichung 17b). Analoge Hafniumderivate lassen sich aus HfCl_4 darstellen (Gleichung 17c).



Unter Verwendung dieser Darstellungsmethoden wurde bereits eine Reihe von [1](Amino)borametalocenophanen synthetisiert, die in Abbildung 11 zusammengefasst sind.

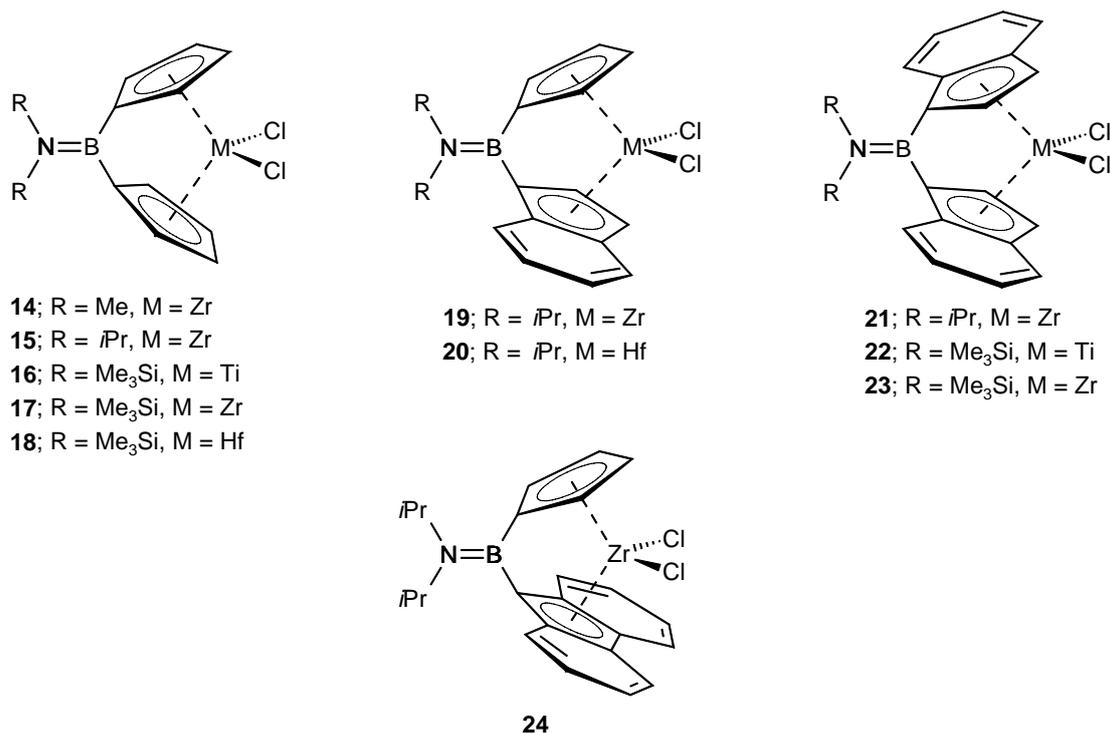


Abbildung 11: Von den Arbeitsgruppen Braunschweig und Ashe bereits synthetisierte [1]Borametallophenane

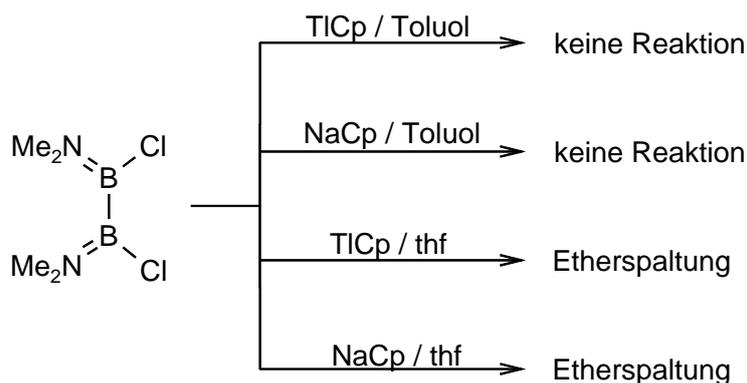
C. von Koblinski zeigte im Rahmen seiner Doktorarbeit in Vorversuchen die erhöhte Polymerisationsaktivität der [1](Amino)borametallophenane in der Ethylenpolymerisation. Diese Bor-verbrückten Komplexe weisen Aktivitäten auf, die vergleichbar sind mit denen von industriell verwendeten Katalysatoren.^[7,88] Hinsichtlich der Propenpolymerisation konnte Ashe für die [1](Amino)borazirkonocenophane zeigen, dass die Symmetrie-Taktizitäts-Beziehung auch für die Bor-verbrückten Komplexe gültig ist. 1999 veröffentlichte er die Ergebnisse der Propenpolymerisation mit dem C_{2v} -symmetrischen Komplex *rac*-[(*i*Pr)₂NB(η^5 -C₉H₆)₂ZrCl₂] sowie 2004 die Ergebnisse der Propenpolymerisation mit dem C_s -symmetrischen Komplex [(*i*Pr)₂NB(η^5 -C₅H₄)(C₉H₈)ZrCl₂].^[87,89]

6 Zielsetzung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll der Einfluss der Aminosubstituenten und der Ringliganden in [1](Amino)borametallophenanen auf deren Katalyseaktivität in der Ethenpolymerisation untersucht werden. Da die Unterschiede in den Polymerisationseigenschaften zwischen Ti, Zr und Hf bereits gut untersucht sind, werden sich die Studien hauptsächlich auf Zirkonverbindungen beziehen. Dazu sollen eine Reihe von Komplexen des Typs $[R_2NB(\eta^5-C_5H_4)_2ZrCl_2]$ ($R = \text{Alkyl, SiMe}_3$) dargestellt werden, die sich in den Aminosubstituenten R unterscheiden. Alle Komplexe sollen mit MAO aktiviert und unter zuvor definierten Standardbedingungen als Katalysatoren in der Ethenpolymerisation getestet werden. Als Vergleich können Komplexe dienen, die industrielle Anwendung finden sowie die unsubstituierte Stammverbindung $[(\eta^5-C_5H_5)_2ZrCl_2]$.

Neben strukturellen Unterschieden wären vor allem die elektronischen Einflüsse der Aminosubstituenten interessant. Um Einblick in die elektronische Situation des Zentralmetalls zu bekommen, sollen mittels Infrarot Spektroskopie die C–O Schwingungen der entsprechenden Zirkonocen-Dicarbonylkomplexen untersucht werden. Einen weiteren Hinweis auf Veränderungen des elektronischen Zustandes des Zirkons könnte die ^{91}Zr NMR Spektroskopie der Komplexe liefern.

Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Arbeit könnte die Übertragung der Syntheseroute von [1](Amino)borametallophenanen auf die bislang unbekannt [2]Borametallophenane von Gruppe 4 Metallen darstellen. Hier wäre die Konstitution dieser Komplexe sowohl in Lösung als auch im Festkörper sehr interessant, die mit denen der [1]Borametallophenane verglichen werden könnte. H. Nöth beschrieb bereits die Darstellung von $\{(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_xH_y)_2\}$ ($C_xH_y = \text{Ind, Flu}$).^[51d,90] Die Synthese einer entsprechenden Bis(cyclopentadienyl)verbindung ist nach Berichten von Nöth nicht möglich, der bereits einige Ansätze zur Darstellung dieser Verbindung untersucht hat (Schema 4). Wäre man in der Lage geeignete Reaktionsbedingungen zur Darstellung dieser Ligandenvorstufe zu finden, bestünde die Möglichkeit der Darstellung der entsprechenden [2]Borametallophenane.



Schema 4: Von Nöth *et al.* gewählte Reaktionsbedingungen für die Synthese des Bis(cyclopentadienyl)derivates des Diboran(4)

Neben der katalytischen Aktivität dieser neuen Komplexe in der Ethenpolymerisation wären auch die unterschiedlichen Effekte, geometrischer und elektronischer Art, der B_1 - im Vergleich zur B_2 -Brücke interessant. Mit Hilfe einer Serie von Komplexen soll versucht werden, die Abhängigkeit der Polymerisationsaktivitäten, die von sterischen und elektronischen Faktoren beeinflusst werden, auf einen der beiden Einflüsse zu reduzieren. Hieraus könnte sich eine Möglichkeit ergeben, Polymerisationseigenschaften von neuen Katalysatoren besser abschätzen zu können. Dieser Aspekt wäre aus wirtschaftlicher Sicht enorm, wenn die katalytische Performance vorhersagbar wäre.

Die Synthese des [2]Carbaferrocenophans **3** gelingt durch Salzeliminierung eines zweifach metallierten Liganden $\text{Li}[(\text{H}_2\text{C})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)_2]$ mit FeCl_2 .^[14] Die Darstellung von [2]Carbakobaltocene gelingt über eine vergleichbare Syntheseroute.^[91] Vor diesem Hintergrund sollte eine analoge Synthese gespannter [2]Borametallophenane der Eisengruppe (Fe, Ni, Co) potentiell möglich sein. Der Kovalenzradius des C-Atoms ist kleiner als der des B-Atoms, somit ist eine B_2 -Brücke größer als eine entsprechende C_2 -Brücke. Die resultierende Spannung der Zielmoleküle sollte dementsprechend kleiner sein, ein Argument für den Erfolg solch einer Synthese. Diese Synthesestrategie ist sehr interessant, vor allem da bislang kein Syntheseweg für Nickelocenophane bekannt ist. Gleiches gilt für die Kobaltocenophane, für die es bislang nur wenige Beispiele gibt.^[91] Die geringe Anzahl dieser Komplexe kann durch die Tatsache, dass die Metallocene des Nickels und Kobalts nicht analog zum Ferrocens metalliert werden können, begründet werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit wird in der Entwicklung einer Synthesestrategie für Bor-verbrückte Metallocenophane bestehen, bei denen das Boratom nicht durch Lewis-Basen elektronisch abgesättigt ist. Um dies realisieren zu können, bedarf es eines sterisch anspruchsvollen Alkyl- oder Arylrests, der keine oder nur sehr schwache Wechselwirkungen zum leeren p_z -Orbital des Bors zulässt. Die Wahl eines geeigneten Liganden am Boratom wird hier von entscheidender Bedeutung sein.

B Allgemeiner Teil

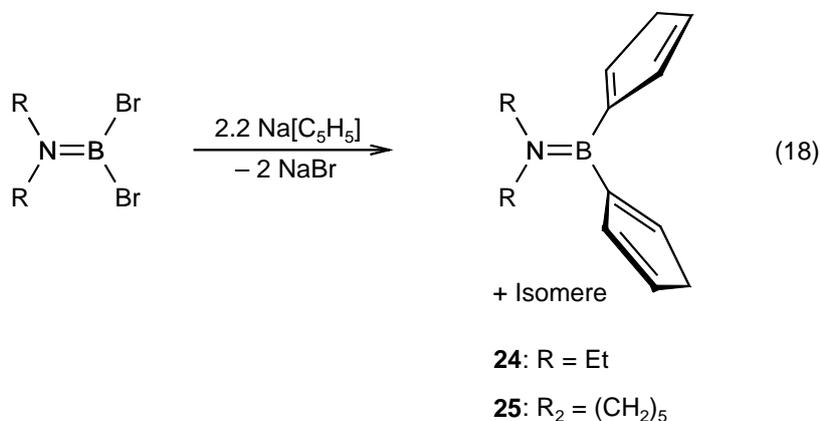
1 [1]Borametalloenophane

Die Synthese der Aminobis(cyclopentadienyl)borane und verwandten Verbindungen ist bereits entwickelt und gut untersucht. Gleiches gilt für die Darstellung entsprechender [1]Borametalloenophane, von denen bereits einige synthetisiert wurden (**14** – **23**) und deren Konstitution sowohl in Lösung, als auch im Festkörper untersucht wurde.^[7,87-89] In Vorversuchen konnte eine hohe katalytische Aktivität dieser Komplexe in der Ziegler-Natta Polymerisation von Olefinen wie Ethen und Propen bereits bestimmt werden. Im Folgenden wird die Darstellung weiterer Aminobis(cyclopentadienyl)borane und verwandter Verbindungen, als auch die Synthese einer Reihe bislang unbekannter [1]Borametalloenophane beschrieben.

1.1 Darstellung der Aminobis(cyclopentadienyl)borane und verwandten Verbindungen

1.1.1 Darstellung der Aminobis(cyclopentadienyl)borane

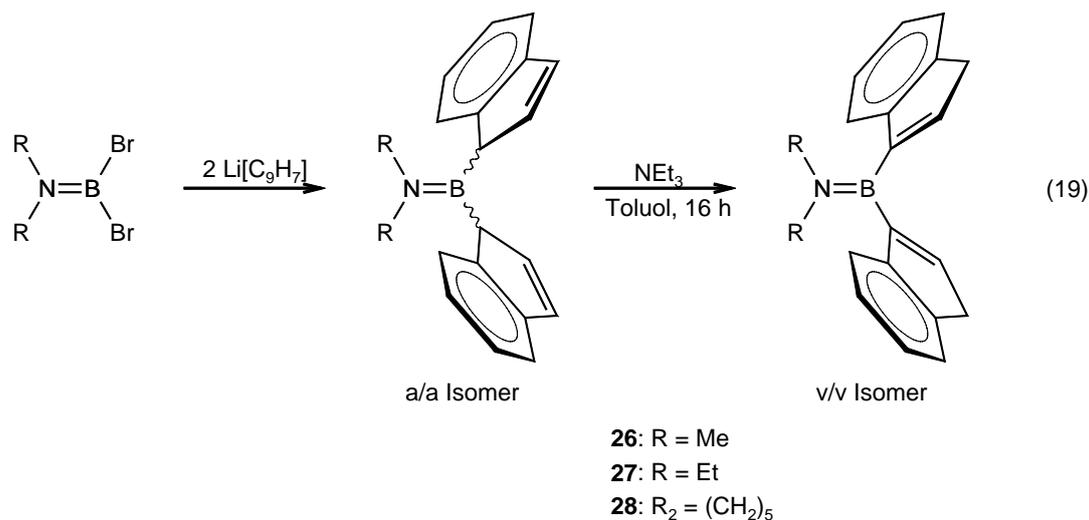
Analog der schon beschriebenen Aminobis(cyclopentadienyl)borane, gelingt die Darstellung des Diethylamino- (**24**) und des Piperidiniobis(cyclopentadienyl)borans (**25**) in quantitativen Ausbeuten durch Umsetzung des entsprechenden Dibromborans mit 2.2 Äquivalenten Na[C₅H₅]. Das Boran wird bei Raumtemperatur mit einer Suspension aus Na[C₅H₅] in Toluol zur Reaktion gebracht. Eine leichte Erwärmung der Reaktionsmischung, die bei Chlorboranen nicht beobachtet wurde, weist auf eine leicht exotherme Reaktion hin. Die langsame Zugabe des Borans bei 0 °C zu der Suspension, wie bislang beschrieben, ist nicht notwendig, da die Ausbeuten bei direkter Zugabe ebenfalls quantitativ sind (Gleichung 18).



Die so dargestellten Borane **24** und **25** werden als Isomerengemisch aus *va/va*, *va/vh* und *vh/vh* in einem Verhältnis von 1:1:1, als gelbliche Öle erhalten. Die ^1H und ^{13}C NMR Spektren sind aufgrund der Isomerenmischung komplex. Auf eine genaue Zuordnung der Signale für die Isomeren wurde verzichtet, da dies schon anhand des Diisopropylaminobis(cyclopentadienyl)borans ($i\text{Pr}_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$) untersucht wurde.^[52d,7] Die ^{11}B NMR Spektren weisen erwartungsgemäß für beide Verbindungen ein Tieffeldshift um ca. 10 ppm, pro Cp-Ligand ca. 5 ppm, auf. Eine Aufreinigung der Rohprodukte durch eine Kurzwegdestillation, die nur unter erheblichen Verlust des Rohmaterials möglich ist, ist für die Synthese der Komplexe nicht notwendig.

1.1.2 Darstellung der Aminodiindenylborane

Analog der Bis(cyclopentadienyl)borane erfolgt die Synthese der entsprechenden Diindenylborane **26**, **27** und **28** durch Salzeliminierung ausgehend von entsprechenden Aminodibromboran und $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_7]$. Auch in diesen Reaktionen zeigte sich, dass die direkte Zugabe des Borans bei RT zu einer Suspension aus $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_7]$ in Toluol geeignet ist, um hohe Ausbeuten zu erzielen. Die präparativ aufwendigere Methode, bei der das Boran langsam bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben wird, bringt keine Steigerung der Ausbeute mit sich. Bei der Reaktion entsteht zunächst das unter kinetischer Kontrolle gebildete Produkt, in dem das am Bor gebundene *ipso*-Kohlenstoffatom sp^3 -hybridisiert ist. Aufgrund der Lage der Doppelbindung zum Bor bezeichnet man dieses Isomer als *allylisch*. Die Überführung des *a/a*-Isomers in das thermodynamisch bevorzugte *vinylische*-Isomer (*v/v*) gelingt quantitativ unter Verwendung von katalytischen Mengen Triethylamin (Gleichung 19). Im *vinylischen*-Isomer ist das *ipso*-Kohlenstoffatom sp^2 -hybridisiert und die Elektronen der Doppelbindung treten mit dem p_z -Orbital des Bors in Wechselwirkung. Hierin besteht eine Ursache für die Irreversibilität des Isomerisierungsprozesses, eine weitere Ursache findet ihre Begründung in der hohen Aktivierungsenergie einer 1,2-Wasserstoffumlagerung. Unterstützende Hinweise auf elektronische Wechselwirkungen werden anhand von Kristallstrukturdaten, bei denen kürzere Bindungslängen für das *v*-Isomer beobachtet wurden, gefunden.^[52d]



Im ^{13}C NMR Spektrum wird für die *a/a*-Isomere von **26** – **28** ein doppelter Signalsatz beobachtet. Die *ipso*-Kohlenstoffatome der Indenylringe sind chiral, wodurch zwei Isomere zu erwarten sind; ein C_2 -symmetrisches *rac*- und ein C_s -symmetrisches *meso*-Isomer. Dabei können die chiralen Zentren im *rac*-Isomer R,R oder S,S Konfiguration einnehmen, im *meso*-Isomer findet man R,S. Dieser Befund kann auch anhand der Signale im ^1H NMR Spektrum nachvollzogen werden. Im ^{11}B NMR Spektrum wird ein stärkerer Tieffeldshift, verglichen zu den Bis(cyclopentadienyl)boranen **24** und **25**, beobachtet. Die stärkere Entschirmung kann mit dem Hybridisierungszustand des *ipso*-C erklärt werden, da keine Wechselwirkungen von π -Elektronen mit dem leeren p_z -Orbital des Boratoms existieren. Nach Isomerisierung zu dem *v/v*-Isomeren, bei dem der *ipso*-C nun sp^2 -hybridisiert ist, existieren diese Wechselwirkungen der π -Elektronen, wodurch im ^{11}B NMR Spektrum ein Hochfeldshift von bis zu 2.1 ppm zu beobachten ist. Durch die Isomerisierung werden die *ipso*-C Atome achiral. Daraus resultierend existiert nur ein Isomer, eine Tatsache, die aufgrund des einfachen Signalsatz im ^{13}C NMR Spektrum bestätigt wird. Im Protonenspektrum kann die Isomerisierung an mehreren Signalen festgemacht werden. Zum einen an dem Signal des Protons am gesättigten Kohlenstoff im Indenylring, der im *a/a* Isomeren am Bor gebunden ist und somit eine Integration von „1“ aufweist. Dieses Signal wird um ca. 0.2 ppm ins tiefe Feld verschoben, besitzt eine Integration für zwei Protonen und wird „schärfer“, was auf fehlende Wechselwirkung zum Bor, welches ein hohes Quadrupolmoment aufweist, zurückgeführt wird. Zum anderen werden im Bereich zwischen 6 und 7 ppm zwei komplexere Signalsätze für die *a/a*-Isomeren gefunden, die laut Integration für zwei Protonen stehen. Nach Isomerisierung kann im gleichen Bereich des Spektrums nur ein Signal beobachtet werden, ein pseudo-Triplett mit einer Integration entsprechend eines Protons.

Von **28 a/a** konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, bei dem es sich um das (S,S)-Isomer handelt. (S,S)-**28 a/a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und hat C_1 -Symmetrie (Abbildung 12).

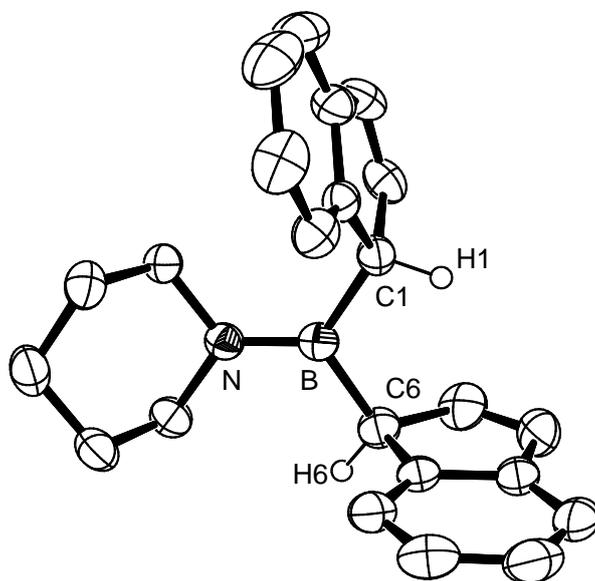


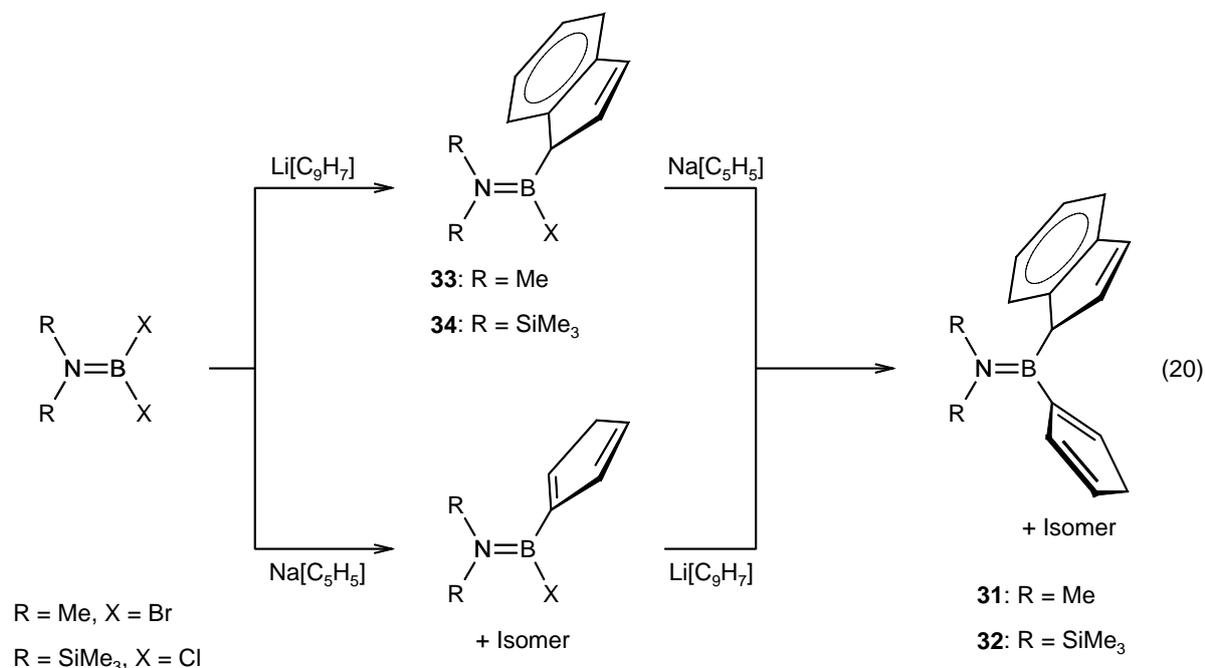
Abbildung 12: Struktur von **28 a/a** im Kristall (50 % Elipsoidenwahrscheinlichkeit)

Alle Bindungsabstände und Winkel liegen im erwarteten Bereich, wie z.B. der B–N Abstand, der mit 1.390(4) Å im Bereich einer Doppelbindung liegt. Der B–C Bindungsabstand beträgt 1.605(4) bzw. 1.613(4) und ist somit identisch mit dem in $i\text{Pr}_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)$ (**29 vh/a**)^[52d] gefundenem Abstand B–C_{Ind} (1.611(4) Å). Im Vergleich dazu findet man in der Kristallstruktur von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2$ (**30 v/v**), bei der die Ind-Liganden vinylic gebunden sind, entsprechende B–C Abstände von 1.575(5) bzw. 1.563(7) Å. Diese kürzeren Bindungsabstände weisen auf Wechselwirkungen der π -Elektronen mit dem p_z -Orbital des Boratoms hin.^[88b]

1.1.3 Darstellung der Amino(cyclopentadieny)(indenyl)borane

Die Darstellung der „gemischten“ Aminoborane **31** und **32** kann grundsätzlich auf zwei Wegen geschehen. So können diese Ligandvorstufen durch Salzeliminierung aus den entsprechenden Aminodihalogenboranen zunächst mit einem Äquivalent $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ und anschließend in einer zweiten Salzeliminierung mit $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_7]$ synthetisiert werden (Gleichung 20). Die Umsetzung in umgekehrter Reihenfolge ist ebenfalls möglich bietet aber einen Vorteil. Im Gegensatz zu Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{X}$ ($\text{R} = \text{Alk}, \text{SiMe}_3; \text{X} = \text{Cl}$,

Br), die bei RT ölig sind, sind die entsprechenden Indenylborane farblose Feststoffe, die aus konzentrierten Hexanlösungen mit Ausbeuten um 90 % isoliert werden können. Eine vergleichbare Reinheit der Cp-Derivate wäre nur durch Destillation unter hohen Substanzverlusten erreichbar.



Die Umsetzung eines Äquivalents Li[C₉H₇] mit R₂NBX₂ bei RT führt zu Produktgemischen aus R₂NB(η¹-C₉H₇)₂, R₂NB(η¹-C₉H₇)X und R₂NBX₂. Die Zweitsubstitution, die im Allgemeinen langsamer verläuft als die Erstsitution, verläuft bei Raumtemperatur schnell genug, weshalb Produktgemische erhalten werden. Durch Herabsenken der Reaktionsgeschwindigkeit, wie z.B. durch eine Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen, kann die Geschwindigkeit der Zweitsubstitution ausreichend verlangsamt werden. So lassen sich **33** und **34** in hohen Ausbeuten durch Reaktion des entsprechenden Borans mit Li[C₉H₇] bei – 80 °C darstellen.

Die Konstitution der Monoindenylborane R₂NB(η¹-C₉H₇)X (**33**: R = Me, X = Br; **34**: R = SiMe₃, X = Cl) wurde anhand von Multikern NMR Spektren bestätigt. Aufgrund des unterschiedlichen Substitutionsmusters am Boratom und der gehinderten Rotation um die B–N-Doppelbindung werden für die Aminoreste zwei unterschiedliche Signale erwartet, wie es in **33** beobachtet wird. In **34** jedoch wird für die beiden SiMe₃-Gruppen nur ein Signal sowohl im ¹H, als auch im ¹³C NMR Spektrum gefunden. Zufällige Isochronie beider SiMe₃-Gruppen könnte der Grund hierfür sein. Die Entschirmungen der Borsignale im

^{11}B NMR Spektrum um 9.3 ppm in **33** und 7.9 ppm in **34**, verglichen zu den entsprechenden Dihalogenboranen, liegen im erwarteten Bereich.

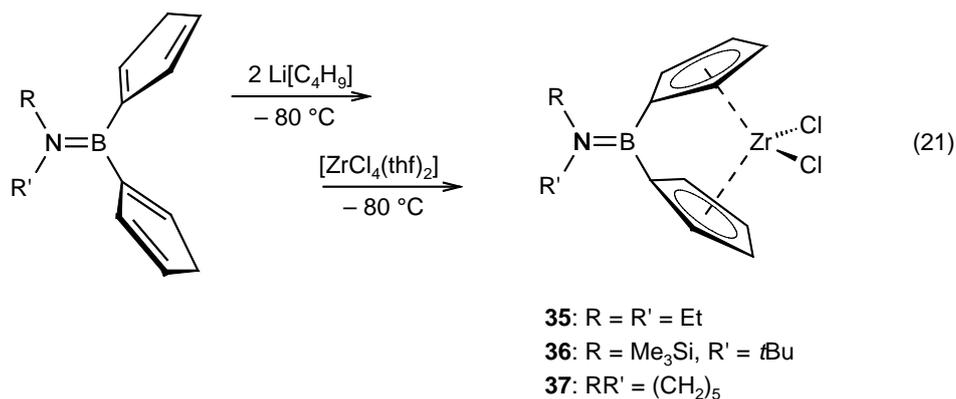
Die so erhaltenen Monoindenylborane können bei RT mit $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ umgesetzt werden. **31** und **32**, die zunächst als gelbliche Öle anfallen, können aus Hexan bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert werden. Die so erhaltenen farblosen mikrokristallinen Feststoffe liegen als Isomerengemische vor, die sich in der Stellung der Doppelbindungen in den Cp-Liganden relativ zum Bor unterscheiden, a/va und a/vh. Das Verhältnis der Isomerenanteile liegt laut ^1H NMR Spektroskopie für **31** bei 2:1 und für **32** bei 1:1, wobei eine genaue Zuordnung der Isomere nicht möglich ist. Die chemische Verschiebung des Bors ändert sich durch die Zweitsubstitution mit $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ erwartungsgemäß um 3.5 ppm in tiefe Feld ($\delta = 39.6$) für **31** und entsprechend um 4.7 ppm ($\delta = 51.6$) für **32**.

Die Isomerisierung von **31** a/va, a/vh in die thermodynamisch bevorzugten v/va und v/vh Isomere gelingt analog zu **26** – **28** quantitativ unter Verwendung katalytischer Mengen an NEt_3 . Auffällig an dem ^1H NMR Spektrum für **31** ist das Vorliegen eines einfachen Signalsatzes für nur eines der beiden theoretischen Isomere (v/va und v/vh). Unauffällig hingegen ist das im ^{11}B NMR Spektrum beobachtete Signal bei 37.5 ppm, das somit um 2.1 ppm ins hohe Feld verschoben ist.

1.2 Darstellung der [1]Borametallophenane

1.2.1 Darstellung der Komplexe des Typs $[\text{RR}'\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$

Die Synthese der Komplexe $[\text{R}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (**35**: $\text{R} = \text{Et}$; **37**: $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$) und $[(\text{Me}_3\text{Si})t\text{BuNB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (**36**) gelingt in einer zweistufigen Eintopfsynthese in guten Ausbeuten. Hierzu wird die entsprechende Ligandenvorstufe bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zunächst mit zwei Äquivalenten Butyllithium und anschließend mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ zur Reaktion gebracht (Gleichung 21).



Die Konstitution der drei Komplexe (**35** – **37**) wurde anhand von Multikern NMR Spektroskopie bestätigt. Die ¹¹B NMR Verschiebungen liegen alle im erwarteten Bereich und weisen eine sehr ähnliche chemische Verschiebung zu den entsprechenden Ligandenvorstufen auf. Neben den Signalen im ¹H NMR Spektrum für die Aminosubstituenten, deren Signale im erwarteten Bereich detektiert werden, werden für die C_{2v}-symmetrischen Komplexe **35** und **37** zwei pseudo-Tripletts für die Protonen des Cp-Liganden, gemäß eines AA'BB'-Spinsystems beobachtet (**35**: 5.73, 6.82 ppm; **37**: 5.74, 6.82 ppm).^[92] Analog werden im ¹³C NMR Spektrum zwei Signale für die Cp-Liganden gefunden (**35**: 112.20, 125.90 ppm; **37**: 112.33, 125.89 ppm). Die Kohlenstoffsignale der *ipso*-C-Atome, die direkt am Boratom gebunden sind, können im ¹³C NMR Spektrum nicht beobachtet werden. Das Fehlen dieser Signale geht auf quadrupolare Wechselwirkungen des Bors mit dem Kohlenstoff zurück, wodurch die Signale sehr breit werden und nicht gefunden werden können.^[93]

Komplex **36**, der zwei verschiedene Aminosubstituenten trägt (Me₃Si und *t*Bu), besitzt nur C_s-Symmetrie. Die chemische Umgebung der vier Cp-Protonen ist somit verschieden, was im ¹H NMR Spektrum durch die Aufspaltung der α-Protonen (direkte Nachbarschaft zum *ipso*-C Atom) deutlich wird (zwei Multipletts bei 5.60 und 5.62 ppm). Für die β-Protonen hingegen wird nur ein Signal bei 6.76 ppm gefunden (Abbildung 13). Im ¹³C NMR Spektrum wird die chemische Inäquivalenz durch das Vorhandensein von vier Signalen für die C-Atome des Cp-Rings deutlich, von denen je zwei im Bereich um 110 ppm für die α-ständigen und 125 ppm für die β-ständigen Kohlenstoffe liegen.

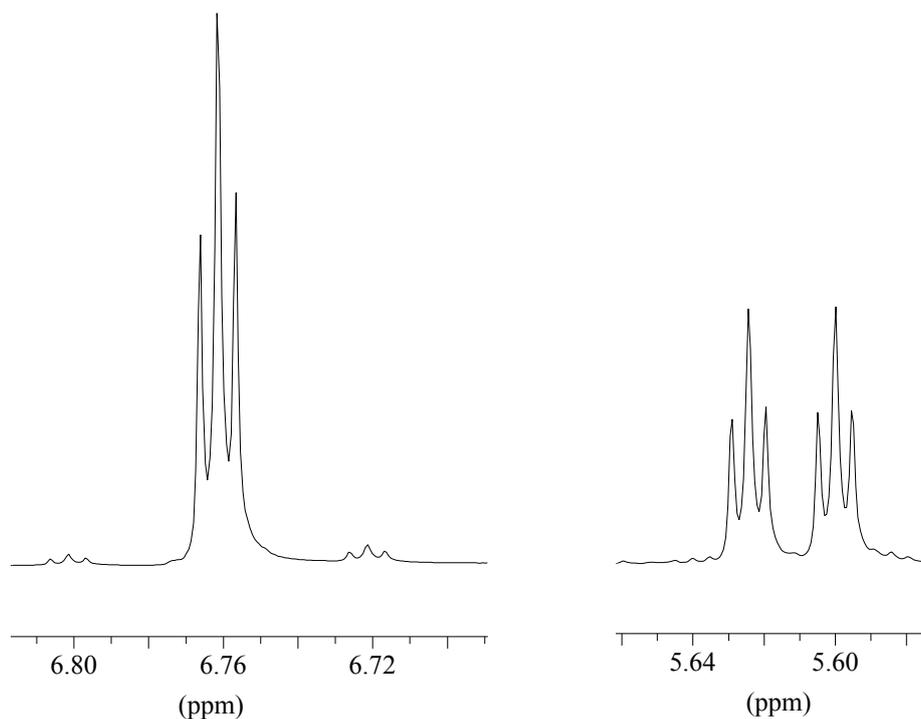


Abbildung 13: Protonensignale im ¹H NMR Spektrum der Cp-Liganden von **36**

Die Konstitutionen der Komplexe **17** und **36** konnte zudem im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Komplex **17**, der bereits in der Literatur beschrieben ist, wurde analog der Vorschrift synthetisiert und aus einer konzentrierten Dichlormethanolösung umkristallisiert.^[88b] Röntgenfähige Einkristalle von **36** wurden durch Umkristallisieren einer Toluol Lösung erhalten. **17** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ und **36** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Im Festkörper nimmt **17** eine C_{2v} -Symmetrie ein wohingegen **36** eine C_s -Symmetrie besitzt, hervorgerufen durch die beiden unterschiedlichen Aminosubstituenten (Abbildung 14).

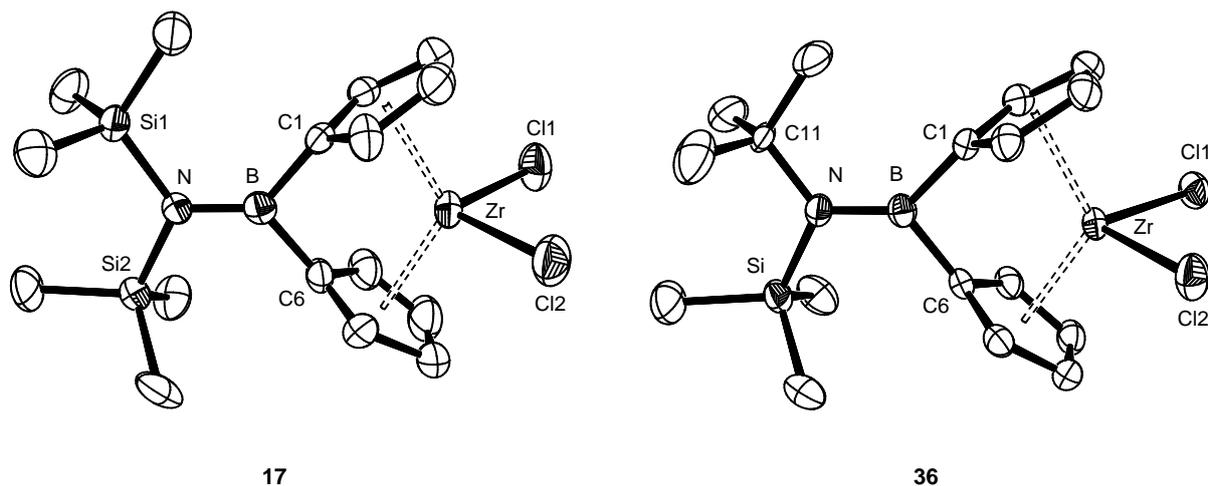
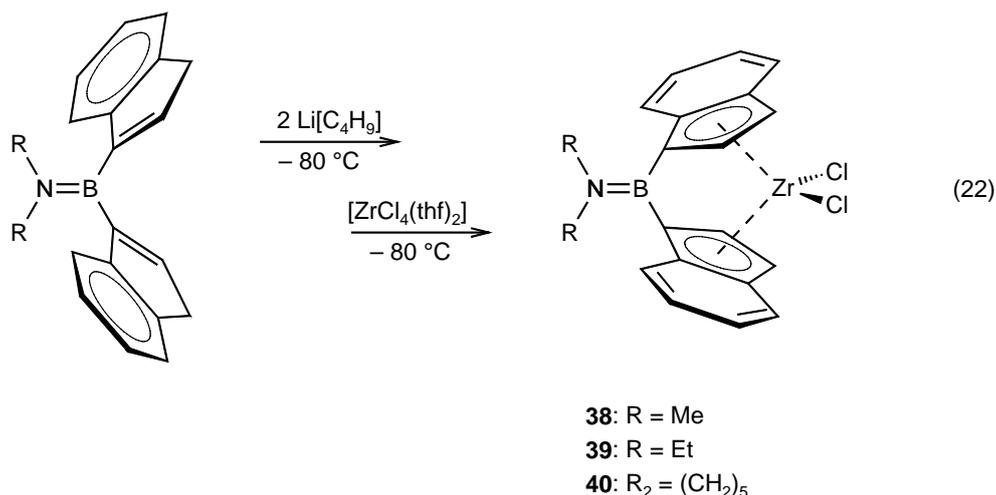


Abbildung 14: Strukturen von **17** (links) und **36** (rechts) im Kristall (50 % Elipsoidenwahrscheinlichkeit)

Die Bindungsparameter beider Strukturen weisen keine Besonderheiten auf, so deutet der B–N-Bindungsabstand mit 1.389(6) (**17**) und 1.383(4) Å (**36**) auf einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter hin. Alle B–C Abstände liegen erwartungsgemäß mit nur leichten Abweichungen um 1.59 Å. Der tilt angle α (**17**: 66.1°; **36**: 66.2°) sowie der Deformationswinkel δ (**17**: 120.0°; **36**: 199.3°) zeigen nahezu identische Werte, wie sie vergleichbar bereits für die Kristallstrukturen von **14** und **15** beobachtet wurden.^[87,88b]

1.2.2 Darstellung der Komplexe des Typs $[\text{R}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}_2]$

Die Synthese der Komplexe des Typs $[\text{R}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}_2]$ (**38**: R = Me; **39**: R = Et; **40**: $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$) gelingt nur unter Verwendung des vinylichen Isomers der entsprechenden Ligandenvorstufe. Wie unter 1.1.2 beschrieben, entstehen die Aminodiindenylborane unter kinetischer Kontrolle zunächst als allylisches Isomer, bei dem das Bor an einen gesättigten Kohlenstoff gebunden ist. Bei Verwendung des allylischen Isomers liefert die zweistufige Reaktionssequenz aus Deprotonierung mit Lithiumalkylen (LiMe, Li[C₄H₉], Li[*t*C₄H₉]) und Komplexierung mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ in allen Fällen unverbrücktes Diindenylzirkonocendichlorid $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{ZrCl}_2]$. Ähnlich verhält es sich bei der Umsetzung des vinylichen Isomers mit Li[C₄H₉]. Die Metallierung mit Li[*t*C₄H₉] hingegen verläuft erfolgreich, so dass die Synthese der Komplexe **38** – **40** mit Ausbeuten bis zu 75 % gelingt (Gleichung 22).



Die Komplexe werden als Isomerengemische gebildet, bei der sich die Stellung der Indenylringe zueinander unterscheidet. Im *meso*-Isomer stehen die beiden annelierten Benzolringe auf einer Seite, im *rac*-Isomer hingegen auf gegenüberliegenden Seiten (Abbildung 15). Beide Komplexe unterscheiden sich in ihrer Symmetrie, das *rac*-Isomer besitzt C_2 -Symmetrie im Vergleich zum *meso*-Isomer, das eine C_s -Symmetrie aufweist.

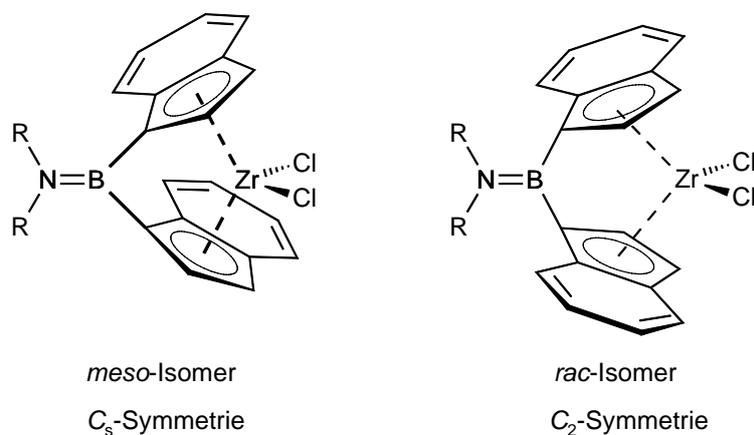


Abbildung 15: *Rac*- und *meso*-Isomer bei den Diindenylkomplexen **38** – **40**

Wie erwartet zeigen die ^1H NMR Spektren für die Protonen des Indenylfragments in den Komplexen **38** – **40** die gleichen Aufspaltungsmuster. In Abhängigkeit vom Verhältnis des *rac*- und *meso*-Isomers zueinander wird ein doppelter Signalsatz im Protonenspektrum beobachtet. Mit Hilfe von zweidimensionalen ^1H - ^1H bzw. ^1H - ^{13}C NMR Korrelationspektren konnten die Signale für das *rac*- und *meso*-Isomer eindeutig zugeordnet werden. In Abbildung 16 ist das Aufspaltungsmuster der Indenylprotonen des *rac*-Isomers von **39** gezeigt.

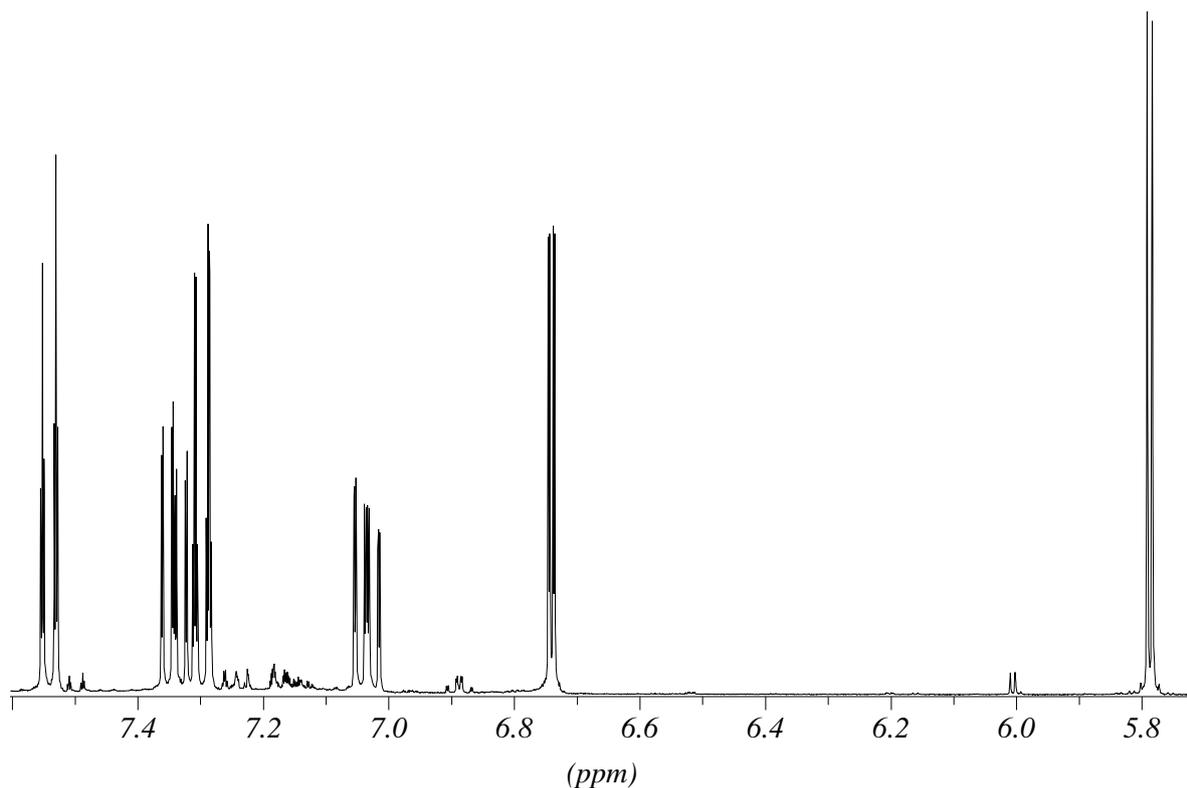


Abbildung 16: Aromatischer Bereich der Indenylprotonen des *rac*-Isomers von **39**

Die Signale bei 5.79 und 6.74 ppm sind mit den Signalen entsprechender Bis(cyclopentadienyl)komplexe vergleichbar. Daraus wird geschlossen, dass das Signal bei höherem Feld dem α -Proton und das Signal bei tieferem Feld dem β -Proton zuzuordnen ist. Die Signale der vier Protonen am annelierten Benzolring werden bei 7.04 ppm (1 Proton), zwischen 7.28 und 7.36 ppm (2 Protonen) und bei 7.54 ppm (1 Proton) beobachtet. Alle Signale zeigen eine Aufspaltung höherer Ordnung, wie es für substituierte aromatische Systeme zu erwarten ist. Wie bereits für **21** – **23** beschrieben ist die Verschiebung des Signals im ^{11}B NMR Spektrum im gleichen Bereich wie die entsprechenden Liganden. Dieser Befund bestätigt sich bei den Komplexen **38** – **40**. Im ^{13}C NMR Spektrum können alle beobachteten Signale zugeordnet werden, wobei keine Auffälligkeiten beobachtet wurden.

Von **38** konnten durch Umkristallisieren der isomeren Mischung aus einer 9:1 Mischung Toluol und Hexan bei 4 °C Einkristalle erhalten werden. Bei dem für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählten Einkristall handelte es sich um das *meso*-Isomer. *Meso*-**38** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ und besitzt im Festkörper annähernd eine C_s -Symmetrie (Abbildung 17).

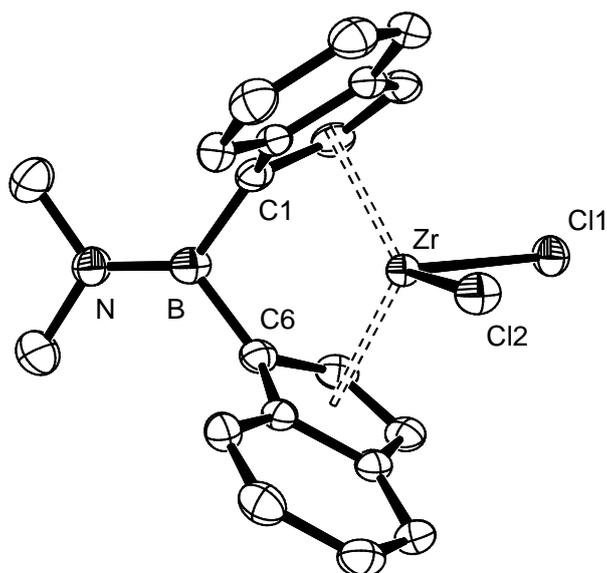


Abbildung 17: Struktur von **38** im Kristall (50 % Elipsoidenwahrscheinlichkeit)

Die strukturellen Parameter des Brückenfragments (Me_2NB) zeigen keine Auffälligkeiten, so ist z.B. der B–N Abstand wie erwartet mit $1.376(4)$ Å im Bereich einer Doppelbindung. Die Ebenen um das Bor- und Stickstoffatom können mit einer geringen Abweichung von 5.4° als koplanar angesehen werden. Wie es für das *meso*-Isomer erwartet wird, stehen die Indenylliganden eclipsed zueinander. Abbildung 18 verdeutlicht diesen Befund aus zwei unterschiedlichen Perspektiven.

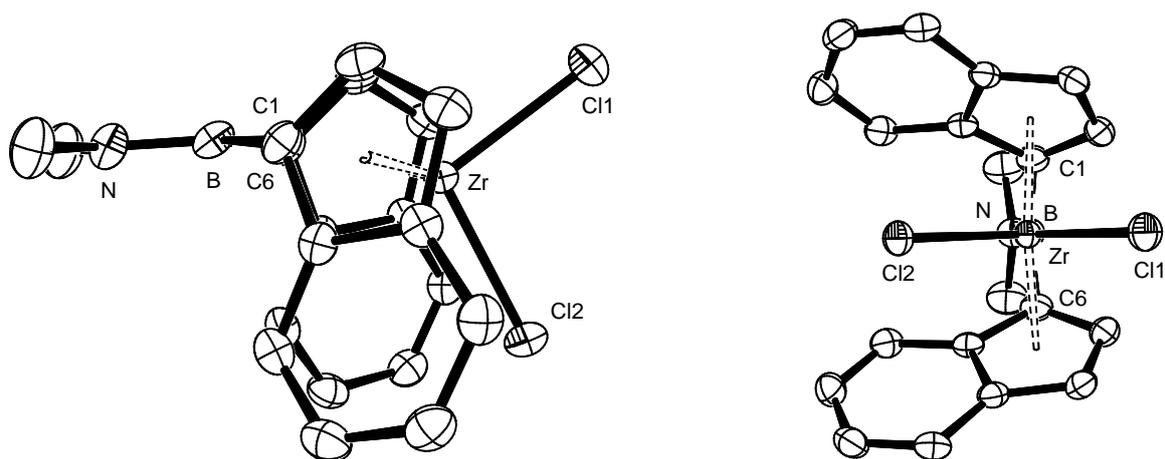


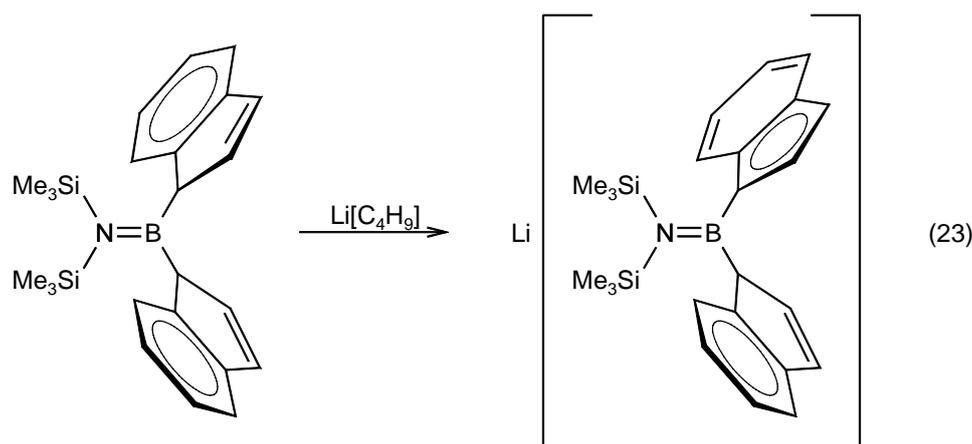
Abbildung 18: Kristallstruktur von **38** aus zwei Perspektiven (50 % Elipsoidenwahrscheinlichkeit)

1.2.3 Umsetzungen der Amino(cyclopentadienyl)(indenyl)borane mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$

Die Umsetzungen der Amino(cyclopentadienyl)(indenyl)borane **31** und **32** mit Lithiumalkylen und anschließender Reaktion mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ führten nicht zu den gewünschten Komplexen. Unter Anwendung der für die Synthese der Komplexe **19** und **20** erfolgreichen Reaktionsbedingungen^[88b] führte für **32 a/va, a/vh** nur zu Zersetzung der Ligandenvorstufe. Bei gleichen Bedingungen wurden bei der Umsetzung von **31 v/va, v/vh** untrennbare Produktgemische erhalten. Die Reaktionsbedingungen des ersten Reaktionsschrittes, der Metallierung der Ligandenvorstufen, die bereits bei der Synthese der Diindenylkomplexen problematisch war, wurden variiert. Diese Variationen bezogen sich auf (i) das verwendete Lösungsmittel (Toluol, Hexan, Ether), (ii) der Reaktionstemperatur (0°C oder – 80 °C) und (iii) das eingesetzte Lithiumalkyl ($\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$, $\text{Li}[t\text{C}_4\text{H}_9]$, LiMe). Jedoch konnten für diese Umsetzungen nur Zersetzung des Ausgangsmaterials festgestellt werden bzw. zeigten die ^1H und ^{11}B NMR Spektren das Vorliegen von Produktgemischen.

1.2.4 Darstellung von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)\}_2\text{ZrCl}_2]$ (**41**)

Aminobis(cyclopentadienyl)borane und verwandte Verbindungen lassen sich, wie beschrieben mit zwei Äquivalenten $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ zweifach metallieren. Eine analoge Umsetzung mit einem Äquivalenten $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ liefert in guten Ausbeuten die entsprechend monometallierte Spezies (Gleichung 23).



Setzt man den so erhaltenen monometallierten Liganden, der nicht isoliert und charakterisiert wurde, bei tiefen Temperaturen mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ um, so kann in mäßigen Ausbeuten **41** isoliert werden. Dieser Komplex, der als hochsubstituiertes Diindenylzirkonocendichlorid angesehen werden kann, besteht aus zwei Ligandenmolekülen, bei dem je ein Indenylring η^5 zum Zirkon gebunden ist (Abbildung 19).

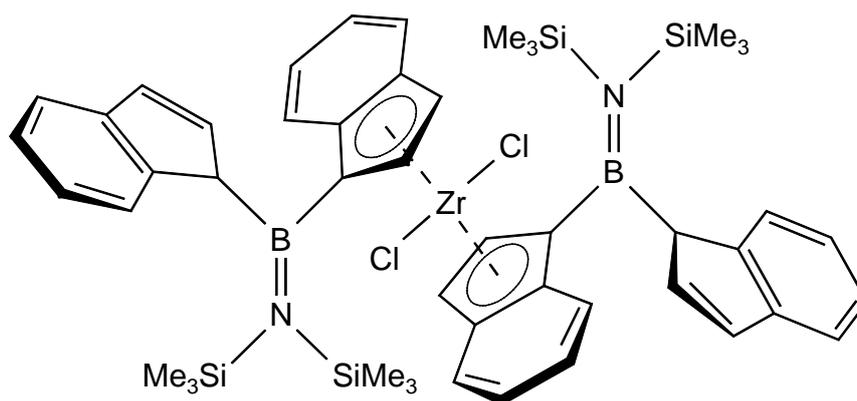


Abbildung 19: Konstitution von **41**

Die NMR spektroskopischen Befunde enthalten alle erwarteten Signale, die sich aus Teilen von Ligandenspektren und Komplexspektren zusammensetzen. Der aromatische Bereich (5.4 – 7.8 ppm) ist sehr komplex. Das ^{11}B NMR Signal liegt wie für Bistrimethylsilyl-substituierte Borane erwartet bei tieferem Feld (54.7 ppm). Durch Umkristallisation aus Dichlormethan konnten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und nimmt eine C_2 -Symmetrie ein (Abbildung 20).

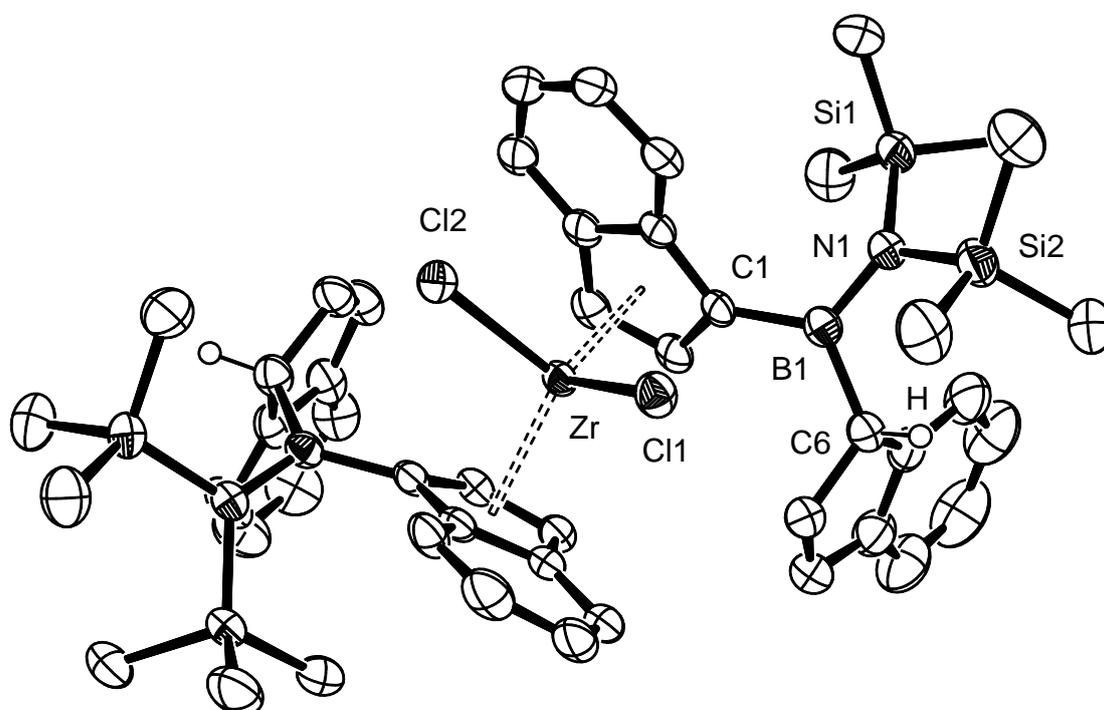


Abbildung 20: Struktur von **41** im Kristall (50 % Elipsoidenwahrscheinlichkeit)

In der folgenden Strukturdiskussion sind die Bindungsabstände und Winkel der einen Ligandenhälfte angegeben, die entsprechenden Werte der anderen Ligandenhälfte, die aufgrund annähernder C_2 -Symmetrie sehr ähnlich sind, werden in eckigen Klammern angegeben. Der Vergleich der strukturellen Parameter von **41** mit Zirkonocendichlorid $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2]^{[94]}$ (**42**) unterstreicht abgesehen von dem Cl–Zr–Cl Winkel (**41**: $90.95(3)^\circ$; **42**: 97.1°) die enge Verwandtschaft beider Strukturen. Die Bindungsabstände Zr–Cl (**41**: $2.431(1) \text{ \AA}$; **42**: 2.441 \AA) und Zr–Cp^c (Mittelpunkt des Cp-Liganden) (**41**: 2.228 \AA ; **42**: 2.195 \AA) sind nahezu identisch, der tilt angle α mit 53.4° (53.4° bei **42**) und Deformationswinkel δ mit 130.8° (130.9° bei **42**) können ebenfalls im Rahmen der Messgenauigkeit als identisch angesehen werden. In Lösung sollte eine Drehbarkeit um die koordinierenden Indenylliganden möglich sein, im Festkörper nehmen diese eine pseudo-ekliptische Position zueinander ein. Die annelierten Benzolringe stehen dabei versetzt zueinander, einer oberhalb von Cl2 einer unterhalb von Cl1. Alle Abstände und Winkel der Boratome gleichen denen, die in den verschiedenen Strukturen der Aminoborane bereits beobachtet und beschrieben wurden. Die Ebene um den Stickstoff (N1, Si1, Si2) ist um 44.9° [43.9°] relativ zu der Ebene um das Boratom (B1, C1, C6) verdreht, was zu einer geschwächten Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit dem leeren p_z -Orbital des Boratoms führt. Die im Vergleich zu anderen Aminoboranen gefundene verlängerte Bindungslänge (B1–N1 = $1.442(5)$ [$1.434(5)$] \AA) bestätigt diesen Befund. Die B1–C1 Bindungslänge zeigt mit $1.570(5)$ [$1.573(5)$] \AA einen kürzeren Abstand verglichen zu dem B1–C6 Bindungsabstand ($1.608(5)$ [$1.613(5)$] \AA). Die kürzere Bindungslänge lässt sich auf Wechselwirkungen der π -Elektronen des vinylich gebundenen Ringsystems mit dem p_z -Orbital des Boratoms zurückführen.

1.2.5 Isolierung von $[(\text{CH}_2)_5\text{N}](\text{C}_4\text{H}_9)\text{B}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (**43**)

Bei der Synthese für die unter 1.2.1 beschriebenen Verbindung **37** wurde in einem Reaktionsansatz der Komplex **43** in Ausbeuten von 28 %, bezogen auf den eingesetzten Liganden, einmalig isoliert. Es handelt sich bei dieser Verbindung um ein Piperidin-stabilisiertes Butyl[1]borazirkonocenophan (Abbildung 21).

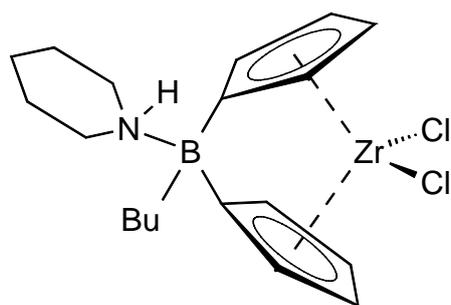
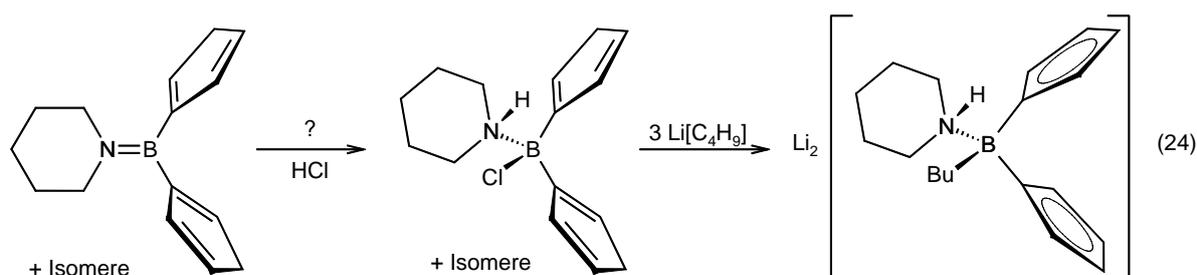
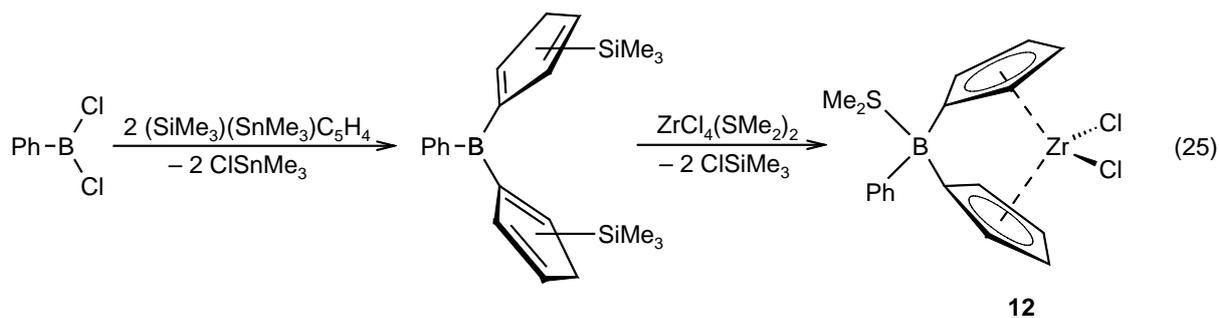


Abbildung 21: Konstitution von **43**

Wie die Verbindung unter den Versuchsbedingungen entstehen konnte, ist noch ungeklärt. Versuche die Verbindung in einer gezielten Synthese darzustellen waren bislang nicht erfolgreich. Die Metallierung der Ligandenvorstufe **25** mit drei Äquivalenten $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ unter sonst analogen Reaktionsbedingungen führt hauptsächlich zum Komplex **37**, das ^1H NMR Spektrum gibt keinen Hinweis auf das Vorliegen von **43**. Der Versuch die Ligandenvorstufe zunächst mit HCl umzusetzen, gefolgt von der Reaktion mit drei Äquivalenten $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$, führt ebenfalls nicht zum Erfolg (Gleichung 24). Nach Lithiierung mit drei Äquivalenten $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ und Komplexierung mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ kann als Hauptprodukt im ^1H NMR Spektrum der Komplex **37** anhand der charakteristischen pseudo-Triplets identifiziert werden. Das ^{11}B NMR Spektrum zeigt ein Produktgemisch aus vier borhaltigen Verbindungen an, wobei das Signal bei 36.7 ppm der Borverschiebung für **37** entspricht.



Alternativ zu diesen Syntheserouten könnte auch der von Shapiro gewählte Syntheseweg zu einer erfolgreichen direkten Synthese führen. Komplex **12**, der das SMe_2 Basenaddukt des Phenyl[1]borazirkonocenophans darstellt, kann durch Umsetzung von Phenylbis[(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]boran mit $[\text{ZrCl}_4(\text{SMe}_2)_2]$ in mäßigen Ausbeuten erhalten werden (Gleichung 25).^[84]



Die Konstitution von **43** in Lösung kann aus Multikern NMR Daten abgeleitet werden. Das Auffinden von 4 Signalen im ^{13}C NMR Spektrum für die C-Atome der Cp-Ringe deutet auf eine C_3 -Symmetrie hin. Mit Hilfe von zweidimensionalen Korrelationsspektren (^1H - ^1H und ^1H - ^{13}C) können alle beobachteten Signale zugeordnet werden. Für die Protonen des Butylrestes werden Signale bei 0.97 (CH₃), 1.10 (α -CH₂), 1.45 und 1.52 ppm (β -, γ -CH₂) gefunden, die mit den Signalen des ^{13}C NMR Spektrums bei 14.25 (CH₃), 17 (α -CH₂), 27.76 und 29.69 ppm (β -, γ -CH₂) korrelieren (Abbildung 22). Das Signal bei 17 ppm im ^{13}C NMR Spektrum ist sehr breit, das durch die Wechselwirkungen mit dem Bor, das ein hohes Quadrupolmoment besitzt, erklärt werden kann.^[93] Weiterhin ist aus den Korrelationsspektren die Zuordnung der Signale für die Protonen der CH₂-Gruppen des Piperidins möglich. Die Aufspaltung dieser Protonen in einen doppelten Signalsatz weist auf chemisch nicht äquivalente Protonen hin. So können „Crosspeaks“ von je zwei Signalen im ^1H NMR Spektrum mit je einem Signal im ^{13}C NMR Spektrum gefunden werden, sowie Kopplungen dieser Protonensignale im ^1H - ^1H NMR Korrelationsspektrum untereinander. Das Kohlenstoffsignal bei 23.75 ppm im ^{13}C NMR Spektrum deutet auf zwei Protonenkorrelationen bei 1.60 und 2.00 ppm hin, dem Signal bei 26.16 ppm entsprechen die Signale im ^1H NMR Spektrum bei 1.78 und 1.99 ppm. Die beiden CH₂-Gruppen, die im Piperidin in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom stehen, zeigen eine Resonanz im tieferen Feld bei 49.38 ppm, die mit den Signalen bei 3.00 und 3.65 ppm im Protonenspektrum korrelieren. In Abbildung 22 ist das ^1H - ^1H und ^1H - ^{13}C NMR Korrelationspektrum für den aliphatischen Bereich gezeigt.

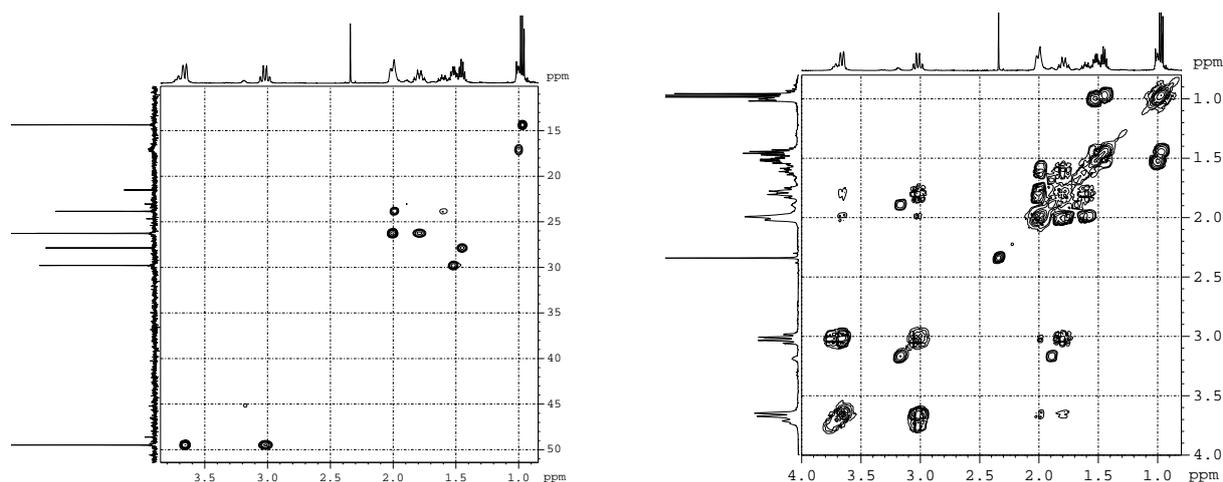


Abbildung 22: ^1H - ^{13}C (links) und ^1H - ^1H (rechts) NMR Korrelationspektrum von **43**

Die Konstitution konnte mittels Röntgenstrukturanalyse auch im Festkörper ermittelt werden. **43** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und nimmt annähernd eine C_s -Symmetrie ein (Abbildung 23).

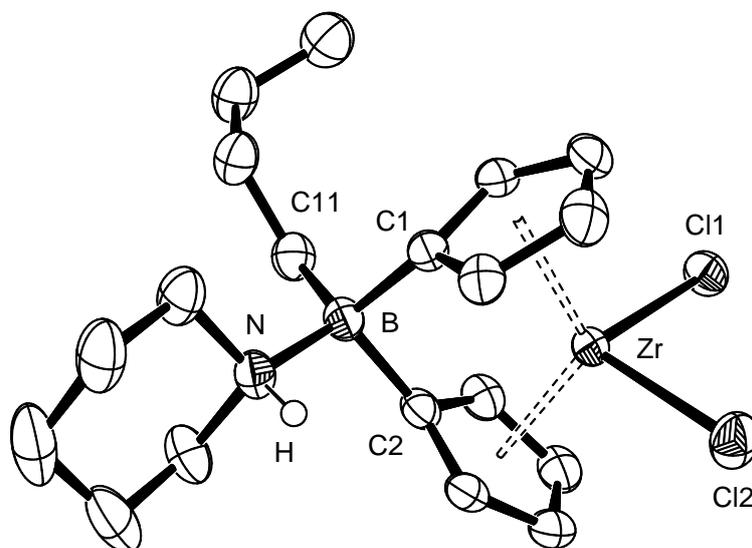


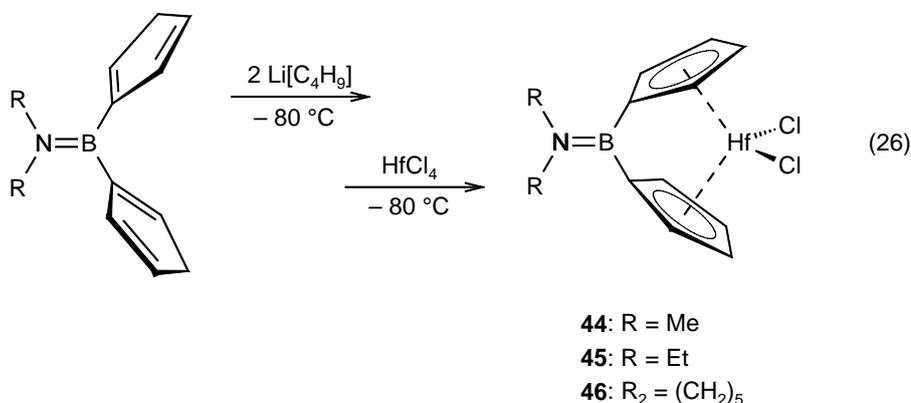
Abbildung 23: Struktur von **43** im Kristall (50 % Elipsoidenwahrscheinlichkeit)

Die Unterschiede der strukturellen Parameter im Vergleich zu [1](Amino)borametallophenanen beziehen sich nur auf das Brückenfragment. Die geometrische Umgebung des Zentralmetalls ist nahezu identisch. So findet man in **43** einen *tilt angle* α von 65.5° , einen Deformationswinkel δ von 120.9° , einen Abstand zwischen Zr und den Cp-Zentroiden von 2.173 \AA sowie Zr-Cl Abstände von $2.469(1)$ und $2.470(1) \text{ \AA}$.

Hervorgerufen durch die Quaternisierung des Boratoms, das verzerrt tetraedrisch umgeben ist, verringert sich der Winkel θ um 6° . Die B–C und B–N Bindungslängen in **43** zeigen diskrete Unterschiede im Vergleich zu den [1](Amino)borametalocenophanen. So findet man in letzteren einen B–C Abstand von 1.58 \AA , womit der entsprechende Abstand in **43** mit $1.630(5) \text{ \AA}$ leicht verlängert ist. Die B–N Bindung in **43**, die durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs gebildet wird, liegt mit einer Länge von $1.629(5) \text{ \AA}$ im Bereich einer Einfachbindung, wohingegen die entsprechende B–N Bindung in den [1](Amino)borametalocenophanen um bis zu 0.26 \AA kürzer ist. Die Unterschiede in den Bindungslängen können auf die Erhöhung der Koordinationszahl des Boratoms zurückgeführt werden.

1.2.6 Darstellung der Komplexe des Typs $[\text{RR}'\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2]$

Die Darstellung der [1]Borahafnocenophane **44** – **46** gelingt analog der Synthese der [1]Borazirkonocenophane. Die Ligandenvorstufen des Typs $\text{R}_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ $\{\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5\}$ werden in der Kälte mit zwei Äquivalenten $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ zur Reaktion gebracht, der gebildete farblose Feststoff mit Hexan gewaschen und mit HfCl_4 bei -80°C umgesetzt (Gleichung 26).



Die Konstitution der Hafniumkomplexe in Lösung wurde aus Multikern NMR Spektren abgeleitet. Wie aus den beobachteten Signalen im ^1H und ^{13}C NMR Spektrum gedeutet werden kann, nehmen diese Komplexe eine C_{2v} -Symmetrie ein, analog der Zirkoniumderivate. Wie für ein $\text{AA}'\text{BB}'$ Spinsystem erwartet, werden jeweils zwei pseudo-Tripletts für die Cp-Protonen (**44**: 5.66, 6.73 ppm; **45**: 5.65, 6.73 ppm; **46**: 5.31, 6.66 ppm) sowie zwei Kohlenstoffsignale im ^{13}C NMR Spektrum (**44**: 110.13, 124.67 ppm; **45**: 109.89, 124.58 ppm; **46**: 109.64, 124.48 ppm) beobachtet. Die chemischen Verschiebungen der Aminosubstituenten werden analog der entsprechenden Zirkonverbindungen im erwarteten

Bereich beobachtet. Die im ^{11}B NMR Spektrum gefundenen Resonanzen liegen in einem Bereich, der auch bei den entsprechenden Liganden beobachtet wird.

Von **44** und **46** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle durch Umkristallisieren aus konzentrierten Toluol Lösungen erhalten werden. **44** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und **46** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. **44** nimmt annähernd eine C_{2v} -Symmetrie im Festkörper ein, wodurch die Konstitution in Lösung im Festkörper bestätigt wird. Das Piperidinofragment in **46** steht asymmetrisch auf einer Seite relativ zur Cp_2Zr -Einheit, aufgrund derer eine C_s -Symmetrie im Festkörper beobachtet wird (Abbildung 24).

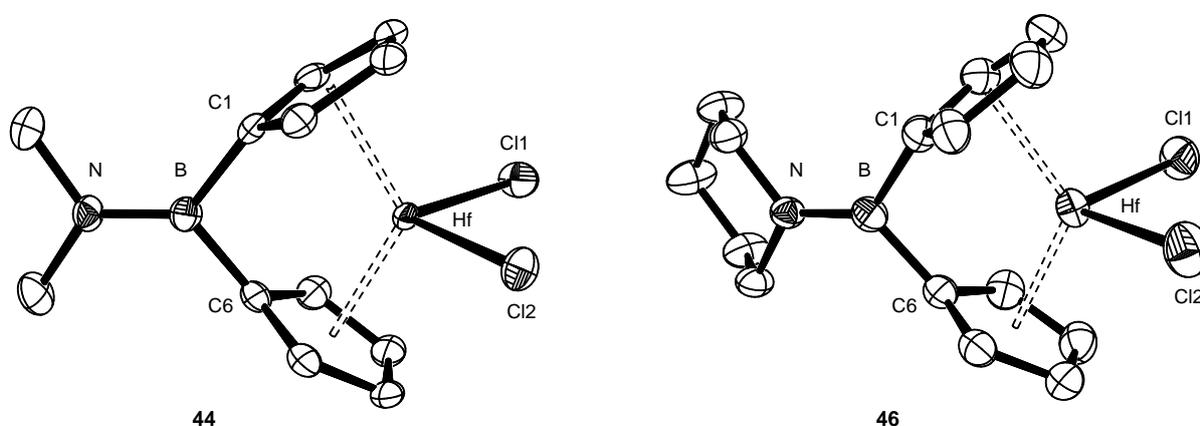


Abbildung 24: Strukturen von **44** und **46** im Kristall (50 % Elipsoidenwahrscheinlichkeit)

Die strukturellen Daten der beiden Verbindungen werden mit denen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{HfCl}_2]^{[95]}$ (**47**), $[\text{Me}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2]^{[11a]}$ (**48**) und $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2]^{[96]}$ (**49**) verglichen (Abbildung 25). Bindungslängen und Winkel, die diskutiert werden sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

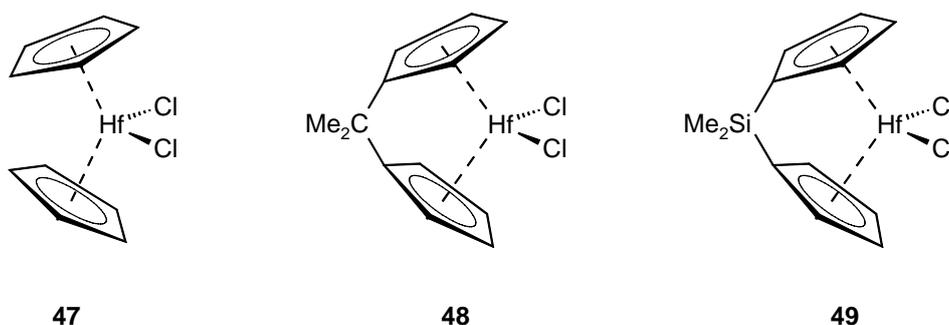


Abbildung 25: Hafniumkomplexe **47** – **49** deren Strukturdaten mit denen von **44** und **46** verglichen werden

Aus der Verbückung des Hafnocendichlorids durch C, B und Si resultieren geometrische Veränderungen. Der *tilt angle* α wird bei Einführung kleinerer Brückenatome größer und folgt der dem Trend $C > B > Si$ (*tilt angle* α für **47** = 53.5°; **48** = 70.1°; **44** = 64.9; **46** = 64.7°; **49** = 57.7°). Der gleiche Trend spiegelt sich für den Deformationswinkel δ wider, womit der Zusammenhang zwischen den Winkeln α und δ deutlich wird. Der Winkel θ (zwischen dem verbrückenden Element und den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Cp-Liganden) der Verbindungen **48**, **49** und **44**, **46** kann nicht direkt verglichen werden. Die Brückenatome C und Si sind sp^3 -Hybridisiert und besitzen in ungespannten Systemen den Tetraederwinkel von 109°. Bor hingegen zeigt eine sp^2 -Hybridisierung, womit ein Winkel im ungespannten System von 120° zu erwarten ist. In allen Komplexen werden Abweichungen vom idealen Winkel beobachtet, wodurch die Spannung des Systems deutlich wird. Nahezu unbeeinflusst von der Verbrückung bleibt der Abstand zwischen Hafnium und den Mittelpunkten der Cp-Ringe, der bei allen betrachteten Komplexen um 2.18 Å liegt. Ein geringer Einfluss der Verbrückung kann am Hf–Cl Abstand beobachtet werden, der bei größer werdendem *tilt angle* α geringfügig kürzer wird (**47** = 2.423 Å; **48** = 2.409 Å; **44** = 2.404(1) Å; **46** = 2.413(1) Å, **49** = 2.421 Å). Ein weiterer wichtiger Parameter aus Sicht der Polymerisationsaktivität ist d , ein virtueller Abstand rechtwinklig von dem Vektor zwischen den Zentren der Ringliganden (Cp°). Der Abstand d beschreibt, wie weit sich das Metallzentrum von den „Flügeln“ der Cp-Liganden entfernt. Das Metallzentrum sollte bei größeren Abständen d für Reaktionen, wie auch im Polymerisationszyklus, durch geringere sterische Abschirmung leichter zugänglich sein und so eine erhöhte Reaktivität oder Aktivität aufweisen. Es zeigt sich, dass je größer der *tilt angle* α ist, umso größer ist der Abstand d . Somit ergibt sich für d der folgende Trend: **47** < **49** < **46** < **44** < **48**. Abbildung 26 macht die unterschiedliche Lage des Zentralmetalls am Beispiel von **49** verglichen zu **44** deutlich.

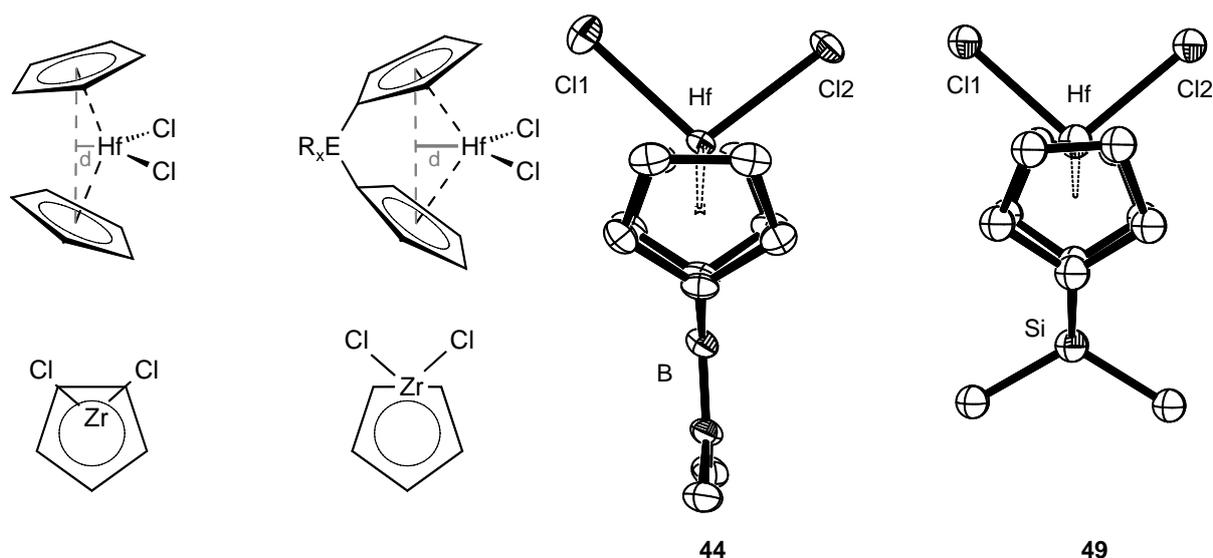


Abbildung 26: Die Länge des virtuellen Abstands d ist vom *tilt angles* α abhängig und wird in den Kristallstrukturen von **44** und **49** deutlich

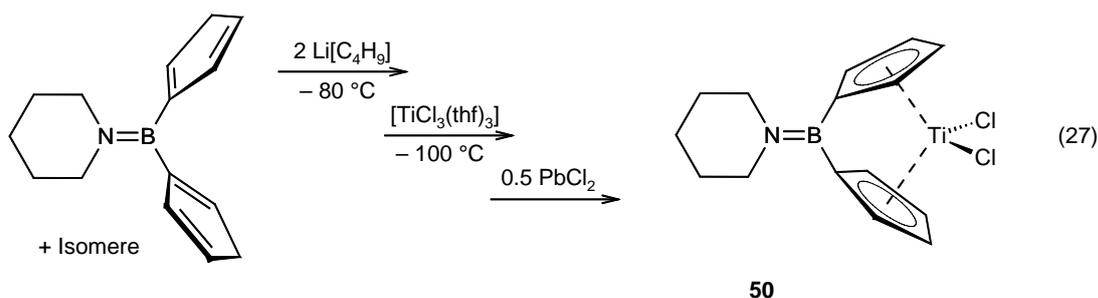
Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von **44**, **46** – **49**

Komplex	44	46	47	48	49
<i>tilt angle</i> α	64.7	64.9	53.5	70.1	57.7
Cl–M–Cl	99.6(1)	99.2(1)	96.2	98.9	97.6
δ	121.4	121.7	129.2	117.1	127.6
θ	105.2(3)	105.5(2)	/	99.4	93.7
M–Cl	2.404(1)	2.413(1)	2.423	2.409	2.421
M–Cp ^c	2.178	2.178	2.179	2.173	2.182
N–B	1.369(5)	1.371(4)	/	/	/
B– <i>ipso</i> -C	1.578(5)	1.581(4)	/	/	/
D	1.066	1.061	0.935	1.134	0.964
Referenz	diese Arbeit		[94]	[11a]	[95]

Die strukturellen Parameter des Brückenfragments in **44** und **46** weisen im Vergleich zum Zirkonanlogon **14** keine Besonderheiten auf. Die Ebenen um das Stickstoffatom sowie das Boratom sind nahezu koplanar, was durch den kurzen B–N Abstand untermauert wird. Dieser Abstand liegt mit 1.369(5) bzw. 1.371(4) \AA im Bereich einer Doppelbindung, wodurch eine Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar von N mit dem leeren p_z -Orbital des Boratoms deutlich wird.

1.2.7 Darstellung von $[(\text{CH}_2)_5\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2]$ (**50**)

Die Synthese des Titankomplexes **50** gelingt wie in der Literatur beschrieben.^[88] Der metallierte Ligand wird bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ mit $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ zur Reaktion gebracht. Nach dem Erwärmen auf RT wird die Ti(III)-Spezies unter Verwendung von PbCl_2 zum entsprechenden Ti(IV)-Komplex oxidiert (Gleichung 27).

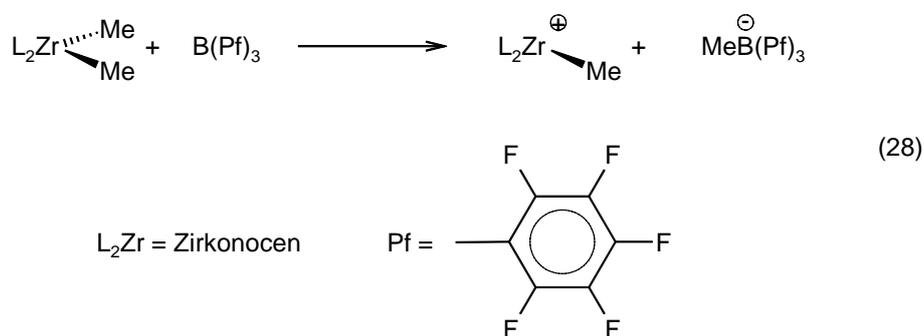


Der Komplex kann mit einer Ausbeute von 57 % in Form von dunkelroten Kristallen isoliert werden. Im Gegensatz zu Zirkon- und Hafniumkomplexen, die in isolierter Form über Wochen bei RT gelagert werden können, zeigt die Titanverbindung eine höhere Empfindlichkeit. Nach einigen Tagen kann bei Raumtemperatur bereits Zersetzung des isolierten Komplexes beobachtet werden. Die Konstitution von **50** wurde mittels Multikern NMR Spektren abgeleitet. Die Beobachtung von zwei pseudo-Tripletts bei 5.65 und 7.06 ppm im ^1H NMR Spektrum sowie zweier Signale im aromatischen Bereich bei 118.22 und 133.91 ppm im ^{13}C NMR Spektrum deutet in Analogie zu den entsprechenden Zirkon- und Hafniumverbindungen auf eine C_{2v} -Symmetrie hin. Die Protonen des Piperidinfragments werden als zwei komplexere Bereiche im ^1H NMR Spektrum zwischen 1.6 – 1.8 und bei 3.55 ppm beobachtet. Für die fünf entsprechenden Kohlenstoffatome werden drei Signale im ^{13}C NMR Spektrum bei 25.13, 28.53 und 53.30 ppm detektiert, wodurch ein weiterer Beleg für das Vorliegen der C_{2v} -Symmetrie in Lösung gegeben ist. Die chemische Verschiebung des Borsignals im ^{11}B NMR Spektrum liegt mit 36.4 ppm im erwarteten Bereich.

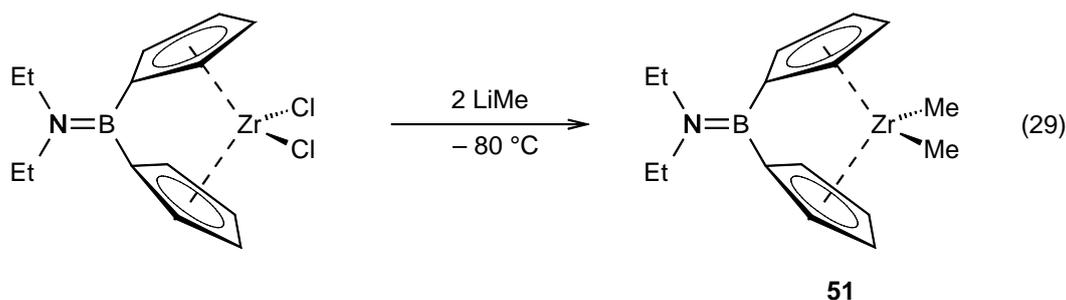
1.3 Reaktionen von [1]Borametallocenophanen

1.3.1 Methylierungen von $[\text{Et}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (**35**)

Damit Metallocene hinsichtlich der Ziegler-Natta Olefinpolymerisation katalytisch aktiv sind, müssen zwei Voraussetzungen am Metallzentrum erfüllt sein, (i) das Metallzentrum muss kationisch sein und (ii) der verbleibende Substituent am Metall muss eine Alkylgruppe sein, damit das erste angelagerte Olefinmolekül in die Zr–C Bindung insertieren kann. Eine wichtige Funktion des Cokatalysators ist demnach die Generierung des kationischen Metallocens durch Abstraktion eines Substituenten. Ausgehend von Dichlorokomplexen ist Methylaluminoxan (MAO) in der Lage, zunächst die Cl-Atome gegen Methylgruppen auszutauschen und einen Substituenten zu abstrahieren, wobei die kationische katalytisch aktive Spezies gebildet wird. Die Methylierung des Metallocendichlorids ist durch andere Cokatalysatoren, die z.B. auf Pentafluorphenylboranen basieren, nicht möglich. Diese Cokatalysatoren können nur Methylgruppen eines Dimethylkomplexes abstrahieren, wodurch der katalytisch aktive Komplex entsteht (Gleichung 28).



Um die katalytische Aktivität bei der Olefinpolymerisation in Abhängigkeit von den verschiedenen Cokatalysatoren zu studieren, ist es nötig, die Dichlorokomplexe in Dialkylkomplexe zu überführen. Durch Salzeliminierung, ausgehend vom Dichlorokomplex **35**, kann mit LiMe der entsprechende Dimethylkomplex **51** in guten Ausbeuten erhalten werden (Gleichung 29).

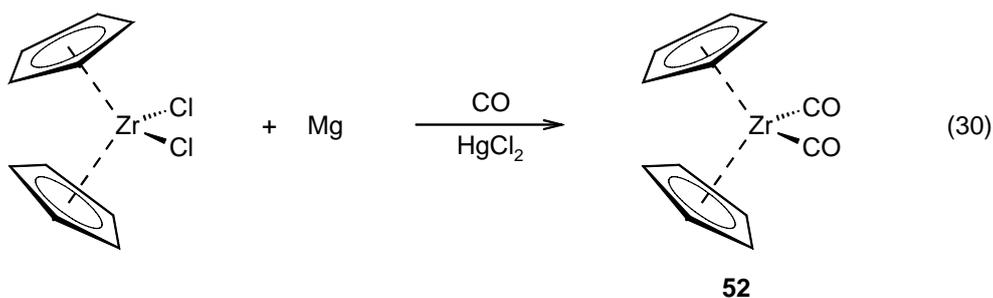


Alle charakteristischen Aufspaltungen im ^1H NMR Spektrum können, analog **35**, beobachtet werden. So werden für **51** bei 5.21 und 6.61 ppm die pseudo-Triplets des AA'BB' Spinsystems der CH-Protonen der Cp-Liganden beobachtet und für die Ethylsubstituenten der Aminogruppe bei 0.91 ppm ein Triplet sowie bei 3.01 ppm ein Quartett (Kopplungskonstante von 9.53 Hz). Weiterhin kann bei -0.06 ppm ein Signal für die Zirkon-gebundenen Methylgruppen detektiert werden. Nahezu unbeeinflusst von der Methylierung bleibt die chemische Verschiebung des Signals im ^{11}B NMR Spektrum bei 38.8 ppm. Alle spektroskopischen Befunde lassen den Schluss zu, dass **51** in Lösung, wie **35**, eine C_{2v} -Symmetrie besitzt.

1.3.2 Umsetzungen von $[\text{R}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ in Gegenwart von CO

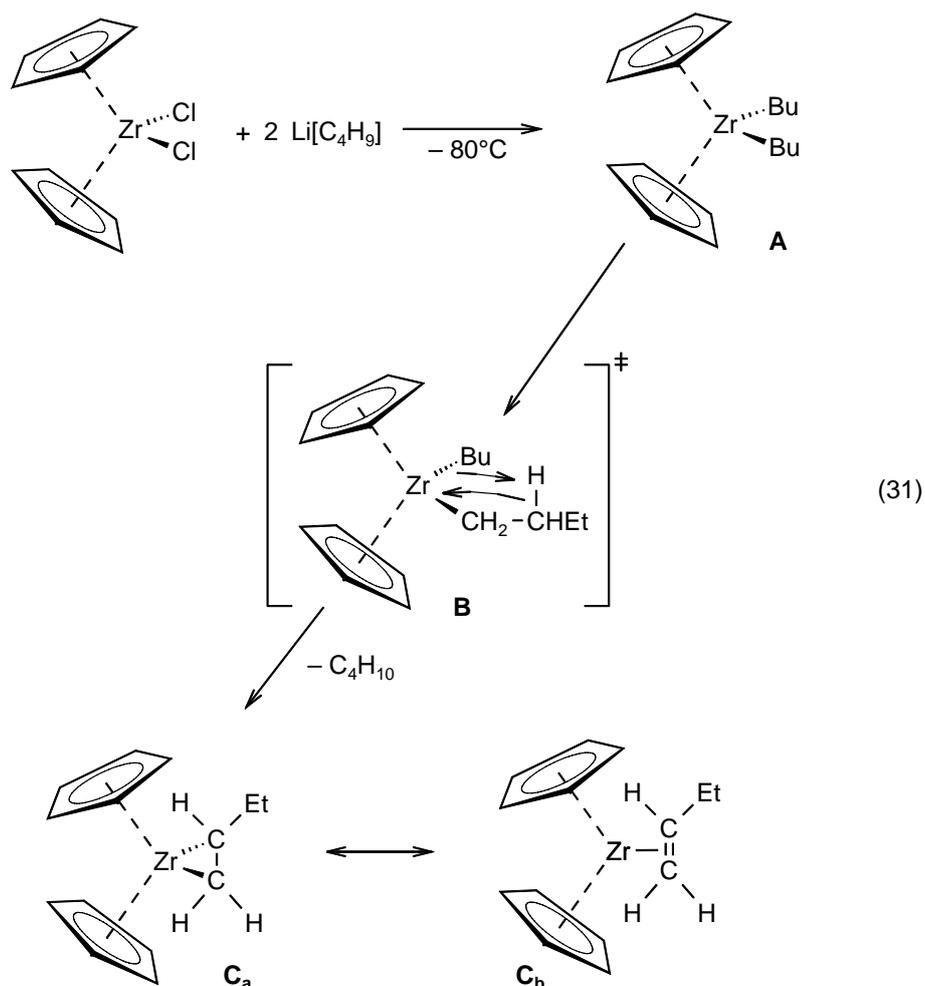
Eine Substitution sowie eine Verbrückung von Metallocenen bewirkt neben strukturellen immer auch elektronische Veränderungen. Der sterische Einfluss einer Manipulation kann zum einen durch eine Röntgenstrukturanalyse im Festkörper und zum anderen mittels Multikern NMR Spektroskopie in Lösung verifiziert werden. Hingegen sind Abschätzungen elektronischer Einflüsse diffiziler. Eine Möglichkeit für Zirkonocene wurde von den Arbeitsgruppen um Bercaw, Green, Keister und Parkin beschrieben. Sie untersuchten unter Verwendung der Infrarot-Spektroskopie (IR) die Carbonyl-Schwingungsbanden einer Reihe von Zirkonocen-Dicarbonylkomplexen.^[75]

In der Literatur wird die Umsetzung von Zirkonocendichlorid zum entsprechenden Dicarbonylkomplex **52** durch Reduktion mit Magnesium in Gegenwart einer CO-Atmosphäre beschrieben, wobei Quecksilberdichlorid zur Aktivierung der Magnesiumspäne benötigt wird (Gleichung 30).^[97]



Die analoge Umsetzung des [1]Borazirkonocenophans verläuft hingegen nicht erfolgreich, stattdessen wird die Zersetzung des Chlorokomplexes beobachtet. Reduktion mit Magnesium, das durch andere Reagenzien aktiviert wurde (I_2 , 1,2-Dichlorethan) bzw. mit Rieke-Magnesium, führt unter einer CO Atmosphäre nicht zu den gewünschten Carbonylkomplexen. Das Versagen dieser Reaktion, die bei entsprechenden Si-verbrückten Systemen erfolgreich ist, kann auf den Einfluss der Borandiylbrücke in den untersuchten Komplexen zurückgeführt werden.

Eine weitere Möglichkeit das vierwertige Zirkon in Zirkonocendichlorid zu reduzieren, besteht in der Reaktion mit $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ bei tiefen Temperaturen. Negishi *et al.* fand, das bei dieser Umsetzung zunächst durch einfache Salzeliminierung der Dibutylkomplex **A** entsteht, der jedoch nur bei tiefen Temperaturen stabil ist.^[98] Beim Erwärmen wird unter reduktiver Eliminierung Butan frei (**B**), wodurch eine reaktive Zirkonocen-Spezies gebildet wird, die durch 1-Buten stabilisiert wird. Das Olefin kann „side on“ Koordinieren (**C_b**) oder einen Metallacyclopropanring bilden (**C_a**) (Gleichung 31).



Diese Reduktionsmethode sollte sich auf die [1]Borazirkonocenophane übertragen lassen, da bereits gezeigt werden konnte, dass die Umsetzung mit LiMe zum entsprechenden Dimethylkomplex führen. Das [1]Borazirkonocenophan wird zunächst bei -80°C mit zwei Äquivalenten $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ umgesetzt und für einen Zeitraum von 2 Stunden bei tiefen Temperaturen gerührt. Erwärmen erfolgt unter einer CO -Atmosphäre. Nach Aufarbeitung konnte nur noch Zersetzung der Ausgangsverbindung festgestellt werden.

2 [2]Borametallophenane

In der Literatur gibt es bislang nur wenige Beispiele für [2]Borametallophenane, die sich alle von späten Übergangsmetallen ableiten. Herberhold *et al.* berichteten 1997 erstmalig die Synthese eines Diboran(4)-verbrückten Metallocens, dem [2]Boraferrocenophan **7**.^[32] Wenig später gelang es Braunschweig *et al.* die Synthese des [2]Borachromarenophans $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}]^{[38]}$ sowie des [2]Boratrochrocenophans $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Cr}]^{[42]}$. Die Synthese dieser Komplexe gelingt über Salzeliminierung ausgehend vom Dilithiometallophen und 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dichlordiboran(4).

Eine erfolgreiche Synthese entsprechender Komplexe der Gruppe 4 Metalle hängt in Analogie zu den [1]Borametallophenanen von der Realisierbarkeit der Ligandenvorstufen ab. Umsetzungen von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dichlordiboran(4) mit $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$, $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_7]$ und $\text{Li}[\text{C}_{13}\text{H}_9]$ wurden von H. Nöth berichtet.^[52b,90] Die Synthesen der Diindenyl- und Difluorenylverbindung waren erfolgreich, wohingegen die Salzeliminierungen mit $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ oder $\text{Tl}[\text{C}_5\text{H}_5]$ nicht zum gewünschten 1,2-Bis(cyclopentadienyl)diboran(4) führten.

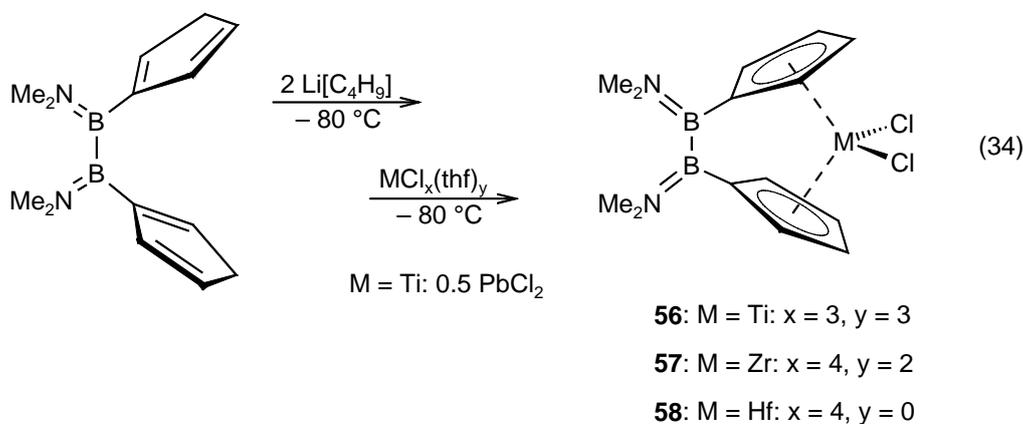
2.1 Darstellung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(cyclopentadienyl)diboran(4) und verwandten Verbindungen

Wird 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibromdiboran(4) mit zwei Äquivalenten $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ in Toluol zur Reaktion gebracht, so entsteht zunächst nach einer Reaktionszeit von 4 h das monosubstituierte Diboran(4) **53** (Gleichung 32). Im ^1H NMR Spektrum wird ein doppelter Signalsatz erwartet, hervorgerufen durch die beiden zu erwartenden Isomere (va und vh). Die Signalsätze beider Isomere können beobachtet werden, wobei sich jedoch zeigt, dass eines der beiden Isomere in einem Verhältnis von 9:1 dominiert. Im ^{11}B NMR Spektrum ist nur ein Signal bei 41.4 ppm zu beobachten, das ein Tieffeldshift von 4.1 ppm verglichen zum Edukt aufweist.

Diese Isomerisierung ist ein irreversibler Prozess, dessen Irreversibilität zum einen durch Wechselwirkungen der π -Elektronen der Doppelbindung mit dem leeren p_z -Orbital des Bors und zum anderen durch eine erhöhte Aktivierungsenergie einer Wasserstoffumlagerung erklärt werden kann. Aufgrund des unterschiedlichen Substitutionsmuster der Boratome als auch der gehinderten Rotation um die B–N-Doppelbindung in **55** ist das Molekül C_1 -symmetrisch, wodurch für die vier Methylgruppen vier verschiedene Signale im ^1H NMR Spektrum pro Isomer (va/v und vh/v) zu erwarten sind. Vor diesem Hintergrund sind komplexe ^1H und ^{13}C NMR Spektren zu erwarten. Basierend auf den Signalen für die CH_2 -Gruppen des Ind- und Cp-Rings lässt sich ein Verhältnis beider Isomere von ca. 2:1 abschätzen. Von einer genaueren Zuordnung der Signale zu den Isomeren wurde abgesehen. Im ^{11}B NMR Spektrum wird ein Signal bei 46.6 ppm beobachtet, dessen chemische Verschiebung keine Auffälligkeiten zeigt.

2.2 Darstellung von [2]Borametalloenophanen der Gruppe 4 Elemente

Die Synthese der [2]Borametalloenophane der Gruppe 4 (**56** – **58**) gelingt in guten Ausbeuten über eine zweistufige Eintopfsynthese. Analog zu den [1]Borametalloenophanen wird die Ligandenvorstufe **54** bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ zur Reaktion gebracht. Der entstandene Feststoff wird nach einer Reaktionszeit von 16 h abgetrennt, mit Hexan gewaschen und bei tiefen Temperaturen mit den entsprechenden Metallhalogeniden ($[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$, $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ oder HfCl_4) zur Reaktion gebracht (Gleichung 34). Bei der Synthese der Titanspezies wird das dreiwertige Titan im Verlauf der Reaktion mit Bleidichlorid zum entsprechenden Ti(IV)-Komplex oxidiert.



Das [2]Boratitanocenophan **56** wird als tiefroter, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 64 % isoliert. Aufgrund der gehinderten Rotation um die B–N-Doppelbindungen und dem Vorliegen einer C_{2v} -Symmetrie beobachtet man für die vier Methylgruppen zwei Signale im ^1H NMR Spektrum bei 2.97 und 3.13 ppm. Die acht Protonen der Cp-Liganden werden als zwei pseudo-Triplets bei 6.17 und 6.85 ppm detektiert, entsprechend eines AA'BB'-Spinsystems. Die ^{11}B NMR Resonanz liegt bei 43.5 ppm und ist damit erwartungsgemäß im gleichen Bereich wie in **54**. Im ^{13}C NMR Spektrum beobachtet man bei 40.71 und 45.28 ppm die Resonanzen der Methylkohlenstoffe und bei 120.78 und 129.83 ppm die der Cp-Liganden. Das Signal für die *ipso*-Kohlenstoffatome kann nicht im Spektrum gefunden werden, was auf Wechselwirkungen des Bors, das ein hohes Quadrupolmoment besitzt, mit dem Kohlenstoff zurückgeführt wird.^[93] Das Fragment höchster Intensität im Massenspektrum entspricht dem Molekülpeak.

Die entsprechende Zirkonverbindung **57** wird in Form von gelben Kristallen mit Ausbeuten von 59 % isoliert. Die Methylgruppen weisen eine Verschiebung im ^1H NMR Spektrum von 2.99 und 3.13 ppm auf, die Protonen der Cp-Ringe werden bei 6.07 und 6.76 ppm beobachtet. Das Signal für die Boratome im ^{11}B NMR Spektrum wird erwartungsgemäß bei 42.9 ppm detektiert. Wie für **56** weist das ^{13}C NMR Spektrum vier Signale, bei 40.55 und 45.19 ppm für die Methylkohlenstoffe und bei 116.69 und 125.31 ppm für die Cp-Liganden, auf. Analog der Titanverbindung **56** kann kein Signal für die *ipso*-Kohlenstoffatome beobachtet werden. Das Massenspektrum von **57** zeigt keine Auffälligkeiten, der Molekülpeak besitzt eine Intensität von 100 %.

Das [2]Borahafnocenophan **58** wird in Ausbeuten von 72 % als gelblich kristalliner Feststoff erhalten. Die NMR spektroskopischen Untersuchungen zeigen keine Auffälligkeiten. So werden im ^1H NMR Spektrum vier Signale bei 2.98 und 3.13 ppm für die Methylprotonen und bei 5.96 und 6.64 ppm für die aromatischen Ringprotonen beobachtet. Das ^{11}B NMR Spektrum weist eine Resonanz bei 42.9 ppm auf. Die vier Signale im ^{13}C NMR Spektrum liegen bei 40.65 und 45.22 ppm für die CH_3 -Gruppen und bei 114.95 und 123.84 ppm für die Kohlenstoffe der Cp-Ringe. Analog zu **56** und **57** kann für die *ipso*-Kohlenstoffatome kein Signal detektiert werden. Im Massenspektrum wird der Molekülpeak mit einer Intensität von 40 % gefunden. Die Tabelle 2 fasst die NMR spektroskopischen Beobachtungen für **56** – **58** zusammen.

Tabelle 2: Zusammenfassung der NMR spektroskopischen Beobachtungen für **56** – **58**

	¹ H NMR		¹¹ B NMR	¹³ C NMR	
	Me-Gruppen	Cp- Liganden		Me-Gruppen	Cp-Liganden
56	2.97; 3.13	6.17; 6.85	43.5	40.71; 45.28	120.78; 129.83
57	2.99; 3.13	6.07; 6.76	42.9	40.55; 45.19	116.69; 125.31
58	2.98; 3.13	5.96; 6.64	42.9	40.65; 45.22	114.95; 123.84

Die Zirkon- und Hafniumverbindungen zeigen in den ¹H und ¹³C NMR Spektren eine Besonderheit, die im entsprechenden Titankomplex nicht zu beobachten ist. Das Signal der α -Protonen des Cp-Rings im ¹H NMR Spektrum sowie die Kohlenstoffsignale der Cp-Liganden im ¹³C NMR Spektrum sind verbreitert. Für das gespannte [2]Boraferrocenophan (**7**) wurde bereits von Herberhold und Wrackmeyer ein dynamisches Gleichgewicht beschrieben (Abbildung 27).^[32] Im Gegensatz zu einer Verbrückung über nur ein Atom resultiert aus der Verbrückung über zwei oder mehrere Atomen ein weniger starres Ligandengerüst. Die Cp-Liganden besitzen, wenn auch stark eingeschränkt, eine Drehbarkeit, durch die die Cp-Ringe staggered oder eclipsed zueinander stehen können. Es ist von anderen Diaminodiboran(4)-Verbindungen bekannt, dass die bevorzugte Konformation eine parallele Anordnung der p_z-Orbitale der Boratome aus energetischen Gründen vermeidet.^[90,99] Das gleiche Phänomen bewirkt in **7**, dass die Cp-Ringe eine staggered Position als energetisches Minimum zueinander einnehmen. In der Konformation, in der die Cp-Liganden eclipsed zueinander stehen, erwartet man ein AA'BB' Spinsystem entsprechend einer C_{2v}-Symmetrie, somit zwei pseudo-Tripletts, analog den [1]Borametallophenanen. In der energetisch bevorzugten Konformation, in der die Cp-Ringe staggered zueinander stehen sind die vier Protonen eines jeden Cp-Fragments chemisch inäquivalent, jedoch aufgrund der C₂-Symmetrie paarweise (von jedem Cp-Ring) chemisch äquivalent, wodurch vier Signale zu erwarten sind.^[32]

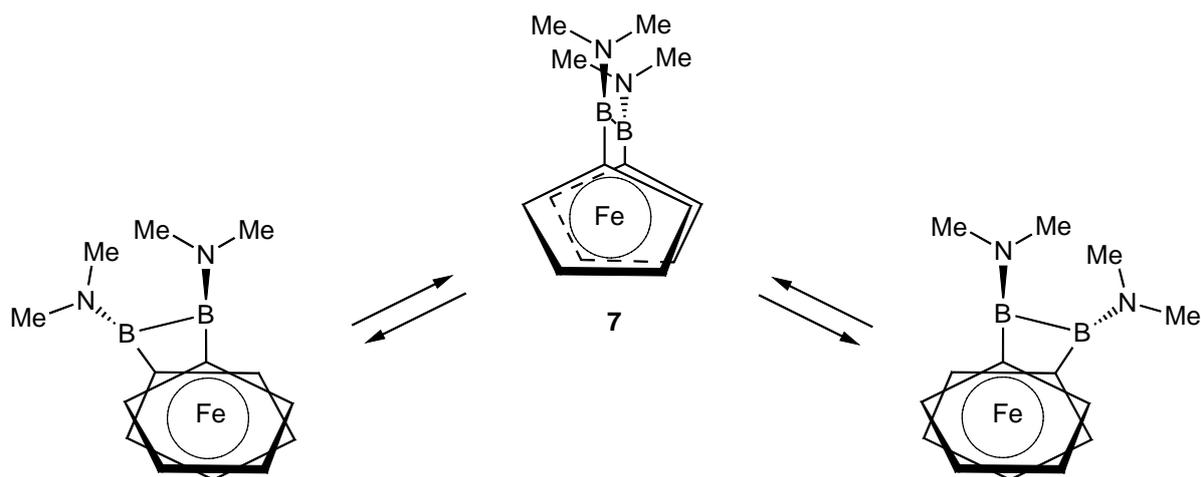


Abbildung 27: Dynamisches Gleichgewicht des [2]Boraferrocenophans (7)

Vermutlich kann die gleiche Betrachtung auf die Gruppe 4 [2]Borametalloccenophane übertragen werden. In **56** wäre dieser dynamische Prozess verglichen zur NMR Zeitskala wahrscheinlich schnell, so dass im Mittel die ekliptische Konformation beobachtet werden würde. Bei **57** und **58** hingegen wäre der dynamische Prozess langsamer, wodurch die Signalverbreiterung erklärt werden könnte. Die Kristallstrukturen von **56** – **58** bestätigen die Einnahme einer staggered Konformation für die Cp-Liganden im Festkörper.

Durch Kristallisation aus Toluol bei -35 °C konnten von allen drei Komplexen röntgenfähige Einkristalle erhalten werden. Sie kristallisieren alle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und nehmen im Feststoff annähernd eine C_2 -Symmetrie ein (Abbildung 28).

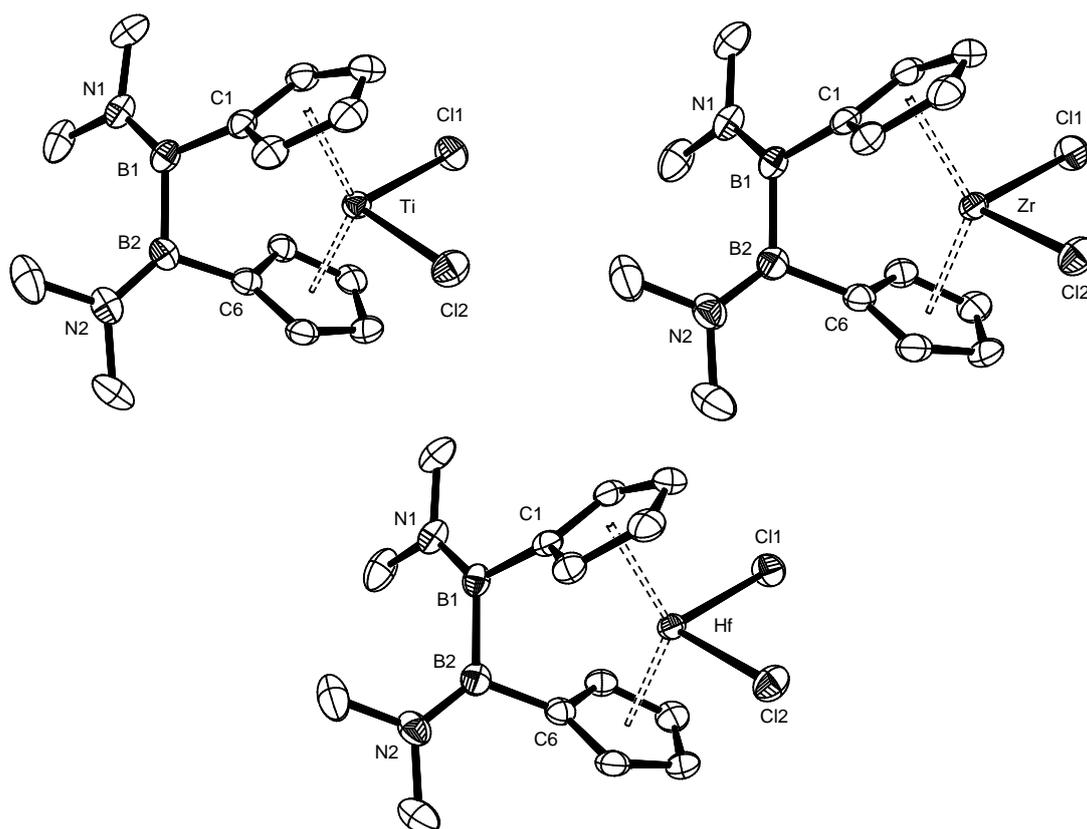


Abbildung 28: Strukturen von **56**, **57** und **58** im Kristall (50 % Elipsoidenwahrscheinlichkeit)

Die Unterschiede in den Strukturen von **56** – **58** beruhen auf den Größenunterschieden der Zentralmetalle, wobei Ti das kleinste und Zr das größte in der Reihe ist. Aufgrund der Lanthanidenkontraktion weist das Hafnium, das höhere Homologe des Zirkons, eine etwas geringere Größe auf. Anhand der Bindungslängen und Winkel wird dies deutlich. Die Werte für **58** liegen zwischen den Werten für die entsprechende Titan- und Zirkonstruktur, sind jedoch den Werten der Zirkonverbindung sehr ähnlich. Die unterschiedliche Größe der Zentralmetalle wirkt sich am deutlichsten auf die Winkel δ und α sowie den Abstand $M-Cp^c$ aus. Der Diederwinkel $C1-B1-B2-C6$ in allen drei Verbindungen verdeutlicht, dass die Brücke nicht rechtwinklig zu den Cp-Ebenen steht, sondern um ca. 50° verdreht ist. Alle B–N Abstände in den Strukturen von **56** – **58** liegen mit 1.38 \AA im Bereich einer Doppelbindung. Die Bindungslängen von B–C und B–B liegen im erwarteten Bereich für Einfachbindungen. Tabelle 3 fasst die wichtigsten Bindungslängen und Winkel zusammen.

Tabelle 3: Wichtige Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **56** – **58**

	56	57	58
tilt angle α	48.8	52.0	51.8
Diederwinkel	49.3	51.4	51.1
Cp ^c 1–M–Cp ^c 2 (δ)	132.4	130.4	130.7
Cl1–M–Cl2	94.9(4)	96.9(2)	95.8(3)
C1–B1–B2	106.4(3)	108.6(2)	108.2(2)
C6–B2–B1	107.4(3)	109.6(2)	109.3(2)
M–Cl1	2.335(1)	2.461(1)	2.437(1)
M–Cl2	2.374(1)	2.452(1)	2.427(1)
M–Cp ^c 1	2.070	2.205	2.188
M–Cp ^c 2	2.073	2.207	2.191
B1–C1	1.589(6)	1.587(3)	1.589(4)
B2–C6	1.588(6)	1.585(3)	1.584(4)
B1–B2	1.698(6)	1.708(3)	1.707(5)
B1–N1	1.383(5)	1.385(3)	1.382(4)
B2–N2	1.383(5)	1.387(3)	1.388(4)

Um den geometrischen Einfluss einer B₂-Brücke zu studieren, wird ein Strukturvergleich angestellt. Zirkonkomplexe sind in der Literatur am intensivsten untersucht, so dass hier ein Vergleich zu den strukturellen Parameter von **57** gezogen wird. Verglichen wird die Struktur mit dem unverbrückten Zirkonocen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2]$ ^[94] (**42**), $[(\text{Me}_2\text{PBCl}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ ^[100] (**59**), $[(\text{H}_2\text{C})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ ^[75] (**60**), $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ ^[101] (**61**) und $[\text{Me}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ ^[88b] (**14**) (Abbildung 29).

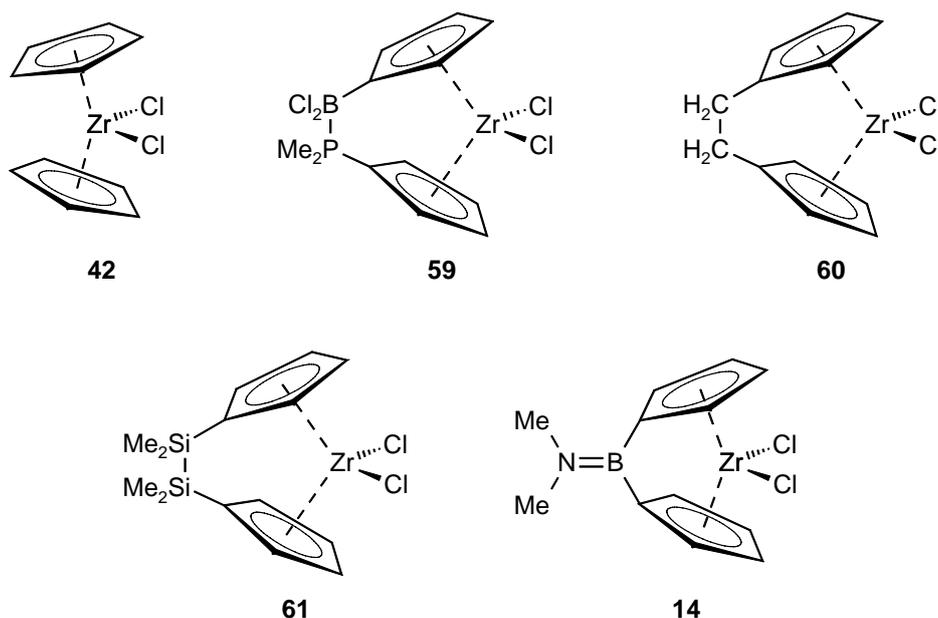
**Abbildung 29:** Zirkonkomplexe **14**, **42** und **59** – **61** deren Strukturdaten mit der von **57** verglichen werden

Tabelle 4 fasst die wichtigsten Bindungslängen und Winkel für die folgende Diskussion zusammen und in Abbildung 30 sind die diskussionsrelevanten Atome verdeutlicht.

Tabelle 4: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Strukturen von **14**, **42**, **57**, **59**, **60** und **61**

	57	59	60	61	42	14
X/Y	B/B	B/P	C/C*	Si/Si	/	B
Diederwinkel	51.4	33.5	28.7	8.7	/	/
Tilt angle (α)	52.0	53.6	58.4	51.0	53.5	65.5
$\text{Cp}^{\text{c}1}\text{-Zr-Cp}^{\text{c}2}$ (δ)	130.4	127.9	124.7	131.2	129.0	120.8
C11-Zr-Cl2	96.9(2)	96.6	97.4	97.1	97.1	100.9(1)
$\text{Cp}^{\text{c}1}\text{-Zr}$	2.205	2.197	2.180	2.202	2.196	2.192
$\text{Cp}^{\text{c}2}\text{-Zr}$	2.207	2.214	2.180	2.200	2.193	2.204
Zr-C11	2.461(1)	2.441	2.425	2.442	2.446	2.429(1)
Zr-Cl2	2.452(1)	2.437	2.425	2.440	2.436	2.458(1)
X-C1	1.587(3)	1.601	1.511	1.878	/	1.573(5)
Y-C6	1.585(3)	1.785	1.511	1.870	/	1.577(5)
X-Y	1.708(3)	1.982	1.532	2.349	/	/
B1-N1	1.385(3)	/	/	/	/	1.384(4)
B2-N2	1.387(3)	/	/	/	/	/
Referenz	diese Arbeit	[100]	[75]	[101]	[94]	[88b]

*Struktur fehlgeordnet

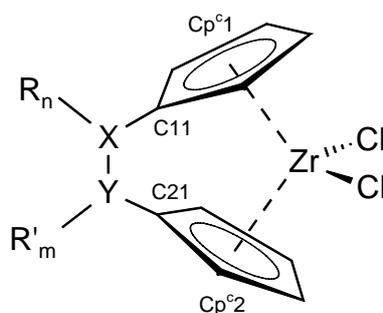


Abbildung 30: Diskussionsrelevante Atome der [2]Zirkonocenophane

In allen Verbindungen wird ein $\text{Cp}^{\text{c}}\text{-Zr}$ Abstand von etwa 2.19 Å und ein Zr-Cl Abstand von etwa 2.44 Å gefunden. Die Winkel zwischen dem Zirkonatom und den beiden Chloratomen (um 97°) zeigen ebenfalls keine Auffälligkeiten. Die großen Unterschiede in den Diederwinkeln (C11-X-Y-C21) in den [2]Zirkonocenophanen sind erwähnenswert. In **57** ist dieser Winkel mit 51.42° am größten, bei **61** mit 8.74° am kleinsten. Auffällig beim *tilt angle* α ist der größere Wert für den C_2 -verbrückten Komplex **60**. In den anderen [2]Zirkonocenophanen wird ein Winkel α um 52° beobachtet, der dem des unverbrückten

Komplexes **42** ähnelt. Der größere *tilt angle* α in **60** (58.4°) kann durch die kürzere Brücke erklärt werden ($C-C = 1.532 \text{ \AA}$). Der ähnliche Wert für α in **57** (52.0°) und **61** (51.0°) ist zunächst unerwartet. Aufgrund der größeren Brücke in **61** ($Si-Si = 2.349 \text{ \AA}$) verbunden mit dem kleineren Wert des Diederwinkels (DW) (8.74°) verglichen zu **57** ($B-B = 1.708(3) \text{ \AA}$; $DW = 51.42^\circ$), erwartet man einen deutlichen Unterschied im Winkel α , der jedoch nicht beobachtet wird. Der Grund hierfür wird ersichtlich, wenn beide Strukturen „von oben (top view)“, in Richtung der $Cp^1-Zr-Cp^2$ Verbindungslinie betrachtet werden (Abbildung 31)

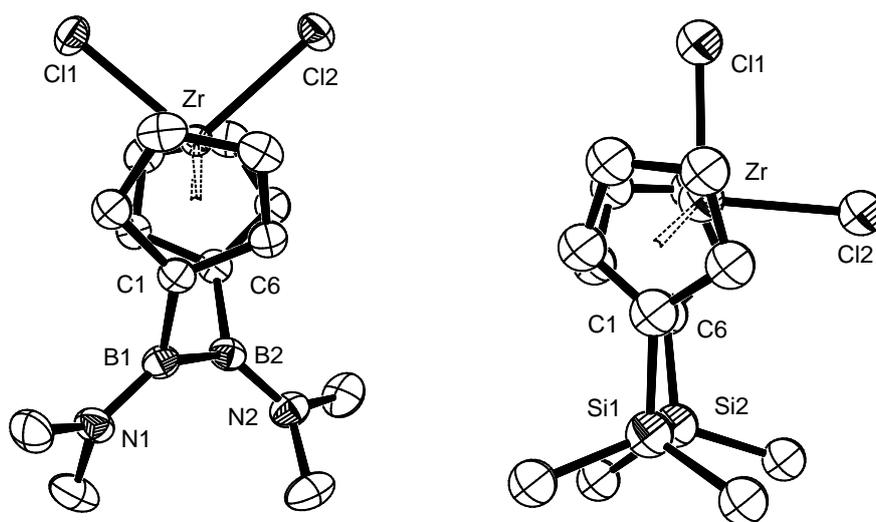


Abbildung 31: „Top View“ auf die Kristallstrukturen von **57** (links) und **61** (rechts)

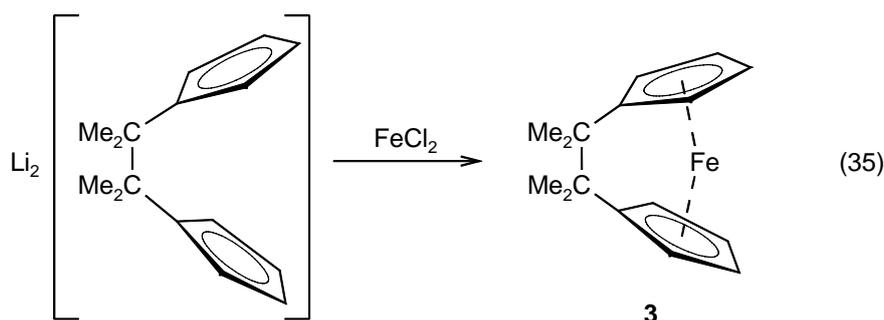
Die „offene“ Seite des Zirkonocens, zu dessen Seite sich das Metallfragment ausrichtet, befindet sich in **57** gegenüber der Brücke. Somit schließen das Zr-Atom und der Mittelpunkt der B–B-Verbindungsline einen Winkel von rund 180° ein. In **61** jedoch ist dieser Winkel deutlich verringert, da sich das Zr-Atom nicht direkt gegenüber der Si_2 -Brücke sondern seitlich davon befindet. Damit wird aber auch der Einfluss der Si_2 -Brücke auf den Winkel α geringer, der in **61**, ähnlich wie auch in unverbrückten Metallocenen, durch den sterischen Einfluss der Liganden am Metallzentrum bestimmt wird. Ein weiterer Unterschied wird in Abbildung 31 deutlich, der durch die unterschiedlichen Diederwinkel hervorgerufen wird. Die Cp-Liganden stehen im Si_2 -verbrückten Komplex **61** nahezu eclipsed zueinander, wohingegen in der B_2 -verbrückten Verbindung **57** eine staggered Anordnung der Cp-Ringe gefunden wird.

Bei dem Vergleich zwischen **57** und **14** beziehen sich die strukturellen Unterschiede hauptsächlich auf den *tilt angle* α sowie die Winkel, die von α abhängen. So ist der *tilt angle* α von 65.5° für das [1]Borazirkonocenophan **14**, welches nur über ein Atom verbrückt ist, erwartungsgemäß größer, der $Cp^1-Zr-Cp^2$ -Winkel mit 120.81° entsprechend kleiner. Die

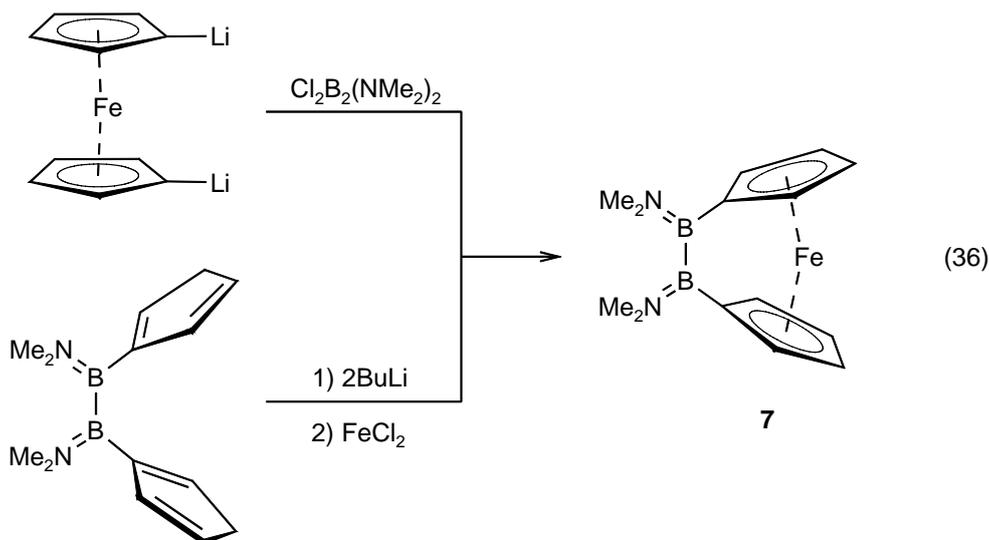
B–N Abstände der Verbindungen **57** und **14** zeigen die gleiche Länge von 1.385 Å, was im Bereich einer B–N Doppelbindung liegt. Die Cp-Liganden sind im Gegensatz zu **57** in **14** aufgrund der größeren Starrheit des Ligandengerüsts ekliptisch zueinander angeordnet.

2.3 Umsetzungen von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(cyclopentadienyl)diboran(4) mit den Halogeniden der Eisengruppe (Fe, Co, Ni)

Die Synthese von gespannten [n]Metalloenophanen ($n = 1, 2$) erfolgt in den meisten Fällen durch Salzeliminierung zwischen einem Elementdihalogenid und der zweifach lithiierten Metallocenspezies. Die Ferrocenophane z.B. lassen sich alle über diesen Weg darstellen.^[19,20,26-29] Das [2]Carbaferrocenophan (**3**), ebenfalls auf diesem Weg darstellbar, kann mit Ausbeuten von 50 % auch über einen alternativen Syntheseweg erhalten werden. Dabei gleicht dieser alternative Reaktionsweg, die Umsetzung von $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{C})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)_2]$ mit FeCl_2 in thf (Gleichung 35), dem der ungespannten Metalloenophane.^[14]



Das bereits beschriebene [2]Boraferrocenophan (**7**) konnte ebenfalls durch Umsetzung der Ligandenvorstufe **54** mit zwei Äquivalenten $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ und anschließender Reaktion mit FeCl_2 erhalten werden (Gleichung 36). Die beobachteten NMR Daten sind identisch mit den in der Literatur beschriebenen.



Nickelocen und Kobaltocen lassen sich nicht wie Ferrocen metallieren, somit bleibt der Zugang über diesen Syntheseweg zu gespannten Metallocenen des Nickels und Kobalts verschlossen. Vor diesem Hintergrund wurden die gleichen Reaktionsbedingungen, für die die Synthese von **7** erfolgreich ist, für die Synthese analoger Nickel- und Kobaltkomplexe übertragen.

Bislang konnten weder von dem gewünschten Nickelkomplex noch vom Kobaltkomplex spektroskopische Hinweise auf das Vorliegen der Verbindung erhalten werden. Um die Reaktivität des in polaren Lösungsmitteln wie thf unlösliche NiCl_2 durch bessere Lösungseigenschaften zu erhöhen, wurde der Hexaminkomplex eingesetzt bzw. die Löslichkeit durch Zusatz von Tetramethylethyldiamin (tmen) erhöht. Der Paramagnetismus der eingesetzten Komplexe (Elektronenkonfiguration d^7 für Co^{2+} und d^8 für Ni^{2+}) erschwert die Auswertung der NMR Spektren, so dass nicht eindeutig festgestellt werden kann ob dieser Reaktionsweg für die Darstellung der gespannten Nickelocenophane bzw. Kobaltocenophane erfolgreich ist.

3 Versuche zur Darstellung von Ferrocenyl[1]borametallocenophanen

Die Synthese von arylsubstituierten [1]Borametallocenophane wurde bereits von Shapiro,^[84] Reetz^[85] und Bochmann^[86] untersucht. Der Unterschied gegenüber den aminosubstituierten Komplexen liegt in der Lewis-Acidität des Bors, die nicht durch Wechselwirkungen mit freien Elektronenpaaren herabgesetzt wird. Es ist denkbar, dass bei Einführung Lewis-saurer Zentren in das Molekül die Möglichkeit einer intra- oder intermolekularen Aktivierung besteht und die polymerisationsaktiven kationischen

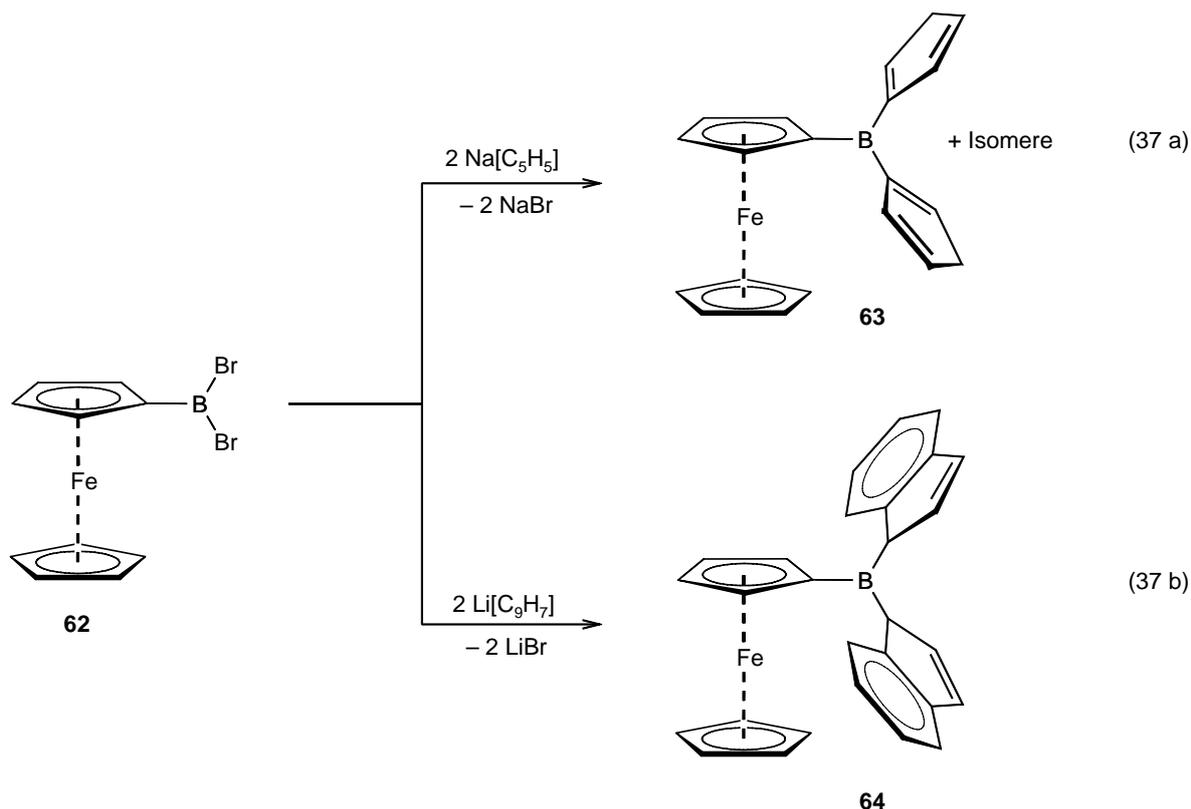
Metallzentren ohne Cokatalysatoren generiert werden könnten. Aus industrieller Sicht ist dieser Punkt sehr wichtig, da ein großer Kostenfaktor in der Herstellung von PE und PP der Cokatalysator MAO ist.

In den von Shapiro und Reetz isolierten Verbindungen ist das Boratom durch Lewis-Basen wie SMe_2 , thf, PMe_3 oder Ether koordinativ abgesättigt, wodurch auch eine Lewis-Acidität am Boratom nicht mehr vorhanden ist. Eine Möglichkeit um dieses Konzept erfolgreicher zu verfolgen, könnte in der geeigneten Wahl des Substituenten am Bor liegen. Dieser Substituent sollte das Lewis-acide Boratom sterisch schützen und durch möglicherweise schwache Wechselwirkungen das koordinativ ungesättigte Bor stabilisieren. Beide Eigenschaften erfüllt der Substituent im Ferrocenyldibromboran $[FcBBr_2]$ (**62**). Arbeiten von Wagner belegten erst kürzlich anhand der Kristallstruktur, als auch durch Berechnungen, dass Wechselwirkungen zwischen dem elektronenreichen Eisen des Ferrocenylfragments und dem Boratom auftreten.^[102] In der Kristallstruktur von **62** wird die elektronische Wechselwirkung durch die Abwinklung des Borylfragments aus der Cp-Ebene hin zum Eisen deutlich.

Unter Verwendung des Borans **62** sollten Ligandenvorstufen analog den Aminoboranen synthetisiert werden. Weiterhin wurde versucht [1]Borametallophenane basierend auf solchen Liganden darzustellen.

3.1 Darstellung von Ferrocenylbis(cyclopentadienyl)boranen und verwandten Verbindungen

Die Umsetzung von $[FcBBr_2]$ (**62**) mit 2 Äquivalenten $Na[C_5H_5]$ bzw. $Li[C_9H_7]$ ist erfolgreich und die Verbindungen **63** und **64** werden mit annähernd quantitativer Ausbeute isoliert (Gleichung 37).



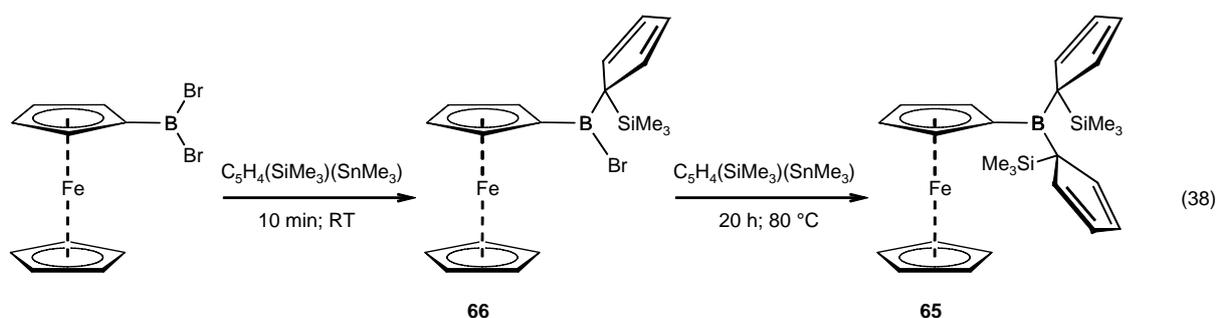
Verbindung **63** wird, analog den Aminobis(cyclopentadienyl)boranen, als Isomerengemisch erhalten (Gleichung 37 a), bei dem jedoch nur zwei der drei möglichen Isomere (va/va, va/vh und vh/vh) in einem Verhältnis von ungefähr 1:1 laut NMR Spektroskopie vorliegen. Die ^1H und ^{13}C NMR Spektren weisen auf das Vorliegen eines symmetrischen (va/va oder vh/vh) und auf das unsymmetrische va/vh Isomer hin, wobei eine genaue Zuordnung des symmetrischen Isomers (va/va oder vh/vh) nicht möglich ist. Unter Verwendung von ^1H - ^1H und ^1H - ^{13}C NMR Korrelationsspektren können alle beobachteten Signale zugeordnet werden. So zeigt das symmetrische Isomer für die CH_2 -Gruppe im ^1H NMR Spektrum ein Signal bei 3.35 ppm, das mit dem Kohlenstoffsignal im ^{13}C NMR Spektrum bei 47.82 ppm korreliert. Weiterhin werden für die sechs CH-Gruppen der beiden Cp-Ringe drei Signale im ^{13}C NMR Spektrum bei 134.29, 139.96 und 146.85 ppm beobachtet. Das va/vh Isomer hingegen, welches als unsymmetrisch angesehen werden kann, zeigt zwei Protonensignale für die CH_2 -Gruppen (2.98 und 3.37 ppm), die mit je einem Signal im ^{13}C NMR Spektrum (44.05 und 47.28 ppm) korrelieren. Für dieses Isomer werden weiterhin im ^{13}C NMR Spektrum sechs Signale für die CH-Gruppen der Cp-Liganden bei 132.33, 134.52, 139.15, 141.84, 142.30 und 151.02 ppm gefunden, die somit die Vermutung für das Vorliegen des unsymmetrischen Isomers unterstützen. Für beide Isomere werden für das Ferrocenylfragment vergleichbare Signalmuster gefunden, im ^1H NMR Spektrum je zwei

pseudo-Triplets für den substituierten Cp-Ring und jeweils ein Singulett für den nicht substituierten Ring, die mit den entsprechenden Kohlenstoffsignalen im ^{13}C NMR Spektrum korrelieren. Neben den im ^{13}C NMR Spektrum zugeordneten Signalen können die Signale für die *ipso*-Kohlenstoffatome, die am Bor gebunden sind, nicht beobachtet werden. Das Fehlen dieser Signale wird auf das Quadrupolmoment des Boratoms zurückgeführt.^[93] Das Signal für das Boratom im ^{11}B NMR Spektrum erfährt einen Tieffeldshift von 7.5 ppm verglichen zu **62**.

Unter Salzeliminierung ist ebenfalls das Ferrocenyldiindenylboran (**64**) zugänglich (Gleichung 37 b). Wie schon für die Aminodiindenylborane beschrieben, wird zunächst das *a/a* Isomer erhalten, bei dem beide *ipso*-Kohlenstoffatome sp^3 -hybridisiert sind und somit jeweils noch ein Proton tragen. Beide Kohlenstoffe sind von vier verschiedenen Substituenten umgeben und sind somit chiral (R, S), wodurch die Kombinationen R,R, S,S und R,S möglich ist. Aus diesem Grund sind spektroskopisch zwei Isomere zu erwarten, das *rac*-Isomer und das *meso*-Isomer, aufgrund derer die Interpretation der ^1H und ^{13}C NMR Spektren erschwert ist. Auffällig am ^{11}B NMR Spektrum ist die Tieffeldverschiebung des Signals bei $\delta = 68.4$. Diese Entschirmung von fast 23 ppm, verglichen zum Dibromboran **62**, wurde für die entsprechenden Aminoverbindungen bislang nicht beobachtet, hier wird eine Entschirmung um 15 ppm gefunden. Nach Isomerisierung von **64 a/a** zu **64 v/v** mit einer katalytischen Menge an Triethylamin wird auch in diesem Fall die Interpretation des ^1H und ^{13}C NMR Spektrums einfacher. Mit Hilfe von Korrelationsspektren (^1H - ^1H und ^1H - ^{13}C) konnte für alle Protonensignale im ^1H NMR Spektrum „Crosspeaks“ mit Signalen aus dem ^{13}C NMR Spektrum beobachtet werden. Im Folgenden wird das Protonenspektrum von **64 v/v** diskutiert, wobei die Werte in eckigen Klammern die Verschiebungen aus dem ^{13}C NMR Spektrum angeben, die eine Korrelation mit dem genannten Protonensignal zeigen. Der Ferrocenylrest zeigt im ^1H NMR Spektrum drei Signale, von denen zwei als pseudo-Triplett für den substituierten Cp-Ring (4.52 und 4.62 ppm [76.65 und 78.71 ppm]) und eins bei 3.99 ppm [70.20 ppm] als Singulett für den unsubstituierten Cp-Liganden zu beobachten sind. Die CH_2 -Gruppe des Indenylrings wird bei 3.35 ppm [41.36 ppm] detektiert, die CH-Gruppe in α Position zum *ipso*-C-Atom zeigt ein Aufspaltungsmuster eines pseudo-Triplets bei 6.99 ppm [143.14 ppm] und die vier CH-Gruppen, die am annelierten Benzolring lokalisiert sind zeigen ein komplexeres Aufspaltungsmuster im Bereich von 7.00 – 7.15 ppm [125.16 und 126.98 ppm] sowie zwei Multipletts bei 7.40 und 7.60 ppm [123.87 und 124.39 ppm]. Weiterhin werden im ^{13}C NMR Spektrum die Signale der quartären Kohlenstoffe der Indenylringe bei 145.03 und 149.18 ppm beobachtet. Auch in **64** können die *ipso*-C-Atome nicht detektiert werden. Durch die Isomerisierung wird eine ^{11}B NMR Resonanz bei 58.0 ppm

beobachtet, die somit einer Abschirmung von ungefähr 10 ppm entspricht. Hierbei wird ein weiterer Unterschied zu den Aminoboranen ersichtlich, bei denen vergleichbare Isomerisierungen von Diindenylverbindungen von einer Abschirmung des ^{11}B NMR Signals von bis zu 3 ppm begleitet sind.

Die Darstellung von $[\text{FcB}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)\}_2]$ (**65**) gelingt nicht über Salzeliminierung mit $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]$. Bringt man $[\text{FcBBr}_2]$ (**62**) mit $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]$ zur Reaktion, wird auch nach Erwärmen auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ keine Umsetzung laut ^1H sowie ^{11}B NMR Spektrum festgestellt. Bei höheren Temperaturen ($100\text{ }^\circ\text{C}$) tritt langsam Zersetzung des Borans ein. **65** konnte jedoch durch Umsetzung von **62** mit $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ mittels B-Sn-Austausch erhalten werden. Diese Reaktion verläuft glatt innerhalb von 10 Minuten zum monosubstituierten Zwischenprodukt $[\text{FcB}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)\}\text{Br}]$ (**66**) (Gleichung 38).



66 konnte eindeutig im ^1H und ^{11}B NMR Spektrum nachgewiesen werden. Der einfache Signalsatz im Protonenspektrum weist auf das Vorliegen nur eines Isomeren hin, was für $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ ebenfalls beobachtet wurde.^[103] Die Protonen der SiMe_3 -Gruppe zeigen im ^1H NMR Spektrum eine Verschiebung von 0.36 ppm und die vier olefinischen Protonen des Cp-Rings liegen in einem weiten Bereich von 6.5 bis 7.8 ppm. Für den Ferrocenylsubstituenten werden ebenfalls drei Signale beobachtet, bei 3.99 ppm ein Singulett und 4.48 und 4.70 ppm zwei Multipletts.

Die Zweitsubstitution zu **65** gelingt durch Erhitzen auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ für 20 h (Gleichung 38). Die NMR spektroskopischen Untersuchungen weisen ebenfalls auf das Vorliegen nur eines Isomers hin. Die Verschiebung des ^{11}B NMR Signals ist mit nur 2.2 ppm ins tiefe Feld marginal. Ähnlich verhält es sich mit den Signalen im ^1H NMR Spektrum, wobei die Methylprotonen der SiMe_3 -Gruppen sowie die der olefinischen Cp-Protonen bei gleicher Verschiebung wie in **66** beobachtet werden. Ein Singulett bei 4.05 ppm und zwei Multipletts bei 4.51 und 4.70 ppm werden für den Ferrocenylrest beobachtet.

Die Verbindungen **66** und **65** wurden bislang nur in „NMR Versuchen“ synthetisiert, in Ansätzen von ungefähr 100 mg bezogen auf **62**. Anhand der Spektren kann eine Zersetzung unter den angegebenen Reaktionsbedingungen weitestgehend ausgeschlossen werden. Das als Nebenprodukt entstehende BrSnMe_3 wurde durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, womit die Zuordnung des entsprechenden Signals für die SiMe_3 -Gruppe im ^1H NMR Spektrum möglich war.

3.2 Umsetzung der Ferrocenylbis(cyclopentadienyl)borane und verwandten Verbindungen mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ und $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$

Die Umsetzung der Ligandenvorstufe **63** mit Lithiumalkylen (LiAlk) und anschließender Reaktion mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ war bislang nicht erfolgreich. Im Falle der Deprotonierung mit $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ wird im ^{11}B NMR Spektrum ein Signal bei -17 ppm beobachtet, das für ein vierfach koordiniertes Boratom spricht. Ferrocen konnte als einzige Verbindung aus dem Produktgemisch isoliert werden. Analog wird Ferrocen bei der Deprotonierung mit $\text{Li}[\text{tC}_4\text{H}_9]$ isoliert, wobei das Signal im Borspektrum bei -19 ppm detektiert wird. Ein komplexes Reaktionsgemisch wird bei der Umsetzung mit LiMe erhalten. Eine ^1H und ^{11}B NMR spektroskopische Reaktionskontrolle lässt zum einen den Schluss zu, dass sich auch hier Ferrocen gebildet hat, zum anderen kann kein Borsignal im ^{11}B NMR Spektrum detektiert werden, was für Zersetzung der Ligandenvorstufe spricht. Die Verwendung von Dibenzylmagnesium $[\text{Mg}(\text{Bz})_2]$ als Deprotonierungsreagenz bei gleicher Umsetzung liefert ebenfalls Hinweise auf ein vierfach koordiniertes Boratom ($\delta = -15$ ppm), neben Ferrocen, dass in geringen Mengen isoliert werden konnte.

Die für die entsprechenden Aminodiindenylborane erfolgreiche Verwendung von $\text{Li}[\text{tC}_4\text{H}_9]$ bringt für **64** nicht den gewünschten Erfolg. Vielmehr werden ähnliche Beobachtungen gemacht wie bei den Umsetzungen von **63**. Der Einsatz der Base $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$, analog zu den Berichten von Reetz,^[85] führte zu einem Produktgemisch, in dem im ^1H NMR Spektrum Ferrocen detektiert werden konnte.

Da das Boratom bei Umsetzungen mit LiAlk einem nucleophilen Angriff unterliegt, wurde für **63** alternativ die Amineliminierung mit $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ versucht. Eine Reaktionskontrolle mittels ^1H NMR Spektroskopie zeigt jedoch, dass ein Produktgemisch vorliegt, aus dem keine Verbindung isoliert werden konnte. Das Fehlen eines Signals im ^{11}B NMR Spektrum weist daraufhin, dass das entstandene Dimethylamin wahrscheinlich das koordinativ ungesättigte Bor nucleophil angegriffen hat.

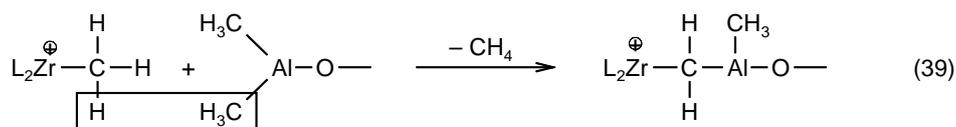
4 Polymerisationen

Die Aktivitäten in der Ethenpolymerisation einer Reihe von [1]Borametalocenophanen (Zr, Hf) wurden unter definierten und optimierten Standardbedingungen untersucht. Neben den Untersuchungen zu den Polymerisationseigenschaften, wie Aktivität und Polymermorphologie, wurden auch Untersuchungen hinsichtlich der Stabilität der aktiven Spezies durchgeführt. Um den sterischen Einfluss auf die Polymerisationseigenschaften der Komplexe zu studieren, wurden die verfügbaren Strukturdaten miteinander verglichen. Die chemischen Verschiebungen der Zirkonatome in den untersuchten Verbindungen wurde mit der ^{91}Zr NMR Spektroskopie beobachtet, um Informationen über mögliche elektronische Unterschiede an den Metallzentren zu erhalten.

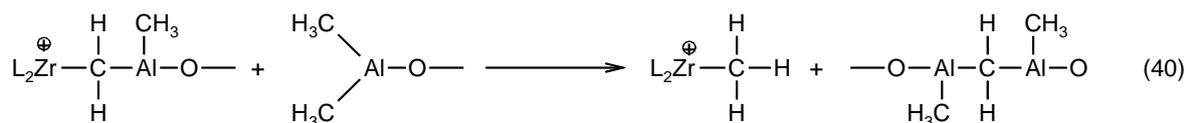
In Kooperation mit der Basell GmbH, Frankfurt, wurden die katalytischen Eigenschaften der [2]Borametalocenophane unter industriellen Bedingungen in homogener als auch heterogener Phase untersucht.

4.1 Stabilität des Katalysatorsystems [1]Borazirkonocenophan/MAO

Kurz nach der Entdeckung des MAO beschrieb Kaminsky das Verhalten der MAO aktivierten Metallocene und verglich ihre katalytischen Eigenschaften mit dem Begriff „lebende Polymere“.^[64] Es konnte gezeigt werden, dass ein mit einem Überschuss MAO versetztes Zirkonocen auch nach längeren Alterungszeiten identische Aktivitäten in der homogenen Ziegler-Natta Katalyse aufweist. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass der aktivierte Komplex in Abwesenheit von Olefinen nicht oder zumindest nur sehr langsam deaktiviert wird.^[104] Der Grund des benötigten Überschusses an MAO ist bislang nicht gänzlich geklärt. Ein Effekt stellt jedoch die Reaktivierung von katalytisch inaktiven Spezies dar. Durch α -Wasserstoff-Übertragungen entsteht neben deaktivierten Katalysatorzentren auch Methan. Das freiwerdende Methan konnte nachgewiesen werden und bestätigt die in Gleichung 39 gezeigte Reaktion.^[67b,105]



Ein Überschuss MAO kann den so inaktiv gewordenen Komplex reaktivieren (Gleichung 40).^[106]



Bei dem Vergleich von Metallocenen mit *ansa*-Metallocenen zeigt sich eine erhöhte Stabilität der verbrückten Metallocene. Diese Kenntnis beruht sowohl auf experimentellen Befunden als auch auf theoretischen Untersuchungen.^[47a,107] Bei unverbrückten Metallocenen kann es unter den polymerisationsüblichen Bedingungen zur irreversiblen Abspaltung eines Cp-Liganden kommen. Der so gebildete Halbsandwichkomplex unterliegt weiteren schnellen Abbau- bzw. Zersetzungsreaktionen. Die *ansa*-Brücke unterdrückt die Abspaltung eines Cp-Rings durch das starre Ligandengerüst, wodurch die *ansa*-Metallocene eine höhere Stabilität aufweisen. Dieser Befund wird anhand der unterschiedlichen Temperaturen deutlich, bei denen die höchste Aktivität des Katalysators gefunden wird. So finden sich die maximalen Aktivitäten für *ansa*-Komplexe bei höheren Temperaturen verglichen zu entsprechend unverbrückten Metallocenen.^[107,108]

Die katalytische Aktivität und Stabilität des Katalysatorsystems $[\text{Me}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2] - \text{MAO}$ wurde in diesem Zusammenhang untersucht. Der Katalysator wurde mit der entsprechenden Menge MAO versetzt und nach unterschiedlich langen Alterungszeiten wurde die Polymerisation durch Zugabe von Ethen gestartet. Abbildung 32 zeigt die Aktivität in Abhängigkeit der Alterungszeit des Katalysatorsystems.

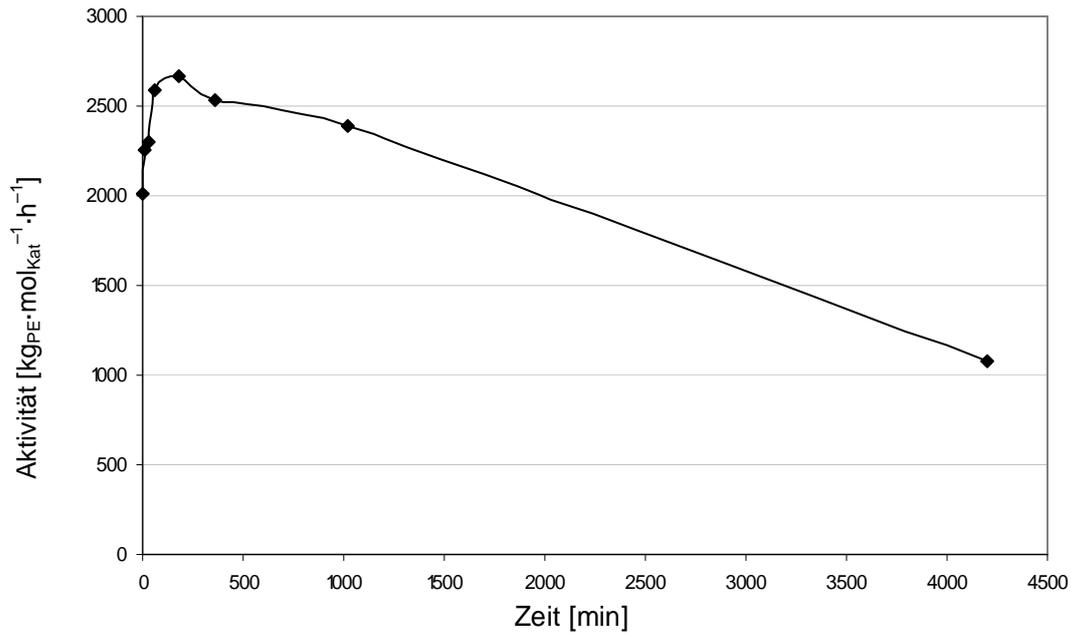
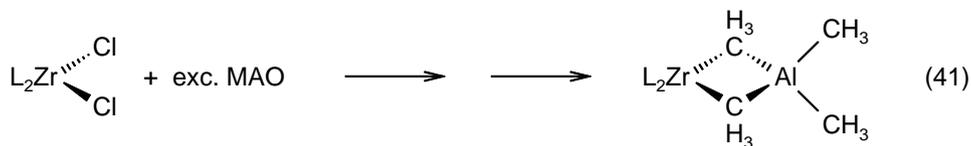


Abbildung 32: Aktivität von **14** in Abhängigkeit der Alterungszeit

Die Aktivität des Katalysatorsystems steigt in den ersten 3 h der Alterung leicht an und ist nach einer Alterungszeit von 17 h (1020 min) noch auf einem hohen mit der Anfangsaktivität vergleichbaren Niveau. Die GPC-Analysen der erhaltenen Polymere zeigen zudem unabhängig von der Alterungszeit des Katalysators sehr vergleichbare Molgewichte und kleine PDI Werte. Diese Befunde lassen den Schluss zu, dass die Aktivierungsreaktion zwischen **14** und einem Überschuss MAO einen stabilen Komplex bilden. NMR Untersuchungen an Systemen von Titanocenen bzw. Zirkonocenen mit MAO führten zu dem Schluss, dass bei hohen Überschüssen an MAO ein stabiler heterodinuklearer Komplex entsteht (Gleichung 41).^[109]



Dieses stabile Assoziat, das vermutlich auch von dem System [1]Borazirkonocenophan mit MAO gebildet wird, unterliegt keiner schnellen Zersetzung oder Deaktivierung der katalytisch aktiven Spezies, wie es bereits für Zirkonocene beschrieben

wurde.^[104] Weiterhin geben die Analysen der Polymere (Molgewicht und PDI) den Hinweis, dass das Brückenfragment (Me₂NB) über einen langen Zeitraum intakt bleibt.

Die Bestimmung der Deaktivierungsrate eines Katalysators während der Polymerisation ist schwierig. Durch Zunahme der Viskosität im Polymerisationsverlauf wird die Polymerisation diffusionskontrolliert, d.h. der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist nicht die Wachstumsreaktion (Anlagerung und Insertion des Monomeren) der Polymerisation. Dennoch wurde versucht, die Deaktivierungsrate zweier Komplexe, dem [1]Borazirkonocenophan **35** und Zirkonocendichlorid (**42**), unter Standardbedingungen (2 bar Ethen-Druck, 60 °C, Al:Zr 4500:1) zu bestimmen. Hierzu wurde die Polymerisation durch Monomerentzug und Schließen der Ethenzufuhr für eine gewisse Zeit unterbrochen und durch Aufpressen von Ethen auf 2 bar für nur wenige Sekunden wieder gestartet. Dabei wurde der zeitliche Verlauf des Druckabfalls nach jeweils einer Stunde Polymerisationsunterbrechung gemessen. Für beide Komplexe stellt sich heraus, dass die Abnahme des Drucks auch nach sechs Stunden mit vergleichbarer Dauer zu beobachten ist. Darüber hinaus konnte auch nach 20 Stunden ein Verbrauch an Ethen durch den Druckabfall festgestellt werden. Daraus kann geschlossen werden, dass innerhalb der ersten sechs Stunden keine drastische Abnahme der polymerisationsaktiven Zentren erfolgt und somit der katalytisch aktive Komplex eine hohe Stabilität auch in Gegenwart von Monomeren und Polymeren aufweist.

4.2 Korrelationen zwischen strukturellen Parametern mit Polymerisationseigenschaften der [1]Borazirkonocenophanen

Die Polymerisationseigenschaften einer Serie von [1]Borametalloccenophanen, bei denen sich die Aminosubstituenten bzw. die Ringliganden (Cp oder Ind) unterscheiden, wurden untersucht (Abbildung 33). Als Referenzkatalysatoren diente $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2]$ (**42**) sowie die industriell verwendeten Katalysatoren Eurecen[®] 5031 (**67**), ein unverbrücktes Zirkonocen, und Eurecen[®] 5037 (**68**), das ein Me₂Si-verbrücktes Zirkonocenophan darstellt.

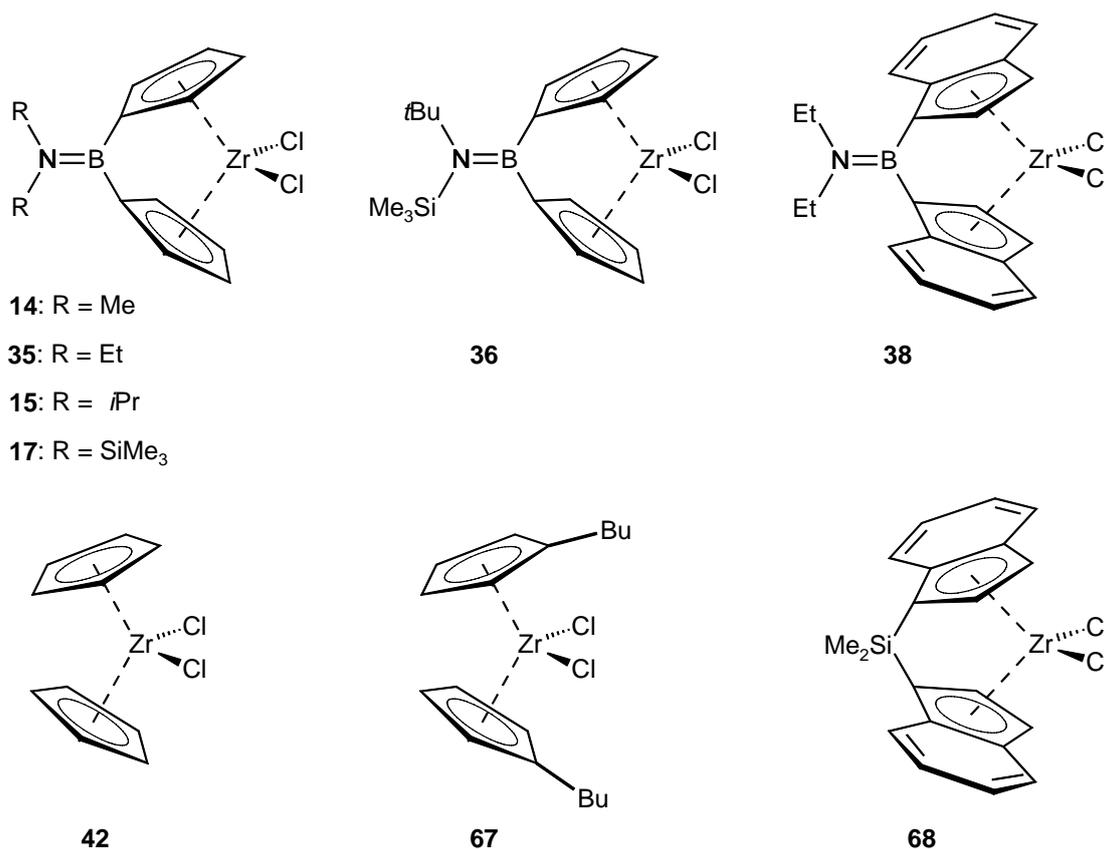


Abbildung 33: Unter Standardbedingungen getestete [1]Borametalloenophane und Referenzkatalysatoren

Die Polymerisationen wurden in einem 500 mL Büchi-Glasautoklaven durchgeführt mit Toluol (200 mL) als Lösungsmittel. Als optimale Polymerisationsbedingungen im Labormaßstab stellte sich folgendes heraus; (i) die optimale Polymerisationstemperatur liegt bei 60 °C, (ii) ein Ethen-Druck von 2 bar und (iii) ein M/Al (M = Zr, Hf) Verhältnis von 1:4500. In Vorarbeiten konnte C. von Koblinksi zeigen, dass die höchste Aktivität der [1]Borametalloenophane bei 60 °C liegt.^[7] Bei Polymerisationen unter höherem Druck, wie z.B. 5 bar, steigt die Aktivität stark an, so dass die Polymerisation zum einen schnell diffusionskontrolliert abläuft und zum anderen sich eine feste Polymerschicht bildet, die verhindert, dass weiteres Ethen in die Reaktionsmischung eindiffundieren kann. Beide Effekte würden zu einer starken Verfälschung der Ergebnisse führen.

Die Aktivität (Einheit [kg_{PE}·mol_{Kat}⁻¹·h⁻¹]) jedes Katalysators wurde, basierend auf den Ergebnissen von acht Polymerisationen, aus den Polymerausbeuten berechnet. Dabei wurde in allen Fällen die Polymerisationsdauer variiert (5, 10, 15 und 60 min). Alle Polymerausbeuten sowie die katalytischen Aktivitäten sind für alle untersuchten Katalysatoren im Experimentellen Teil dieser Arbeit aufgeführt. Wie zu erwarten, sind die Aktivitäten aller Katalysatoren nach kürzeren Polymerisationszeiten höher. Die Abnahme der Aktivität bei

längerer Polymerisation kann an zwei unabhängigen Faktoren liegen. Einerseits verursacht die fortschreitende Polymerisation eine Zunahme der Viskosität der Lösung, wodurch die Polymerisation diffusionsgesteuert wird, d.h. der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Diffusion des Monomeren zum aktiven Zentrum des Katalysators. Auf der anderen Seite sind irreversible Deaktivierungsprozesse zu nennen, die zu einer kontinuierlichen Abnahme der polymerisationsaktiven Zentren führen. Abbildung 34 zeigt das zeitliche Aktivitätsprofil für die Komplexe **35** und **67**.

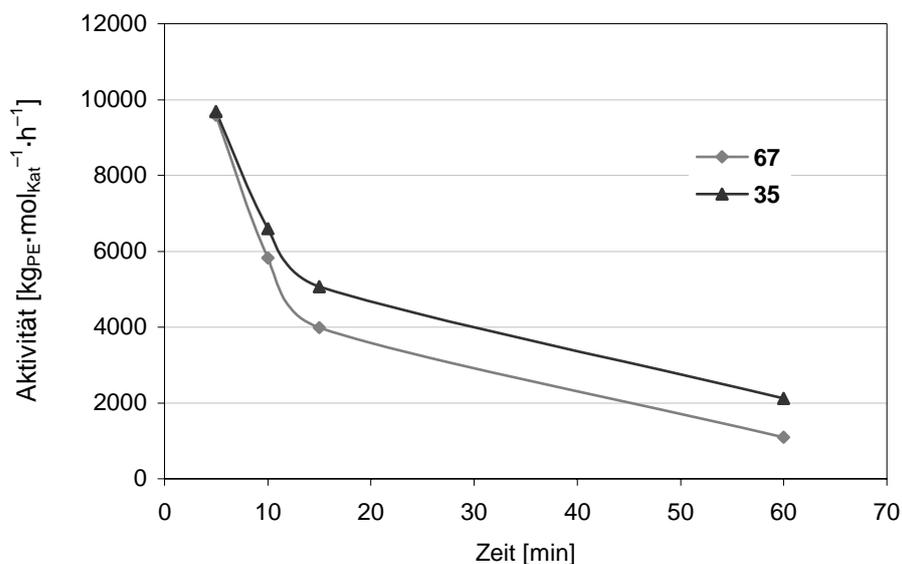


Abbildung 34: Aktivitätsprofil von **35** im Vergleich zu **67**

Die durchschnittliche Aktivität wurde aus den Ergebnissen der acht durchgeführten Polymerisationen, je zwei bei 5, 10, 15 und 60 Minuten, berechnet. Abbildung 35 zeigt die Aktivitäten der untersuchten Katalysatoren.

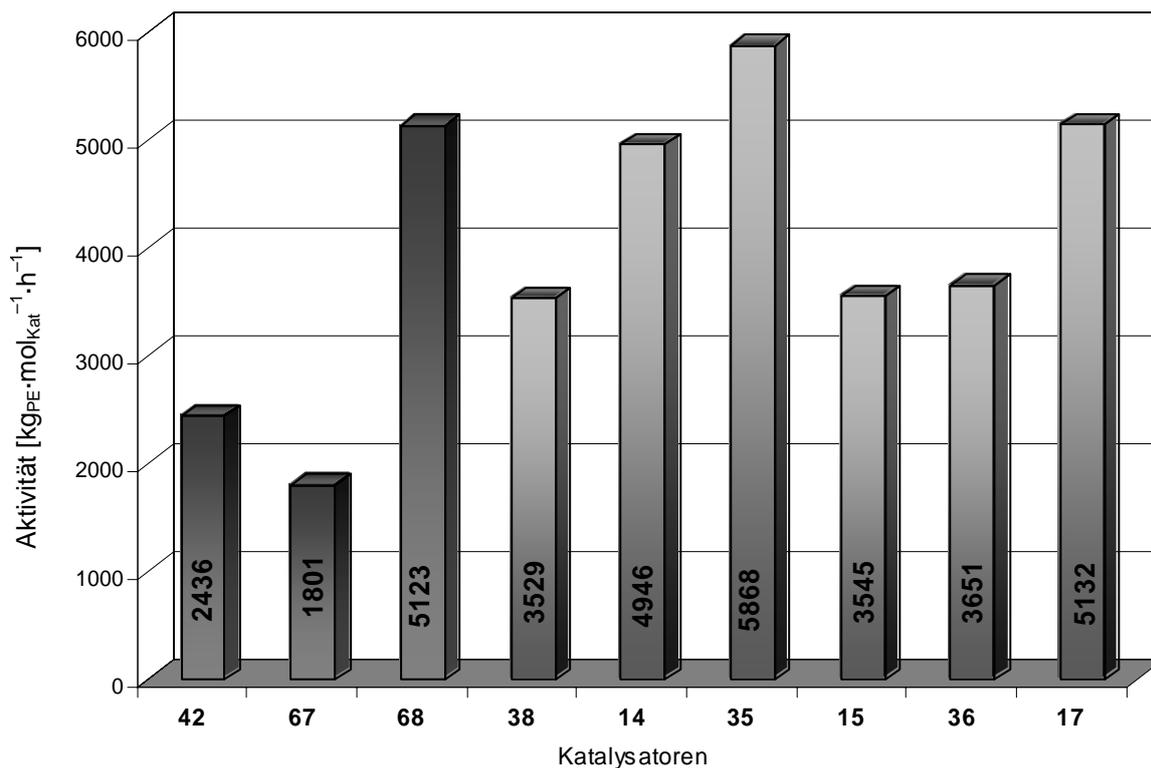


Abbildung 35: Aktivitäten der untersuchten Zirkonocene und [1]Zirkonocenophane

Es ist festzustellen, dass die katalytische Aktivität der [1]Borametalloccenophane im Vergleich zum unverbrückten Zirkonocendichlorid (**42**) um das doppelte bis dreifache höher ist. Weiterhin zeigt sich im Vergleich zu den industriell genutzten Katalysatoren, dass die [1]Borametalloccenophane in ihren Aktivitäten annähernd gleichwertig sind, in einem Fall (**35**) die Aktivität sogar übertroffen wird. Ein Trend des Einflusses der Aminosubstituenten auf die katalytische Aktivität in der Reihe **14** (Me), **35** (Et) und **15** (*i*Pr), in der die Größe der Alkylsubstituenten zunimmt, sowie der Reihe **15** (*i*Pr), **36** (*t*Bu/SiMe₃) und **17** (SiMe₃), in der Alkyl- gegen Silylsubstituenten ausgetauscht werden, ist nicht ohne weiteres erkennbar.

Um den sterischen Einfluss, den die Aminosubstituenten ausüben, zu studieren, wurden die verfügbaren Strukturdaten miteinander verglichen. Der Vergleich der Kristallstrukturen von **14**, **15**, **17**, **36** und **38** zeigt unter Berücksichtigung von Kristallpackungseffekten, keine nennenswerten Unterschiede am Metallzentrum. Im Folgenden werden die Strukturdaten mit denen von **42** verglichen. Tabelle 5 fasst die wichtigsten Bindungslängen und Winkel zusammen.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in [1]Borazirkonocenophanen

	14	15	17	36	38	42
<i>tilt angle</i> α	65.5	65.5	66.1	66.2	68.2	53.5
Cp ^c -Zr-Cp ^c	120.8	119.6	120.0	119.3	122.7	129.0
Cl-Zr-Cl	100.9(1)	97.9(1)	101.4(1)	99.3(1)	99.8(1)	97.1
C ₁ -B-C ₆	105.9(3)	103.9(3)	102.5(3)	100.9(2)	107.2(2)	/
Zr-Cp ^c ₁	2.192	2.196	2.186	2.184	2.228	2.196
Zr-Cp ^c ₂	2.204	2.199	2.188	2.192	2.228	2.193
Zr-Cl ₁	2.429(1)	2.447(1)	2.427(2)	2.443(1)	2.431(1)	2.446
Zr-Cl ₂	2.458(1)	2.448(1)	2.452(2)	2.438(1)	2.419(1)	2.436
B-N	1.384(4)	1.380(5)	1.389(6)	1.383(4)	1.376(4)	/
B-C ₁	1.577(5)	1.584(6)	1.582(6)	1.587(4)	1.575(3)	/
B-C ₆	1.572(5)	1.578(6)	1.595(6)	1.609(4)	1.575(3)	/
d	1.086	1.106	1.094	1.106	1.068	0.945
Referenz	[88b]	[87]	diese Arbeit			[94]

Es kann angenommen werden, dass die strukturellen Parameter des nicht röntgenographisch analysierten Komplexes **35** keine gravierenden Unterschiede aufweisen. So ist z.B. der *tilt angle* α bei allen Verbindungen um 66° und somit ca. 14° größer als in **42**. Wie erwartet, weist der Deformationswinkel δ , der von dem Winkel α abhängt, einen um ca. 8° kleineren Wert bei Vergleich mit **42** auf. Der Winkel zwischen den Chloratomen und dem Zentralmetall wird durch eine Verbrückung nicht nennenswert beeinflusst, gleiches gilt für die Zr-Cl sowie Zr-Cp^c Abstände. Ein weiterer wichtiger Parameter ist d, der den Abstand des Cp^c-Cp^c-Vektors zum Metall beschreibt. Je größer dieser Abstand ist, umso weiter tritt das Metallzentrum aus dem Zentrum der Cp-Ebenen hervor. Anhand von Kristallstrukturdaten eines [1]Carba- ($\alpha = 71.4^\circ$) und eines [1]Silazirkonocenophan ($\alpha = 60.1^\circ$) wird dieses Phänomen in Abbildung 36 verdeutlicht.^[110]

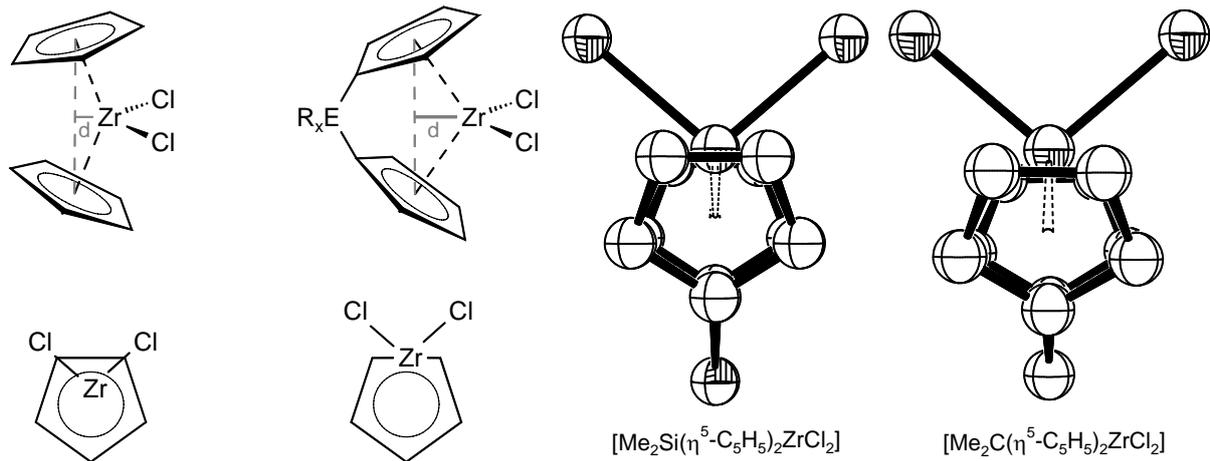


Abbildung 36: Die Länge des virtuellen Abstands d ist vom *tilt angle* α abhängig und wird in der Kristallstruktur eines Si- und C-verbrückten Zirkonocenocenophan deutlich

Je größer der *tilt angle* α ist, umso größer wird d ; so liegen die Werte für d bei den [1]Borazirkonocenocenen um 1.09 \AA und bei **42** wird ein Wert für d von 0.945 \AA beobachtet. Das Metallzentrum ist somit bei Verbrückungen mit kleineren Elementen wie C oder B aus sterischer Sicht weniger stark durch die Cp-Liganden abgeschirmt. Die Anlagerung von Olefinen sollte dementsprechend „leichter“ sein, wodurch eine erhöhte katalytische Aktivität erklärt werden kann.

Aus dem Vergleich der Röntgenstrukturanalysen geht hervor, dass die Aminosubstituenten keinen Einfluss auf die geometrischen Parameter der Zirkonoceneinheit $(\text{B}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2)$ ausüben. Weiterhin ist kein Zusammenhang zwischen den Aktivitäten und den Aminosubstituenten erkennbar.

Von den erhaltenen Polymeren wurde GPC-Analysen durchgeführt, anhand derer Aussagen über das Molgewicht der erhaltenen Polymeren gemacht werden können. Die Molmassen der erhaltenen Polymeren sind in Abbildung 37 gezeigt.

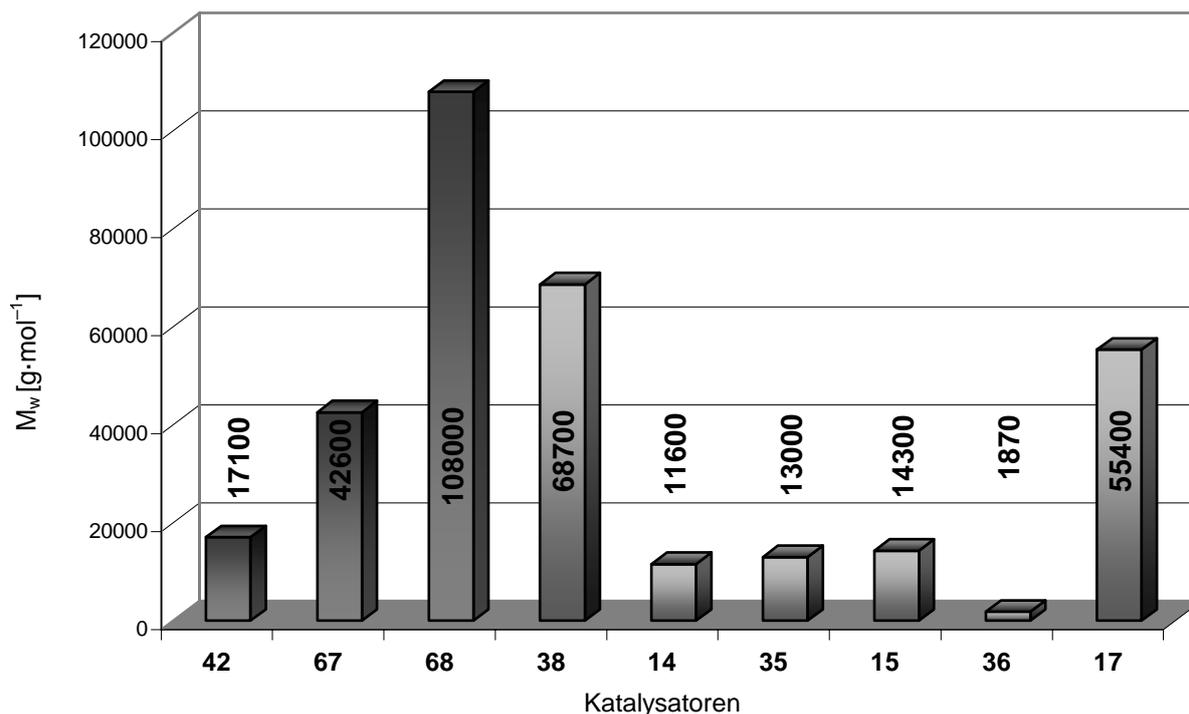


Abbildung 37: Polymermolmassen M_w laut GPC-Analyse der erhaltenen Polymere

Die Kettenlänge der Polymere, die durch [1]Borazirkonocene polymerisiert wurden, sind allgemein gesehen kürzer, vor allem verglichen zu den industriell genutzten Katalysatoren. Jedoch stechen zwei Katalysatoren aus der Grafik heraus, **38**, der Diindenylkomplex, mit $M_w = 68700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und **17**, der zwei Silylgruppen als Aminosubstituenten trägt, mit einer durchschnittlichen Molmasse des Polymeren von $M_w = 55400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ein Trend bzw. eine Interpretation über den Substituenteneinfluss ist mit diesen Daten jedoch nicht möglich. Die Polydispersität (PDI) der erhalten Polymere liegt im Bereich von 2.3 bis 7.7 und sind damit mit den Werten für die Polymere, die durch die Referenzkatalysatoren erhalten wurden, vergleichbar.

4.3 Korrelationen zwischen elektronischen Eigenschaften mit Polymerisationseigenschaften der [1]Borazirkonocenophanen

Um die unterschiedliche elektronische Situation der untersuchten Komplexe abschätzen zu können, sollte mittels IR Spektroskopie die Frequenz der CO-Schwingungen in Komplexen vom Typ $[\text{R}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_x\text{H}_y)_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{alkyl}, \text{SiMe}_3; \text{C}_x\text{H}_y = \text{Cp}, \text{Ind}$) untersucht werden, wodurch Informationen über die Elektronendichte am Metallzentrum zugänglich wären. Dies scheiterte an der präparativen Realisierbarkeit der entsprechenden

Carbonylkomplexe der [1]Borametalloenophane. Während sich Zirkonocendichlorid unter reduzierenden Bedingungen (Mg/HgCl_2) in der Gegenwart von CO zum entsprechenden Dicarbonylkomplex umsetzen lässt, bleibt der Zugang zu den Bor-verbrückten Carbonylkomplexen verschlossen.

Um dennoch Informationen über den elektronischen Einfluss der Substituenten zu erhalten, wurde alternativ das ^{91}Zr NMR Spektrum jeder Verbindung aufgenommen. Janiak, der diese Methode bereits zum Studium des Einflusses der Substituenten für eine Reihe von Zirkonocenen beschrieben hat, fand heraus, dass geometrische Veränderungen einen großen Einfluss auf die chemische Verschiebung haben.^[77,79] Idealerweise sollten daher die zu untersuchenden Komplexe aus struktureller Sicht sehr ähnlich sein. Können strukturelle Unterschiede ausgeschlossen werden, sollten die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen auf rein elektronische Einflüsse zurückzuführen sein. In Tabelle 6 sind die chemischen Verschiebungen der untersuchten Verbindungen, die Signalhalbwertsbreite ($\Delta\nu_{1/2}$), die ^{11}B NMR Verschiebungen, die Differenz der Signale der pseudo-Triplets in den ^1H NMR Spektren sowie Polymerisationsdaten angegeben, aus denen versucht wird eine Korrelation zu deuten.

Tabelle 6: Chemischen Verschiebungen, Aktivitäten und Molgewichte der erhaltenen Polymere

	$^{91}\text{Zr}^*$ [ppm]	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	^{11}B [ppm]	^1H (Δ pt) [ppm]	Aktivität [$\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}^{-1}$]	M_w
42	-112.0	279	/	/	2436	17100
14	-93.7	1318	37.8	1.088	4946	11600
35	-89.2	1637	38.2	1.086	5868	13000
15	-80.0	2320	38.1	1.093	3545	14300
17	-80.7	2232	46.9	1.149	5132	55400
36	-68.2	1641	43.4	1.150	3651	1870
37	-95.8	1190	36.7	1.079	/	/

* Chemische Verschiebung auf $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2]$ ($\delta = -112$) kalibriert

Ein Nachteil der ^{91}Zr NMR Spektroskopie liegt in der großen Halbwertsbreite der Signale, die gewisse Messfehler in sich birgt. In Abbildung 38 sind die chemischen Verschiebungen, die in der ^{91}Zr NMR Spektroskopie beobachtet wurden, gegen a) die Differenz der im ^1H NMR Spektrum detektierten pseudo-Triplets, b) die chemischen Verschiebungen der ^{11}B NMR Spektroskopie, c) die katalytische Aktivität und d) die Molgewichte M_w der erhaltenen Polymere aufgetragen.

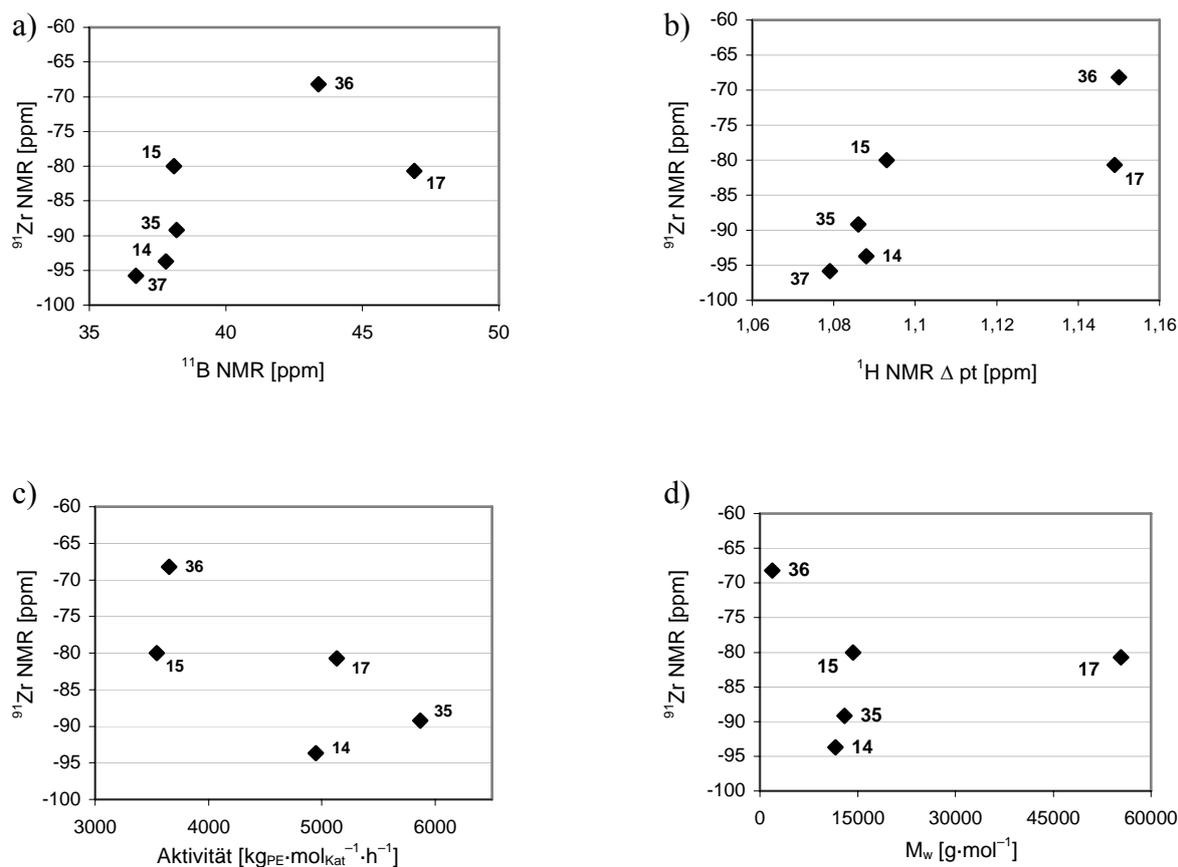


Abbildung 38: Beziehung zwischen der ^{91}Zr chemischen Verschiebungen mit a) ^{11}B und b) ^1H Δ pt sowie c) der katalytischen Aktivität und d) den Molgewichten der erhaltenen Polymere

Einen Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung und anderen NMR Daten kann nicht gefunden werden (Abbildung 38 a) und b)). Weiterhin ist eine Abhängigkeit der Werte aus der ^{91}Zr NMR Spektroskopie mit den katalytischen Aktivitäten der Katalysatoren sowie der Kettenlänge der erhaltenen Polymere nicht zu erkennen (Abbildung 38 c) und d)).

4.4 Polymerisationsverhalten des basenstabilisierten Komplexes 43

In der Literatur wurde für den SMe_2 stabilisierten Zirkonkomplex **12** beschrieben, dass dieser Komplex nach Umsetzung mit einem 200:1 Überschuss MAO sich als inaktiv für die Olefinpolymerisation erweist. Wird hingegen die stabilisierende Base (SMe_2) gegen die stärkere Base PMe_3 substituiert, so zeigt sich der resultierende Komplex als mäßig polymerisationsaktiv.^[84] Der analoge Diethylether-stabilisierte Diindenylkomplex **13a** polymerisiert Ethen mit moderaten Aktivitäten und produziert ein langkettiges Polymer,

dessen GPC-Analyse ein Molgewicht von bis zu $700000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ergab.^[85] Eine katalytische Aktivität der Verbindung **43**, bei dem es sich ebenfalls um ein basenstabilisiertes [1]Borazirkonocenophan handelt, ist nicht nachweisbar. Die GPC-Analyse des isolierten farblosen Feststoffs konnte kein polymeres Material detektieren.

4.5 Polymerisationsverhalten von [1]Borahafnocenophanen

Die Aktivität zweier Hafniumkomplexe, **44** und **45**, wurde analog der oben beschriebenen Zirkonkomplexe bestimmt. Die katalytische Aktivität nimmt, wie bereits für die Zr-Katalysatoren beschrieben, bei längeren Polymerisationszeiten ab. Diese Aktivitätsabnahme ist in Abbildung 39 am Beispiel von **44** im direkten Vergleich zum Zirkonkomplex **35** gezeigt.

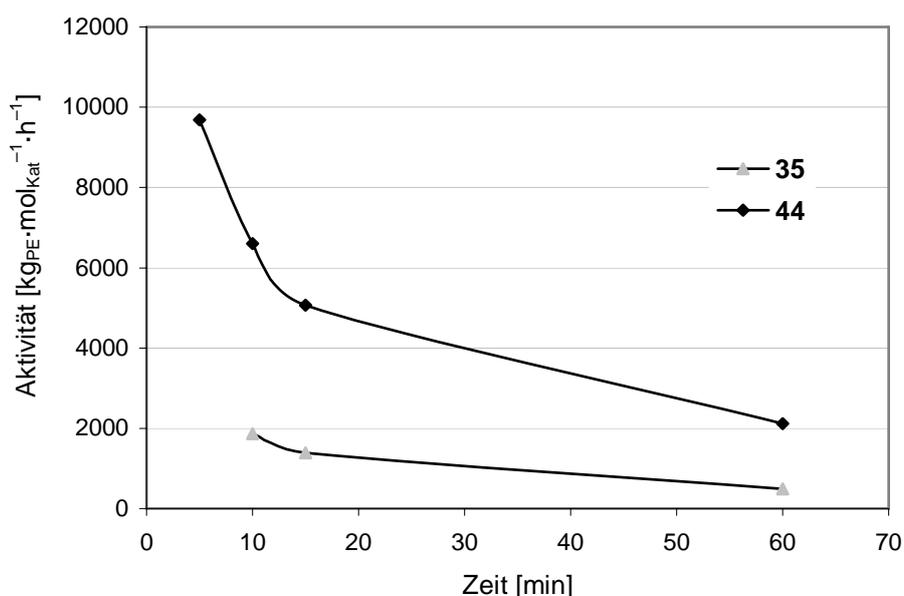


Abbildung 39: Aktivitätsprofil der [1]Borametalloccenophane **35** (Zr) und **44** (Hf)

Der unterschiedlich starke Aktivitätsverlust kann auch hier durch Zunahme der Viskosität oder durch eine verringerte Konzentration an polymerisationsaktiven Zentren, die durch Deaktivierungen abnehmen kann, erklärt werden. Die katalytischen Aktivitäten der Hafniumkomplexe sind mit $534 \text{ kg}_{\text{PE}}\cdot\text{mol}_{\text{Kat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (**44**) und $524 \text{ kg}_{\text{PE}}\cdot\text{mol}_{\text{Kat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (**45**) vergleichbar. Die durchschnittliche Molmasse der erhaltenen Polymere liegt bei $19600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**44**) und $34400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**45**). Die katalytischen Aktivitäten der Hafniumkomplexe sind im Vergleich zu den entsprechenden Zirkonkatalysatoren um den

Faktor 10 geringer. Die Analyse des erhaltenen Polymers zeigt, dass die Molmassen der unter Verwendung von Hafniumkatalysatoren erhaltenen Polymere um den Faktor 3 höher sind. Eine geringere Aktivität der Hafniumkomplexe verbunden mit längeren Ketten der Polymere verglichen zu Zirkonkomplexen steht im Einklang mit Berichten in der Literatur.^[5a,9a,c,111] Dieses unterschiedliche Polymerisationsverhalten kann auf elektronische Unterschiede der Metallzentren zurückgeführt werden.

4.6 Polymerisationsverhalten der [2]Borametalloenophane

Das Polymerisationsverhalten der [2]Borametalloenophane (**56**: Ti, **57**: Zr, **58**: Hf) wurde in Kooperation mit der Basell GmbH, Frankfurt, in homogener und heterogener Phase untersucht. Versuche die Komplexe für eine Polymerisation in heterogenen Systemen zu immobilisieren, lieferten keine zufrieden stellenden Ergebnisse. Es muss angenommen werden, dass bei dem Versuch der Immobilisierung eine Zersetzung der Komplexe stattfindet.

Nach Aktivierung mit MAO zeigen alle [2]Borametalloenophane in homogenen Systemen hohe Aktivitäten in der Ethenpolymerisation. Das erhaltene Polymer besitzt eine hochmolekulare Zusammensetzung, die nur viskosimetrisch (M_v) bestimmt werden konnte. Die Polymerisationsbedingungen unterscheiden sich von denen der [1]Borametalloenophane, vor allem durch den erhöhten Ethen-Druck. Der hohe Druck von 20 bar entspricht eher industriellen Anwendungen, wohingegen die im Labor durchgeführten Experimente bei einem Druck von 2 bar durchgeführt wurden. Vor diesem Hintergrund kann ein direkter Vergleich der Ergebnisse der Polymerisationseigenschaften mit denen der [1]Borametalloenophane nicht angestellt werden.

Bei Metallocenen der Gruppe 4 wird beim Vergleich der Polymerisationseigenschaften der Metalle untereinander bei gleichem Ligandensystem gefunden, dass die Aktivität allgemein der Reihe $Zr > Ti > Hf$ folgt. Die molaren Massen der erhaltenen Polymere nehmen in der Reihenfolge $Hf > Zr > Ti$ ab.^[110a,112] Die Unterschiede können durch sterische und elektronische Faktoren beschrieben werden. Das erste Element der Gruppe (Ti) besitzt einen kleineren Kovalenzradius als Zr und Hf, die annähernd gleiche Größe besitzen. Aus der geringeren Größe des Titans resultiert ein durch sich näher stehende Cp-Liganden höherer sterischer Anspruch des polymerisationsaktiven Zentrums, wodurch eine geringere Aktivität erklärt werden kann.^[113] Die größeren Kettenlängen der Polymere, die durch Hf-Katalysatoren erhalten werden, können durch stärkere Bindungen zur Polymerkette und dem Monomeren erklärt werden. Diese stärkeren M-C Bindungen führen zu reduzierten Abbruchsreaktionen durch β -H Übertragung verglichen zu ihrem entsprechenden

Zirkonanalogen, bei dem die Monomerinsertion schneller verläuft und die somit höhere Aktivitäten aufweisen.^[5a] Abbildung 40 zeigt die Aktivitäten der drei Katalysatoren **56** – **58**, die durch die Ausbeute bestimmt wurden.

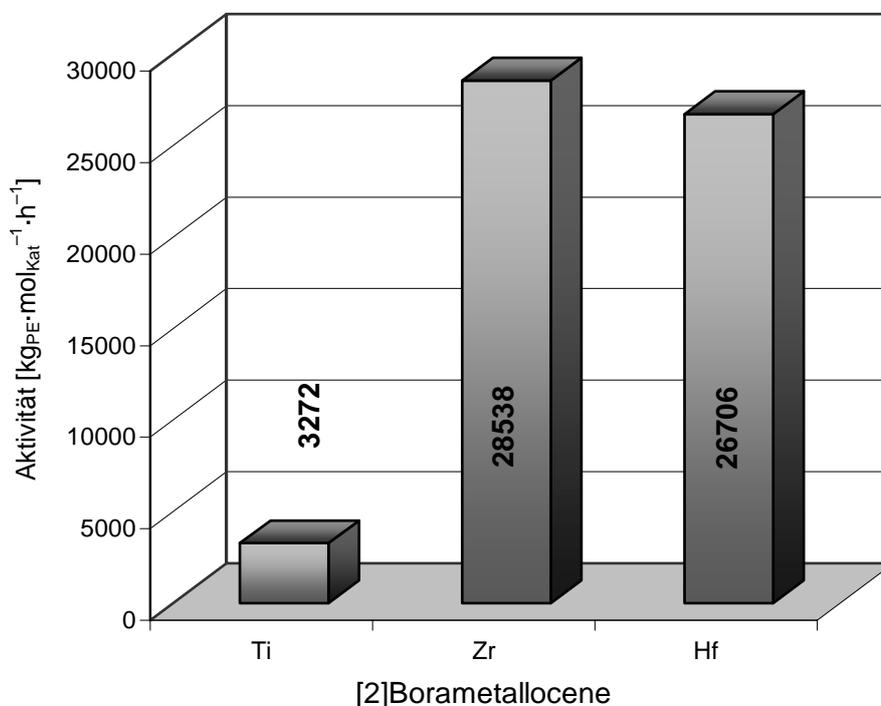


Abbildung 40: Aktivitäten der [2]Borametalloocenophane (Ti, Zr, Hf)

Entgegen des allgemeinen Trends zeigt der Titankomplex **56** deutlich die geringste Aktivität. Die entsprechenden Aktivitäten der Zr- und Hf-Verbindung (**57** und **58**) sind sehr hoch und unerwarteter Weise sehr ähnlich. Die geringere Aktivität von **56** kann durch eine höhere Instabilität erklärt werden. So unterliegen Titanocen-katalysatoren im allgemeinen Redoxprozessen, bei dem eine dreiwertige Titanspezies gebildet wird, welche hinsichtlich der Olefinpolymerisation inaktiv sind.^[5a] Die hohe katalytische Aktivität der Hafniumverbindung **58** steht im Gegensatz zu dem in der Literatur beschriebenen Verhalten der Gruppe 4 Metalle und ist damit erwähnenswert. Es stellt damit das erste Beispiel dar, indem bei gleichem Ligandensystem das Hafnocenanalogen vergleichbare Aktivitäten wie die entsprechende Zirkonverbindung aufweist.

Die Molmassen der erhaltenen Polymere liegen sehr hoch, so dass eine GPC-Analyse des polymeren Materials nicht möglich war. Daher wurden die Molmassen viskosimetrisch bestimmt, was eine Aussage über die Polydispersität nicht zulässt. Der Hafniumkomplex **58** liefert mit $M_v = 1600000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erwartungsgemäß das langkettigste Polymer, gefolgt von

Titankomplex **56**, von dem ein Polymer mit einer molaren Masse von $M_v = 1330000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten wurde. Von der Zirkonverbindung **57** konnte ein Polymer mit einer molaren Masse von M_v von $896000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten werden.

Der Vergleich der Kristallstrukturen von **56** – **58** mit den entsprechenden unverbrückten Metallocenen, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2]$ (**69**: $M = \text{Ti}$,^[114] **52**: $M = \text{Zr}$,^[94] **47**: $M = \text{Hf}$ ^[95]) zeigt nur einen geringen Einfluss der Verbrückung. Der schwerwiegendste Effekt der Verbrückung ist die eingeschränkte freie Drehbarkeit der Cp-Liganden um das Metallzentrum. Bindungslängen und Winkel um das Zentralmetall bleiben annähernd unverändert. Tabelle 7 fasst die wichtigen Bindungslängen und Winkel zusammen.

Tabelle 7: Bindungswinkel [°] und -längen [Å] des Zentralmetalls in den unverbrückten Metallocenen **47**, **52**, **69** und den [2]Borametallocenophanen **56** – **58**

	69	56	52	57	47	58
<i>tilt angle</i> α	51.7	48.8	53.5	52.0	53.5	51.8
$\text{Cp}^c\text{-M-Cp}^c$	130.9	132.4	129.0	130.4	129.2	130.7
Cl-M-Cl	94.4	94.85(4)	97.1	96.87(2)	96.2	95.78(3)
M-Cl	2.364	2.370(1)	2.441	2.457(1)	2.423	2.432(1)
M-Cp^c	2.058	2.072	2.195	2.206	2.179	2.190

Die enormen Aktivitätssteigerungen, hervorgerufen durch die Verbrückung der Metallocene mit der B_2 -Brücke, werden durch die geringen strukturellen Veränderungen allein nicht deutlich. Es kann ein aus katalytischer Sicht positiver elektronischer Effekt der Brückeneinheit vermutet werden. Dies bildet die Grundlage für weitergehende Untersuchungen des elektronischen Einflusses der Verbrückung von Metallocenen. Ähnliche Betrachtungen bei den [1]Borametallocenophanen sind durch gleichzeitige geometrische Veränderungen, hervorgerufen durch die Verbrückung, schwierig.

C Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit konnte basierend auf der entwickelten Syntheseroute neben den bereits beschriebenen [1]Borametallophenanen eine Reihe weiterer Komplexe der Gruppe 4 Metalle synthetisiert und in guten Ausbeuten isoliert werden (Abbildung 41). Die Konstitution der Komplexe wurde in Lösung mittels Multikern NMR Spektroskopie und für **36**, **38**, **44** und **46** auch im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

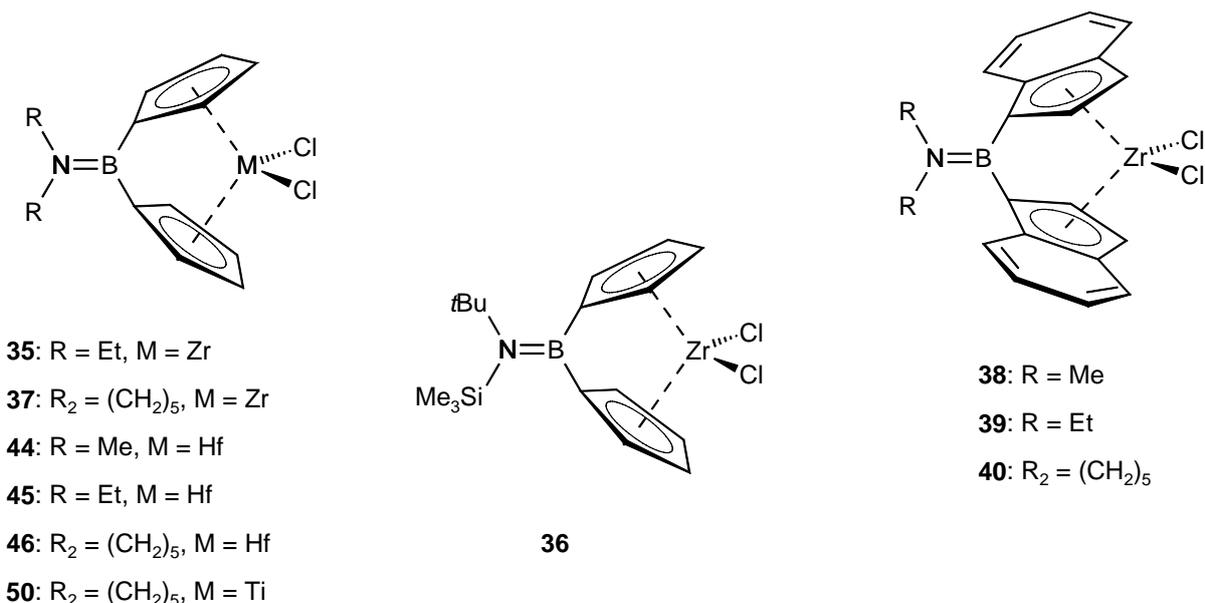


Abbildung 41: Neue [1]Borametallophenane

Die Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2$ mit einem Äquivalent $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ führt zu einer selektiven Einfachmetallierung der Ligandenvorstufe. Nach Umsetzung mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ konnte der Komplex **51** isoliert werden, bei dem die koordinierenden Indenylliganden einen Borylsubstituenten des Typs $\text{B}[(\text{NMe}_3\text{Si})_2](\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)$ tragen (Abbildung 42). **51** entspricht somit einem hochsubstituierten Diindenylzirkonocen und ist daher als ein unverbrücktes Metallocen anzusehen. Dieser Befund konnte anhand vergleichbarer struktureller Parameter bestätigt werden.

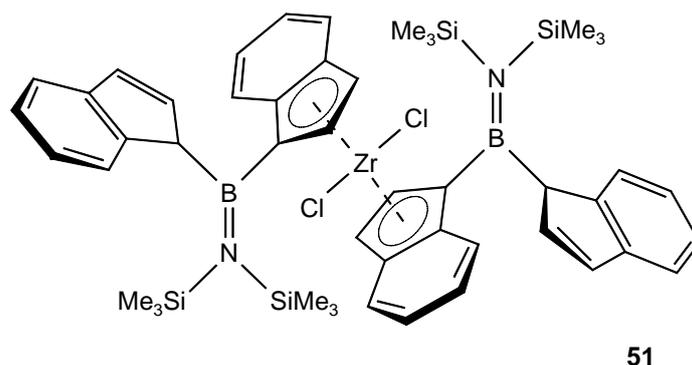
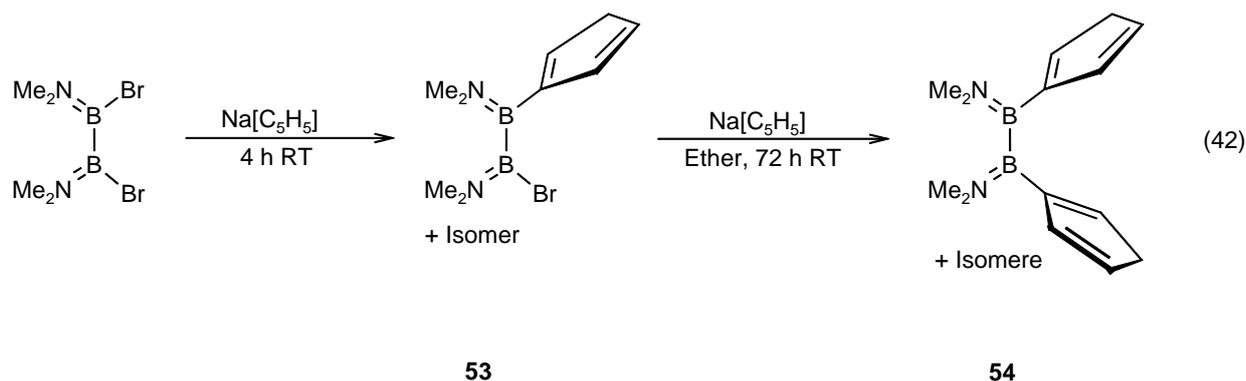


Abbildung 42: Konstitution von **51**

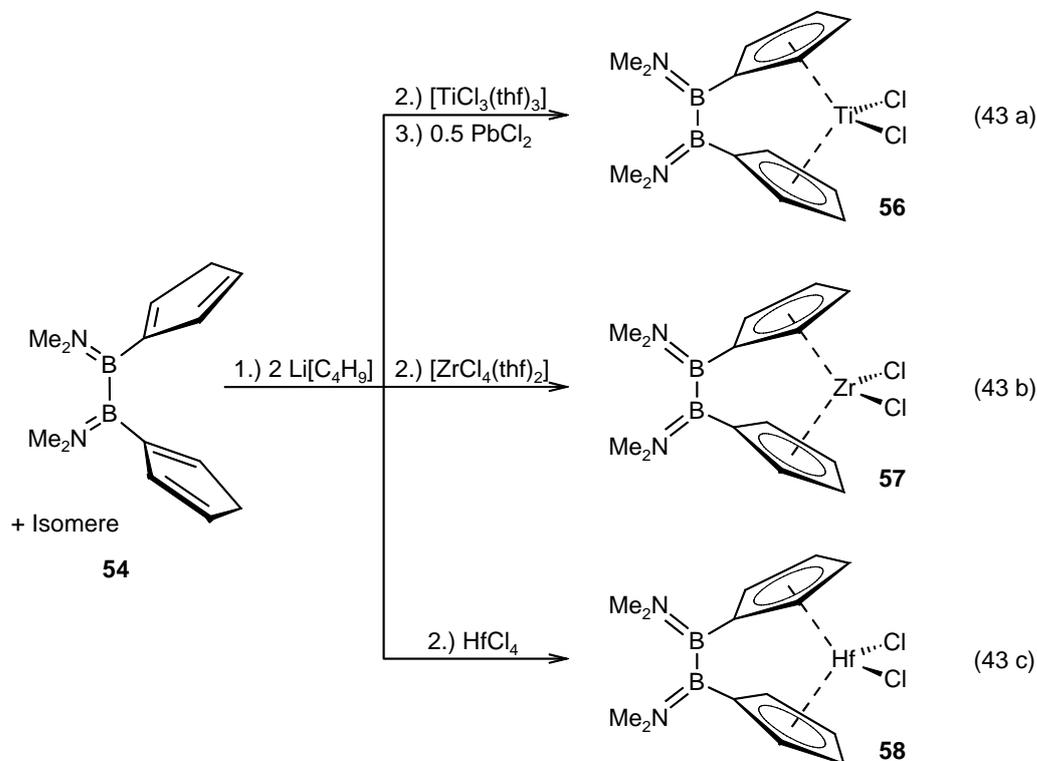
Die Chlorokomplexe der [1]Borametallophenane können durch Umsetzung mit LiMe in die entsprechenden Dimethylkomplexe überführt werden, womit die Möglichkeit besteht diese *ansa*-Metallocene neben der Aktivierung durch Methylaluminoxan (MAO) auch mit alternativen Cokatalysatoren wie z. B. Tris(pentafluorophenyl)boran zu aktivieren.

Das bislang nicht zugängliche 1,2-Dimethylamino-1,2-bis(cyclopentadienyl)-diboran(4) (**54**) konnte dargestellt werden. Ausgehend von 1,2-Dimethylamino-1,2-dibromdiboran(4) gelang die Darstellung durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Na[C₅H₅] in Toluol, wobei zunächst nur eine Monosubstitution stattfindet. Erst durch die Zugabe von Diethylether konnte die Zweitsubstitution erreicht werden (Gleichung 42).



Ausgehend von dieser neuen Ligandenvorstufe gelang es in einer mehrstufigen Eintopfsynthese, analog der Synthese der [1]Borametallophenane, die bislang unbekannt [2]Borametallophenane des Titans, Zirkons und Hafniums in hohen Ausbeuten darzustellen. Für die Darstellung der Titanverbindung werden drei Synthesestufen benötigt. Nach Metallierung der Ligandenvorstufe **54** wird bei tiefen Temperaturen mit [TiCl₃(thf)₃] umgesetzt und anschließend mit PbCl₂ die dreiwertige Titanspezies zu Ti(IV) oxidiert. Die

entsprechenden Zirkon- und Hafniumkomplexe sind in zwei Syntheseschritten zugänglich, bei der zunächst **54** deprotoniert und anschließend mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ bzw. mit HfCl_4 umgesetzt wird (Gleichung 43).



Die Konstitution der [2]Borametalloferrocene konnte in Lösung mittels Multikern NMR Spektroskopie als auch durch Röntgenstrukturanalyse im Festkörper bestimmt werden. In Lösung wird eine C_{2v} -Symmetrie gefunden, wohingegen die Komplexe im Festkörper eine C_2 -Symmetrie adaptieren. Die Symmetrierniedrigung wird durch eine Verdrehung der Brückeneinheit um bis zu 51.4° hervorgerufen.

Das [2]Boraferrocenophan **7**, das über Salzeliminierung ausgehend vom Dilithioferrocen dargestellt wurde (Abbildung 43, Syntheseweg A), konnte auf einem alternativen Syntheseweg aus **54** dargestellt werden (Abbildung 43, Syntheseweg B). Dieser Weg könnte den Zugang zu neuen gespannten Metalloferrocenen der späteren Übergangsmetalle ermöglichen, die nicht über den Syntheseweg A zugänglich sind, wie z.B. Metalloferrocenophane des Nickels und des Kobalts.

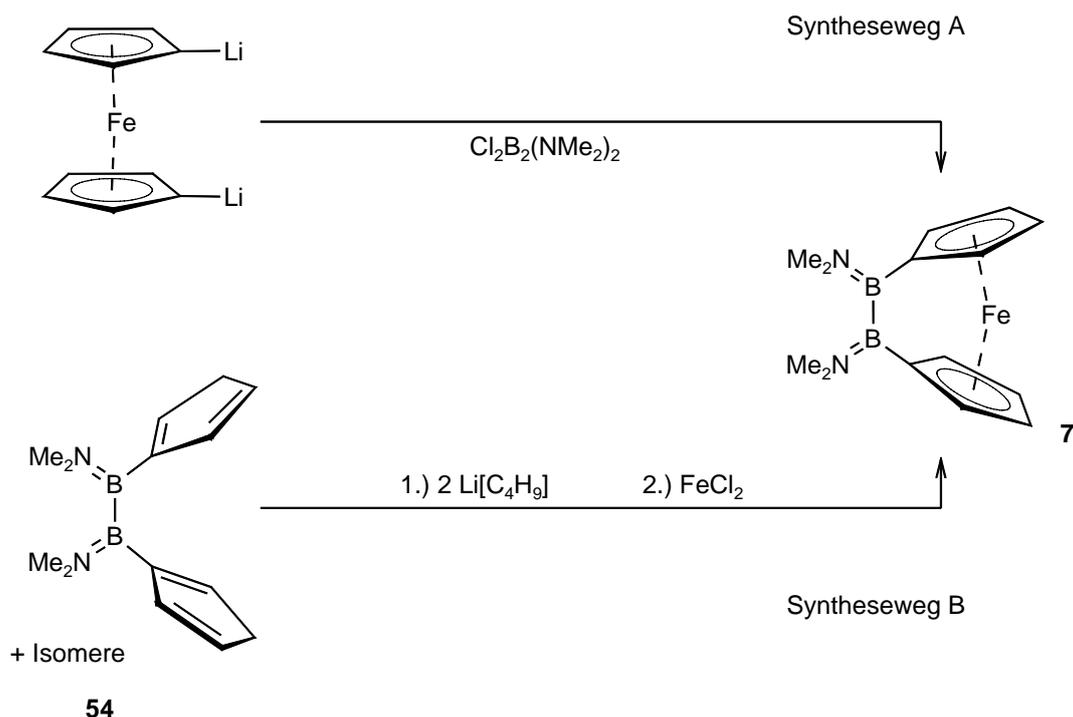
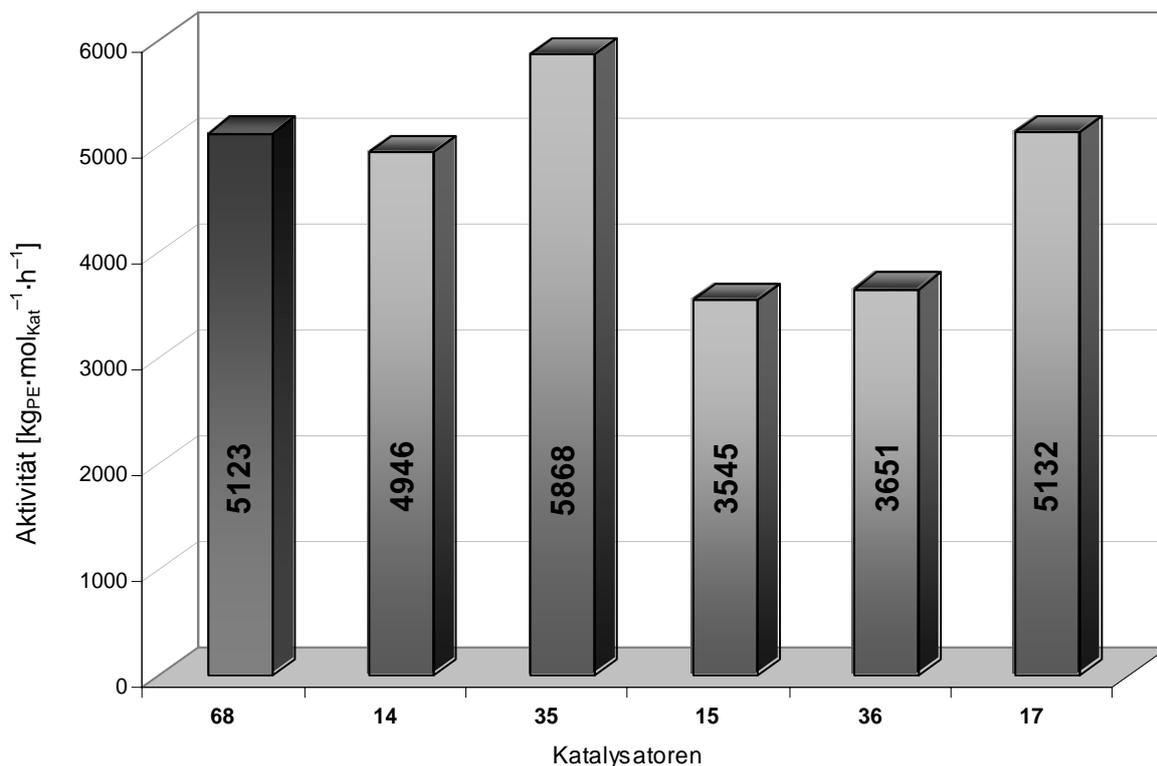


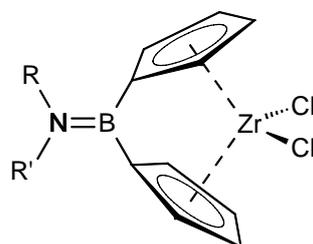
Abbildung 43: Darstellungsmöglichkeiten von **7**

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit befasste sich mit der Synthese neuer [1]Borametalloenophane, die sich durch eine hohe Lewis-Acidität des Boratoms auszeichnen. In Aminoboranen ist das Boratom elektronisch durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs abgesättigt, wie es auch bei den in der Literatur beschriebenen Basenstabilisierten Phenylborandiyl-verbrückten Zirkonocenen der Fall ist. Die Verwendung von Ferrocenyldibromboran ($[\text{FcBBr}_2]$) ermöglicht die Darstellung von Ligandenvorstufen des Typs $[\text{FcB}(\eta^1\text{-C}_x\text{H}_y)_2]$ ($\text{C}_x\text{H}_y = \text{Cp}, \text{Ind}$) in quantitativen Ausbeuten. Aufgrund der Lewis-Acidität des Bors lassen sich diese Verbindungen nicht durch Lithiumalkyle metallieren, wodurch die Synthese der entsprechenden Ferrocenyl[1]borametalloenophane auf diesem Weg bislang nicht möglich ist.

Die katalytischen Eigenschaften einer Serie von [1]Borazirkonocenophanen wurden untersucht und mit Standardkatalysatoren verglichen, um den Einfluss der Aminosubstituenten auf die Aktivität sowie auf die Morphologie der erhaltenen Polymere zu studieren. Wie in Vorversuchen bereits gezeigt werden konnte und sich in dieser intensiveren Studie bestätigte, ist die katalytische Aktivität dieser Komplexe vergleichbar zu industriell verwendeten Katalysatoren (Abbildung 41).



68 = Eurecen[®]5037



14: R = R' = Me

15: R = R' = *i*Pr

17: R = R' = SiMe₃

35: R = R' = Et

36: R = *t*Bu, R' = SiMe₃

Abbildung 44: Katalytische Aktivitäten der [1]Borazirconocenophane im Vergleich zum industriell verwendeten Eurecen[®]5037

Der Vergleich der Kristallstrukturen der untersuchten Komplexe mit den katalytischen Aktivitäten sowie mit den Kettenlängen der erhaltenen Polymere lässt keine Korrelation zu. Weiterhin wird aus den Kristallstrukturen ersichtlich, dass die Variation der Aminosubstituenten keinen Einfluss auf die geometrischen Parameter um das Zentralmetall hat. Daher scheint es einleuchtend zu sein, dass elektronische Einflüsse der Substituenten die unterschiedlichen Polymerisationseigenschaften hervorrufen. Um Informationen über den elektronischen Zustand im Vergleich zu einem Standard zu bekommen, wurden ⁹¹Zr NMR Spektren aufgenommen. Die chemische Verschiebung der Zirkonatome hängt nicht direkt von der Elektronendichte am Metallzentrum ab, sondern korreliert invers in grober Näherung mit

dem Übergang eines Elektrons aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand, also dem HOMO–LUMO-Gap. Die Ergebnisse aus den ^{91}Zr NMR Experimenten gaben keinen Aufschluss über mögliche Korrelationen, daher wären weiterführende Experimente bzw. Berechnungen auf DFT Basis notwendig, um verlässliche Informationen über den elektronischen Einfluss der Aminosubstituenten zu bekommen, und somit eine Korrelation mit Katalysatoraktivitäten bzw. Kettenlängen der erhaltenen Polymere aufstellen zu können.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die [1]Borazirkonocenophane nach Aktivierung mit MAO äußerst stabile Komplexe bilden, die auch nach einer Alterungszeit von 20 Stunden noch vergleichbare Anfangsaktivitäten aufweisen. Die Stabilität der aktiven Spezies während der Polymerisation wurde anhand eines [1]Borametalloccenophans im Vergleich zu einem unverbrückten Metallocen untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass beide untersuchten Komplexe (verbrückt und unverbrückt) auch nach mehrstündigem Monomerentzug die Polymerisation nach Zugabe von Ethen mit vergleichbaren Aktivitäten wieder aufnehmen.

Die Serie der [2]Borametalloccenophane wurde bei der Basell GmbH, Frankfurt, unter industriellen Standards auf ihre Polymerisationseigenschaften getestet. Sie überzeugen in homogener Phase durch einerseits sehr hohe katalytische Aktivitäten und andererseits durch die sehr hohen Molgewichte der so erhaltenen Polymere (Tabelle 8). Einzig die Heterogenisierung dieser Katalysatorsysteme gelingt bislang nicht zufrieden stellend.

Tabelle 8: Polymerisationseigenschaften der [2]Borametalloccenophane

Verbindung	Aktivität [$\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	M_v [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]
Titan: 56	3273	1370000
Zirkon: 57	28538	896000
Hafnium: 58	26706	1600000

Ein Vergleich der strukturellen Parameter dieser Komplexe mit den unverbrückten Stammverbindungen zeigt, dass eine Verbrückung über zwei Boratome keine gravierenden Effekte auf Bindungslängen und Winkel um das Zentralmetall ausübt. Dementsprechend lassen sich die enormen Steigerungen der katalytischen Aktivitäten nicht auf Veränderungen der Molekülgeometrie zurückführen, sondern könnten ihren Ursprung in dem elektronischen Einfluss der B₂-Brücke haben.

Eine intensivere Untersuchung des elektronischen Einflusses der Borverbrückungen in den [n]Borametallophenanen ($n = 1, 2$) bietet die Grundlage für zukünftige Experimente. Insbesondere der Einfluss, der durch Variation der Aminosubstituenten ausgeübt wird könnte wichtige Hinweise liefern, um eine Struktur-Aktivitäts-Beziehung aufstellen zu können.

D Summary

In the present work a various number of new [1]borametallophenanes were synthesized and attained in good yields based on the reported synthetic route (Figure 1). The constitution of these complexes was established from multinuclear NMR spectroscopy and in the solid state as well for **36**, **38**, **44** and **46**.

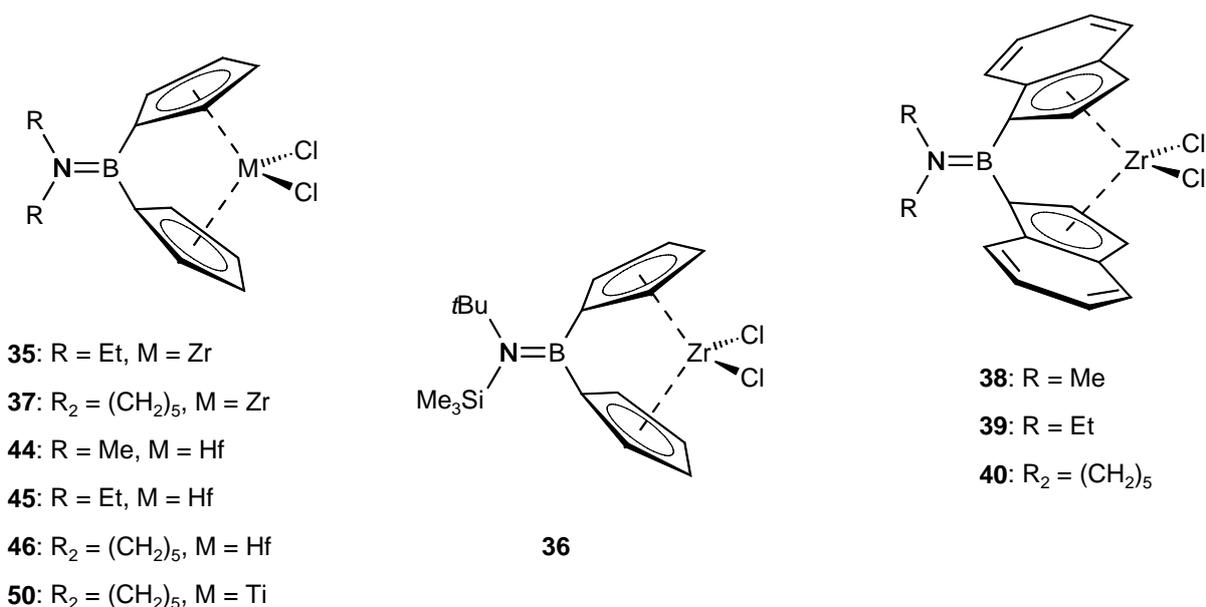


Figure 1: New [1]borametallophenanes

The reaction of $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2$ with one equivalent of $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ led to a selective single metallation of the ligand precursor and yields **51** after this intermediate was treated with $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$. This complex displays an example of a non bridged metallocene in which both coordinating indenyl rings bear a highly substituted boryl ligand. Similar structural parameters observed in unbridged metallocene reveal the close relation with **51**.

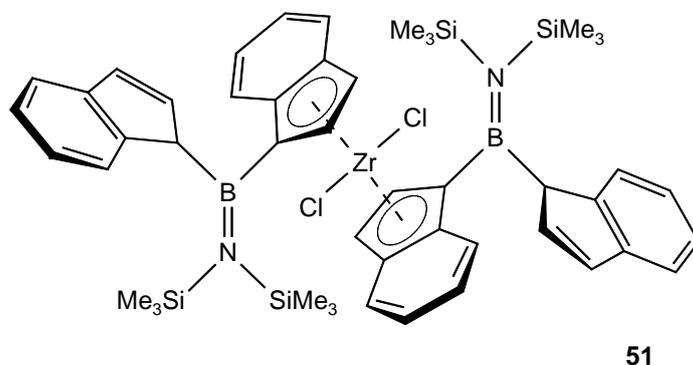
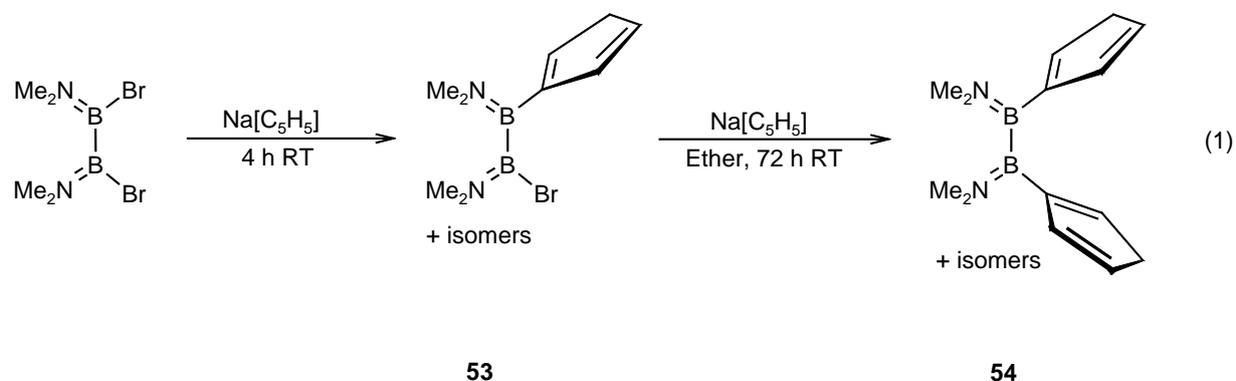


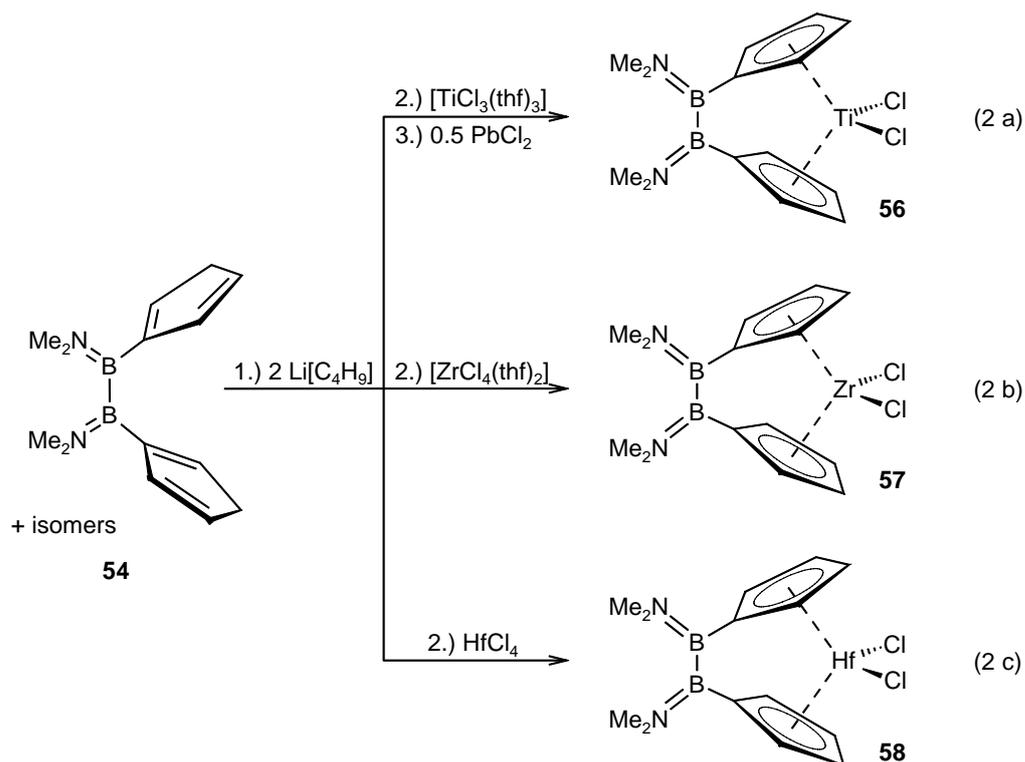
Figure 2: Constitution of **51**

The [1]borametallophenanes, which are obtained as dichloro-complexes, can be treated with LiMe in order to obtain the corresponding dimethyl-complexes, a fact which is important for the use of alternative cocatalysts to MAO.

The ligand precursor 1,2-dimethylamino-1,2-bis(cyclopentadienyl)-diborane(4) (**54**), which was described as inaccessible in the literature was successfully synthesized in high yields starting from 1,2-dimethylamino-1,2-dibromodiborane(4). Reaction of this latter borane with two equivalents of Na[C₅H₅] led to the mono substituted diborane(4) **53** and only the presence of polar solvents such as ether allows the second substitution to yield **54** (Equation 1).



With the new ligand precursor in hand the synthesis of the corresponding and so far unknown Group 4 [2]borametallophenanes were achievable in high yields. Three steps are necessary for the accessibility of the Ti complex. The metallation of **54** is followed by reaction with [TiCl₃(thf)₃] and the Ti(III) species is oxidized *in situ* with PbCl₂. The corresponding Zr and Hf complexes are obtainable in two steps, (i) metallation of **54** followed by (ii) reaction with the metal halide ([ZrCl₄(thf)₂] and HfCl₄) (Equation 2).



The constitution of these new complexes was derived from multi nuclear NMR spectroscopy and as well by determination of the crystal structure by X-ray diffraction experiments. The observations in the NMR spectra of **56** – **58** reveal a C_{2v} -symmetry in solution, whereas a lower C_2 -symmetry was found in the solid state. A twist around the bridging unit of up to 51.4° causes the observed lower symmetry.

The [2]Boraferrocenophane **7** is accessible by the reaction between the 1,1'-dilithioferrocene and 1,2-dimethylamino-1,2-dichlorodiborane(4), representing the "classic" synthetic approach to strained metallocenophanes (Figure 3, Approach A). It was possible to obtain **7** *via* an alternative procedure; by reacting metallated **54** with FeCl_2 (Figure 3, Approach B). Approach B could open the access to unknown strained metallocenophanes which are not attainable by the "classic" route, such as complexes of cobalt or nickel.

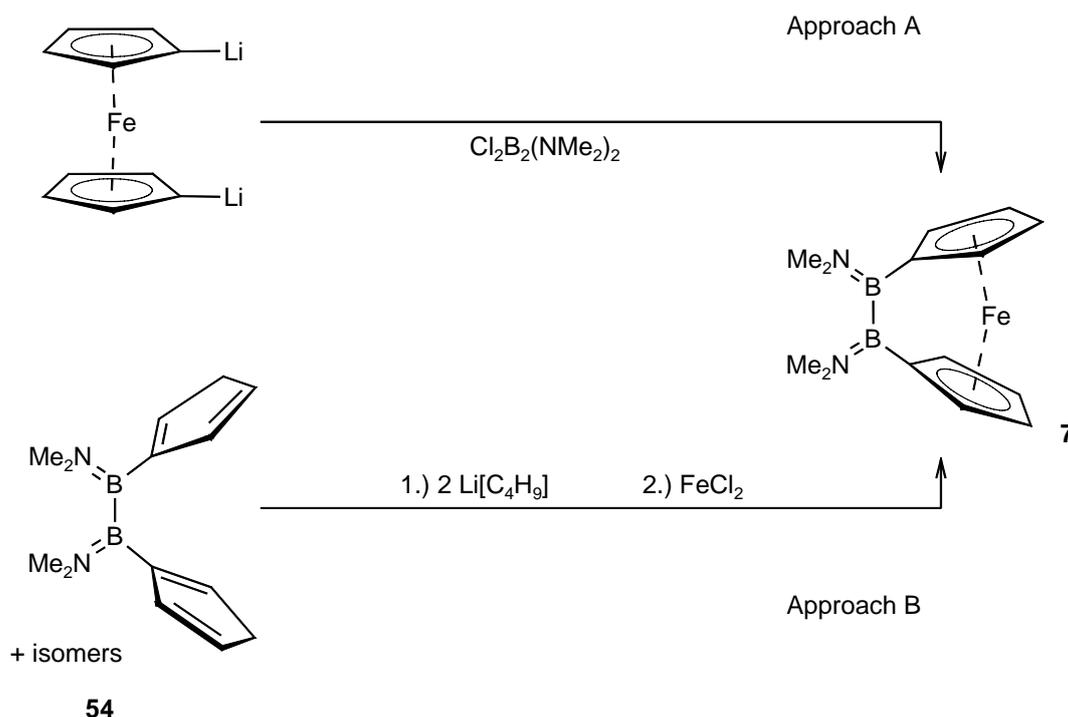


Figure 3: Synthetic approaches for the [2]boraferrocenophane **7**

Another aspect of this work is represented by the studies of new [1]borametallophenanes, which are characterized by a high Lewis acidity of the boron centre. In the amino substituted boranes and their corresponding complexes the free electron pair of nitrogen interacts with the empty p_z -orbital of boron and, this decreases the Lewis acidity at that site. Similarly, the Lewis acidity is negligible for the base adducts of the reported phenylborandiyl bridged complexes. Utilizing ferrocenyldibromoborane ($[\text{FcBBR}_2]$) allows for the synthesis of corresponding ligand precursors of the type $[\text{FcB}(\eta^1\text{-}(\text{C}_x\text{H}_y))_2]$ ($\text{C}_x\text{H}_y = \text{Cp}, \text{Ind}$) in quantitative yields. However, due to their high Lewis acidity treatment with lithium alkyl led to decomposition. Hence, a possible approach to ferrocenyl-[1]borametallophenanes remains undiscovered.

The catalytic behavior of a series of [1]borametallophenanes was studied and directly compared to reference catalysts, in order to estimate the influence of the amino substituents towards catalytic activity and chain length of the polymers obtained. These intensive studies revealed that the catalytic activity of the [1]borametallophenanes is highly competitive with those of industrially used catalysts, as preliminary studies suggested (Figure 4).

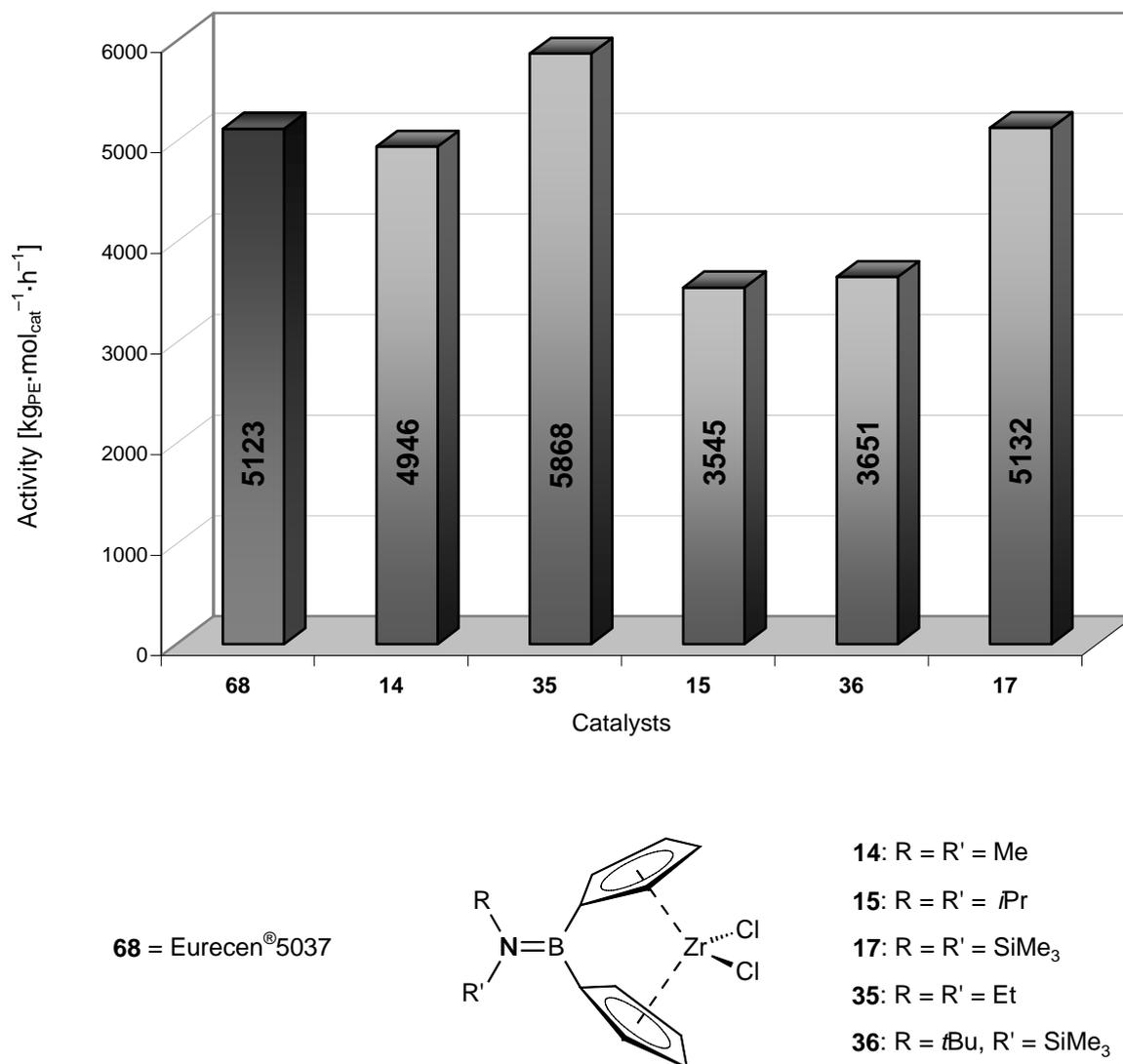


Figure 4: Catalytic activity of [1]borametallophenanes in comparison with the industrially used catalyst **68**

A comparison of the metrical parameters of the crystal structures with catalytic activities as well as the molecular mass of the polymers obtained reveal no correlation. Furthermore, it became obvious that variation of the amino groups do not show an impact on structural parameters at the metal centre. Hence, it might be logically inferred the imposed electronic changes cause the different polymerization behavior. In order to acquire information on the electronic situation ⁹¹Zr NMR spectroscopy was utilized and compared to references. The chemical shift does not reveal the electron density at the Zr centre but instead, in a crude approximation, correlates reciprocally with the first electron excitation energy. Unfortunately the results of the ⁹¹Zr NMR spectroscopic experiments did not allow to any correlation to be made. Therefore, further experiments as well as calculations on a DFT basis

might be necessary to understand the electronic impact of the amino substituents, and to set up a correlation with catalytic activity or the chain length of the polymer obtained.

Furthermore, this work revealed the high stability of the species after activation of the [1]borametallocenophanes with MAO. These species after activation exhibit, after aging for more than 20 hours, a high catalytic activity comparable to the non aged system. The stability of the catalytic active species, while the polymerization process, was studied as well, demonstrating a polymerization behavior similar to that of a living polymerization. The polymerization can be interrupted for several hours and is continued with virtually unchanged activities at a later stage. The comparison between an unbridged and a bridged metallocene did not disclose any differences for their deactivation rates.

The polymerization behavior of the series of [2]borametallocenophanes was tested under industrial conditions at Basell GmbH, Frankfurt. They show a persuasive performance in terms of activity and molecular mass of the polymers obtained under homogeneous conditions (Table 1). Their performance under heterogeneous conditions was not satisfying.

Table 1: Polymerisation properties of the [2]borametallocenophanes

Compound	Activity [kg _{PE} ·mol _{Kat} ⁻¹ ·h ⁻¹]	M _v [g·mol ⁻¹]
Titanium: 56	3273	1370000
Zirkonium: 57	28538	896000
Hafnium: 58	26706	1600000

A comparison of the structural parameters of these new [2]borametallocenophanes with those of their parent unbridged counterparts unveil no significant changes imposed by incorporating the bridging unit. Consequently, the outstanding catalytic performances in homogeneous phase can not be explained by steric changes but might be a result of electronic changes imposed by the B₂ bridging unit.

A more intense study of the electronic variation related to manipulations of the ligand for [n]borametallocenophanes (n = 1, 2) presage further experiments. In particular, the influence due to the variation of the amino substituents could unveil important information allowing the set up of a structure-activity relationship.

E Experimenteller Teil

1 Allgemeines

1.1 Arbeitstechnik

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der borhaltigen Verbindungen wurden alle Arbeiten in trockener Argonatmosphäre und in wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln unter Verwendung der üblichen Schlenktechnik durchgeführt.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren dienten folgende Geräte: Bruker Avance 200 (^1H : 200.131 MHz, ^{11}B : 64.210 MHz, ^{13}C : 50.323 MHz), Joel-EX 270 (^1H : 270.166 MHz, ^{11}B : 86.680 MHz, ^{13}C : 67.933 MHz), Bruker Avance 400 (^1H : 400.133 MHz, ^{13}C : 100.610 MHz, ^{91}Zr : 37.20 MHz) und Bruker Avance 500 (^1H : 500.130 MHz, ^{13}C : 125.770 MHz). Als Standard diente bei den ^1H und ^{13}C NMR Messungen TMS (extern) und bei ^{11}B NMR Messungen $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (extern). Alle Proben wurden bei Raumtemperatur gemessen.

Alle ^{13}C -NMR Messungen wurden unter ^1H -Breitbandentkopplung aufgenommen. Ein positiver Wert für die chemische Verschiebung bedeutet eine Tieffeldverschiebung bezüglich des Standards. Nicht besonders gekennzeichnete Kopplungskonstanten bedeuten homonukleare ^1H -Kopplungen. ^{91}Zr NMR Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und gegen Cp_2ZrCl_2 als externen Standard gemessen (gelöst in CD_2Cl_2) mit $\delta = -112$ ppm verglichen zu Cp_2ZrBr_2 .

Massenspektren wurden soweit nicht anders angegeben nach der EI Methode (pos. Elektronen-Ionisation, 70 eV) an folgenden Geräten aufgenommen: a) Finnigan Trio 1000, b) Finnigan MAT 8200. Massenangaben beziehen sich auf die Isotope relativer Häufigkeit. Alle Peakmuster höchster Masse weisen eine korrekte Isotopenverteilung auf.

Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden mit einem Carlo-Erba-Elemental-Analyser 1160 durchgeführt. Die Polymerisationsexperimente wurden in einem 500 mL Glasautoklav der Fa. Büchi durchgeführt. Die Analysen der Polymere wurden bei der Fa. Basell GmbH, Frankfurt, sowie Rapra Technology, Shropshire United Kingdom, durchgeführt.

1.2 Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt: Dimethylaminodibromboran,^[115] Diethylaminodibromboran,^[116] Bis(trimethylsilyl)-aminodichlorboran,^[116] *tert*-Butyl(trimethylsilyl)aminodichlorboran,^[117] Dimethylaminobis(cyclopentadienyl)boran,^[88b] (*tert*-Butyltrimethylsilylamino)bis(cyclopentadienyl)boran,^[52d] Ferrocenyldibromboran,^[118] 1,2-Bisdimethylamino-1,2-dibromdiboran(4),^[119] Na[C₅H₅],^[120] (Me₃Si)(Me₃Sn)C₅H₄,^[103] [TiCl₃(thf)₃],^[121] [ZrCl₄(thf)₂],^[121] [Co(tmen)₂Cl₂],^[122] sowie die Zirkonkomplexe [Me₂NB(η⁵-C₅H₄)₂ZrCl₂],^[88b] [*i*Pr₂NB(η⁵-C₅H₄)₂ZrCl₂],^[87] [(Me₃Si)₂NB(η⁵-C₅H₄)₂ZrCl₂]^[88b] und [Me₂Si(η⁵-C₅H₄)₂ZrCl₂].^[110b] Die Ausgangsstoffe Dicyclopentadien, Inden, Tetramethylethyldiamin (tmen), Hafniumtetrachlorid, Bleidichlorid, NiCl₂, [Ni(NH₃)₆Cl₂], Alkyllithiumlösungen (Li[C₄H₉], Li[*t*C₄H₉], LiMe), Ethen 8.2 sowie das verwendete Methylaluminoxan (MAO), 10 Gew.% in Toluol der Fa. Witco, wurden in käuflicher Qualität verwendet.

1.3 Darstellung von Li[C₉H₇]

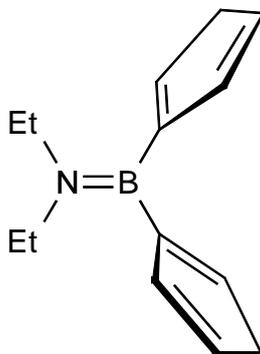
Das in den folgenden Reaktionen verwendete Li[C₉H₇] wurde in größeren Ansätzen (100 – 200 mmol) durch Umsetzung von Inden mit der entsprechenden Menge Li[C₄H₉] in Hexan bei 0 °C dargestellt. Das so entstandene farblose Li[C₉H₇] wurde mit Hexan gewaschen und im HV getrocknet und bei – 35 °C gelagert.

1.4 Isomerisierungen der allylischen Indenylborane

Die im Folgenden beschriebenen Isomerisierungen der allylischen Indenylborane zu den entsprechenden vinylischen Isomeren erfolgte in Lösung unter Verwendung einer katalytischen Menge (< 0.5 mL) NEt₃ bei RT.

2 Darstellung der Aminobis(η^1 -cyclopentadienyl)borane und verwandten Verbindungen

2.1 Darstellung von $\text{Et}_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (**24**)



Zu einer Suspension von 2.82 g (32.00 mmol) $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ in 40 mL Toluol werden bei RT 3.89 g (16.00 mmol) Et_2NBBR_2 gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 16 h wird der unlösliche Teil mittels Zentrifugation abgetrennt. Von der so erhaltenen leicht gelblichen Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, wobei 2.93 g (86 %) **24** in Form eines gelblichen Öls isoliert werden. Durch Destillation des Roh-Produktes bei 80 °C im HV werden 1.02 g (30 %) **24** als farblose viskose Flüssigkeit erhalten.

Isomerengemisch von **24 va/va**, **va/vh** und **vh/vh**:

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 1.11, 1.16, 1.20$ (t, 18 H, $^3J = 7.02$ Hz, CH_3); 3.05, 3.09, 3.12 (m, 12 H, CH_2_{Cp}); 3.21, 3.26, 3.36 (q, 12 H, $^3J = 7.02$ Hz, CH_2); 6.37 – 6.65 (kB, 10 H, CH_{Cp}).

$^{11}\text{B NMR}$ (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 37.9$.

$^{13}\text{C NMR}$ (CH_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 16.23, 16.40, 16.41$ (CH_3); 43.23, 43.67, 43.77 (CH_2); 44.17, 46.85, 46.94 (CH_2_{Cp}); 131.97, 133.21, 133.26, 135.89, 137.13, 137.26, 137.35, 138.95, 141.74 (CH_{Cp}).

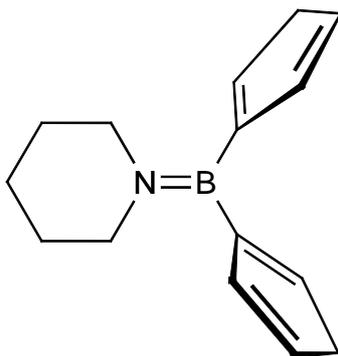
MS m/z (%): 213 (75) [M^+]; 198 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]; 148 (60) [$\text{M}^+ - \text{Cp}$]; 141 (35) [$\text{M}^+ - \text{NEt}_2$].

EA $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{BN}$ (213.13):

Ber. (%): C 78.90, H 9.46, N 6.57;

Gef. (%): C 79.32, H 9.57, N 6.37.

2.2 Darstellung von $(\text{CH}_2)_5\text{NB}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (**25**)



Analog zu **24** werden 1.48 g (16.80 mmol) $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ in Toluol suspendiert und mit 2.14 g (8.40 mmol) $(\text{CH}_2)_5\text{NBBR}_2$ zur Reaktion gebracht. Nach Entfernen der unlöslichen und flüchtigen Bestandteile werden 1.77 g (94 %) **25** als gelbliches viskoses Öl isoliert. Durch Destillation des Roh-Produktes erhält man 0.42 g (22 %) **25** als farblose viskose Flüssigkeit.

Isomerenmisch von **25 va/va**, **va/vh** und **vh/vh**:

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 1.3 - 1.5$ (kB, 18 H, CH_2 Pip); 2.90 (m, 4 H, CH_2 Cp); 3.00 (pq, 4 H, CH_2 Cp); 3.08 (pq, 4 H, CH_2 Cp); 3.2 - 3.4 (kB, 12 H, CH_2 Pip); 5.5 - 7.2 (kB, 18 H, CH_{Cp}).

$^{11}\text{B NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 36.8$.

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz): $\delta = 26.14, 26.18$ (CH_2 Pip); 29.27, 29.32, 29.37 (CH_2 Pip); 43.75, 47.17, 47.46 (CH_2 Cp); 50.66, 50.99, 51.34 (CH_2 Pip); 132.36, 132.45, 133.80, 133.84, 136.31, 137.36, 138.02, 138.15, 139.07, 139.63, 141.37, 141.95 (CH_{Cp}).

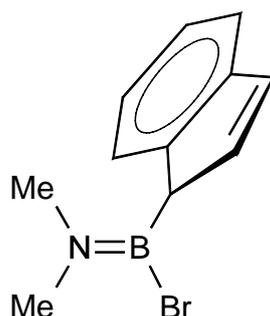
MS m/z (%): 225 (75) [M^+]; 160 (88) [$\text{M}^+ - \text{Cp}$]; 77 (100) [$\text{C}_5\text{H}_6\text{B}^+$]; 65 (35) [Cp^+].

EA $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{BN}$ (225.14):

Ber. (%): C 80.02, H 8.95, N 6.22;

Gef. (%): C 80.38, H 8.73, N 6.48.

2.3 Darstellung von $\text{Me}_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Br}$ (**33 a**)



Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ werden 1.51 g (7.03 mmol) Me_2NBBR_2 mit einer Suspension von 0.86 g (7.03 mmol) $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_7]$ in 40 mL Hexan zur Reaktion gebracht. Nach dem Erwärmen auf RT wird für weitere 3 h gerührt. Der Feststoff wird abzentrifugiert, die resultierende leicht gelbliche Lösung stark eingeeengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Man erhält 1.49 g (85 %) **33 a** als weißen, mikrokristallinen Feststoff.

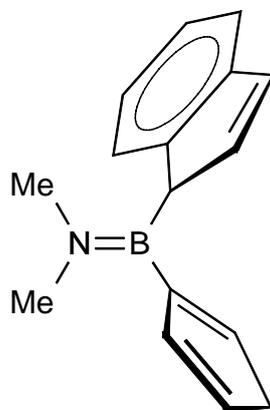
$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz): $\delta = 2.21$ (s, 3 H, CH_3); 2.59 (s, 3 H, CH_3); 3.75 (s, 1 H, BCH_{Ind}); 6.3 – 7.4 (kB, 6 H, CH_{Ind}).

$^{11}\text{B NMR}$ (C_6D_6 , 87 MHz): $\delta = 36.1$.

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 68 MHz): $\delta = 39.23, 42.52$ (CH_3); 121.45, 123.78, 124.91, 126.20, 131.64, 136.53 (CH_{Ind}); 145.40, 146.61 (C_{Ind}).

MS m/z (%): 249 (21) [M^+]; 170 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$]; 134 (25) [$\text{M}^+ - \text{Ind}$]; 115 (69) [Ind^+].

2.4 Darstellung von $\text{Me}_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ (**31 a/va, a/vh**)



Zu einer Suspension von 0.59 g (6.70 mmol) $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ in 30 mL Hexan wird bei RT eine Lösung aus 1.67 g (6.70 mmol) **33 a** in 10 mL Hexan gegeben und für 16 h gerührt. Der

Feststoff wird abzentrifugiert und die flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Man erhält 1.46 g (93 %) **31** als leicht gelbliches Öl. Nach Umkristallisieren aus einer konzentrierten Hexanlösung werden 1.04 g (66 %) **31** in Form eines farblosen amorphen Feststoffs isoliert.

Isomerenmisch von **31 a/va** und **a/vh**:

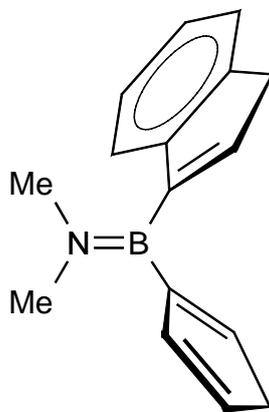
¹H NMR (C₆D₆, 270 MHz): δ = 2.53, 2.54, 2.57, 2.58 (s, 12 H, CH₃); 2.46, 2.65 (m, 4 H, CH₂_{Cp}); 3.77, 3.82 (m, 2 H, BCH_{Ind}); 5.9 – 7.5 (kB, 18 H, CH_{Ind/Cp}).

¹¹B NMR (C₆D₆, 87 MHz): δ = 39.6.

¹³C NMR (C₆D₆, 68 MHz): δ = 39.43, 41.55 (CH₃); 42.68, 45.41 (CH₂_{Ind/Cp}); 120, 93, 121.16, 123.34, 123.49, 124.05, 124.13, 124.26, 125.30, 130.21, 132.43, 135.20, 137.48, 137.86 (CH_{Ind/Cp}); 145.55, 148.14 (C_{Ind}).

MS *m/z* (%): 235 (8) [M⁺]; 170 (26) [M⁺ – Cp]; 120 (44) [M⁺ – Ind]; 115 (100) [Ind⁺]; 66 (42) [Cp⁺]; 57 (48) [Me₂NB⁺].

2.5 Darstellung von Me₂NB(η¹-C₉H₇)(η¹-C₅H₅) (**31 v/va**, **v/vh**)



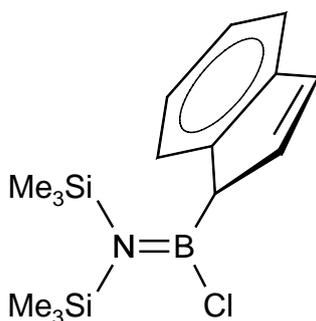
Eine Lösung aus 1.04 g (4.42 mmol) **31 a/va**, **a/vh** in 40 mL Toluol wird mit einer katalytischen Menge NEt₃ versetzt und für 12 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **31 v/va**, **v/vh** in quantitativer Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten.

Hauptisomer:

¹H NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 2.64, 2.84 (s, 6 H, CH₃); 3.08 (pq, 2 H, CH₂_{Cp}); 3.28 (m, 2 H, CH₂_{Ind}); 6.3 – 7.5 (kB, 8 H, CH_{Ind/Cp}).

¹¹B NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 37.5.

2.6 Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Cl}$ (**34 a**)



Analog der Synthese von **33 a** werden 1.57 g (6.48 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBCl}_2$ mit 0.79 g (6.48 mmol) $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_7]$ in Hexan zur Reaktion gebracht. Nach Abzentrifugieren der unlöslichen Bestandteile, Konzentrieren der Lösung und Lagerung bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ werden 1.92 g (92 %) **34 a** als farbloser, mikrokristalliner Feststoff erhalten.

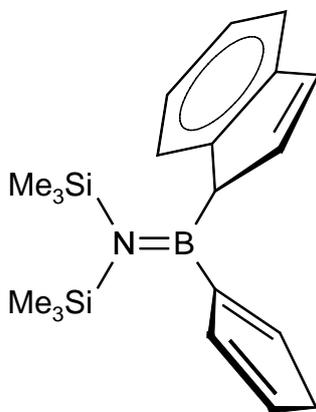
$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz): $\delta = 0.25$ (s, 18 H, SiMe_3); 3.78 (s, 1 H, BCH_{Ind}); 6.4 – 6.6 (kB, 1 H, CH_{Ind}); 6.95 (m, 1 H, CH_{Ind}); 7.1 – 7.5 (kB, 4 H, CH_{Ind}).

$^{11}\text{B NMR}$ (C_6D_6 , 87 MHz): $\delta = 46.9$.

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 68 MHz): $\delta = 4.07$ (SiMe_3); 121.75, 123.60, 124.68, 126.55, 132.94, 136.48 (CH_{Ind}); 145.21, 146.11 (C_{Ind}).

MS m/z (%): 321 (1) [M^+]; 206 (18) [$\text{M}^+ - \text{Ind}$]; 115 (32) [Ind^+]; 98 (100) [Me_3SiNB^+].

2.7 Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ (**32 a/va**, **a/vh**)



Zu einer Suspension von 0.53 g (5.97 mmol) $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ in 30 mL Toluol wird bei RT eine Lösung aus 1.92 g (5.97 mmol) **34 a** in 10 mL Hexan gegeben und für 16 h gerührt. Der

Feststoff wird abzentrifugiert und die flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Man erhält 2.01 g (96 %) **32** als leicht gelbliches Öl. Nach Umkristallisieren aus Hexan werden 1.64 g (78 %) eines farblosen mikrokristallinen Feststoffs isoliert.

Isomerenmisch von **32 a/va** und **a/vh**:

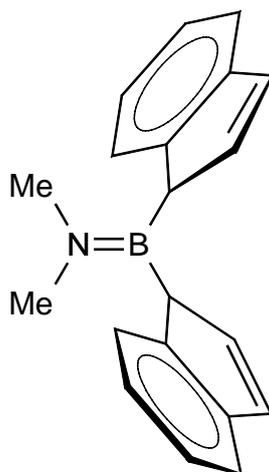
¹H NMR (C₆D₆, 270 MHz): δ = 0.23 (s, 18 H, SiMe₃); 1.7 – 3.1 (kB, 2 H, CH₂); 4.00 (s, 1 H, BCH_{Ind}); 6.1 – 7.5 (kB, 9 H, CH_{Ind/Cp}).

¹¹B NMR (C₆D₆, 87 MHz): δ = 51.6.

¹³C NMR (C₆D₆, 68 MHz): δ = 4.55 (SiMe₃); 43.47 (CH₂ Cp); 121.39, 124.05, 124.58, 126.09, 131.50, 132.20, 138.47, 138.67, 142.16 (CH_{Cp/Ind}); 146.53, 146.82 (C_{Ind}).

MS *m/z* (%): 351 (1) [M⁺]; 336 (4) [M⁺ – CH₃]; 286 (2) [M⁺ – Cp]; 270 (3) [M⁺ – Cp – CH₃]; 236 (85) [M⁺ – Ind]; 123 (100) [CpSiMe₂⁺]; 115 (16) [Ind⁺].

2.8 Darstellung von Me₂NB(η¹-C₉H₇)₂ (**26 a/a**)



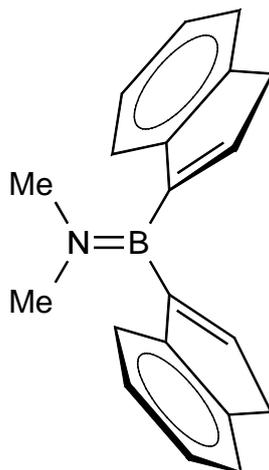
1.50 g (7.00 mmol) Me₂NBBr₂ werden zu einer Suspension von 1.71 g (14.00 mmol) Li[C₉H₇] in 40 mL Hexan bei RT gegeben und für 16 h gerührt. Der Feststoff wird durch Zentrifugation abgetrennt, die resultierende Lösung eingeeengt und bei – 30 °C gelagert. Man erhält 1.86 g (93 %) **26 a/a** als farblosen feinkristallinen Feststoff.

¹H NMR (C₆D₅CD₃, 270 MHz): δ = 2.12 (s, 6 H, CH₃); 3.06 (m, 2 H, BCH_{Ind}); 6.2 – 6.4 (kB, 2 H, CH_{Ind}); 6.7 – 6.9 (kB, 2 H, CH_{Ind}); 7.0 – 7.4 (kB, 8 H, CH_{Ind}).

¹¹B NMR (C₆D₅CD₃, 87 MHz): δ = 40.8.

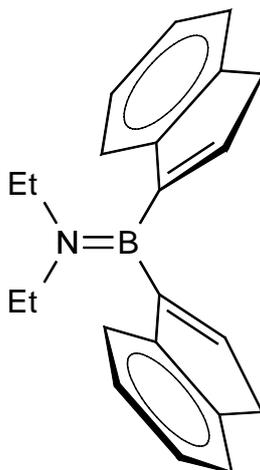
- ^{13}C NMR** ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 68 MHz): $\delta = 39.62, 39.71$ (CH_3); 47.50 (br, BCH_{Ind}); 121.35, 123.49, 123.52, 124.39, 124.45, 125.53, 125.59, 130.90, 131.06, 137.44, 137.60, 137.82 (CH_{Ind}); 145.63, 145.81, 148.12, 148.67 (C_{Ind}).
- MS** m/z (%): 285 (30) [M^+]; 170 (100) [$\text{M}^+ - \text{Ind}$]; 115 (28) [Ind^+].

2.9 Darstellung von $\text{Me}_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2$ (**26 v/v**)



Eine Lösung von 1.86 g (6.52 mmol) **26 a/a** in 40 mL Toluol wird mit einer katalytischen Menge NEt_3 versetzt und für 16 h bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird **26 v/v** quantitativ in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

- ^1H NMR** (C_6D_6 , 270 MHz): $\delta = 2.73$ (s, 6 H, CH_3); 3.19 (m, 4 H, CH_2_{Ind}); 6.48 (m, 2 H, CH_{Ind}); 7.1 – 7.5 (kB, 8 H, CH_{Ind}).
- ^{11}B NMR** (C_6D_6 , 87 MHz): $\delta = 38.7$.
- ^{13}C NMR** (C_6D_6 , 68 MHz): $\delta = 40.57$ (CH_2_{Ind}); 41.44 (CH_3); 122.58, 123.92, 124.49, 126.50, 138.65 (CH_{Ind}); 144.61, 148.66 (C_{Ind}).
- MS** m/z (%): 285 (30) [M^+]; 170 (100) [$\text{M}^+ - \text{Ind}$]; 115 (28) [Ind^+].

2.10 Darstellung des $\text{Et}_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2$ (27** v/v)**

Analog zu **26 a/a** werden 2.56 g (10.55 mmol) Et_2NBBR_2 mit einer Suspension von 1.29 g (10.55 mmol) $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_7]$ in 40 mL Hexan zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionszeit von 16 h werden die unlöslichen Bestandteile durch Zentrifugation abgetrennt, die Lösung mit einer katalytischen Menge NEt_3 versetzt und für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittelvolumen wird im HV auf die Hälfte reduziert und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es werden 2.94 g (89 %) **27** v/v als farbloser, feinkristalliner Feststoff erhalten.

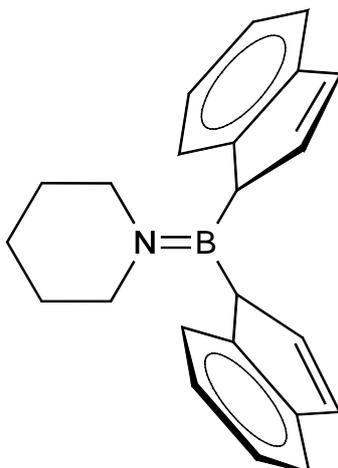
$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 1.14$ (t, 6 H, $^3J = 7.02$ Hz, CH_3); 3.30 (q, 4 H, $^3J = 7.02$ Hz, CH_2); 3.4 (m, 4 H, CH_2_{Ind}); 7.10 – 7.50 (kB, 10 H, CH_{Ind}).

$^{11}\text{B NMR}$ (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 39.5$.

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 16.20$ (CH_3); 45.28 (CH_2); 43.11 (CH_2_{Ind}); 123.72, 124.20, 125.33, 130.76, 138.74 (CH_{Ind}); 145.77, 148.60 (C_{Ind}).

MS m/z (%): 313 (15) [M^+]; 198 (100) [$\text{M}^+ - \text{Ind}$]; 115 (17) [Ind^+].

2.11 Darstellung von $(\text{CH}_2)_5\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2$ (**28 a/a**)



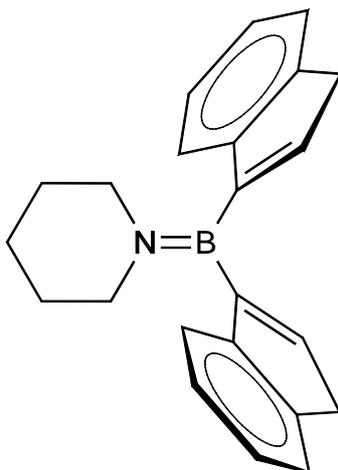
1.89 g (15.46 mmol) $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_7]$ werden in 40 mL Hexan suspendiert und bei RT mit 1.97 g (7.73 mmol) $(\text{CH}_2)_5\text{NBBR}_2$ versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 h wird das entstandene LiCl mittels Zentrifugation entfernt, das Zentrifugat am HV stark eingeeengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Man erhält 2.24 g (89 %) **28 a/a** in Form eines farblosen mikrokristallinen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 1.16 - 1.36$ (kB, 6 H, CH_2_{Pip}); 3.06 (br m, 2 H, BCH_{Ind}); 3.03 (m, 4 H, CH_2_{Pip}); 6.45 (m, 2 H, CH_{Ind}); 6.85 (m, 2 H, CH_{Ind}); 7.1 – 7.4 (kB, 8 H, CH_{Ind}).

$^{11}\text{B NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 40.1$.

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz): $\delta = 25.20, 28.29, 28.39$ (CH_2_{Pip}); 46.14 (br, BCH_{Ind}); 49.34 (CH_2_{Pip}); 121.46, 123.70, 123.76, 124.43, 124.47, 125.63, 125.70, 130.86, 131.07, 138.31, 138.49 (CH_{Ind}); 145.72, 145.87, 148.43, 149.03 (C_{Ind}).

MS m/z (%) (CI): 326 (7) [M^+]; 210 (42) [$\text{M}^+ - \text{Ind}$]; 117 (100) [Ind^+]; 86 (43) [Pip^+].

2.12 Darstellung von $(\text{CH}_2)_5\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2$ (28 v/v**)**

Die Isomerisierung des a/a Isomeren zum v/v Isomeren gelingt durch Umsetzung einer Lösung von 2.04 g (6.27 mmol) **28 a/a** in 40 mL Toluol mit einer katalytischen Menge NEt_3 bei RT für 16 h. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile erhält man in quantitativer Ausbeute **28 v/v** als farblosen mikrokristallinen Feststoff.

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 1.35$ (m, 6 H, CH_2 Pip); 3.18 (m, 4 H, CH_2 Pip); 3.29 (m, 4 H, CH_2 Ind); 6.52 (pt, 2 H, CH_{Ind}); 7.1 – 7.3 (kB, 4 H, CH_{Ind}); 7.36 (m, 2 H, CH_{Ind}); 7.61 (m, 2 H, CH_{Ind}).

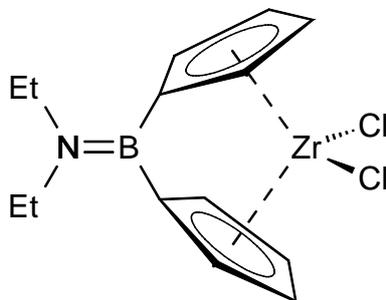
$^{11}\text{B NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 38.6$.

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz): $\delta = 25.31, 28.90$ (CH_2 Pip); 40.63 (CH_2 Ind); 50.72 (CH_2 Pip); 122.51, 124.00, 124.59, 126.56, 137.98 (CH_{Ind}); 144.71, 148.88 (C_{Ind}).

MS m/z (%) (CI): 326 (38) [M^+]; 210 (100) [$\text{M}^+ - \text{Ind}$]; 117 (35) [Ind^+]; 86 (26) [Pip^+].

3 Umsetzung der Aminobis(cyclopentadienyl)boranen und verwandten Verbindungen mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$

3.1 Darstellung von $[\text{Et}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (**35**)



Eine Lösung aus 1.14 g (5.34 mmol) **24** in 40 mL Toluol wird bei -80°C mit 4.27 mL (10.68 mmol) einer 2.5 M $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ Lösung zur Reaktion gebracht. Während des Erwärmens auf RT trübt sich die Reaktionsmischung, es wird für weitere 16 h gerührt. Die so erhaltene leicht gelbliche Suspension wird abzentrifugiert, mit 40 mL Hexan gewaschen und erneut in Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension werden bei -80°C 2.01 g (5.34 mmol) $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ gegeben. Beim Erwärmen färbt sich die anfangs farblose Suspension gelblich bis orange. Nach Auftauen wird für weitere 4 h bei RT gerührt bevor der unlösliche Feststoff abgetrennt wird. Die Mutterlösung wird auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und bei -35°C gelagert. Man erhält 1.60 g (80 %) **35** in Form von gelben Kristallen.

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz) $\delta = 1.27$ (t, 6 H, $^3J = 7.25$ Hz, CH_3); 3.47 (q, 4 H, $^3J = 7.25$ Hz, CH_2); 5.73 (pt, 4 H, CH_{Cp}); 6.82 (pt, 4 H, CH_{Cp}).

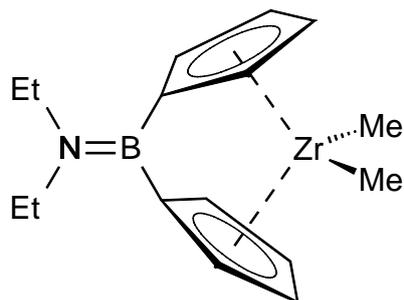
$^{11}\text{B NMR}$ (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 38.2$.

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ 16.22 (CH_3); 43.68 (CH_2); 112.10, 125.90 (CH_{Cp}).

$^{91}\text{Zr NMR}$ (CD_2Cl_2 , 37 MHz): $\delta = -89.2$; $\Delta\nu_{1/2} = 1637$ Hz.

MS m/z (%): 373 (100) $[\text{M}^+]$; 358 (23) $[\text{M}^+ - \text{Me}]$; 344 (49) $[\text{M}^+ - \text{Et}]$; 301 (65) $[\text{M}^+ - \text{Et} - \text{HCl}]$; 265 (89) $[\text{M}^+ - \text{Et} - 2 \text{HCl}]$.

3.2 Darstellung von $[\text{Et}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrMe}_2]$ (**51**)

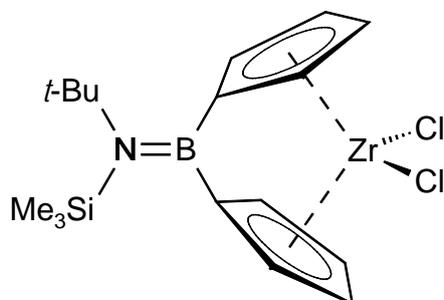


Eine Lösung von 0.73 g (1.96 mmol) **35** wird bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ mit 2 Äquivalenten LiMe versetzt und langsam auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Man erhält **51** als gelbliches Öl.

$^1\text{H NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 200 MHz) $\delta = -0.06$ (s, 6 H, $\text{CH}_3_{\text{ZrMe}}$); 0.91 (t, 6 H, $^3J = 9.53$ Hz, CH_3); 3.08 (q, 4 H, $^3J = 9.53$ Hz, CH_2); 5.21 (pt, 4 H, CH_{Cp}); 6.61 (pt, 4 H, CH_{Cp}).

$^{11}\text{B NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 64 MHz): $\delta = 38.8$.

3.3 Darstellung von $[(t\text{Bu})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (**36**)



Analog der Synthese von **35** wird bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 2.05 g (7.20 mmol) $(t\text{Bu})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NB}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ in 40 mL Toluol mit 5.76 mL (14.40 mmol) einer 2.5 M $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ Lösung zur Reaktion gebracht. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf RT, bei der ein unlöslicher farbloser Feststoff entsteht, wird für weitere 16 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen, in Toluol suspendiert und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit 2.72 g (7.20 mmol) $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ versetzt. Die Reaktion ist beim Erwärmen von einem Farbwechsel nach orange begleitet. Nach 4 h Rühren bei RT werden die unlöslichen Bestandteile durch Zentrifugation abgetrennt und die Mutterlösung auf die Hälfte des

Volumens eingeengt. Durch Lagerung bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man 2.94 g (92 %) der Verbindung **36** als gelben kristallinen Feststoff.

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz) $\delta = 0.37$ (s, 9 H, $\text{CH}_3_{\text{SiMe}_3}$); 1.55 (s, 9 H, $\text{CH}_3_{t\text{Bu}}$); 5.61 (m, 4 H, CH_{Cp}); 6.76 (m, 4 H, CH_{Cp}).

$^{11}\text{B NMR}$ (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 43.4$.

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ 7.43 ($\text{CH}_3_{\text{SiMe}_3}$); 34.84 ($\text{CH}_3_{t\text{Bu}}$); 59.54 ($\text{C}_{t\text{Bu}}$); 109.96, 110.80, 124.87, 125.01 (CH_{Cp}).

$^{91}\text{Zr NMR}$ (CD_2Cl_2 , 37 MHz): $\delta = -68.2$; $\Delta\nu_{1/2} = 1641$ Hz.

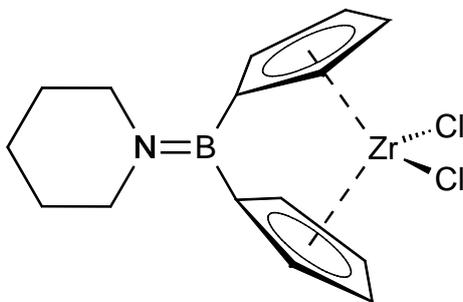
MS m/z (%) (CI): 463 (7) [$\text{M} + \text{NH}_4^+$]; 146 (97) [$\text{M}^+ - \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$]; 74 (100) [Me_3SiH^+]; 58 (21) [$t\text{BuH}^+$]; EI: 443 (26) [M^+]; 428 (11) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]; 387 (9) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$]; 372 (13) [$\text{M}^+ - \text{Me} - t\text{Bu}$]; 336 (19) [$\text{M}^+ - \text{Me} - t\text{Bu} - \text{HCl}$]; 73 (38) [Me_3Si^+]; 57 (100) [$t\text{Bu}^+$].

EA $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{BCl}_2\text{NSiZr}$ (445.42):

Ber. (%): C 45.84, H 5.88, N 3.14;

Gef. (%): C 46.02, H 5.85, N 2.85.

3.4 Darstellung von $[(\text{CH}_2)_5\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (**37**)



Analog wie für **35** beschrieben werden 1.48 g (5.92 mmol) **25** auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit 4.74 mL (11.84 mmol) einer 2.5 M $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ Lösung zur Reaktion gebracht. Beim Erwärmen der Reaktionsmischung fällt ein farbloser Feststoff aus. Nachdem die Reaktionsmischung aufgetaut ist, wird für weitere 16 h bei RT gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wird abgetrennt, mit 40 mL Hexan gewaschen und erneut in Toluol suspendiert. 2.23 g (5.92 mmol) $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ werden zu der auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Suspension gegeben, langsam auf RT erwärmt, wobei ein Farbwechsel nach gelb orange zu beobachten ist. Nach 4 h bei RT werden die unlöslichen Bestandteile mittels Zentrifugation

entfernt, die Mutterlösung auf die Hälfte des Volumen eingengt und bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Man erhält 1.52 g (67 %) **37** als gelblich kristallinen Feststoff.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz) $\delta = 1.6 - 1.8$ (kB, 6 H, CH_2_{pip}); 3.53 (pt, 4 H, CH_2_{pip}); 5.74 (pt, 4 H, CH_{Cp}); 6.82 (pt, 4 H, CH_{Cp}).

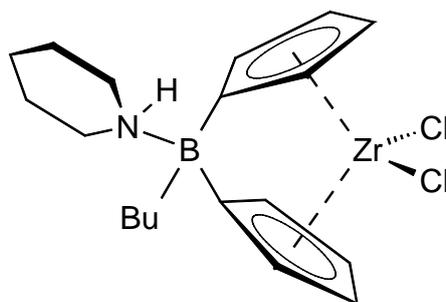
^{11}B NMR (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 36.7$.

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ 25.07, 28.47, 49.99 (CH_2_{pip}); 112.33, 125.89 (CH_{Cp}).

^{91}Zr NMR (CD_2Cl_2 , 37 MHz): $\delta = -95.8$; $\Delta\nu_{1/2} = 1190$ Hz.

MS m/z (%): 384 (100) [M^+]; 348 (22) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]; 319 (47) [$\text{M}^+ - \text{Cp}$]; 300 (26) [$\text{M}^+ - \text{pip}$]; 84 (24) [pip^+].

3.5 Isolierung von $[(\text{CH}_2)_5\text{NH}](\text{C}_4\text{H}_9)\text{B}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (**43**)



Die Verbindung **43** wurde nach Synthese der Verbindung **37** in einer Ausbeute von 0.55 g (28 % bezogen auf eingesetztem Ligand) in Form intensiv gelb gefärbter Kristalle erhalten. Versuche zur direkten Synthese dieser Verbindungen gelangen nicht.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta = 0.97$ (t, 3 H, $^3J = 7.25$ Hz, CH_3_{Bu}); 1.10 (m, 2 H, CH_2_{Bu}); 1.4 - 1.6 (kB, 4 H, CH_2_{Bu}); 1.60, 1.78, 1.99, 3.00, 3.65 (m, 10 H, CH_2_{pip}); 5.67 (pt, 4 H, CH_{Cp}); 6.69, 6.77 (m, 4 H, CH_{Cp}); N-H nicht detektiert.

^{11}B NMR (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = -3.5$.

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 14.25$ (CH_3_{Bu}); 17.0 (br), 27.76, 29.69 (CH_2_{Bu}) 23.75, 26.16, 49.38 (CH_2_{pip}); 109.52, 114.24, 124.72, 127.42 (CH_{Cp}).

MS m/z (%): 384 (8) [$\text{M}^+ - \text{Bu}$]; 358 (8) [$\text{M}^+ - \text{pip}$]; 300 (40) [$\text{M}^+ - \text{pip} - \text{Bu}$]; 264 (24) [$\text{M}^+ - \text{pip} - \text{Bu} - \text{HCl}$]; 84 (100) [pip^+]; 56 (45) [Bu^+].

EA $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{BCl}_2\text{NZr}$ (443.38):

Ber. (%): C 51.47, H 6.37, N 3.16;

Gef. (%): C 51.13, H 6.22, N 3.18.

Versuche zur gezielten Darstellung von **43**:

a) Es wurde versucht die Verbindung **43** analog der Synthese der Verbindung **37** darzustellen, jedoch mit 3 Äquivalenten $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$. NMR Spektren, die als Reaktionskontrolle nach der Addition des Metalls aufgenommen wurde, zeigen jedoch nur die Bildung von **37**, die nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes als einzige Verbindung isoliert werden konnte.

b) In eine Lösung der Ligandenvorstufe **25** in 40 mL Toluol wird zunächst für 20 Sekunden gasförmiges HCl eingeleitet, wobei eine Verfärbung der leicht gelblichen Lösung nicht zu erkennen ist. Die flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt, der Rückstand in 30 mL Toluol gelöst und die so erhaltene Lösung anschließend mit 3 Äquivalenten $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht. Die weitere Behandlung erfolgte analog der Darstellung von **37**. Auch hier zeigten Reaktionskontrollen mittels NMR Spektroskopie das Vorliegen des Komplexes **37**, der auch nach Aufarbeitung aus der Mutterlösung als einzige Verbindung isoliert werden konnte.

3.6 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ (**31 v/va, v/vh**) mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$

Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wird die in 40 mL Hexan gelöste Ligandenvorstufe **31 v/va, v/vh** (0.76 g, 3.23 mmol) mit 2.58 mL (6.46 mmol) einer 2.5 M $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ Lösung umgesetzt. Nach Erwärmen auf RT wird für weitere 16 h gerührt. Der gelbliche Feststoff der entstandenen Suspension wird abzentrifugiert, mit 40 mL Hexan gewaschen und in Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 1.22 g (3.23 mmol) $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ nach Abkühlen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Beim Erwärmen der Suspension tritt eine Farbänderung nach rot ein. Der Ansatz wird für weitere 5 h bei RT gerührt und die unlöslichen Bestandteile abgetrennt. Das Volumen der erhaltenen roten Lösung wird um die Hälfte reduziert und bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es wird ein gelb-oranger Feststoff isoliert, dessen NMR Spektren weisen jedoch nur noch auf Zersetzung des Borans und nicht umgesetztes $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ hinweisen.

Die Reaktion wurde analog unter Variation des Lösungsmittels sowie der Temperatur bei der Metallierung und des Metallierungsreagenzes durchgeführt. Alle Stöchiometrien wurden analog obiger Beschreibung eingehalten. Die Tabelle 9 fasst die Umsetzungen zusammen.

Tabelle 9: Analoge Umsetzungen von **31 v/va, v/vh**

Lösungsmittel bei Metallierung	Metallierungsreagenz	Rkt.-Temperatur Metallierung	Bemerkung
Toluol/ Ether (1:1)	Li[C ₄ H ₉]	– 80 °C	Zersetzung
Toluol	Li[C ₄ H ₉]	0 °C	Untrennbares Produktgemisch
Hexan	Li[<i>t</i> C ₄ H ₉]	– 80 °C	Zersetzung
Toluol	Li[<i>t</i> C ₄ H ₉]	– 80 °C	Zersetzung
Ether	Li[<i>t</i> C ₄ H ₉]	– 80 °C	Zersetzung
Toluol	Li[CH ₃]	– 80 °C	Zersetzung

3.7 Umsetzung von (Me₃Si)₂NB(η¹-C₉H₇)(η¹-C₅H₅) (**32 a/va, a/vh**) mit [ZrCl₄(thf)₂]

1.71 g (4.87 mmol) **32 a/va, a/vh** gelöst in 40 mL Toluol werden mit 2 Äquivalenten (3.90 mL, 9.74 mmol) einer 2.5 M Li[C₄H₉] Lösung bei – 80 °C umgesetzt. Beim Erwärmen ist die Bildung eines gelblichen Feststoffs zu beobachten, der nach Rühren bei RT für 16 h isoliert und mit 40 mL Hexan gewaschen wird. Der Feststoff wird in 40 mL Toluol suspendiert und bei – 80 C mit 1.84 g (4.87 mmol) [ZrCl₄(thf)₂] zur Reaktion gebracht. Beim Erwärmen tritt eine Färbung der Reaktionsmischung nach rot ein. Anschließend wird für weitere 4 h bei RT gerührt und danach alle unlöslichen Bestandteile abgetrennt. Die so erhaltene rote Lösung wird auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und bei – 35 °C gelagert. Es konnte nur ein öliger Rückstand isoliert werden, bei dem es sich laut NMR Spektroskopie um ein Produktgemisch handelt, das sich als untrennbar erwies.

Die Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von **32 a/va, a/vh** wurden hinsichtlich der Deprotonierung verändert. Die Variation der Reaktionsführung bezieht sich ausschließlich auf die Deprotonierung (Metallierung). Die Tabelle 10 fasst die Veränderungen zusammen.

Tabelle 10: Analoge Umsetzungen von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ (**32 a/va, a/vh**)

Lösungsmittel bei Metallierung	Metallierungsreagenz	Rkt.-Temperatur Metallierung	Bemerkung
Toluol	$\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$	0 °C	Zersetzung
Hexan	$\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$	0 °C	Untrennbares Produktgemisch
Toluol	$\text{Li}[t\text{C}_4\text{H}_9]$	- 80 °C	Zersetzung
Toluol	$\text{Li}[\text{CH}_3]$	- 80 °C	Zersetzung

3.8 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2$ (**26 a/a**) mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$

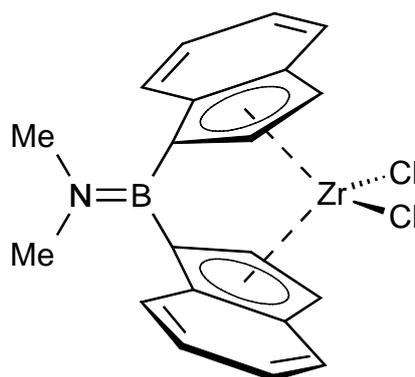
Bei 0 °C wird zu einer Lösung aus 1.21 g (4.23 mmol) **26 a/a** in 40 mL Hexan 3.38 mL (8.46 mmol) $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ langsam zugetropft, wobei ein farbloser Feststoff entsteht. Nachdem die Reaktionsmischung für weitere 16 h bei RT gerührt wurde, wird der Feststoff isoliert und mit 40 mL Hexan gewaschen. Nach erneuter Suspendierung des Feststoffs in 40 mL Toluol erfolgt die Umsetzung bei - 80 °C mit 1.60 g (4.23 mmol) $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$. Beim Erwärmen auf RT färbt sich der Reaktionsansatz tiefrot. Nach 16 h werden alle unlöslichen Bestandteile der Reaktion durch Zentrifugation abgetrennt. Die so erhaltene rote Mutterlösung wird konzentriert und bei - 35 °C gelagert. Man erhält einen gelben Feststoff, bei dem es sich laut NMR Spektroskopie um $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{ZrCl}_2]$ handelt.

Analoge Umsetzungen von **26 a/a**, bei denen der Schritt der Deprotonierung (Metallierung) variiert wurde sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Analoge Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2$ (**26 a/a**)

Lösungsmittel bei Metallierung	Metallierungsreagenz	Rkt.-Temperatur Metallierung	Bemerkung
Toluol	$\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$	- 80 °C	$[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{ZrCl}_2]$ isoliert
Toluol	$\text{Li}[t\text{C}_4\text{H}_9]$	- 80 °C	$[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{ZrCl}_2]$ isoliert
Toluol	$\text{Li}[\text{CH}_3]$	- 80 °C	$[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{ZrCl}_2]$ isoliert

3.9 Darstellung von $[\text{Me}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}_2]$ (**38**)



1.67 g (5.86 mmol) **26** v/v gelöst in 40 mL Toluol werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit 6.89 mL (11.72 mmol) einer 1.7 M Lösung $\text{Li}[t\text{C}_4\text{H}_9]$ zur Reaktion gebracht. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf RT wird für weitere 16 h gerührt, der entstandene farblose Feststoff wird abzentrifugiert, mit 40 mL Hexan gewaschen und in Toluol suspendiert. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ werden 2.21 g (5.86 mmol) $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ zugegeben, langsam auf RT erwärmt, wobei sich die Lösung tiefrot färbt, und für weitere 4 h gerührt. Der unlösliche Feststoff wird abgetrennt und die resultierende Lösung auf die Hälfte des Volumens konzentriert. Nach Lagerung bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man 1.77 g (68 %) **38** als einen orange-roten kristallinen Feststoff.

NMR spektroskopische Daten für das *rac*-Isomer:

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 3.34$ (s, 6 H, CH_3); 5.80 (pd, 2 H, CH_{Ind}); 6.76 (pdd, 2 H, CH_{Ind}); 7.07 (m, 2 H, CH_{Ind}); 7.30 (m, 4 H, CH_{Ind}); 7.56 (m, 2 H, CH_{Ind}).

^{11}B NMR (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 39.0$.

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 40.75$ (CH_3); 114.29, 115.56, 124.66, 126.04, 127.09, 128.03 (CH_{Ind}).

NMR spektroskopische Daten für das *meso*-Isomer:

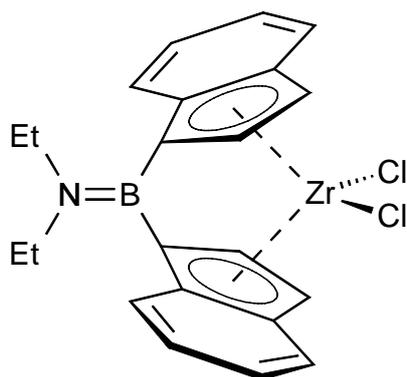
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 3.39$ (s, 6 H, CH_3); 6.07 (pd, 2 H, CH_{Ind}); 6.90 (m, 4 H, CH_{Ind}); 7.20 (m, 4 H, CH_{Ind}); 7.52 (m, 2 H, CH_{Ind}).

^{11}B NMR (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 39.0$.

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 41.02$ (CH_3); 117.30, 119.65, 125.62, 125.76, 127.20, 127.27 (CH_{Ind}).

MS	m/z (%): 444 (100) $[M^+]$; 400 (32) $[M^+ - NMe_2]$; 363 (49) $[M^+ - Cl - NMe_2]$; 330 (20) $[M^+ - Ind]$; 115 (12) $[Ind^+]$.
EA	$C_{20}H_{18}BCl_2NZr$ (445.31): Ber. (%): C 53.94, H 4.07, N 3.15; Gef. (%): C 53.66, H 4.19, N 3.13.

3.10 Darstellung von $[Et_2NB(\eta^5-C_9H_6)_2ZrCl_2]$ (**39**)



Wie für **38** beschrieben werden 2.45 g (7.82 mmol) **27** v/v in 40 mL Toluol gelöst und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit 9.20 mL (15.64 mmol) einer 1.7 M $Li[tC_4H_9]$ Lösung zur Reaktion gebracht. Beim Erwärmen fällt ein farbloser Feststoff aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung für weitere 16 h bei RT gerührt, der entstandene farblose Feststoff abgetrennt und mit 40 mL Hexan gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wird in Toluol suspendiert, auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 2.95 g (7.82 mmol) $[ZrCl_4(thf)_2]$ versetzt. Nach Erwärmen auf RT wird für weitere 5 h gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung dunkelrot verfärbt. Alle unlöslichen Bestandteile werden mittels Zentrifugation abgetrennt, die tiefrote Mutterlösung auf die Hälfte des Volumens eingengt und bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. **39** wird als oranger mikrokristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 2.44 g (66 %) erhalten.

NMR spektroskopische Daten für das *rac*-Isomer:

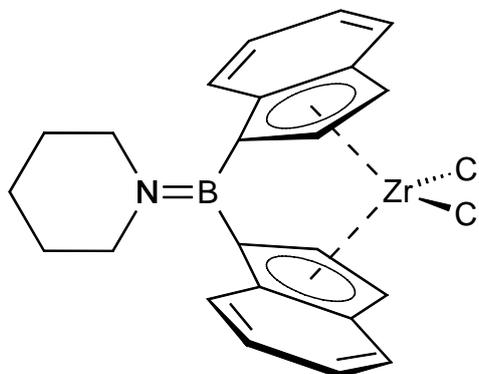
1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 1.40$ (t, 6 H, $^3J = 7.20$ Hz, CH_3); 3.70 (q, 4 H, $^3J = 7.20$ Hz, CH_2); 5.79 (pd, 2 H, CH_{Ind}); 6.74 (pdd, 2 H, CH_{Ind}); 7.04 (m, 2 H, CH_{Ind}); 7.30 (pdq, 2 H, CH_{Ind}); 7.34 (m, 2 H, CH_{Ind}); 7.54 (pdt, 2 H, CH_{Ind}).

^{11}B NMR (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 39.6$.

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 16.49$ (CH_3); 43.55 (CH_2); 113.51, 114.74, 122.81, 123.93, 125.61, 126.49 (CH_{Ind}); 127.44, 132.26 (C_{Ind}).

MS m/z (%): 473 (100) [M^+]; 400 (65) [$M^+ - NEt_2$]; 365 (52) [$M^+ - Cl - NEt_2$]; 115 (96) [Ind^+].

3.11 Darstellung von $[(CH_2)_5NB(\eta^5-C_9H_6)_2ZrCl_2]$ (**40**)



Eine Lösung von 1.87 g (5.75 mmol) **28** v/v in 40 mL Toluol wird bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit 6.76 mL (11.50 mmol) einer 1.7 M $Li[tC_4H_9]$ Lösung versetzt und langsam auf RT erwärmt. Die resultierende farblose Suspension wird für weitere 16 h bei RT gerührt, der Feststoff abfiltriert und mit 40 mL Hexan gewaschen. Dieser wird in 40 mL Toluol suspendiert, auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 2.17 g (5.75 mmol) $[ZrCl_4(thf)_2]$ zur Reaktion gebracht. Beim Auftauen, ab $-35\text{ }^\circ\text{C}$, tritt eine Farbveränderung nach rot ein. Die Reaktionsmischung wird für 4 h bei RT gerührt. Alle unlöslichen Bestandteile werden durch Zentrifugation abgetrennt, die tiefrote Lösung auf die Hälfte des Volumens konzentriert und bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Dabei werden 2.08 g (75 %) **40** in Form eines orangen, mikrokristallinen Feststoffes isoliert.

NMR spektroskopische Daten für das *rac*-Isomer:

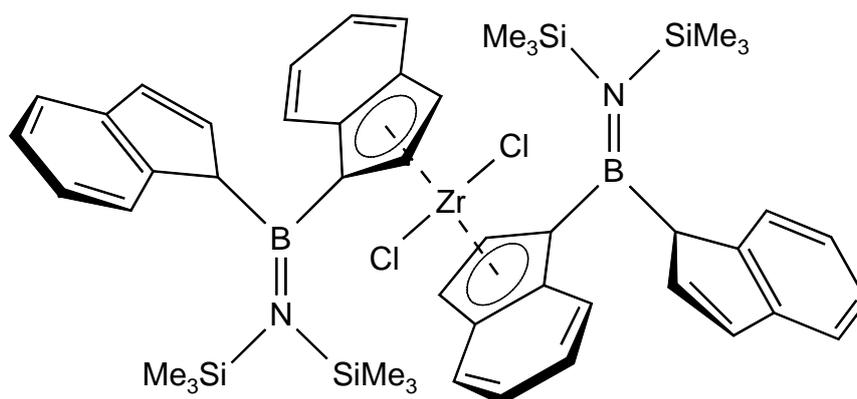
1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 1.80$ (m, 6 H, CH_2 pip); 3.70 (m, 4 H, CH_2 pip); 5.80 (pd, 2 H, CH_{Ind}); 6.75 (pdd, 2 H, CH_{Ind}); 7.05 (m, 2 H, CH_{Ind}); 7.35 (m, 4 H, CH_{Ind}); 7.55 (pdt, 2 H, CH_{Ind}).

^{11}B NMR (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 38.6$.

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 24.58, 28.23, 49.29$ (CH_2 pip); 112.89, 114.22, 123.36, 124.85, 125.74, 126.71 (CH_{Ind}); 122.34, 131.53 (C_{Ind}).

MS m/z (%): 483 (100) [M^+]; 400 (69) [$M^+ - pip$]; 363 (62) [$M^+ - Cl - pip$]; 115 (52) [Ind^+].

3.12 Darstellung von $\{[(\text{SiMe}_3)_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)]_2\text{ZrCl}_2\}$ (**41**)



Eine Lösung von 4.02 g (10.00 mmol) in 40 mL Toluol wird bei 0 °C langsam mit 4.00 mL (10.00 mmol) $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ zur Reaktion gebracht. Die entstehende blass-gelbe Suspension wird für 16 h bei RT gerührt, auf – 80 °C abgekühlt und mit 1.89 g (5.00 mmol) $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ versetzt. Während des Erwärmens färbt sich die Reaktionsmischung rot. Alle unlöslichen Bestandteile werden durch Zentrifugation entfernt, die rote Lösung konzentriert und bei – 35 °C gelagert. Man erhält 1.16 g (24 %) **41** als orangen kristallinen Feststoff.

^1H NMR (C_6D_6 , 270 MHz): $\delta = 0.30$ (s, 18 H, SiMe_3); 0.31 (s, 18 H, SiMe_3); 3.52 (s, 2 H, BCH_{Ind}); $5.4 - 7.8$ (kB, 24 H, CH_{Ind}).

^{11}B NMR (C_6D_6 , 86 MHz): $\delta = 54.7$.

3.13 NMR spektroskopische Daten von bekannten [1]Borazirkonocenophanen

Zur Vergleichbarkeit der NMR Daten wurde von den folgenden Verbindungen die ^1H , ^{11}B und ^{91}Zr NMR Spektren in CD_2Cl_2 aufgenommen, soweit die in der Literatur angegebenen NMR Daten sich auf andere deuterierte Lösungsmittel beziehen.

$[\text{Me}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (**14**):

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 3.09$ (s, 6 H, CH_3); 5.73 (pt, 4 H, CH_{Cp}); 6.82 (pt, 4 H, CH_{Cp}).

^{11}B NMR (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 37.8$.

^{91}Zr NMR (CD_2Cl_2 , 37 MHz): $\delta = -93.7$; $\Delta\nu_{1/2} = 1318$ Hz.

$[i\text{Pr}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (**15**):

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz) $\delta = 1.36$ (d, 12 H, $^3J = 6.82$ Hz, CH_3); 3.95 (sept., 2 H, $^3J = 6.82$ Hz); 5.71 (pt, 4 H, CH_{Cp}); 6.81 (pt, 4 H, CH_{Cp}).

$^{11}\text{B NMR}$ (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 38.1$.

$^{91}\text{Zr NMR}$ (CD_2Cl_2 , 37 MHz): $\delta = -80.0$; $\Delta\nu_{1/2} = 2320$ Hz.

$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (**17**):

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz) $\delta = 0.33$ (s, 18 H, CH_3); 5.64 (pt, 4 H, CH_{Cp}); 6.79 (pt, 4 H, CH_{Cp}).

$^{11}\text{B NMR}$ (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 46.9$.

$^{91}\text{Zr NMR}$ (CD_2Cl_2 , 37 MHz): $\delta = -80.7$; $\Delta\nu_{1/2} = 2232$ Hz.

4 Reduktion von [1](Amino)borazirkonocenophanen in Gegenwart von CO

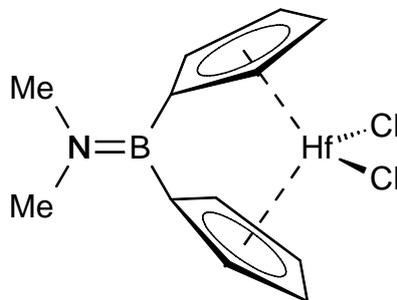
2–3 mmol des Ausgangskomplexes, $[\text{Me}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (**14**) oder $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (**17**), werden in 40 mL des entsprechenden Lösungsmittels vorgelegt und mit dem Reduktionsmittel bei der entsprechenden Reaktionstemperatur zur Reaktion gebracht. Tabelle 14 listet die Reaktionsbedingungen auf.

Tabelle 12: Reaktionsbedingung bei den Reduktionen der [1]Borametalloenophanen

Lösungsmittel	Reduktionsmittel	Rkt.-Temperatur	IR Banden	Bemerkung
Toluol	$\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$	$-80\text{ }^\circ\text{C}$	keine	Zersetzung
thf	Mg/HgCl_2	RT	keine	Zersetzung kein ^{11}B Signal
thf	Mg/I_2	RT	keine	Reste an Edukt neben Zersetzung
thf	$\text{Mg}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	RT	keine	Reste an Edukt neben Zersetzung
thf	Rieke Mg	RT	keine	Reste an Edukt neben Zersetzung

5 Umsetzung der Aminobis(cyclopentadienyl)boranen und verwandten Verbindungen mit HfCl_4 und $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$

5.1 Darstellung von $[\text{Me}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2]$ (**44**)



0.98 g (5.30 mmol) $\text{Me}_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ werden in 40 mL Toluol gelöst und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit 4.24 mL (10.60 mmol) einer 2.5 M $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ Lösung versetzt. Nach Erwärmen auf RT wird die Mischung für weitere 16 h gerührt, wobei ein farbloser Feststoff gebildet wird. Der Feststoff wird abzentrifugiert, mit 40 mL Hexan gewaschen, in 40 mL Toluol suspendiert und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.70 g (5.30 mmol) HfCl_4 zur Reaktion gebracht. Beim Erwärmen verfärbt sich der Reaktionsansatz gelblich orange. Nach 4 h Rühren bei RT wird der Feststoff entfernt, die gelblich orange Lösung auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es wurden 1.93 g (84 %) **44** in Form eines blass-gelblichen, kristallinen Feststoffs isoliert.

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 3.11$ (s, 6 H, CH_3); 5.66 (pt, 4 H, CH_{Cp}); 6.73 (pt, 4 H, CH_{Cp}).

$^{11}\text{B NMR}$ (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 37.7$.

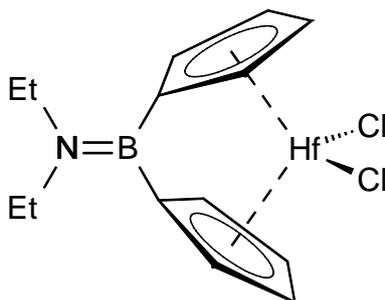
$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 40.33$ (CH_3); 110.13, 124.67 (CH_{Cp}).

MS m/z (%) (CI): 433 (100) [M^+]; 418 (16) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 397 (11) [$\text{M}^+ - \text{HCl}$]; 389 (27) [$\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{N}$]; 368 (49) [$\text{M}^+ - \text{Cp}$]; 353 (28) [$\text{M}^+ - \text{Cp} - \text{CH}_3$].

EA $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BCl}_2\text{HfN}$ (432.46):

Ber. (%): C 33.33, H 3.26, N 3.24;

Gef. (%) C 33.71, H 3.74, N 3.03.

5.2 Darstellung von $[\text{Et}_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2]$ (**45**)

Wie für Komplex **35** beschrieben, wird eine Lösung aus 1.02 g (4.80 mmol) **24** bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit 3.84 mL (9.60 mmol) einer 2.5 M Lösung $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ zur Reaktion gebracht. Nach dem Auftauen wird für weitere 16 h gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Dieser wird abzentrifugiert, mit 40 mL Hexan gewaschen, in Toluol suspendiert und mit 1.54 g (4.80 mmol) HfCl_4 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ versetzt. Während des Erwärmens verfärbt sich die anfangs farblose Reaktionsmischung gelb. Nach einer Reaktionszeit von 4 h werden die unlöslichen Bestandteile mittels Zentrifugation abgetrennt. Die gelbe Mutterlösung wird auf 50 % des Volumens konzentriert und bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Man erhält 1.53 g (69 %) **45** als blassgelblichen, mikrokristallinen Feststoff.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 1.27$ (t, $^3J = 7.20$ Hz, 6 H, CH_3); 3.45 (q, $^3J = 7.20$ Hz, 4 H, CH_2); 5.65 (pt, 4 H, CH_{Cp}); 6.73 (pt, 4 H, CH_{Cp}).

^{11}B NMR (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 38.1$.

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 16.20$ (CH_3); 43.72 (CH_2); 109.89, 124.58 (CH_{Cp}).

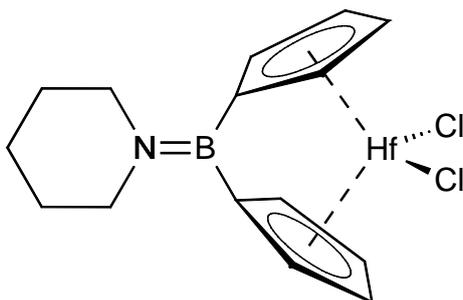
MS m/z (%) = 461 (100) [M^+]; 389 (56) [$\text{M}^+ - \text{Et}_2\text{N}$]; 353 (44) [$\text{M}^+ - \text{Et}_2\text{N} - \text{HCl}$].

EA $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BCl}_2\text{HfN}$ (460.51):

Ber. (%): C 36.51, H 3.94, N 3.04;

Gef. (%): C 36.84, H 4.29, N 2.78.

5.3 Darstellung von $[(\text{CH}_2)_5\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2]$ (**46**)



Eine Lösung von 1.43 g (6.35 mmol) **25** in 40 mL Toluol wird bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit 5.08 mL (12.70 mmol) einer 2.5 M Lösung $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ versetzt und nach Erwärmen auf RT für weitere 16 h gerührt. Die entstandene farblose Suspension wird nach Abkühlen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit 2.03 g (6.35 mmol) HfCl_4 versetzt, langsam auf RT erwärmt und für weitere 4 h gerührt. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung gelb. Nach Entfernen der unlöslichen Bestandteile mittels Zentrifugation wird die gelbliche Mutterlösung auf die Hälfte des Volumens reduziert und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Man erhält 2.29 g (76 %) **46** als blass-gelblichen kristallinen Feststoff.

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 1.1 - 1.3$ (kB, 6 H, CH_2 pip); 3.00 (m, 4 H, CH_2 pip); 5.31 (pt, 4 H, CH_{Cp}); 6.66 (pt, 4 H, CH_{Cp}).

$^{11}\text{B NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 36.8$.

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz): $\delta = 24.76, 28.19, 49.50$ (CH_2 pip); 109.64, 124.48 (CH_{Cp}).

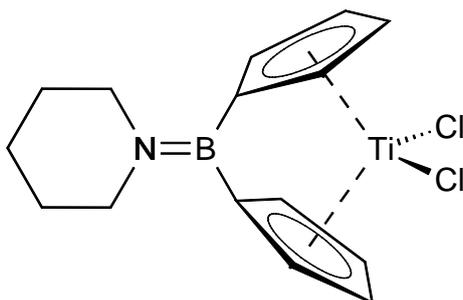
MS m/z (%): 474 (38) [M^+], 438 (100) [$\text{M}^+ - \text{HCl}$], 351 (55) [$\text{M}^+ - \text{HCl} - \text{pip}$].

EA $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{BCl}_2\text{HfN}$ (472.52):

Ber. (%): C 38.13, H 3.84, N 2.96;

Gef. (%): C 38.51, H 4.19, N 2.63.

5.4 Darstellung von $[(\text{CH}_2)_5\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2]$ (**50**)



Analog zu **46** werden 0.96 g (4.26 mmol) **25** in 40 mL Toluol gelöst und bei 0 °C langsam mit 3.41 mL (8.52 mmol) einer 2.5 M Li[C₄H₉] Lösung versetzt. Beim Erwärmen fällt ein farbloser Feststoff aus. Der Ansatz wird für 16 h bei RT gerührt, zentrifugiert und mit 40 mL Hexan gewaschen. Der so erhaltene farblose Feststoff wird auf – 100 °C gekühlt und mit 1.58 g (4.26 mmol) [TiCl₃(thf)₃] zur Reaktion gebracht. Beim Erwärmen verfärbt sich der Reaktionsansatz dunkel. 0.59 g (2.13 mmol) PbCl₂ werden 2 h nach Auftauen zu der Reaktionsmischung gegeben und für weitere 16 h gerührt. Der unlösliche Feststoff wird abgetrennt und die tiefrote Mutterlösung auf die Hälfte des Volumens reduziert. Man erhält nach Lagerung bei – 35 °C 0.83 g (57 %) **50** in Form eines dunkel-roten, mikrokristallinen Feststoffs.

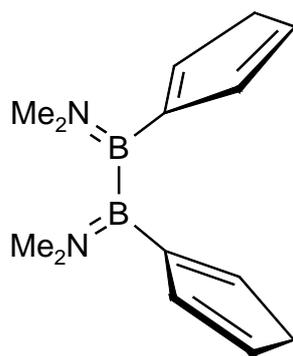
¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 1.6 – 1.8 (kB, 6 H, CH₂ pip); 3.55 (m, 4 H, CH₂ pip); 5.65 (pt, 4 H, CH_{Cp}); 7.06 (pt, 4 H, CH_{Cp}).

¹¹B NMR (CD₂Cl₂, 64 MHz): δ = 36.4.

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 25.13, 28.53, 53.30 (CH₂ pip); 118.22, 133.91 (CH_{Cp}).

6 Darstellung der 1,2-Diamino-1,2-bis(cyclopentadienyl)diboran(4) und verwandten Verbindungen

6.1 Darstellung von (Me₂N)₂B₂(η¹-C₅H₅)₂ (**54**)



1.06 g (12.00 mmol) Na[C₅H₅] werden in 35 mL Toluol suspendiert und mit 1.35 g (5.00 mmol) 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibrom-diboran(4) bei RT zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wird die gelbliche Suspension mit 20 mL Diethylether versetzt und weitere 72 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der

Rückstand in 40 mL Hexan suspendiert und unlösliche Bestandteile entfernt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV erhält man 1.04 g (87 %) **54** als gelbes Öl.

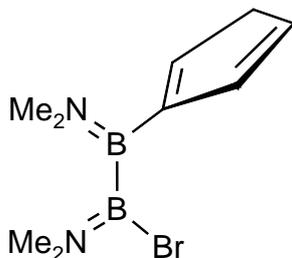
Isomerengemisch von **54 va/va**, **va/vh** und **vh/vh**:

¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 2.49, 2.63, 2.70, 2.75, 2.76, 2.77, 2.79, 2.82 (s, 36 H, CH₃); 2.90, 3.11, 3.14 (pq, 12 H, CH₂_{Cp}); 6.4 – 7.0 (kB, 18 H, CH_{Cp}).

¹¹B NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 46.0.

¹³C NMR (C₆D₆, 100 MHz): δ = 40.74, 40.90, 43.70, 45.48, 45.60 (CH₃); 47.28, 45.11 (CH₂_{Cp}); 132.58, 134.17, 136.68, 136.77, 137.79, 138.44, 140.27, 140.63 (CH_{Cp}).

6.2 Darstellung von (Me₂N)₂B₂(η¹-C₅H₅)Br (**53**)



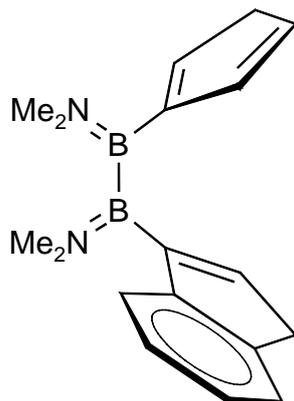
0.72 g (8.20 mmol) Na[C₅H₅] werden in 35 mL Toluol suspendiert und mit 2.21 g (8.20 mmol) 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibrom-diboran(4) bei RT zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wird die Suspension zentrifugiert und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, wodurch 1.98 g (95 %) **53** in Form eines leicht gelblichen Öls erhalten werden.

Hauptisomer (**53 va** oder **vh**):

¹H NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 2.49, 2.63, 2.70, 2.77 (s, 12 H, CH₃); 3.13 (pq, 2 H, CH₂_{Cp}); 6.5 – 7.0 (kB, 3 H, CH_{Cp}).

¹¹B NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 41.4.

6.3 Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)$ (**55 va/v, vh/v**)



Eine Lösung von 1.85 g (7.26 mmol) **53** in 25 mL Toluol wird mit einer Lösung von 0.89 g (7.26 mmol) $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_7]$ in 15 mL Et_2O zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionszeit von 16 h werden alle flüchtigen Bestandteile am HV entfernt, der Rückstand in 40 mL Toluol suspendiert und der nichtlösliche Teil mittels Zentrifugation abgetrennt. Zu der so erhaltenen Lösung wird eine katalytische Menge NEt_3 zur Isomerisierung gegeben und für 16 h gerührt. Durch erneutes Entfernen der flüchtigen Bestandteile erhält man 1.73 g (82 %) **55 va/v vh/v** in Form eines viskosen gelblichen Öls.

Hauptisomer (**55 va/v** oder **vh/v**):

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 2.67, 2.72, 2.85, 2.86$ (s, 12 H, CH_3); 3.13 (pq, 2 H, CH_2_{Cp}); 3.21 (m, 2 H, CH_2_{Ind}); 6.36 (pt, 1 H, CH_{Ind}); 6.4 – 7.5 (kB, 7 H, $\text{CH}_{\text{Cp/Ind}}$).

$^{11}\text{B NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 46.6$.

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz): $\delta = 40.81, 41.07, 41.88, 44.97, 45.74, 47.20$ ($\text{CH}_3, \text{CH}_2_{\text{Cp/Ind}}$); 123.06, 124.43, 124.71, 126.83, 134.15, 136.77, 137.07, 140.64 ($\text{CH}_{\text{Cp/Ind}}$); 145.47, 149.30 (C_{Ind}).

Nebenisomer (**55 va/v** oder **vh/v**):

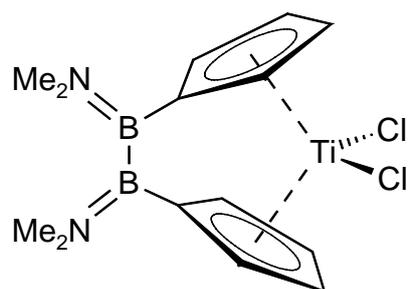
$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 2.65, 2.78, 2.79, 2.89$ (s, 12 H, CH_3); 3.10 (pq, 2 H, CH_2_{Cp}); 3.23 (m, 2 H, CH_2_{Ind}); 6.39 (pt, 1 H, CH_{Ind}); 6.4 – 7.5 (kB, 7 H, $\text{CH}_{\text{Cp/Ind}}$).

$^{11}\text{B NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 46.6$.

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz): $\delta = 40.77, 40.95, 41.10, 41.77, 45.50, 47.28$ ($\text{CH}_3, \text{CH}_2_{\text{Cp/Ind}}$);
 123.13, 124.39, 126.80, 132.62, 136.61, 136.67, 137.79, 140.20 ($\text{CH}_{\text{Cp/Ind}}$);
 145.23, 149.34 (C_{Ind}).

7 Umsetzung des 1,2-Diamino-1,2-bis(cyclopentadienyl)diboran(4) mit den Metallchloriden der Gruppe 4

7.1 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2]$ (**56**)



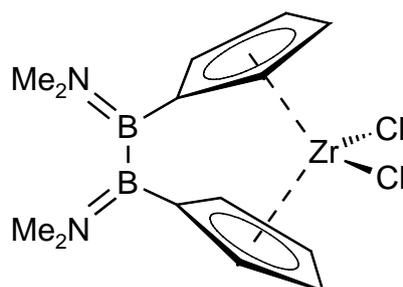
Zu einer Lösung von 1.02 g (4.25 mmol) **54** in 35 mL Toluol wird bei 0 °C eine verdünnte Lösung von 3.80 mL (9.50 mmol) $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ in 8 mL Toluol langsam zugetropft, wobei ein farbloser Feststoff entsteht. Nach Abkühlen der Suspension auf – 100 °C wird 1.57 g (4.25 mmol) $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ zugefügt. Die blau-graue Suspension färbt sich bei Erwärmen auf RT dunkel. Nach 3 h Rühren wird 0.59 g (2.13 mmol) PbCl_2 zugegeben und für weitere 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol gelöst und der unlösliche Feststoff abfiltriert. Die tiefrote Mutterlösung wird auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und bei – 35 °C gelagert. Man erhält 0.97 g (64 %) **56** in Form roter Kristalle.

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 2.97, 3.13$ (s, 12 H, CH_3); 6.17 (pt, 4 H, CH_{Cp}); 6.85 (pt, 4 H, CH_{Cp}).

$^{11}\text{B NMR}$ (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 43.5$.

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 40.71, 45.28$ (CH_3); 120.78, 129.83 (CH_{Cp}).

MS m/z (%): 356 (100) $[\text{M}^+]$, 320 (70) $[\text{M}^+ - \text{HCl}]$, 284 (70) $[\text{M}^+ - 2\text{HCl}]$.

7.2 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ (**57**)

0.99 g (4.13 mmol) **54** werden in 35 mL Toluol gelöst und bei 0 °C mit einer verdünnten Lösung aus 3.30 mL (8.26 mmol) $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ in 10 mL Toluol innerhalb einer halben Stunde zur Reaktion gebracht, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird bei RT über Nacht gerührt, die Suspension auf – 80 °C abgekühlt und mit 1.56 g (4.13 mmol) $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ versetzt. Beim Erwärmen auf RT färbt sich die Reaktionsmischung orange. Nach 5 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 mL Toluol gelöst und der unlösliche Feststoff entfernt. Einengen der orangen Lösung und Lagerung bei – 35 °C liefert 1.12 g (68 %) **57** als gelben kristallinen Feststoff.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 2.99, 3.13$ (s, 12 H, CH_3); 6.07 (pt, 4 H, CH_{Cp}); 6.76 (pt, 4 H, CH_{Cp}).

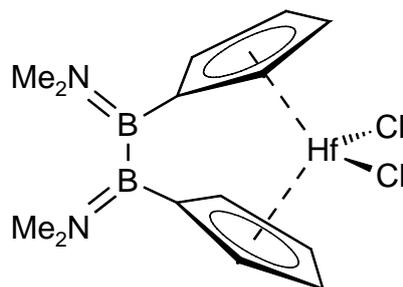
^{11}B NMR (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 42.9$.

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 40.55, 45.19$ (CH_3); 116.69, 125.31 (br, CH_{Cp}).

^{91}Zr NMR (CD_2Cl_2 , 37 MHz): $\delta = -69.4$; $\Delta\nu_{1/2} = 940$ Hz.

MS m/z (%): 398 (100) $[\text{M}^+]$; 383 (8) $[\text{M}^+ - \text{Me}]$; 362 (50) $[\text{M}^+ - \text{HCl}]$.

7.3 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2]$ (**58**)



Analog der Darstellung von **57** wird eine Lösung von 0.98 g (4.08 mmol) **54** in 35 mL Toluol bei 0 °C langsam mit einer verdünnten Lösung von 3.26 mL (8.16 mmol) $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ in 8 mL Toluol zur Reaktion gebracht. Die leicht gelbliche Suspension wird bei RT für 16 h gerührt, und nach Abkühlen auf – 80 °C mit 1.31 g (4.08 mmol) HfCl_4 versetzt. Beim Erwärmen färbt sich die Reaktionsmischung gelb und nach 5 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Toluol extrahiert und unlösliche Bestandteile mittels Zentrifugation entfernt. Nach Einengen der gelben Mutterlösung und Lagerung bei – 35 °C werden 1.43 g (72 %) **58** als gelbliche Kristalle isoliert.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 2.98, 3.13$ (s, 12 H, CH_3); 5.96 (pt, 4 H, CH_{Cp}); 6.64 (pt, 4 H, CH_{Cp}).

^{11}B NMR (CD_2Cl_2 , 64 MHz): $\delta = 42.9$.

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 40.65, 45.22$ (CH_3); 114.95, 123.84 (br, CH_{Cp}).

MS m/z (%) (CI): 488 (40) $[\text{M}^+]$; 452 (100) $[\text{M}^+ - \text{HCl}]$.

8 Umsetzungen des 1,2-Diamino-1,2-bis(cyclopentadienyl)diboran(4) mit den Metallhalogeniden der Eisengruppe (Fe, Co, Ni)

8.1 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]$ (**7**)

Eine Lösung von 1.22 g (5.08 mmol) **54** in 35 ml Toluol wird bei 0°C langsam mit einer verdünnten Lösung aus 4.06 mL (10.16 mmol) $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ in 10 mL Toluol zur Reaktion gebracht. Die entstehende Suspension wird für weitere 18 h gerührt. 0.64 g (5.08 mmol) FeCl_2 werden bei RT zugegeben, 3 h gerührt und anschließend mit 5 ml thf versetzt. Dabei tritt langsam eine Farbveränderung der leicht gelblichen Reaktionsmischung nach rot ein. Nachdem das Reaktionsgemisch für 2 d gerührt wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum

entfernt, der Rückstand in Hexan suspendiert und der unlösliche Feststoff abfiltriert. Die rötliche Mutterlösung wird stark konzentriert und bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Die NMR Daten deuten auf das Vorliegen von Verbindung **7** hin, sie konnte aber nicht isoliert werden.

^1H NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 2.77$ (s, 6 H, NMe_2); 2.81 (s, 6 H, NMe_2); 4.26 (m, 4 H, Cp); 4.38 (m, 4 H, Cp).

^{11}B NMR (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 44.6$.

8.2 Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (**54**) mit $[\text{Co}(\text{tmen})_2\text{Cl}_2]$

Eine Lösung von 0.63 g (2.63 mmol) **54** in 30 mL Toluol wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 2.10 mL (5.26 mmol) einer 2.5 M Lösung $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ zur Reaktion gebracht und das entstehende Dianion nach 24 h Rühren bei RT isoliert und mit 30 mL Hexan gereinigt. Anschließend wird der farblose Feststoffes in 20 mL thf gelöst und zu einer Lösung von 0.72 g (2.93 mmol) $[\text{CoCl}_2(\text{tmen})]$ in 20 mL thf bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zugegeben. Die Lösung verfärbt sich dabei schnell dunkel. Nach Rühren des Reaktionsgemisches über 24 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 mL Toluol gelöst und vom unlöslichen Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt. Die überschüssige Lösung wird im Vakuum auf ein Volumen von ca. 10 mL eingeeengt und bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Hierbei entsteht ein grüner, amorpher Feststoff, dessen NMR spektroskopische sowie auch massenspektroskopische Untersuchungen keine Hinweise auf das Vorliegen der gewünschten Verbindung liefern.

8.3 Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (**54**) mit $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2]$

Zu einer Lösung von 1.04 g (4.25 mmol) **54** in 35 mL Toluol wird eine Lösung von 3.4 mL (8.50 mmol) $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ in 8 mL Toluol bei 0°C langsam zugetropft, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach 16 h Rühren bei RT wird das Reaktionsgemisch bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.01 g (4.35 mmol) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2]$ versetzt. Die grau-grüne Suspension wird auf RT erwärmt, wobei sie sich dunkel verfärbt. Nach Entfernen aller unlöslichen Bestandteile durch Zentrifugation wurde die grüne Mutterlösung stark konzentriert und bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Es konnte ein dunkel grüner amorpher Feststoff isoliert werden, dessen spektroskopischen Untersuchungen keine Hinweise auf das Vorliegen der gewünschten Verbindung liefern.

8.4 Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (**54**) mit NiCl_2

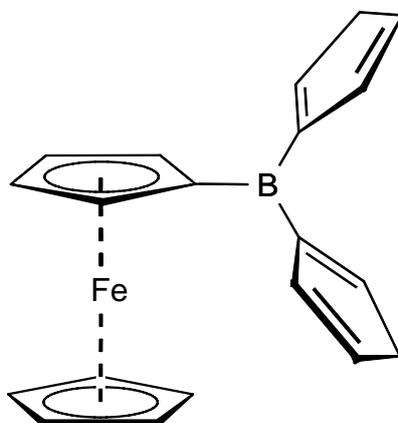
Eine Lösung von 0.87 g (3.62 mmol) **54** in 30 mL Toluol werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 2.90 mL (7.24 mmol) einer 2.5 M Lösung $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ zur Reaktion gebracht und der entstehende Feststoff nach 16 h Rühren bei RT mit 40 ml Hexan gereinigt. Das so erhaltene Dianion wird in 20 mL thf gelöst und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zu einer Suspension von 0.47 g (3.62 mmol) NiCl_2 in 20 mL Toluol gegeben. Die Lösung verfärbt sich dabei in einem Zeitraum von 24 h von blass-grün nach dunkelgrün. Nach Rühren des Reaktionsgemisches für weitere 2 d wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml Hexan gelöst und von dem unlöslichen dunkelgrünen Feststoff abgetrennt. Der abgetrennte Feststoff ist in allen gängigen Lösungsmitteln (wie Et_2O , thf, CH_2Cl_2 und Aceton) unlöslich. Die Mutterlösung wird im Vakuum auf ein Volumen von ca. 10 mL eingengt und bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es konnte kein Feststoff isoliert werden. NMR spektroskopische Untersuchungen konnten keine Hinweise auf das Vorliegen der gewünschten Verbindung liefern.

8.5 Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (**54**) mit $[\text{Ni}(\text{tmen})_2\text{Cl}_2]$

Eine Lösung von 0.66 g (2.75 mmol) **54** in 30 mL Toluol werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 2.20 mL (5.50 mmol) einer 2.5 M Lösung $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$ zur Reaktion gebracht und der entstehende Feststoff nach 16 h Rühren bei RT mit 40 ml Hexan gereinigt. Das so erhaltene Dianion wird in 20 mL thf gelöst und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zu einer Suspension aus 0.36 g (2.78 mmol) NiCl_2 in 20 mL Toluol und 0.42 mL (2.81 mmol) tmen gegeben. Die Lösung verfärbt sich dabei langsam von türkis nach dunkelgrün. Nach Rühren des Reaktionsgemisches über 24 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml Hexan gelöst und von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Die Mutterlösung wird im Vakuum auf ein Volumen von ca. 10 mL eingengt und bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es konnte kein Feststoff isoliert werden. NMR spektroskopische Untersuchungen konnten keine Hinweise auf das Vorliegen der gewünschten Verbindung liefern.

9 Darstellung der Ferrocenylbis(cyclopentadienyl)borane und verwandten Verbindungen

9.1 Darstellung von $[\text{FcB}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (**63**)



Zu einer Suspension von 0.53 g (6.00 mmol) $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ in 40 mL Hexan wird bei RT eine Lösung von 1.00 g (2.81 mmol) $[\text{FcBBr}_2]$ in 10 mL Toluol gegeben. Die rötliche Reaktionsmischung wird für 16 h bei RT gerührt. Die Suspension wird zentrifugiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält **63** in quantitativer Ausbeute in Form eines roten Öls als Isomerenmischung.

Spektroskopische Daten für das symmetrische Isomer (**63 va/va** oder **vh/vh**):

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 3.35$ (pq, 4 H, CH_2Cp); 3.90 (s, 5 H, Cp_{Fc}); 4.45, 4.51 (pt, 4 H, Cp_{Fc}); 6.72, 6.77, 7.27 (m, 6 H, CH_{Cp}).

$^{11}\text{B NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 53.5$.

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): $\delta = 47.82$ (CH_2Cp); 69.73 (Cp_{Fc}); 75.20, 78.71 (Cp_{Fc}); 134.29, 139.96, 146.85 (CH_{Cp}).

Spektroskopische Daten für das unsymmetrische Isomer (**63 va/vh**):

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 2.98, 3.37$ (pq, 4 H, CH_2Cp); 3.92 (s, 5 H, Cp_{Fc}); 4.48, 4.60 (pt, 4 H, Cp_{Fc}); 6.4 – 7.6 (kB, 6 H, CH_{Cp}).

$^{11}\text{B NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 53.5$.

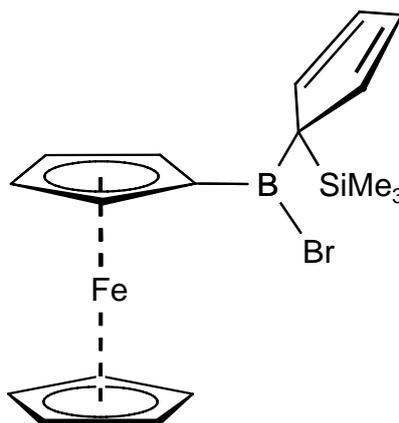
$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz): $\delta = 44.05, 47.28$ (CH_2Cp); 69.77 (Cp_{Fc}); 75.72, 78.35 (Cp_{Fc}); 132.33, 134.52, 139.15, 141.84, 142.30, 151.02 (CH_{Cp}).

MS m/z (%): 326 (54) $[M^+]$; 261 (60) $[M^+ - Cp]$; 186 (63) $[Fc^+]$; 121 (100) $[Fc - Cp^+]$; 66 (72) $[CpH^+]$.

9.2 Umsetzung von $[FcBBr_2]$ mit $Li[C_5H_4(SiMe_3)]$

Zu einer Suspension von 0.98 g (6.80 mmol) $Li[C_5H_4(SiMe_3)]$ in 40 mL Toluol wird bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 1.21 g (3.40 mmol) $[FcBBr_2]$ in 10 mL Toluol gegeben. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf RT wird für weitere 16 h gerührt. Da aus einer Reaktionskontrolle hervorgeht, dass sich das Boran nicht umgesetzt hat, wird für 4 h auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend für 3 h auf $100\text{ }^\circ\text{C}$. Die NMR Spektren weisen neben geringen Spuren an Zersetzung hauptsächlich auf nicht umgesetztes $[FcBBr_2]$.

9.3 Darstellung von $[FcB\{\eta^1-C_5H_4(SiMe_3)\}Br]$ (**66**)

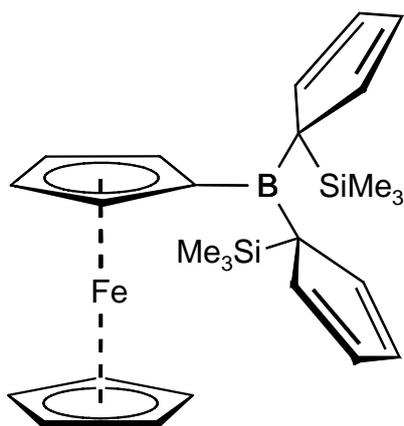


In einem NMR Rohr werden 118 mg (0.33 mmol) $[FcBBr_2]$ mit einer Lösung von 99 mg (0.33 mmol) $C_5H_4(SiMe_3)(SnMe_3)$ in 0.75 mL C_6D_6 versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 min erhält man **66** in quantitativer Ausbeute.

1H NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 0.36$ (s, 9 H, $CH_3_{SiMe_3}$); 3.99 (s, 5 H, Cp_{Fc}); 4.48, 4.70 (m, 4 H, Cp_{Fc}); 6.5 – 7.8 (kB, 4 H, CH_{Cp}).

^{11}B NMR (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 53.8$.

9.4 Darstellung von $[\text{FcB}\{\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)\}_2]$ (**65**)

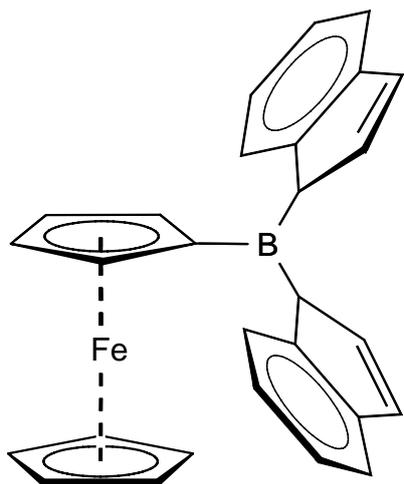


Wie für **66** beschrieben werden 75 mg (0.21 mmol) $[\text{FcBBr}_2]$ mit 2 Äquivalenten $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ (126 mg, 0.42 mmol) in 0.75 mL C_6D_6 zur Reaktion gebracht. Nach Erhitzen des Reaktionsgemischs erhält man annähernd quantitativ **65**.

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 0.36$ (s, 18 H, CH_3 SiMe_3); 4.05 (s, 5 H, Cp_{Fc}); 4.51, 4.70 (m, 4 H, Cp_{Fc}); 6.5 – 7.8 (kB, 8 H, CH_{Cp}).

$^{11}\text{B NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 56.0$.

9.5 Darstellung von $[\text{FcB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2]$ (**64 a/a**)



1.00 g (2.80 mmol) FcBBr_2 , gelöst in 10 mL Toluol, werden bei 0 °C zu einer Suspension von 0.68 g (5.60 mmol) $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_7]$ in 40 mL Toluol gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 16 h wird der unlösliche Teil der Reaktionsmischung durch Zentrifugation

abgetrennt. Nachdem das Lösungsmittel im HV entfernt wurde, wird **64 a/a** in quantitativer Ausbeute als rotes Öl erhalten.

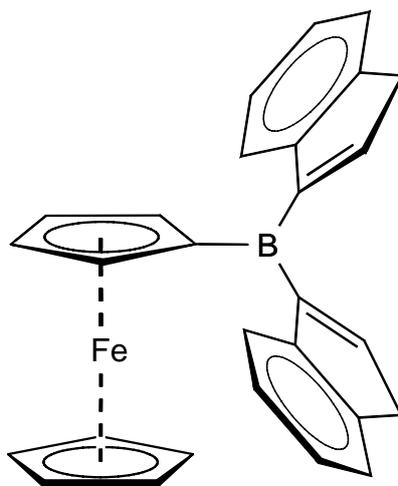
$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 3.61, 3.67$ (m, 4 H, BCH_{Ind}); 3.95, 3.97 (s, 10 H, Cp_{Fc}); 3.8 – 4.3 (kB, 8 H, Cp_{Fc}); 6.4 – 7.5 (kB, 24 H, CH_{Ind}).

$^{11}\text{B NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 68.4$.

$^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 51.03$ (b, BCH_{Ind}); 75.07, 75.38, 75.48, 75.60, 75.67, 76.60 (Cp_{Fc}); 121.42, 121.51, 124.52, 124.54, 124.63, 124.93, 125.70, 125.94, 130.97, 131.32, 137.78, 137.95 (CH_{Ind}); 145.85, 146.18, 147.57, 148.32 (C_{Ind}).

MS m/z (%) (EI): 426 (58) [M^+]; 311 (75) [$\text{M}^+ - \text{Ind}$]; 186 (100) [Fc^+]; 121 (50) [$\text{Fc}^+ - \text{Cp}$]; 116 (73) [Ind^+]; (CI): 426 (33) [M^+]; 311 (51) [$\text{M}^+ - \text{Ind}$]; 186 (54) [Fc^+]; 116 (56) [Ind^+].

9.6 Darstellung von [$\text{FcB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2$] (**64 v/v**)



Eine Lösung von 0.98 g (2.65 mmol) **64 a/a** in 30 mL Toluol wird mit einer katalytischen Menge NEt_3 versetzt und für 16 h bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile erhält man **64 v/v** in quantitativer Ausbeute als rotes Öl.

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 3.35$ (m, 4 H, CH_2_{Ind}); 3.99 (s, 5 H, Cp_{Fc}); 4.52 (pt, 2 H, Cp_{Fc}); 4.62 (pt, 2 H, Cp_{Fc}); 6.99 (pt, 2 H, CH_{Ind}); 7.00 – 7.15 (kB, 4 H, CH_{Ind}); 7.40 (m, 2 H, CH_{Ind}); 7.60 (m, 2 H, CH_{Ind}).

$^{11}\text{B NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 58.0$ ppm.

^{13}C NMR	(C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 41.36$ (CH_2 Ind); 70.20 (Cp_{Fc}); 76.65, 78.71 (Cp_{Fc}); 123.87, 124.39, 125.16, 126.98, 143.14 (CH_{Ind}); 145.03, 149.18 (C_{Ind}).
MS	m/z (%) (EI): 426 (80) [M^+]; 311 (100) [$\text{M}^+ - \text{Ind}$]; 121 (34) [$\text{Fc}^+ - \text{Cp}$]; 116 (33) [Ind^+]; (CI) : 426 (69) [M^+]; 311 (24) [$\text{M}^+ - \text{Ind}$]; 186 (10) [Fc^+].

10 Umsetzungen der Ferrocenylbis(cyclopentadienyl)borane

10.1 Umsetzung von [$\text{FcB}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$] (**63**) mit [$\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2$]

3–5 mmol **63** werden in Toluol vorgelegt und bei tiefen Temperaturen mit der entsprechenden Base umgesetzt. Nach Erwärmen auf RT und Rühren für 16 h wird erneut – 80 °C abgekühlt, mit [$\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2$] umgesetzt und für 5 h unter langsamer Erwärmung gerührt. Zur Metallierung der Ligandenvorstufe **63** wurden verschiedene Basen verwendet, die in Tabelle 12 zusammengefasst sind.

Tabelle 13: Metallierungsversuche von **63**

Base	Rkt.-Temperatur	^{11}B NMR	Bemerkung
$\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$	– 80 °C	– 17	Ferrocen isoliert
$\text{Li}[t\text{C}_4\text{H}_9]$	– 80 °C	– 19	Ferrocen isoliert
LiMe	– 80 °C	keine	untrennbares Produktgemisch
$\text{Mg}(\text{Bz})_2$	– 80 °C	– 15	Ferrocen isoliert

10.2 Umsetzung von [$\text{FcB}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$] (**63**) mit [$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$]

In 20 mL Toluol werden 0.88 g (2.70 mmol) **63** gelöst und bei – 80 °C mit 0.61 g (2.7 mmol) [$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$] zur Reaktion gebracht. Nach langsamem Erwärmen auf RT, wobei optisch keine Veränderungen beobachtet werden kann, wird für weitere 16 h gerührt. Eine Reaktionskontrolle zeigt im ^1H NMR Spektrum das Vorliegen eines Produktgemisches an, wobei das ^{11}B NMR Spektrum keine Signale mehr aufweist und auf Zersetzung von **63** deutet.

10.3 Umsetzung von [$\text{FcB}(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2$] (**64 v/v**) mit [$\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2$]

3–5 mmol **64 v/v** werden in Toluol vorgelegt und bei tiefen Temperaturen mit der entsprechenden Base umgesetzt. Nach Erwärmen auf RT und Rühren für 16 h wird nach

erneuter Abkühlung auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ umgesetzt und für 5 h unter langsamer Erwärmung gerührt. Zur Metallierung der Ligandenvorstufe **64 v/v** wurden verschiedene Basen verwendet, die in Tabelle 13 zusammengefasst sind.

Tabelle 14: Metallierungsversuche von **64 v/v**

Base	Rkt.-Temperatur	^{11}B NMR	Bemerkung
$\text{Li}[t\text{C}_4\text{H}_9]$	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$	keine	Ferrocen isoliert
$\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$	keine	Produktgemisch Ferrocen im ^1H NMR

11 Polymerisationen

11.1 Durchführung der Polymerisationen

Die Polymerisationen wurden in einem 500 mL Glasautoklaven durchgeführt, der zu Beginn für 5 min mit Argon gespült wurde. 200 mL Toluol und 30 mL MAO Lösung werden in das Reaktionsgefäß gefüllt; der in Toluol gelöste Katalysator (10 μmol) wird in den Druckfesten Tropftrichter gegeben. Das Toluol/MAO Gemisch wird mittels Thermostaten auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und gleichzeitig wird ein Ethen-Druck von 2 bar angelegt, bis das Gemisch an Ethen gesättigt ist. Unter magnetischem Rühren wird durch Öffnen des Tropftrichters die Polymerisation gestartet. Die Polymerisationen werden durch Einspritzen von 50 mL acidifiziertem Methanol (10 Vol. % HCl) nach 5 bis 60 min abgebrochen.

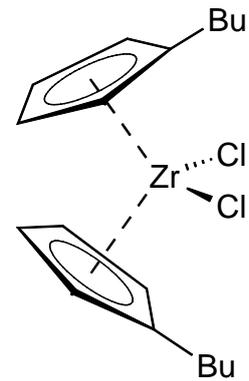
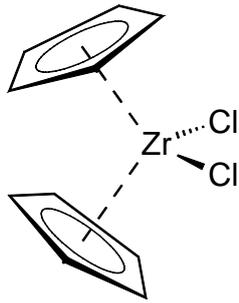
Nach Abkühlen wird die Mischung aus dem Reaktor in 800 mL Methanol eingerührt, für mindestens 60 min zur vollständigen Fällung des Polymers weitergerührt, filtriert, mit Toluol und Methanol gewaschen und bei erhöhter Temperatur für 24 h getrocknet.

In einem Katalysator-Alterungs-Experiment werden 10 μmol des Katalysators bei RT mit 30 mL MAO Lösung in 200 mL Toluol unter einer Argon Atmosphäre für die angegebene Zeit gerührt. Die Polymerisation wird durch Aufpressen von Ethen gestartet und nach 60 min durch die übliche Prozedur beendet. Die Aufarbeitung des Polymeren erfolgt wie oben angegeben.

Die Molgewichtsverteilung der Polymere (M_w und M_n) wurden bei RAPRA Technologie und der Basell GmbH durch Hochtemperatur-GPC bestimmt. Dazu wurden die Polymerproben in Trichlorbenzol bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelöst. Die Analysen der molaren Massen der Polymere, die unter Verwendung der [2]Borametallophenane erhalten wurden, wurden

viskosimetrisch bestimmt (M_v). Diese hochmolekularen Polymere konnten nicht in Trichlorbenzol gelöst werden, weshalb eine GPC-Analyse nicht möglich war.

11.2 Polymerisationsergebnisse



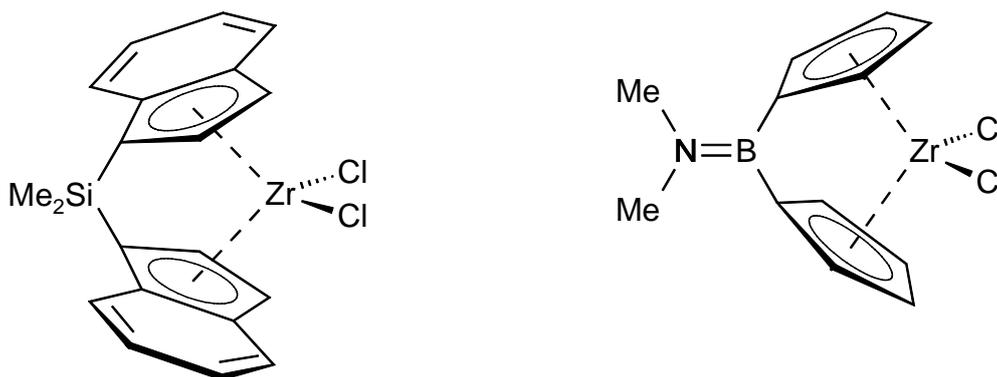
Nr.	Polym. Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [$\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	Nr.	Polym. Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [$\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]
1	5	3.12	3744	1	5	1.78	2136
2	5	2.07	2484	2	5	1.34	1608
3	10	4.78	2868	3	10	2.95	1770
4	10	4.48	2688	4	10	3.55	2130
5	15	5.87	2348	5	15	6.60	2640
6	15	6.41	2564	6	15	5.35	2140
7	60	14.58	1458	7	60	9.51	951
8	60	13.34	1334	8	60	10.36	1036

Aktivität $\bar{\emptyset}$: 2436 M_w : 17100 M_n : 2380

PDI: 7.2

Aktivität $\bar{\emptyset}$: 1801 M_w : 42600 M_n : 10100

PDI: 4.2



Nr.	Polym. Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg _{PE} ·mol _{Kat} ⁻¹ ·h ⁻¹]	Nr.	Polym. Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg _{PE} ·mol _{Kat} ⁻¹ ·h ⁻¹]
1	5	8.86	10628	1	5	5.88	7056
2	5	7.11	8532	2	5	7.49	8988
3	10	7.68	4608	3	10	9.50	5700
4	10	11.75	7050	4	10	7.60	4560
5	15	9.17	3668	5	15	11.54	4616
6	15	10.75	4300	6	15	10.29	4116
7	60	9.07	907	7	60	20.50	2050
8	60	12.93	1293	8	60	24.80	2480

Aktivität Ø: 5123

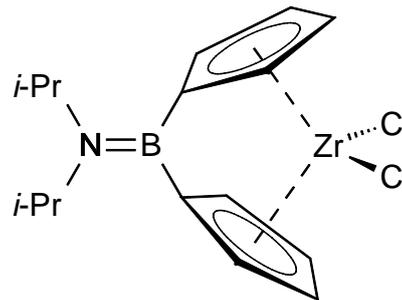
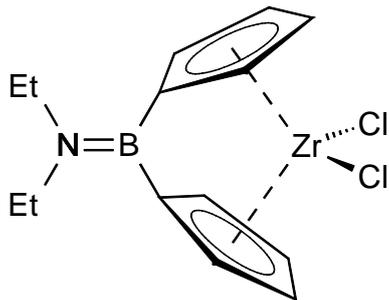
M_w: 108000M_n: 19900

PDI: 5.4

Aktivität Ø: 4946

M_w: 11600M_n: 3690

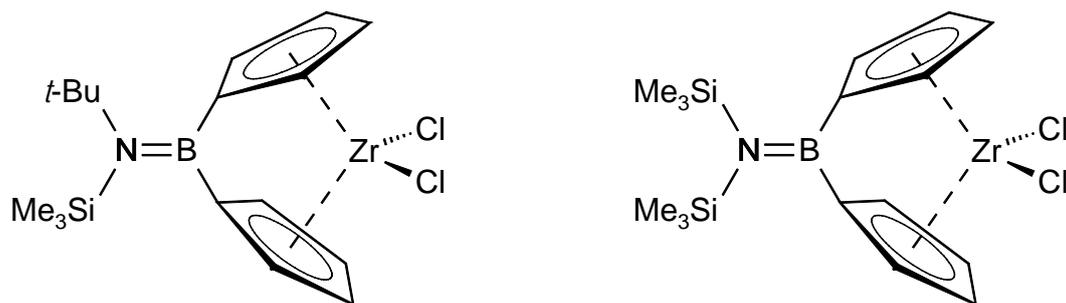
PDI: 3.1



Nr.	Polym. Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg _{PE} ·mol _{Kat} ⁻¹ ·h ⁻¹]	Nr.	Polym. Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg _{PE} ·mol _{Kat} ⁻¹ ·h ⁻¹]
1	5	8.37	10044	1	5	4.43	5316
2	5	7.77	9318	2	5	5.13	6156
3	10	11.11	6666	3	10	6.05	3630
4	10	10.90	6540	4	10	6.49	3894
5	15	12.34	4936	5	15	8.35	3340
6	15	13.02	5208	6	15	8.11	3244
7	60	21.90	2190	7	60	14.36	1436
8	60	20.40	2040	8	60	13.46	1346

Aktivität Ø: 5868
 M_w: 13000
 M_n: 3790
 PDI: 3.4

Aktivität Ø: 3545
 M_w: 14300
 M_n: 1900
 PDI: 7.5



Nr.	Polym. Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg _{PE} ·mol _{Kat} ⁻¹ ·h ⁻¹]	Nr.	Polym. Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg _{PE} ·mol _{Kat} ⁻¹ ·h ⁻¹]
1	5	5.36	6432	1	5	7.04	8448
2	5	4.66	5592	2	5	5.17	6204
3	10	6.98	4188	3	10	9.61	5766
4	10	6.09	3654	4	10	9.89	5934
5	15	8.02	3208	5	15	11.95	4780
6	15	7.99	3196	6	15	14.05	5620
7	60	14.72	1472	7	60	21.36	2136
8	60	14.69	1469	8	60	21.71	2171

Aktivität Ø: 3651

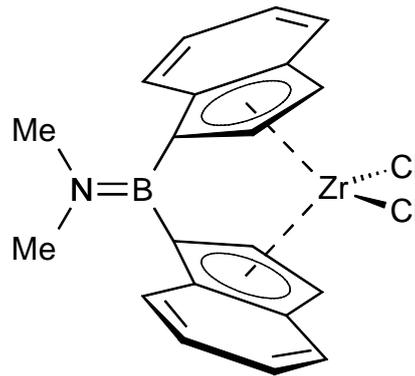
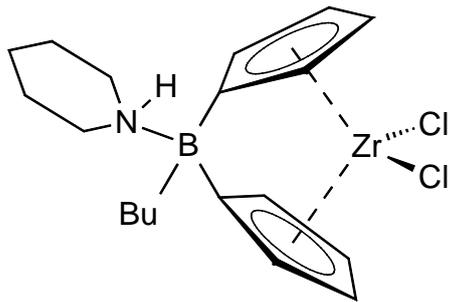
M_w: 1870M_n: 800

PDI: 2.3

Aktivität Ø: 5132

M_w: 55400M_n: 7170

PDI: 7.7



Nr.	Polym. Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg _{PE} ·mol _{Kat} ⁻¹ ·h ⁻¹]	Nr.	Polym. Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg _{PE} ·mol _{Kat} ⁻¹ ·h ⁻¹]
1	5	n.b.	n.b.	1	5	4.25	5100
2	5	n.b.	n.b.	2	5	4.82	5784
3	10	n.b.	n.b.	3	10	6.37	3822
4	10	n.b.	n.b.	4	10	5.76	3456
5	15	n.b.	n.b.	5	15	8.95	3580
6	15	n.b.	n.b.	6	15	9.21	3684
7	60	≈ 0	≈ 0	7	60	14.43	1443
8	60	≈ 0	≈ 0	8	60	13.64	1364

Aktivität: ≈ 0

M_w: n.d.

M_n: n.d.

PDI: n.b.

Aktivität Ø: 3529

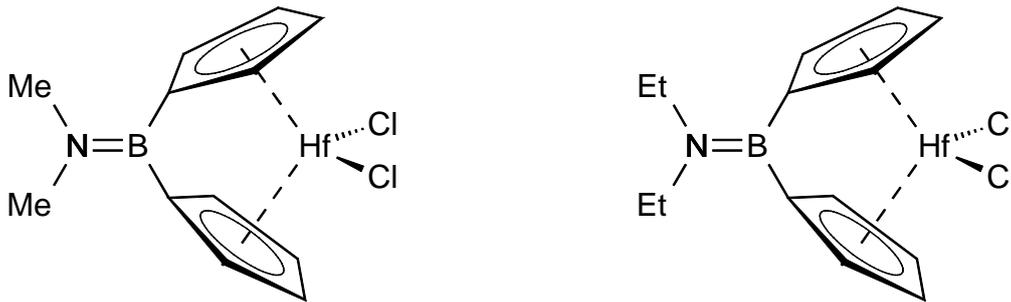
M_w 68700

M_n 12100

PDI 5.7

n.d. = nicht detektiert

n.b. = nicht bestimmt

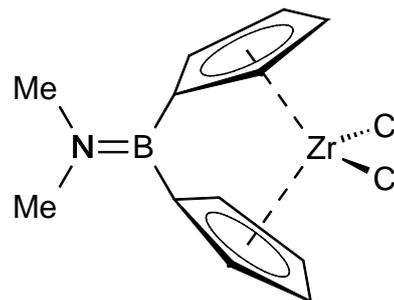


Nr.	Polym. Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [$\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	Nr.	Polym. Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [$\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]
1	10	1.62	972	1	10	1.53	918
2	10	1.34	804	2	10	1.67	1002
3	15	2.13	852	3	15	1.88	752
4	15	2.38	952	4	15	2.12	848
5	60	3.44	344	5	60	3.22	322
6	60	3.51	351	6	60	3.48	148

Aktivität \emptyset : 534
 M_w : 19600
 M_n : 2940
PDI: 6.7

Aktivität \emptyset : 524
 M_w : 34400
 M_n : 3240
PDI: 11.0

Katalysator-Alterungs-Experiment



Nr.	Standzeit [h]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg _{PE} ·mol _{Kat} ⁻¹ ·h ⁻¹]	M _w	M _n	PDI
1	0	20.16	2016	11600	3690	3.1
2	0.17	22.55	2255	n.b.	n.b.	n.b.
3	0.5	22.99	2299	n.b.	n.b.	n.b.
4	1	25.89	2589	10390	3880	2.7
5	3	26.64	2664	10200	3850	2.6
6	6	25.38	2538	n.b.	n.b.	n.b.
7	17	23.89	2389	12300	3970	3.1
8	70	10.77	1077	n.b.	n.b.	n.b.

n.b. = nicht bestimmt

F Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Tabelle 15: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung

	a) 17	b) 28	c) 36
Empirische Formel	C ₁₆ H ₂₆ BCl ₂ NSi ₂ Zr	C ₂₆ H ₃₁ BN	C ₁₇ H ₂₆ BCl ₂ NSiZr
Raumgruppe	$P\bar{4}2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a [Å]	21.311(1)	12.51(4)	8.299(1)
b [Å]	21.311(1)	10.85(3)	10.757(1)
c [Å]	11.781(1)	16.33(5)	11.660(1)
α [°]	90	90	85.562(3)
β [°]	90	103.55(7)	83.406(3)
γ [°]	90	90	78.386(3)
Z	8	4	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.575	1.135	1.463
Kristallgröße [mm ³]	0.35×0.21×0.10	0.38×0.19×0.11	0.31×0.23×0.07
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	193(2)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.961	0.064	0.865
Beugungswinkelbereich [°]	2.70 < 2θ < 52.20	3.34 < 2θ < 52.18	3.88 < 2θ < 52.18
Gemessene Reflexe [2 θ _{max}]	15051	44253	4434
Beob. unabh.	5224	4255	3998
Reflexe / I > σ(I)			
R-Wert (alle)	0.0578	0.0501	0.0413
R _w -Wert (alle)	0.1589	0.1255	0.0921
GOF	1.089	1.048	1.053
CCDC-Nr			

a) Bruker APEX CCD, Datensammlung mit Smart 5.629 und Saint 6.45 (Bruker AXS),^[123] Strukturlösung mit SHELXS97,^[124] Verfeinerung mit SHELXL97,^[125] empirische Adsorptionskorrektur (SADABS 2.10)^[126]

b) Bruker APEX CCD, Datensammlung mit Smart 5.629 und Saint 6.45 (Bruker AXS),^[123] Strukturlösung mit SHELXS97,^[124] Verfeinerung mit SHELXL97,^[125] empirische Adsorptionskorrektur (SADABS 2.10),^[126] der Kristall enthält ein Molekül Hexan pro Elementarzelle

c) Bruker APEX CCD, Datensammlung mit Smart 5.629 und Saint 6.45 (Bruker AXS),^[123] Strukturlösung mit SHELXS97,^[124] Verfeinerung mit SHELXL97,^[125] empirische Adsorptionskorrektur (SADABS 2.10)^[126]

Tabelle 15: (Fortsetzung)

	d) 38	e) 41	f) 43
Empirische Formel	C ₂₀ H ₁₈ BCl ₂ NZr	C ₅₁ H ₆₈ B ₂ Cl ₈ N ₂ Si ₄ Zr	C ₁₉ H ₂₈ BCl ₂ NZr
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	7.364(1)	11.309(1)	11.544(1)
b [Å]	10.353(1)	16.554(1)	14.015(1)
c [Å]	14.654(1)	17.077(2)	14.775(1)
α [°]	90	97.148(8)	115.807(1)
β [°]	97.145(1)	107.223(8)	92.114(1)
γ [°]	90	95.516(7)	108.158(1)
Z	2	2	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.588	1.348	1.417
Kristallgröße [mm]	0.31×0.17×0.15	0.57×0.47×0.47	0.41×0.27×0.16
Wellenlänge [Å]	0.71073	1.54178	0.71073
Messtemperatur [K]	173(2)	203(2)	193(2)
Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹]	0.985	5.811	0.817
Beugungswinkel- bereich [°]	4.82 < 2 θ < 55.12	2.72 < 2 θ < 59.99	3.12 < 2 θ < 52.30
Gemessene Reflexe [2 Θ_{\max}]	25012	9435	21293
Beob. unabh.	2680	8908	7946
Reflexe / I > σ (I)			
R-Wert	0.0290	0.0500	0.0533
R _w -Wert	0.0770	0.1193	0.1067
GOF	1.074	1.026	0.986
CCDC-Nr		201461	

d) Bruker APEX CCD, Datensammlung mit Smart 5.629 und Saint 6.45 (Bruker AXS),^[123] Strukturlösung mit SHELXS97,^[124] Verfeinerung mit SHELXL97,^[125] empirische Adsorptionskorrektur (SADABS 2.10),^[126] der Kristall enthält ein Molekül Dichlormethan pro Elementarzelle

e) Bruker APEX CCD, Datensammlung mit Smart 5.629 und Saint 6.45 (Bruker AXS),^[123] Strukturlösung mit SHELXS97,^[124] Verfeinerung mit SHELXL97,^[125] empirische Adsorptionskorrektur (SADABS 2.10),^[126] der Kristall enthält drei Moleküle Dichlormethan pro Elementarzelle

f) Bruker APEX CCD, Datensammlung mit Smart 5.629 und Saint 6.45 (Bruker AXS),^[123] Strukturlösung mit SHELXS97,^[124] Verfeinerung mit SHELXL97,^[125] empirische Adsorptionskorrektur (SADABS 2.10)^[126]

Tabelle 15: (Fortsetzung)

	g) 44	h) 46	i) 56
Empirische Formel	C ₁₂ H ₁₄ BCl ₂ HfN	C ₂₂ H ₂₆ BCl ₂ HfN	C ₁₄ H ₂₀ B ₂ Cl ₂ N ₂ Ti
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ /n
a [Å]	11.456(1)	9.752(2)	9.818(2)
b [Å]	10.007(1)	11.627(3)	12.156(2)
c [Å]	12.077(1)	11.884(3)	14.568(3)
α [°]	90	118.441(3)	90
β [°]	105.013(1)	101.620(3)	105.801(4)
γ [°]	90	101.310(3)	90
Z	4	2	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	2.148	1.717	1.416
Kristallgröße [mm]	0.28×0.18×0.17	0.23×0.23×0.20	0.18×0.10×0.05
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Messtemperatur [K]	193(2)	173(2)	173(2)
Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹]	8.174	5.028	0.823
Beugungswinkel- bereich [°]	4.36 < 2 θ < 52.16	4.04 < 2 θ < 52.10	4.44 < 2 θ < 55.08
Gemessene Reflexe [2 Θ_{\max}]	29495	22873	18636
Beob. unabh.	2649	4298	3823
Reflexe / I > σ (I)			
R-Wert	0.0188	0.0191	0.0589
R _w -Wert	0.0491	0.0483	0.1545
GOF	1.229	1.057	0.949
CCDC-Nr	260992	260993	

g) Bruker APEX CCD, Datensammlung mit Smart 5.629 und Saint 6.45 (Bruker AXS),^[123] Strukturlösung mit SHELXS97,^[124] Verfeinerung mit SHELXL97,^[125] empirische Adsorptionskorrektur (SADABS 2.10)^[126]

h) Bruker APEX CCD, Datensammlung mit Smart 5.629 und Saint 6.45 (Bruker AXS),^[123] Strukturlösung mit SHELXS97,^[124] Verfeinerung mit SHELXL97,^[125] empirische Adsorptionskorrektur (SADABS 2.10),^[126] der Kristall enthält ein Molekül Toluol pro Elementarzelle

i) Bruker APEX CCD, Datensammlung mit Smart 5.629 und Saint 6.45 (Bruker AXS),^[123] Strukturlösung mit SHELXS97,^[124] Verfeinerung mit SHELXL97,^[125] empirische Adsorptionskorrektur (SADABS 2.10)^[126]

Tabelle 15: (Fortsetzung)

	j) 57	k) 58
Empirische Formel	C ₁₄ H ₂₀ B ₂ Cl ₂ N ₂ Zr	C ₁₄ H ₂₀ B ₂ Cl ₂ N ₂ Hf
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> 2 ₁ /n
a [Å]	9.769(2)	9.778(1)
b [Å]	12.198(2)	12.172(1)
c [Å]	14.909(2)	14.900(1)
α [°]	90	90
β [°]	104.442(3)	104.724(1)
γ [°]	90	90
Z	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.545	1.887
Kristallgröße [mm]	0.21×0.14×0.10	0.20×0.10×0.05
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Absorptions- koeffizient [mm ⁻¹]	0.942	6.386
Beugungswinkel- bereich [°]	4.38 < 2θ < 52.10	4.38 < 2θ < 55.06
Gemessene Reflexe [2 Θ _{max}]	14278	33417
Beob. unabh. Reflexe / I > σ(I)	3403	3919
R-Wert	0.0250	0.0234
R _w -Wert	0.0660	0.0518
GOF	1.100	1.071
CCDC-Nr		

j) Bruker APEX CCD, Datensammlung mit Smart 5.629 und Saint 6.45 (Bruker AXS),^[123]
Strukturlösung mit SHELXS97,^[124] Verfeinerung mit SHELXL97,^[125] empirische
Adsorptionskorrektur (SADABS 2.10)^[126]

k) Bruker APEX CCD, Datensammlung mit Smart 5.629 und Saint 6.45 (Bruker AXS),^[123]
Strukturlösung mit SHELXS97,^[124] Verfeinerung mit SHELXL97,^[125] empirische
Adsorptionskorrektur (SADABS 2.10)^[126]

Tabelle 16: Atomkoordinaten von **17**

	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	7326(1)	2921(1)	2377(1)	37(1)
Cl(1)	6797(1)	3427(1)	3983(1)	58(1)
N(1)	8866(1)	1470(2)	2487(4)	29(1)
B(1)	8389(2)	1913(2)	2440(5)	29(1)
Cl(2)	6795(1)	3408(1)	781(1)	54(1)
C(11)	8451(2)	2653(2)	2440(5)	34(1)
C(12)	8342(3)	3038(3)	1421(5)	47(2)
C(13)	8214(4)	3633(3)	1763(7)	65(2)
C(14)	8189(3)	3694(3)	2965(6)	54(2)
C(15)	8346(3)	3040(3)	3383(5)	46(1)
C(21)	7286(3)	1890(2)	1422(5)	37(1)
C(22)	7647(2)	1813(2)	2407(5)	32(1)
C(23)	6635(3)	2007(3)	1808(6)	55(2)
C(24)	6626(3)	2002(3)	2960(7)	60(2)
C(25)	7230(3)	1905(3)	3366(5)	45(1)
Si(31)	8709(1)	643(1)	2499(1)	37(1)
C(32)	7856(2)	439(2)	2524(8)	80(2)
C(33)	9010(3)	301(3)	3838(5)	49(1)
C(34)	9075(4)	314(3)	1154(5)	59(2)
Si(41)	9652(1)	1768(1)	2490(1)	34(1)
C(42)	9786(2)	2304(4)	3744(5)	55(2)
C(43)	9797(3)	2193(3)	1127(5)	53(2)
C(44)	10239(2)	1136(3)	2584(7)	68(2)

Tabelle 17: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **17**

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Zr(1)	32(1)	33(1)	45(1)	-3(1)	-4(1)	11(1)
Cl(1)	54(1)	62(1)	57(1)	-15(1)	0(1)	21(1)
N(1)	26(1)	30(2)	31(2)	-3(2)	-3(2)	3(1)
B(1)	32(2)	37(2)	18(2)	-4(2)	-2(2)	2(2)
Cl(2)	54(1)	53(1)	56(1)	7(1)	-6(1)	22(1)
C(11)	26(2)	29(2)	47(3)	4(3)	-4(2)	6(1)
C(12)	37(3)	39(3)	66(4)	16(3)	0(3)	3(3)
C(13)	48(4)	41(4)	107(6)	13(4)	-7(4)	8(3)
C(14)	41(3)	34(3)	88(5)	-7(3)	-18(3)	4(2)
C(15)	39(3)	36(3)	62(4)	-15(3)	-4(3)	2(3)
C(21)	35(3)	26(3)	52(3)	-1(2)	-16(2)	1(2)
C(22)	36(2)	23(2)	37(2)	-8(2)	-8(3)	5(1)
C(23)	39(3)	43(4)	82(5)	-7(3)	-11(3)	4(3)
C(24)	29(3)	41(3)	109(6)	-9(3)	22(3)	0(3)
C(25)	39(3)	44(3)	53(3)	8(3)	0(2)	11(2)
Si(31)	32(1)	29(1)	48(1)	0(1)	0(1)	5(1)
C(32)	33(2)	36(2)	170(8)	18(5)	3(5)	-5(2)
C(33)	41(3)	56(4)	49(3)	4(3)	7(2)	6(3)
C(34)	95(5)	40(3)	40(3)	-13(2)	-18(3)	18(3)
Si(41)	26(1)	37(1)	40(1)	-2(1)	-2(1)	2(1)
C(42)	27(3)	88(5)	50(3)	-14(3)	-9(2)	-7(3)
C(43)	60(4)	42(3)	58(3)	16(3)	11(3)	2(3)
C(44)	25(2)	51(3)	128(6)	4(5)	-7(4)	10(2)

Tabelle 18: Bindungslängen [Å] von 17

Zr(1)-Cl(2)	2.4271(15)	Zr(1)-Cl(1)	2.4516(16)
Zr(1)-C(12)	2.454(6)	Zr(1)-C(22)	2.459(4)
Zr(1)-C(25)	2.467(6)	Zr(1)-C(11)	2.466(4)
Zr(1)-C(21)	2.471(5)	Zr(1)-C(15)	2.490(6)
Zr(1)-C(23)	2.532(7)	Zr(1)-C(13)	2.533(8)
Zr(1)-C(24)	2.556(6)	Zr(1)-C(14)	2.566(6)
N(1)-B(1)	1.389(6)	N(1)-Si(41)	1.790(3)
N(1)-Si(31)	1.794(3)	B(1)-C(11)	1.582(6)
B(1)-C(22)	1.595(6)	C(11)-C(15)	1.402(8)
C(11)-C(12)	1.472(8)	C(12)-C(13)	1.359(9)
C(13)-C(14)	1.424(10)	C(14)-C(15)	1.516(8)
C(21)-C(22)	1.403(7)	C(21)-C(23)	1.480(9)
C(22)-C(25)	1.450(8)	C(23)-C(24)	1.358(9)
C(24)-C(25)	1.389(9)	Si(31)-C(33)	1.854(6)
Si(31)-C(32)	1.869(5)	Si(31)-C(34)	1.901(6)
Si(41)-C(44)	1.842(5)	Si(41)-C(43)	1.869(6)
Si(41)-C(42)	1.889(6)		

Tabelle 19: Bindungswinkel [°] von 17

Cl(2)-Zr(1)-Cl(1)	101.31(5)	Cl(2)-Zr(1)-C(12)	90.70(14)
Cl(1)-Zr(1)-C(12)	135.67(16)	Cl(2)-Zr(1)-C(22)	123.48(13)
Cl(1)-Zr(1)-C(22)	122.60(14)	C(12)-Zr(1)-C(22)	81.84(17)
Cl(2)-Zr(1)-C(25)	134.62(15)	Cl(1)-Zr(1)-C(25)	89.05(14)
C(12)-Zr(1)-C(25)	112.24(18)	C(22)-Zr(1)-C(25)	34.24(18)
Cl(2)-Zr(1)-C(11)	125.12(14)	Cl(1)-Zr(1)-C(11)	121.69(14)
C(12)-Zr(1)-C(11)	34.82(18)	C(22)-Zr(1)-C(11)	60.41(13)
C(25)-Zr(1)-C(11)	82.12(17)	Cl(2)-Zr(1)-C(21)	90.65(12)
Cl(1)-Zr(1)-C(21)	136.61(15)	C(12)-Zr(1)-C(21)	84.9(2)
C(22)-Zr(1)-C(21)	33.07(16)	C(25)-Zr(1)-C(21)	55.35(17)
C(11)-Zr(1)-C(21)	80.86(17)	Cl(2)-Zr(1)-C(15)	137.07(15)
Cl(1)-Zr(1)-C(15)	89.37(14)	C(12)-Zr(1)-C(15)	55.75(18)
C(22)-Zr(1)-C(15)	81.24(16)	C(25)-Zr(1)-C(15)	86.4(2)
C(11)-Zr(1)-C(15)	32.86(18)	C(21)-Zr(1)-C(15)	109.73(17)
Cl(2)-Zr(1)-C(23)	81.55(16)	Cl(1)-Zr(1)-C(23)	106.00(17)
C(12)-Zr(1)-C(23)	118.0(2)	C(22)-Zr(1)-C(23)	55.02(17)
C(25)-Zr(1)-C(23)	53.2(2)	C(11)-Zr(1)-C(23)	113.25(18)
C(21)-Zr(1)-C(23)	34.4(2)	C(15)-Zr(1)-C(23)	135.4(2)
Cl(2)-Zr(1)-C(13)	82.57(17)	Cl(1)-Zr(1)-C(13)	107.50(19)
C(12)-Zr(1)-C(13)	31.6(2)	C(22)-Zr(1)-C(13)	111.80(19)
C(25)-Zr(1)-C(13)	136.3(2)	C(11)-Zr(1)-C(13)	54.57(18)
C(21)-Zr(1)-C(13)	115.4(2)	C(15)-Zr(1)-C(13)	54.7(2)
C(23)-Zr(1)-C(13)	145.1(3)	Cl(2)-Zr(1)-C(24)	105.30(18)
Cl(1)-Zr(1)-C(24)	82.03(16)	C(12)-Zr(1)-C(24)	135.7(2)
C(22)-Zr(1)-C(24)	54.74(16)	C(25)-Zr(1)-C(24)	32.0(2)
C(11)-Zr(1)-C(24)	112.45(17)	C(21)-Zr(1)-C(24)	54.6(2)
C(15)-Zr(1)-C(24)	117.4(2)	C(23)-Zr(1)-C(24)	30.9(2)
C(13)-Zr(1)-C(24)	166.5(2)	Cl(2)-Zr(1)-C(14)	105.60(16)
Cl(1)-Zr(1)-C(14)	80.72(17)	C(12)-Zr(1)-C(14)	55.0(2)
C(22)-Zr(1)-C(14)	114.39(17)	C(25)-Zr(1)-C(14)	119.7(2)
C(11)-Zr(1)-C(14)	56.17(17)	C(21)-Zr(1)-C(14)	136.0(2)
C(15)-Zr(1)-C(14)	34.85(19)	C(23)-Zr(1)-C(14)	169.3(2)
C(13)-Zr(1)-C(14)	32.4(2)	C(24)-Zr(1)-C(14)	146.9(3)
B(1)-N(1)-Si(41)	116.4(3)	B(1)-N(1)-Si(31)	122.1(3)
Si(41)-N(1)-Si(31)	121.50(18)	N(1)-B(1)-C(11)	128.0(4)
N(1)-B(1)-C(22)	129.5(4)	C(11)-B(1)-C(22)	102.5(3)
C(15)-C(11)-C(12)	107.1(4)	C(15)-C(11)-B(1)	124.9(5)
C(12)-C(11)-B(1)	122.8(5)	C(15)-C(11)-Zr(1)	74.5(3)
C(12)-C(11)-Zr(1)	72.1(3)	B(1)-C(11)-Zr(1)	98.6(2)

C(13)-C(12)-C(11)	108.1(6)	C(13)-C(12)-Zr(1)	77.4(4)
C(11)-C(12)-Zr(1)	73.0(3)	C(12)-C(13)-C(14)	112.8(6)
C(12)-C(13)-Zr(1)	71.0(4)	C(14)-C(13)-Zr(1)	75.1(5)
C(13)-C(14)-C(15)	103.4(6)	C(13)-C(14)-Zr(1)	72.5(5)
C(15)-C(14)-Zr(1)	69.9(3)	C(11)-C(15)-C(14)	108.6(5)
C(11)-C(15)-Zr(1)	72.6(3)	C(14)-C(15)-Zr(1)	75.3(3)
C(22)-C(21)-C(23)	106.2(5)	C(22)-C(21)-Zr(1)	73.0(3)
C(23)-C(21)-Zr(1)	75.1(3)	C(21)-C(22)-C(25)	107.0(4)
C(21)-C(22)-B(1)	123.3(5)	C(25)-C(22)-B(1)	124.8(5)
C(21)-C(22)-Zr(1)	73.9(3)	C(25)-C(22)-Zr(1)	73.2(3)
B(1)-C(22)-Zr(1)	98.5(2)	C(24)-C(23)-C(21)	108.7(6)
C(24)-C(23)-Zr(1)	75.5(4)	C(21)-C(23)-Zr(1)	70.5(3)
C(23)-C(24)-C(25)	109.3(6)	C(23)-C(24)-Zr(1)	73.6(5)
C(25)-C(24)-Zr(1)	70.5(3)	C(24)-C(25)-C(22)	108.7(5)
C(24)-C(25)-Zr(1)	77.5(4)	C(22)-C(25)-Zr(1)	72.6(3)
N(1)-Si(31)-C(33)	109.2(2)	N(1)-Si(31)-C(32)	114.26(19)
C(33)-Si(31)-C(32)	103.4(3)	N(1)-Si(31)-C(34)	106.3(3)
C(33)-Si(31)-C(34)	114.9(2)	C(32)-Si(31)-C(34)	109.1(4)
N(1)-Si(41)-C(44)	112.1(2)	N(1)-Si(41)-C(43)	109.0(3)
C(44)-Si(41)-C(43)	107.1(3)	N(1)-Si(41)-C(42)	110.9(2)
C(44)-Si(41)-C(42)	107.0(3)	C(43)-Si(41)-C(42)	110.7(3)

Tabelle 20: Atomkoordinaten von **28**

	x	y	z	U(eq)
B	8870(1)	2080(1)	-299(1)	32(1)
C(11)	8538(1)	1271(1)	-1151(1)	34(1)
C(12)	7355(1)	921(1)	-1489(1)	34(1)
C(13)	6424(1)	1646(1)	-1675(1)	41(1)
C(14)	5413(1)	1084(2)	-1986(1)	55(1)
C(15)	5335(1)	-177(2)	-2102(1)	60(1)
C(16)	6262(1)	-909(1)	-1913(1)	55(1)
C(17)	7278(1)	-359(1)	-1607(1)	41(1)
C(18)	8381(1)	-866(1)	-1345(1)	48(1)
C(19)	9097(1)	36(1)	-1091(1)	43(1)
C(21)	9668(1)	3222(1)	-347(1)	39(1)
C(22)	9052(1)	4174(1)	-941(1)	37(1)
C(23)	8085(1)	4781(1)	-929(1)	45(1)
C(24)	7670(1)	5623(1)	-1560(1)	56(1)
C(25)	8217(1)	5859(1)	-2194(1)	57(1)
C(26)	9182(1)	5251(1)	-2217(1)	52(1)
C(27)	9598(1)	4393(1)	-1592(1)	42(1)
C(28)	10565(1)	3611(1)	-1439(1)	51(1)
C(29)	10614(1)	2947(1)	-743(1)	50(1)
N(31)	8488(1)	1834(1)	417(1)	33(1)
C(32)	8715(1)	2582(1)	1192(1)	42(1)
C(33)	7661(1)	3106(1)	1361(1)	48(1)
C(34)	6859(1)	2082(1)	1434(1)	48(1)
C(35)	6676(1)	1249(1)	662(1)	44(1)
C(36)	7762(1)	800(1)	504(1)	35(1)

Tabelle 21: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **28**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
B	26(1)	33(1)	36(1)	-1(1)	5(1)	2(1)
C(11)	34(1)	38(1)	33(1)	-2(1)	11(1)	-2(1)
C(12)	38(1)	37(1)	26(1)	1(1)	8(1)	-4(1)
C(13)	42(1)	43(1)	38(1)	7(1)	5(1)	2(1)
C(14)	37(1)	70(1)	52(1)	13(1)	1(1)	1(1)
C(15)	47(1)	72(1)	55(1)	7(1)	-4(1)	-23(1)
C(16)	62(1)	45(1)	50(1)	-3(1)	1(1)	-18(1)
C(17)	50(1)	38(1)	33(1)	-4(1)	8(1)	-6(1)
C(18)	59(1)	38(1)	46(1)	-9(1)	12(1)	8(1)
C(19)	40(1)	49(1)	41(1)	-8(1)	12(1)	8(1)
C(21)	34(1)	43(1)	40(1)	-5(1)	7(1)	-9(1)
C(22)	40(1)	32(1)	40(1)	-7(1)	10(1)	-11(1)
C(23)	49(1)	35(1)	53(1)	-5(1)	17(1)	-5(1)
C(24)	61(1)	36(1)	68(1)	-3(1)	10(1)	2(1)
C(25)	79(1)	36(1)	50(1)	2(1)	1(1)	-9(1)
C(26)	71(1)	45(1)	40(1)	-6(1)	13(1)	-23(1)
C(27)	46(1)	39(1)	41(1)	-10(1)	13(1)	-18(1)
C(28)	41(1)	61(1)	58(1)	-10(1)	23(1)	-16(1)
C(29)	30(1)	57(1)	65(1)	-3(1)	11(1)	-7(1)
N(31)	32(1)	33(1)	32(1)	-3(1)	7(1)	-1(1)
C(32)	48(1)	44(1)	32(1)	-7(1)	7(1)	-6(1)
C(33)	66(1)	42(1)	38(1)	-6(1)	20(1)	4(1)
C(34)	52(1)	53(1)	44(1)	2(1)	23(1)	8(1)
C(35)	40(1)	50(1)	43(1)	2(1)	14(1)	-3(1)
C(36)	40(1)	34(1)	32(1)	0(1)	10(1)	-2(1)

Tabelle 22: Bindungslängen [\AA] von **28**

B-N(31)	1.390(4)	B-C(21)	1.605(4)
B-C(11)	1.613(4)	C(11)-C(12)	1.502(4)
C(11)-C(19)	1.504(4)	C(12)-C(13)	1.379(3)
C(12)-C(17)	1.402(4)	C(13)-C(14)	1.389(4)
C(14)-C(15)	1.382(4)	C(15)-C(16)	1.379(4)
C(16)-C(17)	1.387(4)	C(17)-C(18)	1.455(4)
C(18)-C(19)	1.326(3)	C(21)-C(22)	1.501(3)
C(21)-C(29)	1.506(4)	C(22)-C(23)	1.381(4)
C(22)-C(27)	1.412(4)	C(23)-C(24)	1.384(3)
C(24)-C(25)	1.392(4)	C(25)-C(26)	1.384(4)
C(26)-C(27)	1.389(3)	C(27)-C(28)	1.451(4)
C(28)-C(29)	1.335(4)	N(31)-C(36)	1.471(3)
N(31)-C(32)	1.473(4)	C(32)-C(33)	1.520(4)
C(33)-C(34)	1.520(4)	C(34)-C(35)	1.525(4)
C(35)-C(36)	1.521(4)		

Tabelle 23: Bindungswinkel [$^\circ$] von **28**

N(31)-B-C(21)	121.94(13)	N(31)-B-C(11)	123.44(19)
C(21)-B-C(11)	114.61(16)	C(12)-C(11)-C(19)	101.61(18)
C(12)-C(11)-B	119.17(11)	C(19)-C(11)-B	113.98(15)
C(13)-C(12)-C(17)	120.48(17)	C(13)-C(12)-C(11)	130.2(2)
C(17)-C(12)-C(11)	109.37(12)	C(12)-C(13)-C(14)	118.7(2)

C(15)-C(14)-C(13)	120.87(16)	C(16)-C(15)-C(14)	120.79(18)
C(15)-C(16)-C(17)	118.9(2)	C(16)-C(17)-C(12)	120.26(15)
C(16)-C(17)-C(18)	132.0(2)	C(12)-C(17)-C(18)	107.73(14)
C(19)-C(18)-C(17)	109.7(2)	C(18)-C(19)-C(11)	111.6(2)
C(22)-C(21)-C(29)	101.25(19)	C(22)-C(21)-B	109.4(2)
C(29)-C(21)-B	115.29(18)	C(23)-C(22)-C(27)	120.64(17)
C(23)-C(22)-C(21)	129.65(15)	C(27)-C(22)-C(21)	109.7(2)
C(22)-C(23)-C(24)	118.77(17)	C(23)-C(24)-C(25)	120.8(2)
C(26)-C(25)-C(24)	121.02(18)	C(25)-C(26)-C(27)	118.59(17)
C(26)-C(27)-C(22)	120.2(2)	C(26)-C(27)-C(28)	132.19(15)
C(22)-C(27)-C(28)	107.64(18)	C(29)-C(28)-C(27)	109.41(16)
C(28)-C(29)-C(21)	112.00(18)	B-N(31)-C(36)	124.71(11)
B-N(31)-C(32)	125.57(18)	C(36)-N(31)-C(32)	109.70(16)
N(31)-C(32)-C(33)	111.14(15)	C(32)-C(33)-C(34)	110.9(2)
C(33)-C(34)-C(35)	110.04(17)	C(36)-C(35)-C(34)	111.23(15)
N(31)-C(36)-C(35)	111.6(2)		

Tabelle 24: Atomkoordinaten von **36**

	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	5331(1)	-737(1)	7530(1)	24(1)
Cl(1)	6202(1)	-2216(1)	5988(1)	36(1)
Cl(2)	6173(1)	-2160(1)	9177(1)	40(1)
B(1)	3642(4)	2167(3)	7499(3)	26(1)
C(11)	5545(3)	1523(2)	7358(2)	26(1)
C(12)	6466(3)	950(2)	8275(2)	30(1)
C(13)	7899(4)	100(3)	7828(3)	36(1)
C(14)	7861(4)	114(3)	6630(3)	34(1)
C(15)	6409(3)	960(3)	6342(2)	31(1)
C(21)	2801(3)	933(2)	7635(2)	25(1)
C(22)	2700(3)	137(3)	8655(2)	31(1)
C(23)	2472(4)	-1066(3)	8370(3)	37(1)
C(24)	2473(4)	-1044(3)	7171(3)	36(1)
C(25)	2700(3)	178(3)	6715(3)	30(1)
N(1)	2809(3)	3417(2)	7516(2)	29(1)
C(30)	3649(3)	4560(2)	7338(3)	30(1)
C(31)	5572(4)	4143(3)	7083(5)	65(1)
C(32)	3082(4)	5360(3)	6248(3)	55(1)
C(33)	3304(5)	5299(3)	8448(4)	62(1)
Si(40)	594(1)	3675(1)	7639(1)	32(1)
C(41)	-522(4)	5320(3)	7886(4)	66(1)
C(42)	-7(4)	3188(3)	6285(3)	51(1)
C(43)	-185(4)	2751(3)	8925(3)	48(1)

Tabelle 25: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **36**

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Zr(1)	24(1)	19(1)	28(1)	-4(1)	-2(1)	1(1)
Cl(1)	40(1)	29(1)	36(1)	-11(1)	2(1)	-2(1)
Cl(2)	48(1)	31(1)	35(1)	2(1)	-8(1)	4(1)
B(1)	28(2)	25(2)	23(1)	-3(1)	-4(1)	-2(1)
C(11)	26(1)	18(1)	33(1)	-3(1)	-1(1)	-4(1)
C(12)	30(2)	27(1)	35(2)	-5(1)	-9(1)	-5(1)
C(13)	24(2)	30(2)	54(2)	-5(1)	-12(1)	-3(1)

C(14)	25(2)	30(2)	47(2)	-8(1)	3(1)	-5(1)
C(15)	31(2)	28(1)	33(2)	-4(1)	1(1)	-6(1)
C(21)	21(1)	21(1)	29(1)	-4(1)	0(1)	2(1)
C(22)	29(2)	29(1)	31(2)	-2(1)	5(1)	0(1)
C(23)	30(2)	25(1)	53(2)	4(1)	5(1)	-4(1)
C(24)	27(2)	24(1)	58(2)	-10(1)	-4(1)	-4(1)
C(25)	23(1)	29(1)	36(2)	-5(1)	-6(1)	-1(1)
N(1)	26(1)	20(1)	40(1)	-3(1)	-3(1)	-3(1)
C(30)	20(1)	13(1)	59(2)	-2(1)	-6(1)	-5(1)
C(31)	28(2)	32(2)	137(4)	6(2)	-10(2)	-11(1)
C(32)	48(2)	38(2)	76(3)	12(2)	3(2)	-12(2)
C(33)	64(3)	40(2)	92(3)	-13(2)	-27(2)	-14(2)
Si(40)	24(1)	28(1)	44(1)	-6(1)	-2(1)	0(1)
C(41)	33(2)	39(2)	122(4)	-12(2)	-1(2)	0(2)
C(42)	31(2)	66(2)	53(2)	-8(2)	-10(2)	1(2)
C(43)	31(2)	54(2)	55(2)	-5(2)	10(2)	-3(2)

Tabelle 26: Bindungslängen [Å] von **36**

Zr(1)-Cl(2)	2.4375(8)	Zr(1)-Cl(1)	2.4432(7)
B(1)-N(1)	1.383(4)	B(1)-C(11)	1.587(4)
B(1)-C(21)	1.609(4)	C(11)-C(12)	1.415(4)
C(11)-C(15)	1.423(4)	C(12)-C(13)	1.419(4)
C(13)-C(14)	1.399(4)	C(14)-C(15)	1.413(4)
C(21)-C(25)	1.414(4)	C(21)-C(22)	1.415(4)
C(22)-C(23)	1.414(4)	C(23)-C(24)	1.395(4)
C(24)-C(25)	1.420(4)	N(1)-C(30)	1.521(3)
N(1)-Si(40)	1.794(2)	C(30)-C(33)	1.540(5)
C(30)-C(32)	1.544(4)	C(30)-C(31)	1.568(4)
Si(40)-C(42)	1.852(3)	Si(40)-C(41)	1.852(3)
Si(40)-C(43)	1.860(3)		

Tabelle 27: Bindungswinkel [°] von **36**

Cl(2)-Zr(1)-Cl(1)	99.33(3)	N(1)-B(1)-C(11)	133.3(2)
N(1)-B(1)-C(21)	125.8(3)	C(11)-B(1)-C(21)	100.9(2)
C(12)-C(11)-C(15)	105.5(2)	C(12)-C(11)-B(1)	124.9(2)
C(15)-C(11)-B(1)	125.1(2)	C(12)-C(11)-Zr(1)	73.17(14)
C(15)-C(11)-Zr(1)	72.91(14)	B(1)-C(11)-Zr(1)	100.06(16)
C(11)-C(12)-C(13)	109.7(3)	C(11)-C(12)-Zr(1)	73.42(14)
C(13)-C(12)-Zr(1)	76.70(16)	C(14)-C(13)-C(12)	107.4(3)
C(14)-C(13)-Zr(1)	74.07(17)	C(12)-C(13)-Zr(1)	70.38(15)
C(13)-C(14)-C(15)	107.9(3)	C(13)-C(14)-Zr(1)	73.98(17)
C(15)-C(14)-Zr(1)	70.23(15)	C(14)-C(15)-C(11)	109.5(3)
C(14)-C(15)-Zr(1)	76.99(16)	C(11)-C(15)-Zr(1)	73.47(14)
C(25)-C(21)-C(22)	106.0(2)	C(25)-C(21)-B(1)	124.4(2)
C(22)-C(21)-B(1)	124.7(2)	C(25)-C(21)-Zr(1)	73.37(15)
C(22)-C(21)-Zr(1)	73.13(15)	B(1)-C(21)-Zr(1)	99.09(16)
C(23)-C(22)-C(21)	109.3(3)	C(23)-C(22)-Zr(1)	76.60(16)
C(21)-C(22)-Zr(1)	73.55(15)	C(24)-C(23)-C(22)	107.8(3)
C(24)-C(23)-Zr(1)	74.16(17)	C(22)-C(23)-Zr(1)	70.64(15)
C(23)-C(24)-C(25)	107.7(3)	C(23)-C(24)-Zr(1)	74.00(18)
C(25)-C(24)-Zr(1)	70.74(15)	C(21)-C(25)-C(24)	109.1(3)
C(21)-C(25)-Zr(1)	73.38(15)	C(24)-C(25)-Zr(1)	76.42(16)
B(1)-N(1)-C(30)	124.2(2)	B(1)-N(1)-Si(40)	116.58(19)
C(30)-N(1)-Si(40)	118.97(17)	N(1)-C(30)-C(33)	109.2(3)
N(1)-C(30)-C(32)	109.2(2)	C(33)-C(30)-C(32)	114.1(2)
N(1)-C(30)-C(31)	111.4(2)	C(33)-C(30)-C(31)	107.7(3)
C(32)-C(30)-C(31)	105.1(3)	N(1)-Si(40)-C(42)	107.45(13)

N(1)-Si(40)-C(41)	116.39(14)	C(42)-Si(40)-C(41)	108.27(19)
N(1)-Si(40)-C(43)	110.23(14)	C(42)-Si(40)-C(43)	111.59(16)
C(41)-Si(40)-C(43)	102.92(18)		

Tabelle 28: Atomkoordinaten von **38**

	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	7075(1)	2500	8723(1)	19(1)
N(1)	8580(4)	2500	5924(2)	31(1)
B(1)	8398(4)	2500	6847(2)	27(1)
Cl(1)	8642(1)	2500	10284(1)	31(1)
Cl(2)	3932(1)	2500	9046(1)	28(1)
C(1)	8111(3)	1276(2)	7451(1)	26(1)
C(2)	9217(3)	894(2)	8280(1)	29(1)
C(3)	8187(3)	151(2)	8834(1)	28(1)
C(4)	6392(3)	15(2)	8363(1)	24(1)
C(5)	6334(3)	724(2)	7513(1)	23(1)
C(6)	4669(3)	762(2)	6902(1)	28(1)
C(7)	3194(3)	92(2)	7131(1)	32(1)
C(8)	3274(3)	-625(2)	7964(2)	31(1)
C(9)	4826(3)	-667(2)	8577(1)	28(1)
C(10)	8702(4)	1321(3)	5390(2)	45(1)
C(41)	3194(14)	2500	3289(10)	48(4)
Cl(3)	3859(19)	2500	4471(10)	106(2)
Cl(4)	813(11)	2500	3092(10)	77(2)
C(41B)	3251(15)	2500	3419(11)	26(4)
Cl(3B)	3550(30)	2500	4617(11)	74(4)
Cl(4B)	1000(30)	2500	2880(20)	65(4)

Tabelle 29: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **38**

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Zr(1)	18(1)	19(1)	21(1)	0	3(1)	0
N(1)	35(1)	30(1)	31(1)	0	13(1)	0
B(1)	22(1)	26(2)	35(2)	0	10(1)	0
Cl(1)	33(1)	33(1)	24(1)	0	-2(1)	0
Cl(2)	20(1)	28(1)	36(1)	0	6(1)	0
C(1)	27(1)	22(1)	30(1)	-3(1)	11(1)	2(1)
C(2)	22(1)	24(1)	40(1)	-3(1)	5(1)	4(1)
C(3)	29(1)	21(1)	32(1)	1(1)	0(1)	5(1)
C(4)	28(1)	17(1)	25(1)	0(1)	3(1)	2(1)
C(5)	28(1)	17(1)	25(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
C(6)	35(1)	25(1)	23(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(7)	28(1)	32(1)	34(1)	-6(1)	-4(1)	-1(1)
C(8)	30(1)	25(1)	39(1)	-4(1)	8(1)	-6(1)
C(9)	35(1)	20(1)	30(1)	3(1)	6(1)	-2(1)
C(10)	58(2)	40(1)	39(1)	-7(1)	18(1)	2(1)
C(41)	80(9)	38(6)	28(4)	0	7(4)	0
Cl(3)	64(3)	224(7)	29(3)	0	1(2)	0
Cl(4)	51(2)	122(5)	54(3)	0	-10(2)	0
C(41B)	20(7)	34(9)	24(6)	0	4(4)	0
Cl(3B)	57(4)	145(8)	20(3)	0	4(2)	0
Cl(4B)	56(4)	71(4)	60(7)	0	-24(4)	0

Tabelle 30: Bindungslängen [\AA] von **38**

N(1)-B(1)	1.376(4)	N(1)-C(10)#1	1.458(3)
N(1)-C(10)	1.458(3)	B(1)-C(1)#1	1.575(3)
B(1)-C(1)	1.575(3)	C(1)-C(2)	1.432(3)
C(1)-C(5)	1.440(3)	C(2)-C(3)	1.407(3)
C(3)-C(4)	1.420(3)	C(4)-C(9)	1.420(3)
C(4)-C(5)	1.442(3)	C(5)-C(6)	1.426(3)
C(6)-C(7)	1.365(3)	C(7)-C(8)	1.424(3)
C(8)-C(9)	1.364(3)	C(41)-Cl(3)	1.741(5)
C(41)-Cl(4)	1.742(5)	C(41)-H(41A)	0.81(6)
C(41)-H(41C)	1.08(8)	C(41B)-Cl(3B)	1.742(5)
C(41B)-Cl(4B)	1.743(5)	C(41B)-H(41A)	0.86(6)
C(41B)-H(41C)	1.14(8)		

Tabelle 31: Bindungswinkel [$^\circ$] von **38**

B(1)-N(1)-C(10)#1	123.18(13)	B(1)-N(1)-C(10)	123.18(13)
C(10)#1-N(1)-C(10)	113.6(3)	N(1)-B(1)-C(1)#1	126.05(12)
N(1)-B(1)-C(1)	126.05(12)	C(1)#1-B(1)-C(1)	107.2(2)
C(2)-C(1)-C(5)	105.20(16)	C(2)-C(1)-B(1)	126.7(2)
C(5)-C(1)-B(1)	122.73(19)	C(3)-C(2)-C(1)	110.49(17)
C(2)-C(3)-C(4)	108.03(17)	C(9)-C(4)-C(3)	132.39(18)
C(9)-C(4)-C(5)	120.42(18)	C(3)-C(4)-C(5)	107.18(16)
C(6)-C(5)-C(1)	131.83(18)	C(6)-C(5)-C(4)	119.10(17)
C(1)-C(5)-C(4)	109.07(16)	C(7)-C(6)-C(5)	118.74(18)
C(6)-C(7)-C(8)	121.73(19)	C(9)-C(8)-C(7)	121.55(19)
C(8)-C(9)-C(4)	118.43(18)	Cl(3)-C(41)-Cl(4)	108.6(8)
Cl(3)-C(41)-H(41A)	99(4)	Cl(4)-C(41)-H(41A)	103(4)
Cl(3)-C(41)-H(41C)	101(4)	Cl(4)-C(41)-H(41C)	130(4)
H(41A)-C(41)-H(41C)	31(5)	Cl(3B)-C(41B)-Cl(4B)	116.9(12)
Cl(3B)-C(41B)-H(41A)	114(4)	Cl(4B)-C(41B)-H(41A)	91(4)
Cl(3B)-C(41B)-H(41C)	117(4)	Cl(4B)-C(41B)-H(41C)	112(4)
H(41A)-C(41B)-H(41C)	29(5)		

Tabelle 32: Atomkoordinaten von **41**

	x	y	z	U(eq)
Zr	1986(1)	2600(1)	4782(1)	26(1)
Cl(1)	349(1)	3405(1)	4218(1)	36(1)
Cl(2)	698(1)	1905(1)	5479(1)	36(1)
B(1)	1107(4)	2662(2)	2485(2)	29(1)
N(1)	93(3)	2269(2)	1763(2)	32(1)
B(2)	3436(3)	2477(2)	7046(2)	31(1)
N(2)	3370(3)	2882(2)	7822(2)	33(1)
C(1)	1631(3)	2189(2)	3228(2)	29(1)
C(2)	2905(3)	2163(2)	3657(2)	31(1)
C(3)	3020(3)	1537(2)	4149(2)	33(1)
C(4)	1798(4)	1111(2)	3997(2)	34(1)
C(5)	935(3)	1534(2)	3467(2)	30(1)
C(6)	-368(3)	1287(2)	3270(2)	37(1)
C(7)	-754(4)	592(2)	3540(2)	48(1)
C(8)	103(4)	138(2)	4003(2)	50(1)
C(9)	1345(4)	383(2)	4242(2)	43(1)

C(11)	1822(3)	3539(2)	2453(2)	35(1)
C(12)	2439(4)	4140(2)	3236(2)	40(1)
C(13)	3672(4)	4290(2)	3385(2)	44(1)
C(14)	4025(4)	3814(2)	2735(2)	40(1)
C(15)	2929(3)	3370(2)	2161(2)	37(1)
C(16)	2985(4)	2873(3)	1468(2)	52(1)
C(17)	4142(5)	2817(3)	1358(3)	66(1)
C(18)	5209(5)	3243(3)	1922(3)	66(1)
C(19)	5172(4)	3748(3)	2612(3)	54(1)
Si(20)	55(1)	1255(1)	1273(1)	39(1)
C(21)	-53(5)	1293(3)	163(2)	53(1)
C(22)	-1265(5)	491(3)	1262(3)	61(1)
C(23)	1526(5)	837(3)	1732(3)	59(1)
Si(24)	-1004(1)	2883(1)	1268(1)	40(1)
C(25)	-1253(4)	3656(3)	2063(3)	56(1)
C(26)	-538(5)	3414(3)	476(3)	62(1)
C(27)	-2544(4)	2242(3)	737(3)	61(1)
C(31)	3399(3)	2956(2)	6301(2)	29(1)
C(32)	4171(3)	2890(2)	5785(2)	32(1)
C(33)	4040(3)	3523(2)	5284(2)	35(1)
C(34)	3223(3)	4036(2)	5523(2)	34(1)
C(35)	2777(3)	3667(2)	6115(2)	32(1)
C(36)	1852(4)	4013(2)	6402(2)	39(1)
C(37)	1461(4)	4715(2)	6136(2)	47(1)
C(38)	1970(4)	5104(2)	5601(2)	48(1)
C(39)	2819(4)	4782(2)	5290(2)	42(1)
C(41)	3728(3)	1541(2)	6992(2)	34(1)
C(42)	3339(4)	964(2)	6187(2)	41(1)
C(43)	4287(4)	641(3)	6039(3)	51(1)
C(44)	5433(4)	966(3)	6717(3)	48(1)
C(45)	5124(4)	1514(2)	7291(2)	40(1)
C(46)	6032(4)	1910(3)	8014(3)	57(1)
C(47)	7260(5)	1750(4)	8142(4)	77(2)
C(48)	7558(5)	1200(4)	7571(4)	80(2)
C(49)	6656(5)	805(3)	6868(4)	70(1)
Si(50)	4266(1)	3846(1)	8313(1)	41(1)
C(51)	5245(5)	3762(3)	9386(3)	58(1)
C(52)	3343(5)	4703(3)	8414(3)	61(1)
C(53)	5414(4)	4143(3)	7775(3)	56(1)
Si(54)	2581(1)	2334(1)	8394(1)	43(1)
C(55)	1154(4)	1678(3)	7674(3)	60(1)
C(56)	3555(5)	1675(3)	9054(3)	60(1)
C(57)	2018(5)	3060(3)	9083(3)	66(1)
C(60)	7523(6)	2076(5)	4553(5)	111(3)
Cl(3)	6960(2)	1624(1)	5265(1)	118(1)
Cl(4)	6484(2)	2623(2)	3979(2)	161(1)
C(70)	-1991(9)	3641(9)	7122(8)	113(4)
Cl(5)	-1154(5)	4044(4)	8138(4)	168(2)
Cl(6)	-1196(5)	3770(3)	6434(4)	184(3)
C(70')	-1520(34)	3158(20)	6912(20)	132(11)
Cl(5')	-699(11)	3921(13)	7804(9)	211(8)
Cl(6')	-2128(13)	3719(5)	6139(6)	148(4)
C(80)	4627(10)	527(9)	1845(7)	89(3)
Cl(7)	4021(6)	278(5)	761(4)	135(2)
Cl(8)	6166(2)	586(2)	2219(2)	119(1)
C(80')	4624(50)	210(28)	1620(28)	113(18)
Cl(7')	4553(17)	428(16)	797(14)	133(6)
Cl(8')	5560(10)	1169(5)	2449(6)	142(4)

Tabelle 33: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **41**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr	28(1)	26(1)	21(1)	1(1)	4(1)	0(1)
Cl(1)	38(1)	36(1)	32(1)	5(1)	6(1)	9(1)
Cl(2)	38(1)	37(1)	32(1)	7(1)	11(1)	-1(1)
B(1)	32(2)	31(2)	25(2)	2(2)	12(2)	3(2)
N(1)	33(2)	32(2)	25(1)	2(1)	5(1)	3(1)
B(2)	25(2)	33(2)	27(2)	1(2)	0(2)	0(2)
N(2)	38(2)	32(2)	25(1)	2(1)	5(1)	5(1)
C(1)	34(2)	28(2)	21(2)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(2)	32(2)	35(2)	23(2)	-1(1)	9(1)	2(1)
C(3)	36(2)	34(2)	26(2)	0(1)	5(1)	7(2)
C(4)	50(2)	26(2)	22(2)	-1(1)	8(2)	5(2)
C(5)	40(2)	25(2)	21(2)	-3(1)	5(1)	-3(1)
C(6)	39(2)	38(2)	24(2)	-1(2)	4(2)	-9(2)
C(7)	54(2)	44(2)	38(2)	-2(2)	12(2)	-19(2)
C(8)	80(3)	29(2)	31(2)	1(2)	11(2)	-16(2)
C(9)	68(3)	29(2)	26(2)	1(2)	9(2)	2(2)
C(11)	36(2)	35(2)	31(2)	5(2)	8(2)	-2(2)
C(12)	52(2)	31(2)	33(2)	2(2)	13(2)	-6(2)
C(13)	53(2)	37(2)	34(2)	2(2)	8(2)	-15(2)
C(14)	42(2)	42(2)	34(2)	8(2)	11(2)	-8(2)
C(15)	41(2)	40(2)	28(2)	9(2)	10(2)	-5(2)
C(16)	51(2)	66(3)	33(2)	-4(2)	15(2)	-12(2)
C(17)	68(3)	75(3)	59(3)	-3(2)	36(3)	0(3)
C(18)	51(3)	76(3)	76(3)	10(3)	32(3)	1(2)
C(19)	38(2)	63(3)	55(3)	11(2)	11(2)	-7(2)
Si(20)	52(1)	34(1)	26(1)	-1(1)	5(1)	4(1)
C(21)	71(3)	50(2)	31(2)	-3(2)	10(2)	4(2)
C(22)	83(3)	43(2)	44(2)	-5(2)	11(2)	-14(2)
C(23)	83(3)	47(2)	40(2)	-5(2)	10(2)	28(2)
Si(24)	40(1)	42(1)	32(1)	7(1)	2(1)	9(1)
C(25)	51(3)	58(3)	56(3)	5(2)	10(2)	22(2)
C(26)	74(3)	63(3)	48(3)	23(2)	11(2)	15(2)
C(27)	46(2)	70(3)	53(3)	8(2)	-4(2)	11(2)
C(31)	31(2)	28(2)	19(2)	-1(1)	0(1)	-2(1)
C(32)	24(2)	37(2)	25(2)	-2(1)	-2(1)	1(1)
C(33)	33(2)	36(2)	28(2)	0(2)	6(2)	-10(2)
C(34)	38(2)	27(2)	26(2)	-3(1)	-1(2)	-8(2)
C(35)	36(2)	27(2)	22(2)	-3(1)	-1(1)	-2(1)
C(36)	47(2)	40(2)	25(2)	-4(2)	6(2)	7(2)
C(37)	57(3)	41(2)	35(2)	-4(2)	4(2)	18(2)
C(38)	68(3)	28(2)	36(2)	-1(2)	1(2)	8(2)
C(39)	58(2)	27(2)	31(2)	0(2)	1(2)	-6(2)
C(41)	36(2)	35(2)	27(2)	3(1)	5(2)	6(2)
C(42)	49(2)	36(2)	32(2)	4(2)	5(2)	8(2)
C(43)	77(3)	43(2)	36(2)	4(2)	18(2)	18(2)
C(44)	54(2)	49(2)	49(2)	17(2)	21(2)	19(2)
C(45)	42(2)	40(2)	36(2)	13(2)	5(2)	9(2)
C(46)	53(3)	54(3)	51(3)	12(2)	-6(2)	9(2)
C(47)	47(3)	76(4)	90(4)	29(3)	-11(3)	3(3)
C(48)	43(3)	96(4)	115(5)	50(4)	26(3)	26(3)
C(49)	68(3)	78(4)	85(4)	34(3)	40(3)	35(3)
Si(50)	54(1)	33(1)	27(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(51)	72(3)	48(3)	37(2)	-1(2)	-5(2)	1(2)
C(52)	91(4)	39(2)	42(2)	-5(2)	7(2)	15(2)
C(53)	55(3)	48(2)	51(3)	5(2)	4(2)	-15(2)
Si(54)	53(1)	46(1)	30(1)	5(1)	15(1)	2(1)

C(55)	57(3)	68(3)	53(3)	12(2)	21(2)	-10(2)
C(56)	82(3)	58(3)	41(2)	15(2)	19(2)	12(2)
C(57)	81(3)	75(3)	52(3)	7(2)	34(3)	17(3)
C(60)	84(4)	165(7)	117(6)	75(5)	49(4)	61(5)
Cl(3)	153(2)	93(1)	137(2)	47(1)	75(1)	25(1)
Cl(4)	83(1)	180(2)	226(3)	130(2)	14(2)	28(1)
C(70)	63(6)	151(11)	141(10)	69(8)	39(6)	12(6)
Cl(5)	93(3)	221(5)	185(6)	69(4)	19(3)	28(3)
Cl(6)	176(4)	149(4)	297(8)	44(4)	177(5)	23(3)
Cl(5')	107(9)	343(19)	138(10)	-6(11)	-25(7)	69(11)
Cl(6')	267(13)	76(4)	107(5)	33(4)	52(8)	47(7)
C(80)	79(6)	126(11)	68(6)	30(7)	25(5)	12(6)
Cl(7)	141(5)	186(6)	68(2)	11(3)	19(3)	39(4)
Cl(8)	70(1)	138(2)	145(2)	43(2)	20(1)	18(1)
Cl(7')	145(15)	161(10)	102(9)	58(7)	44(10)	5(11)
Cl(8')	148(8)	91(5)	141(7)	11(5)	-24(6)	26(5)

Tabelle 34: Bindungslängen [\AA] von **41**

Zr-Cl(1)	2.4225(9)	Zr-Cl(2)	2.4304(9)
Zr-C(33)	2.505(3)	Zr-C(2)	2.505(3)
Zr-C(3)	2.511(3)	Zr-C(32)	2.516(3)
Zr-C(1)	2.557(3)	Zr-C(35)	2.568(3)
Zr-C(5)	2.569(3)	Zr-C(31)	2.572(3)
Zr-C(34)	2.602(3)	Zr-C(4)	2.613(3)
B(1)-N(1)	1.442(5)	B(1)-C(1)	1.570(5)
B(1)-C(11)	1.608(5)	N(1)-Si(24)	1.767(3)
N(1)-Si(20)	1.770(3)	B(2)-N(2)	1.434(5)
B(2)-C(31)	1.573(5)	B(2)-C(41)	1.613(5)
N(2)-Si(50)	1.769(3)	N(2)-Si(54)	1.775(3)
C(1)-C(2)	1.418(5)	C(1)-C(5)	1.448(5)
C(2)-C(3)	1.405(5)	C(3)-C(4)	1.424(5)
C(4)-C(9)	1.423(5)	C(4)-C(5)	1.424(5)
C(5)-C(6)	1.417(5)	C(6)-C(7)	1.372(5)
C(7)-C(8)	1.401(6)	C(8)-C(9)	1.347(6)
C(11)-C(12)	1.499(5)	C(11)-C(15)	1.515(5)
C(12)-C(13)	1.334(6)	C(13)-C(14)	1.454(6)
C(14)-C(19)	1.386(6)	C(14)-C(15)	1.401(5)
C(15)-C(16)	1.376(5)	C(16)-C(17)	1.385(6)
C(17)-C(18)	1.363(7)	C(18)-C(19)	1.371(7)
Si(20)-C(22)	1.856(5)	Si(20)-C(23)	1.856(4)
Si(20)-C(21)	1.872(4)	Si(24)-C(25)	1.851(4)
Si(24)-C(27)	1.857(5)	Si(24)-C(26)	1.874(5)
C(31)-C(32)	1.415(5)	C(31)-C(35)	1.450(5)
C(32)-C(33)	1.424(5)	C(33)-C(34)	1.424(5)
C(34)-C(39)	1.420(5)	C(34)-C(35)	1.432(5)
C(35)-C(36)	1.419(5)	C(36)-C(37)	1.364(5)
C(37)-C(38)	1.403(6)	C(38)-C(39)	1.348(6)
C(41)-C(42)	1.492(5)	C(41)-C(45)	1.515(5)
C(42)-C(43)	1.318(6)	C(43)-C(44)	1.460(6)
C(44)-C(49)	1.388(6)	C(44)-C(45)	1.396(6)
C(45)-C(46)	1.388(6)	C(46)-C(47)	1.396(7)
C(47)-C(48)	1.389(9)	C(48)-C(49)	1.363(8)
Si(50)-C(52)	1.860(5)	Si(50)-C(53)	1.861(5)
Si(50)-C(51)	1.870(4)	Si(54)-C(55)	1.858(5)
Si(54)-C(57)	1.863(5)	Si(54)-C(56)	1.865(5)
C(60)-Cl(4)	1.704(6)	C(60)-Cl(3)	1.743(7)
C(70)-Cl(6)	1.698(11)	C(70)-Cl(5)	1.723(14)
C(70')-Cl(6')	1.72(3)	C(70')-Cl(5')	1.80(4)
C(80)-Cl(8)	1.655(11)	C(80)-Cl(7)	1.752(13)

C(80')-Cl(7')	1.48(5)	C(80')-Cl(8')	1.97(4)
---------------	---------	---------------	---------

Tabelle 35: Bindungswinkel [°] von **41**

Cl(1)-Zr-Cl(2)	90.95(3)	Cl(1)-Zr-C(33)	108.69(9)
Cl(2)-Zr-C(33)	133.66(8)	Cl(1)-Zr-C(2)	107.52(8)
Cl(2)-Zr-C(2)	135.15(8)	C(33)-Zr-C(2)	79.23(11)
Cl(1)-Zr-C(3)	133.97(8)	Cl(2)-Zr-C(3)	107.68(9)
C(33)-Zr-C(3)	88.52(12)	C(2)-Zr-C(3)	32.53(11)
Cl(1)-Zr-C(32)	136.20(8)	Cl(2)-Zr-C(32)	106.46(8)
C(33)-Zr-C(32)	32.95(12)	C(2)-Zr-C(32)	88.15(11)
C(3)-Zr-C(32)	79.10(11)	Cl(1)-Zr-C(1)	79.68(8)
Cl(2)-Zr-C(1)	121.13(8)	C(33)-Zr-C(1)	103.83(11)
C(2)-Zr-C(1)	32.51(11)	C(3)-Zr-C(1)	54.52(11)
C(32)-Zr-C(1)	120.18(11)	Cl(1)-Zr-C(35)	89.62(8)
Cl(2)-Zr-C(35)	85.84(8)	C(33)-Zr-C(35)	53.95(12)
C(2)-Zr-C(35)	133.18(11)	C(3)-Zr-C(35)	132.29(11)
C(32)-Zr-C(35)	53.26(11)	C(1)-Zr-C(35)	150.78(11)
Cl(1)-Zr-C(5)	85.93(8)	Cl(2)-Zr-C(5)	89.06(8)
C(33)-Zr-C(5)	132.54(11)	C(2)-Zr-C(5)	53.38(11)
C(3)-Zr-C(5)	53.81(11)	C(32)-Zr-C(5)	132.90(11)
C(1)-Zr-C(5)	32.83(11)	C(35)-Zr-C(5)	173.18(11)
Cl(1)-Zr-C(31)	121.49(8)	Cl(2)-Zr-C(31)	79.10(8)
C(33)-Zr-C(31)	54.72(11)	C(2)-Zr-C(31)	119.90(11)
C(3)-Zr-C(31)	103.50(11)	C(32)-Zr-C(31)	32.28(11)
C(1)-Zr-C(31)	152.31(11)	C(35)-Zr-C(31)	32.78(11)
C(5)-Zr-C(31)	149.89(11)	Cl(1)-Zr-C(34)	83.00(8)
Cl(2)-Zr-C(34)	117.28(8)	C(33)-Zr-C(34)	32.32(12)
C(2)-Zr-C(34)	105.54(11)	C(3)-Zr-C(34)	120.73(12)
C(32)-Zr-C(34)	53.23(12)	C(1)-Zr-C(34)	118.87(11)
C(35)-Zr-C(34)	32.15(11)	C(5)-Zr-C(34)	151.45(11)
C(31)-Zr-C(34)	53.95(11)	Cl(1)-Zr-C(4)	117.07(8)
Cl(2)-Zr-C(4)	82.30(8)	C(33)-Zr-C(4)	120.59(12)
C(2)-Zr-C(4)	52.86(11)	C(3)-Zr-C(4)	32.19(12)
C(32)-Zr-C(4)	105.12(12)	C(1)-Zr-C(4)	53.64(11)
C(35)-Zr-C(4)	150.80(11)	C(5)-Zr-C(4)	31.89(11)
C(31)-Zr-C(4)	118.30(11)	C(34)-Zr-C(4)	152.89(12)
N(1)-B(1)-C(1)	120.7(3)	N(1)-B(1)-C(11)	118.2(3)
C(1)-B(1)-C(11)	120.4(3)	B(1)-N(1)-Si(24)	117.7(2)
B(1)-N(1)-Si(20)	122.2(2)	Si(24)-N(1)-Si(20)	119.3(2)
N(2)-B(2)-C(31)	121.5(3)	N(2)-B(2)-C(41)	118.1(3)
C(31)-B(2)-C(41)	120.0(3)	B(2)-N(2)-Si(50)	121.8(2)
B(2)-N(2)-Si(54)	119.2(2)	Si(50)-N(2)-Si(54)	118.1(2)
C(2)-C(1)-C(5)	105.4(3)	C(2)-C(1)-B(1)	126.9(3)
C(5)-C(1)-B(1)	126.0(3)	C(2)-C(1)-Zr	71.7(2)
C(5)-C(1)-Zr	74.0(2)	B(1)-C(1)-Zr	130.3(2)
C(3)-C(2)-C(1)	110.7(3)	C(3)-C(2)-Zr	74.0(2)
C(1)-C(2)-Zr	75.8(2)	C(2)-C(3)-C(4)	107.4(3)
C(2)-C(3)-Zr	73.5(2)	C(4)-C(3)-Zr	77.8(2)
C(9)-C(4)-C(3)	133.1(3)	C(9)-C(4)-C(5)	119.2(3)
C(3)-C(4)-C(5)	107.7(3)	C(9)-C(4)-Zr	124.9(2)
C(3)-C(4)-Zr	70.0(2)	C(5)-C(4)-Zr	72.4(2)
C(6)-C(5)-C(4)	120.0(3)	C(6)-C(5)-C(1)	131.4(3)
C(4)-C(5)-C(1)	108.6(3)	C(6)-C(5)-Zr	116.9(2)
C(4)-C(5)-Zr	75.8(2)	C(1)-C(5)-Zr	73.1(2)
C(7)-C(6)-C(5)	118.0(4)	C(6)-C(7)-C(8)	121.6(4)
C(9)-C(8)-C(7)	121.8(4)	C(8)-C(9)-C(4)	118.9(4)
C(12)-C(11)-C(15)	101.6(3)	C(12)-C(11)-B(1)	120.3(3)
C(15)-C(11)-B(1)	107.0(3)	C(13)-C(12)-C(11)	111.5(3)
C(12)-C(13)-C(14)	110.0(3)	C(19)-C(14)-C(15)	120.1(4)

C(19)-C(14)-C(13)	132.2(4)	C(15)-C(14)-C(13)	107.6(3)
C(16)-C(15)-C(14)	120.2(4)	C(16)-C(15)-C(11)	130.6(3)
C(14)-C(15)-C(11)	109.3(3)	C(15)-C(16)-C(17)	118.6(4)
C(18)-C(17)-C(16)	121.1(4)	C(17)-C(18)-C(19)	121.2(4)
C(18)-C(19)-C(14)	118.8(4)	N(1)-Si(20)-C(22)	116.2(2)
N(1)-Si(20)-C(23)	111.7(2)	C(22)-Si(20)-C(23)	107.6(2)
N(1)-Si(20)-C(21)	108.0(2)	C(22)-Si(20)-C(21)	106.8(2)
C(23)-Si(20)-C(21)	106.0(2)	N(1)-Si(24)-C(25)	109.2(2)
N(1)-Si(24)-C(27)	110.1(2)	C(25)-Si(24)-C(27)	106.3(2)
N(1)-Si(24)-C(26)	113.8(2)	C(25)-Si(24)-C(26)	109.5(2)
C(27)-Si(24)-C(26)	107.7(2)	C(32)-C(31)-C(35)	105.4(3)
C(32)-C(31)-B(2)	126.4(3)	C(35)-C(31)-B(2)	127.0(3)
C(32)-C(31)-Zr	71.7(2)	C(35)-C(31)-Zr	73.5(2)
B(2)-C(31)-Zr	129.1(2)	C(31)-C(32)-C(33)	110.6(3)
C(31)-C(32)-Zr	76.0(2)	C(33)-C(32)-Zr	73.1(2)
C(32)-C(33)-C(34)	107.3(3)	C(32)-C(33)-Zr	74.0(2)
C(34)-C(33)-Zr	77.6(2)	C(39)-C(34)-C(33)	133.1(4)
C(39)-C(34)-C(35)	119.5(3)	C(33)-C(34)-C(35)	107.4(3)
C(39)-C(34)-Zr	122.6(2)	C(33)-C(34)-Zr	70.1(2)
C(35)-C(34)-Zr	72.6(2)	C(36)-C(35)-C(34)	119.3(3)
C(36)-C(35)-C(31)	131.7(3)	C(34)-C(35)-C(31)	109.1(3)
C(36)-C(35)-Zr	116.5(2)	C(34)-C(35)-Zr	75.2(2)
C(31)-C(35)-Zr	73.8(2)	C(37)-C(36)-C(35)	118.8(4)
C(36)-C(37)-C(38)	121.4(4)	C(39)-C(38)-C(37)	121.8(4)
C(38)-C(39)-C(34)	118.9(4)	C(42)-C(41)-C(45)	101.5(3)
C(42)-C(41)-B(2)	121.9(3)	C(45)-C(41)-B(2)	110.9(3)
C(43)-C(42)-C(41)	112.2(4)	C(42)-C(43)-C(44)	109.5(4)
C(49)-C(44)-C(45)	120.1(5)	C(49)-C(44)-C(43)	132.0(4)
C(45)-C(44)-C(43)	107.8(4)	C(46)-C(45)-C(44)	120.7(4)
C(46)-C(45)-C(41)	130.4(4)	C(44)-C(45)-C(41)	108.9(3)
C(45)-C(46)-C(47)	118.0(5)	C(48)-C(47)-C(46)	121.0(5)
C(49)-C(48)-C(47)	120.6(5)	C(48)-C(49)-C(44)	119.6(5)
N(2)-Si(50)-C(52)	115.1(2)	N(2)-Si(50)-C(53)	110.8(2)
C(52)-Si(50)-C(53)	109.2(2)	N(2)-Si(50)-C(51)	109.5(2)
C(52)-Si(50)-C(51)	106.9(2)	C(53)-Si(50)-C(51)	104.7(2)
N(2)-Si(54)-C(55)	109.9(2)	N(2)-Si(54)-C(57)	110.4(2)
C(55)-Si(54)-C(57)	105.6(2)	N(2)-Si(54)-C(56)	114.1(2)
C(55)-Si(54)-C(56)	108.6(2)	C(57)-Si(54)-C(56)	107.8(2)
Cl(4)-C(60)-Cl(3)	112.6(4)	Cl(6)-C(70)-Cl(5)	114.3(6)
Cl(6')-C(70')-Cl(5')	104.4(18)	Cl(8)-C(80)-Cl(7)	114.5(7)
Cl(7')-C(80')-Cl(8')	106.7(29)		

Tabelle 36: Atomkoordinaten von **43**

	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	5775(1)	-1565(1)	3098(1)	26(1)
Zr(2)	4489(1)	3485(1)	2625(1)	30(1)
Cl(1)	3848(1)	-2044(1)	3745(1)	44(1)
Cl(2)	5307(1)	-3465(1)	1620(1)	38(1)
Cl(3)	4718(1)	2286(1)	3359(1)	46(1)
Cl(4)	6609(1)	4913(1)	3316(1)	47(1)
C(32)	7138(3)	-435(3)	4799(3)	33(1)
C(34)	7185(3)	-2193(3)	3875(3)	41(1)
C(33)	6719(4)	-1559(3)	4670(3)	41(1)
C(75)	3582(3)	4951(3)	3054(3)	36(1)
C(73)	3163(4)	3999(4)	3976(3)	44(1)
C(35)	7905(3)	-1473(3)	3503(3)	33(1)
C(71)	2613(3)	3900(3)	2406(3)	33(1)
C(72)	2387(3)	3309(3)	2996(3)	39(1)

C(74)	3903(4)	5015(3)	4016(3)	43(1)
C(24)	5102(4)	-1135(3)	1704(3)	41(1)
C(23)	4708(4)	-510(3)	2564(3)	41(1)
C(31)	7910(3)	-357(3)	4081(3)	30(1)
C(65)	4631(4)	3467(3)	969(3)	40(1)
C(63)	4686(4)	1892(3)	1008(3)	44(1)
C(22)	5761(3)	261(3)	3341(3)	36(1)
C(25)	6419(3)	-740(3)	1952(3)	36(1)
N(11)	8477(3)	1825(2)	4627(2)	33(1)
N(51)	2379(3)	4233(2)	792(2)	32(1)
C(12)	9587(4)	2253(3)	5452(3)	44(1)
C(52)	1647(4)	4979(3)	1243(3)	40(1)
C(16)	8532(4)	2726(3)	4320(3)	49(1)
B(1)	8221(4)	574(3)	3667(3)	31(1)
C(56)	2131(4)	3745(3)	-347(3)	41(1)
C(61)	3375(4)	2816(3)	886(3)	37(1)
C(21)	6860(3)	160(3)	2970(3)	31(1)
C(55)	2451(4)	4680(4)	-662(3)	48(1)
C(54)	1707(4)	5439(4)	-218(3)	49(1)
C(13)	9655(4)	3334(3)	6383(3)	55(1)
C(15)	8581(5)	3808(3)	5235(4)	62(1)
C(64)	5425(4)	2897(3)	1032(3)	44(1)
C(53)	1912(4)	5913(3)	930(3)	45(1)
C(62)	3448(4)	1841(3)	936(3)	42(1)
C(14)	9679(5)	4248(4)	6093(4)	67(1)
B(2)	2240(4)	3268(3)	1160(3)	37(1)
C(41)	9318(3)	547(3)	3011(3)	38(1)
C(42)	10600(3)	683(3)	3473(3)	43(1)
C(81)	915(4)	2217(3)	664(3)	47(1)
C(82)	-265(4)	2374(4)	947(4)	61(1)
C(43)	11344(4)	167(4)	2682(3)	49(1)
C(44)	10956(4)	-1097(4)	2246(4)	57(1)
C(83)	-1335(4)	1248(4)	605(4)	62(1)
C(84)	-2529(5)	1358(5)	813(6)	102(2)

Tabelle 37: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **43**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr(1)	26(1)	22(1)	27(1)	10(1)	5(1)	8(1)
Zr(2)	39(1)	25(1)	30(1)	15(1)	8(1)	15(1)
Cl(1)	39(1)	40(1)	48(1)	15(1)	20(1)	13(1)
Cl(2)	41(1)	26(1)	37(1)	7(1)	8(1)	13(1)
Cl(3)	62(1)	41(1)	53(1)	33(1)	16(1)	25(1)
Cl(4)	45(1)	36(1)	54(1)	21(1)	10(1)	10(1)
C(32)	36(2)	34(2)	26(2)	15(2)	2(1)	9(2)
C(34)	41(2)	31(2)	53(2)	25(2)	-4(2)	9(2)
C(33)	43(2)	44(2)	38(2)	28(2)	0(2)	5(2)
C(75)	45(2)	26(2)	35(2)	11(2)	5(2)	18(2)
C(73)	50(2)	61(3)	35(2)	26(2)	17(2)	33(2)
C(35)	30(2)	31(2)	38(2)	16(2)	0(1)	12(2)
C(71)	37(2)	33(2)	34(2)	16(2)	9(2)	17(2)
C(72)	40(2)	42(2)	41(2)	24(2)	11(2)	17(2)
C(74)	55(2)	41(2)	28(2)	5(2)	3(2)	29(2)
C(24)	45(2)	34(2)	40(2)	19(2)	-9(2)	8(2)
C(23)	36(2)	35(2)	52(2)	20(2)	0(2)	16(2)
C(31)	28(2)	28(2)	32(2)	14(1)	1(1)	9(1)
C(65)	59(2)	36(2)	35(2)	20(2)	19(2)	23(2)
C(63)	65(3)	38(2)	36(2)	13(2)	15(2)	32(2)
C(22)	37(2)	26(2)	45(2)	16(2)	2(2)	14(2)

C(25)	44(2)	34(2)	30(2)	17(2)	5(2)	12(2)
N(11)	33(2)	27(2)	35(2)	14(1)	8(1)	7(1)
N(51)	34(2)	28(2)	33(2)	14(1)	-1(1)	9(1)
C(12)	39(2)	39(2)	35(2)	7(2)	1(2)	7(2)
C(52)	43(2)	38(2)	41(2)	17(2)	6(2)	19(2)
C(16)	59(3)	32(2)	54(3)	25(2)	11(2)	10(2)
B(1)	34(2)	26(2)	31(2)	13(2)	4(2)	9(2)
C(56)	46(2)	42(2)	33(2)	16(2)	2(2)	16(2)
C(61)	59(2)	26(2)	24(2)	10(1)	5(2)	17(2)
C(21)	36(2)	26(2)	34(2)	17(2)	4(1)	11(1)
C(55)	47(2)	58(3)	52(2)	35(2)	11(2)	22(2)
C(54)	40(2)	58(3)	70(3)	46(2)	12(2)	21(2)
C(13)	49(2)	42(2)	43(2)	3(2)	7(2)	2(2)
C(15)	81(3)	30(2)	76(3)	27(2)	32(3)	19(2)
C(64)	60(3)	45(2)	39(2)	22(2)	24(2)	31(2)
C(53)	36(2)	36(2)	68(3)	29(2)	4(2)	14(2)
C(62)	64(3)	24(2)	32(2)	10(2)	6(2)	14(2)
C(14)	67(3)	31(2)	64(3)	3(2)	26(3)	-2(2)
B(2)	45(2)	28(2)	34(2)	15(2)	2(2)	10(2)
C(41)	39(2)	37(2)	36(2)	20(2)	9(2)	10(2)
C(42)	36(2)	42(2)	41(2)	15(2)	10(2)	8(2)
C(81)	53(2)	35(2)	44(2)	20(2)	-4(2)	4(2)
C(82)	48(3)	46(3)	83(3)	33(2)	-3(2)	8(2)
C(43)	40(2)	50(2)	49(2)	19(2)	14(2)	11(2)
C(44)	54(3)	56(3)	54(3)	19(2)	10(2)	20(2)
C(83)	50(3)	53(3)	80(3)	37(3)	1(2)	8(2)
C(84)	65(4)	60(3)	179(7)	53(4)	26(4)	25(3)

Tabelle 38: Bindungslängen [Å] von **43**

Zr(1)-C(22)	2.431(3)	Zr(1)-C(21)	2.445(3)
Zr(1)-C(32)	2.447(3)	Zr(1)-C(25)	2.454(3)
Zr(1)-C(35)	2.458(3)	Zr(1)-C(31)	2.458(3)
Zr(1)-Cl(1)	2.4688(9)	Zr(1)-Cl(2)	2.4701(9)
Zr(1)-C(33)	2.523(4)	Zr(1)-C(34)	2.524(3)
Zr(1)-C(23)	2.532(3)	Zr(1)-C(24)	2.543(4)
Zr(2)-Cl(3)	2.4310(9)	Zr(2)-C(75)	2.445(3)
Zr(2)-C(65)	2.448(4)	Zr(2)-Cl(4)	2.4536(10)
Zr(2)-C(62)	2.455(4)	Zr(2)-C(71)	2.456(3)
Zr(2)-C(61)	2.458(3)	Zr(2)-C(72)	2.468(4)
Zr(2)-C(64)	2.537(4)	Zr(2)-C(74)	2.540(3)
Zr(2)-C(63)	2.541(4)	Zr(2)-C(73)	2.550(4)
C(32)-C(33)	1.417(5)	C(32)-C(31)	1.428(5)
C(34)-C(33)	1.376(6)	C(34)-C(35)	1.416(5)
C(75)-C(74)	1.412(5)	C(75)-C(71)	1.416(5)
C(73)-C(74)	1.389(6)	C(73)-C(72)	1.407(5)
C(35)-C(31)	1.417(5)	C(71)-C(72)	1.423(5)
C(71)-B(2)	1.626(5)	C(24)-C(23)	1.383(6)
C(24)-C(25)	1.418(5)	C(23)-C(22)	1.400(5)
C(31)-B(1)	1.621(5)	C(65)-C(64)	1.415(5)
C(65)-C(61)	1.419(5)	C(63)-C(64)	1.385(6)
C(63)-C(62)	1.406(6)	C(22)-C(21)	1.424(5)
C(25)-C(21)	1.416(5)	N(11)-C(12)	1.502(5)
N(11)-C(16)	1.502(5)	N(11)-B(1)	1.629(5)
N(51)-C(56)	1.491(4)	N(51)-C(52)	1.495(4)
N(51)-B(2)	1.631(5)	C(12)-C(13)	1.516(5)
C(52)-C(53)	1.520(5)	C(16)-C(15)	1.512(6)
B(1)-C(41)	1.623(5)	B(1)-C(21)	1.630(5)

C(56)-C(55)	1.521(5)	C(61)-C(62)	1.427(5)
C(61)-B(2)	1.618(6)	C(55)-C(54)	1.518(6)
C(54)-C(53)	1.506(6)	C(13)-C(14)	1.510(7)
C(15)-C(14)	1.520(7)	B(2)-C(81)	1.618(6)
C(41)-C(42)	1.526(5)	C(42)-C(43)	1.534(5)
C(81)-C(82)	1.492(6)	C(82)-C(83)	1.522(6)
C(43)-C(44)	1.498(6)	C(83)-C(84)	1.463(7)

Tabelle 39: Bindungswinkel [°] von **43**

C(22)-Zr(1)-C(21)	33.95(12)	C(22)-Zr(1)-C(32)	84.04(12)
C(21)-Zr(1)-C(32)	81.32(11)	C(22)-Zr(1)-C(25)	54.67(13)
C(21)-Zr(1)-C(25)	33.59(11)	C(32)-Zr(1)-C(25)	112.06(11)
C(22)-Zr(1)-C(35)	111.35(11)	C(21)-Zr(1)-C(35)	82.88(11)
C(32)-Zr(1)-C(35)	54.65(12)	C(25)-Zr(1)-C(35)	90.20(12)
C(22)-Zr(1)-C(31)	80.92(11)	C(21)-Zr(1)-C(31)	60.61(11)
C(32)-Zr(1)-C(31)	33.86(11)	C(25)-Zr(1)-C(31)	83.51(11)
C(35)-Zr(1)-C(31)	33.50(11)	C(22)-Zr(1)-Cl(1)	94.72(9)
C(21)-Zr(1)-Cl(1)	128.64(8)	C(32)-Zr(1)-Cl(1)	94.84(9)
C(25)-Zr(1)-Cl(1)	134.28(9)	C(35)-Zr(1)-Cl(1)	135.08(9)
C(31)-Zr(1)-Cl(1)	128.63(8)	C(22)-Zr(1)-Cl(2)	135.97(9)
C(21)-Zr(1)-Cl(2)	120.65(8)	C(32)-Zr(1)-Cl(2)	136.55(9)
C(25)-Zr(1)-Cl(2)	88.20(9)	C(35)-Zr(1)-Cl(2)	88.97(8)
C(31)-Zr(1)-Cl(2)	121.38(8)	Cl(1)-Zr(1)-Cl(2)	97.04(3)
C(22)-Zr(1)-C(33)	115.42(13)	C(21)-Zr(1)-C(33)	113.10(12)
C(32)-Zr(1)-C(33)	33.10(12)	C(25)-Zr(1)-C(33)	138.89(12)
C(35)-Zr(1)-C(33)	53.96(13)	C(31)-Zr(1)-C(33)	55.62(11)
Cl(2)-Zr(1)-C(33)	108.17(10)	C(22)-Zr(1)-C(34)	134.92(12)
C(21)-Zr(1)-C(34)	114.02(12)	C(32)-Zr(1)-C(34)	54.00(12)
C(25)-Zr(1)-C(34)	122.11(13)	C(35)-Zr(1)-C(34)	32.99(12)
C(31)-Zr(1)-C(34)	55.43(11)	Cl(1)-Zr(1)-C(34)	103.59(9)
Cl(2)-Zr(1)-C(34)	82.57(9)	C(33)-Zr(1)-C(34)	31.63(13)
C(22)-Zr(1)-C(23)	32.70(12)	C(21)-Zr(1)-C(23)	55.42(12)
C(32)-Zr(1)-C(23)	114.90(12)	C(25)-Zr(1)-C(23)	53.84(13)
C(35)-Zr(1)-C(23)	138.15(12)	C(31)-Zr(1)-C(23)	112.47(11)
Cl(1)-Zr(1)-C(23)	81.74(10)	Cl(2)-Zr(1)-C(23)	108.12(9)
C(33)-Zr(1)-C(23)	141.73(13)	C(34)-Zr(1)-C(23)	167.60(12)
C(22)-Zr(1)-C(24)	53.79(12)	C(21)-Zr(1)-C(24)	55.38(11)
C(32)-Zr(1)-C(24)	135.02(12)	C(25)-Zr(1)-C(24)	32.90(12)
C(35)-Zr(1)-C(24)	122.21(13)	C(31)-Zr(1)-C(24)	114.29(12)
Cl(1)-Zr(1)-C(24)	102.71(10)	Cl(2)-Zr(1)-C(24)	82.22(9)
C(33)-Zr(1)-C(24)	168.10(12)	C(34)-Zr(1)-C(24)	150.96(14)
C(23)-Zr(1)-C(24)	31.61(13)	Cl(3)-Zr(2)-C(75)	135.37(9)
Cl(3)-Zr(2)-C(65)	135.47(9)	C(75)-Zr(2)-C(65)	87.96(12)
Cl(3)-Zr(2)-Cl(4)	97.69(4)	C(75)-Zr(2)-Cl(4)	91.90(9)
C(65)-Zr(2)-Cl(4)	88.77(10)	Cl(3)-Zr(2)-C(62)	92.49(9)
C(75)-Zr(2)-C(62)	111.91(12)	C(65)-Zr(2)-C(62)	54.39(13)
Cl(4)-Zr(2)-C(62)	133.21(10)	Cl(3)-Zr(2)-C(71)	125.95(9)
C(75)-Zr(2)-C(71)	33.57(12)	C(65)-Zr(2)-C(71)	82.34(12)
Cl(4)-Zr(2)-C(71)	124.61(9)	C(62)-Zr(2)-C(71)	82.12(13)
Cl(3)-Zr(2)-C(61)	125.95(8)	C(75)-Zr(2)-C(61)	82.38(12)
C(65)-Zr(2)-C(61)	33.63(13)	Cl(4)-Zr(2)-C(61)	121.96(9)
C(62)-Zr(2)-C(61)	33.78(11)	C(71)-Zr(2)-C(61)	60.53(12)
Cl(3)-Zr(2)-C(72)	92.63(9)	C(75)-Zr(2)-C(72)	54.41(13)
C(65)-Zr(2)-C(72)	111.51(13)	Cl(4)-Zr(2)-C(72)	137.93(9)
C(62)-Zr(2)-C(72)	86.55(14)	C(71)-Zr(2)-C(72)	33.59(11)
C(61)-Zr(2)-C(72)	81.67(13)	Cl(3)-Zr(2)-C(64)	105.07(9)
C(75)-Zr(2)-C(64)	119.54(12)	C(65)-Zr(2)-C(64)	32.92(12)
Cl(4)-Zr(2)-C(64)	79.49(10)	C(62)-Zr(2)-C(64)	53.80(14)
C(71)-Zr(2)-C(64)	113.68(12)	C(61)-Zr(2)-C(64)	55.59(13)

C(72)-Zr(2)-C(64)	136.41(13)	Cl(3)-Zr(2)-C(74)	104.89(9)
C(75)-Zr(2)-C(74)	32.85(12)	C(65)-Zr(2)-C(74)	119.60(12)
Cl(4)-Zr(2)-C(74)	84.29(10)	C(62)-Zr(2)-C(74)	136.46(14)
C(71)-Zr(2)-C(74)	55.25(12)	C(61)-Zr(2)-C(74)	113.50(12)
C(72)-Zr(2)-C(74)	53.66(13)	C(64)-Zr(2)-C(74)	147.49(13)
Cl(3)-Zr(2)-C(63)	82.18(9)	C(75)-Zr(2)-C(63)	137.19(12)
C(65)-Zr(2)-C(63)	53.67(12)	Cl(4)-Zr(2)-C(63)	104.02(10)
C(62)-Zr(2)-C(63)	32.64(13)	C(71)-Zr(2)-C(63)	113.24(12)
C(61)-Zr(2)-C(63)	55.37(12)	C(72)-Zr(2)-C(63)	117.79(13)
C(64)-Zr(2)-C(63)	31.66(13)	C(74)-Zr(2)-C(63)	168.48(13)
Cl(3)-Zr(2)-C(73)	82.10(9)	C(75)-Zr(2)-C(73)	53.71(13)
C(65)-Zr(2)-C(73)	136.93(12)	Cl(4)-Zr(2)-C(73)	109.04(10)
C(62)-Zr(2)-C(73)	117.58(14)	C(71)-Zr(2)-C(73)	55.07(12)
C(61)-Zr(2)-C(73)	112.76(13)	C(72)-Zr(2)-C(73)	32.52(12)
C(64)-Zr(2)-C(73)	168.33(13)	C(74)-Zr(2)-C(73)	31.66(13)
C(63)-Zr(2)-C(73)	144.92(14)	C(33)-C(32)-C(31)	109.6(3)
C(33)-C(32)-Zr(1)	76.4(2)	C(31)-C(32)-Zr(1)	73.51(19)
C(33)-C(34)-C(35)	108.1(3)	C(33)-C(34)-Zr(1)	74.1(2)
C(35)-C(34)-Zr(1)	70.93(19)	C(34)-C(33)-C(32)	107.9(3)
C(34)-C(33)-Zr(1)	74.2(2)	C(32)-C(33)-Zr(1)	70.49(19)
C(74)-C(75)-C(71)	110.1(3)	C(74)-C(75)-Zr(2)	77.3(2)
C(71)-C(75)-Zr(2)	73.64(19)	C(74)-C(73)-C(72)	107.9(3)
C(74)-C(73)-Zr(2)	73.7(2)	C(72)-C(73)-Zr(2)	70.5(2)
C(34)-C(35)-C(31)	109.8(3)	C(34)-C(35)-Zr(1)	76.1(2)
C(31)-C(35)-Zr(1)	73.26(19)	C(75)-C(71)-C(72)	104.6(3)
C(75)-C(71)-B(2)	127.5(3)	C(72)-C(71)-B(2)	123.4(3)
C(75)-C(71)-Zr(2)	72.8(2)	C(72)-C(71)-Zr(2)	73.7(2)
B(2)-C(71)-Zr(2)	99.9(2)	C(73)-C(72)-C(71)	109.8(3)
C(73)-C(72)-Zr(2)	77.0(2)	C(71)-C(72)-Zr(2)	72.8(2)
C(73)-C(74)-C(75)	107.5(3)	C(73)-C(74)-Zr(2)	74.6(2)
C(75)-C(74)-Zr(2)	69.90(19)	C(23)-C(24)-C(25)	107.5(3)
C(23)-C(24)-Zr(1)	73.7(2)	C(25)-C(24)-Zr(1)	70.07(19)
C(24)-C(23)-C(22)	108.1(3)	C(24)-C(23)-Zr(1)	74.7(2)
C(22)-C(23)-Zr(1)	69.68(19)	C(35)-C(31)-C(32)	104.6(3)
C(35)-C(31)-B(1)	123.4(3)	C(32)-C(31)-B(1)	127.3(3)
C(35)-C(31)-Zr(1)	73.24(19)	C(32)-C(31)-Zr(1)	72.64(19)
B(1)-C(31)-Zr(1)	99.8(2)	C(64)-C(65)-C(61)	110.6(3)
C(64)-C(65)-Zr(2)	77.0(2)	C(61)-C(65)-Zr(2)	73.5(2)
C(64)-C(63)-C(62)	108.1(3)	C(64)-C(63)-Zr(2)	74.0(2)
C(62)-C(63)-Zr(2)	70.3(2)	C(23)-C(22)-C(21)	110.1(3)
C(23)-C(22)-Zr(1)	77.6(2)	C(21)-C(22)-Zr(1)	73.56(18)
C(21)-C(25)-C(24)	109.9(3)	C(21)-C(25)-Zr(1)	72.85(19)
C(24)-C(25)-Zr(1)	77.0(2)	C(12)-N(11)-C(16)	109.7(3)
C(12)-N(11)-B(1)	114.8(3)	C(16)-N(11)-B(1)	114.2(3)
C(56)-N(51)-C(52)	110.0(3)	C(56)-N(51)-B(2)	112.5(3)
C(52)-N(51)-B(2)	115.6(3)	N(11)-C(12)-C(13)	111.5(3)
N(51)-C(52)-C(53)	112.1(3)	N(11)-C(16)-C(15)	110.9(3)
C(31)-B(1)-C(41)	114.0(3)	C(31)-B(1)-N(11)	108.9(3)
C(41)-B(1)-N(11)	113.4(3)	C(31)-B(1)-C(21)	99.1(3)
C(41)-B(1)-C(21)	112.9(3)	N(11)-B(1)-C(21)	107.4(3)
N(51)-C(56)-C(55)	111.1(3)	C(65)-C(61)-C(62)	103.9(3)
C(65)-C(61)-B(2)	127.4(3)	C(62)-C(61)-B(2)	124.2(3)
C(65)-C(61)-Zr(2)	72.8(2)	C(62)-C(61)-Zr(2)	73.0(2)
B(2)-C(61)-Zr(2)	100.0(2)	C(25)-C(21)-C(22)	104.4(3)
C(25)-C(21)-B(1)	124.9(3)	C(22)-C(21)-B(1)	126.3(3)
C(25)-C(21)-Zr(1)	73.56(19)	C(22)-C(21)-Zr(1)	72.48(19)
B(1)-C(21)-Zr(1)	100.1(2)	C(54)-C(55)-C(56)	110.8(3)
C(53)-C(54)-C(55)	110.2(3)	C(14)-C(13)-C(12)	111.1(4)
C(16)-C(15)-C(14)	111.6(4)	C(63)-C(64)-C(65)	107.2(4)
C(63)-C(64)-Zr(2)	74.3(2)	C(65)-C(64)-Zr(2)	70.1(2)
C(54)-C(53)-C(52)	111.8(3)	C(63)-C(62)-C(61)	110.2(4)
C(63)-C(62)-Zr(2)	77.0(2)	C(61)-C(62)-Zr(2)	73.2(2)

C(13)-C(14)-C(15)	110.5(3)	C(81)-B(2)-C(61)	110.7(3)
C(81)-B(2)-C(71)	115.0(3)	C(61)-B(2)-C(71)	99.5(3)
C(81)-B(2)-N(51)	113.8(3)	C(61)-B(2)-N(51)	108.3(3)
C(71)-B(2)-N(51)	108.4(3)	C(42)-C(41)-B(1)	120.6(3)
C(41)-C(42)-C(43)	114.5(3)	C(82)-C(81)-B(2)	121.4(4)
C(81)-C(82)-C(83)	112.5(4)	C(44)-C(43)-C(42)	113.6(3)
C(84)-C(83)-C(82)	114.4(4)		

Tabelle 40: Atomkoordinaten von **44**

	x	y	z	U(eq)
Hf(1)	8128(1)	1787(1)	5375(1)	16(1)
Cl(1)	8428(1)	410(1)	3845(1)	28(1)
Cl(2)	10046(1)	2925(1)	5887(1)	30(1)
N(1)	4818(3)	1962(3)	6636(2)	23(1)
B(1)	5850(3)	1945(4)	6263(3)	23(1)
C(11)	6981(3)	998(3)	6709(3)	22(1)
C(12)	8138(3)	1418(3)	7384(3)	23(1)
C(13)	9029(3)	517(3)	7219(3)	24(1)
C(14)	8457(3)	-448(3)	6422(3)	25(1)
C(15)	7206(3)	-140(3)	6101(3)	24(1)
C(21)	6159(3)	2817(4)	5292(3)	25(1)
C(22)	7045(3)	3865(3)	5510(3)	28(1)
C(23)	7464(3)	4059(3)	4516(3)	30(1)
C(24)	6898(3)	3123(3)	3694(3)	30(1)
C(25)	6116(3)	2351(4)	4163(3)	29(1)
C(31)	3798(3)	2854(4)	6158(3)	33(1)
C(32)	4658(3)	1152(4)	7589(3)	31(1)

Tabelle 41: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **44**

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Hf(1)	18(1)	18(1)	14(1)	1(1)	6(1)	3(1)
Cl(1)	33(1)	31(1)	24(1)	-7(1)	13(1)	4(1)
Cl(2)	28(1)	29(1)	33(1)	3(1)	3(1)	-7(1)
N(1)	22(1)	28(1)	22(1)	-3(1)	10(1)	2(1)
B(1)	25(2)	25(2)	21(2)	-2(1)	9(2)	4(1)
C(11)	23(2)	26(2)	19(1)	7(1)	11(1)	2(1)
C(12)	31(2)	26(2)	13(1)	3(1)	7(1)	2(1)
C(13)	24(2)	28(2)	22(2)	10(1)	7(1)	3(1)
C(14)	28(2)	20(2)	28(2)	8(1)	12(1)	5(1)
C(15)	25(2)	23(2)	25(2)	6(1)	8(1)	-1(1)
C(21)	22(2)	30(2)	27(2)	6(1)	9(1)	14(1)
C(22)	35(2)	21(2)	30(2)	4(1)	14(1)	10(1)
C(23)	35(2)	27(2)	32(2)	14(1)	14(2)	13(1)
C(24)	31(2)	42(2)	20(2)	13(1)	10(2)	18(1)
C(25)	22(2)	38(2)	26(2)	5(2)	6(1)	11(1)
C(31)	26(2)	36(2)	38(2)	-6(2)	12(2)	9(2)
C(32)	31(2)	35(2)	32(2)	-1(2)	17(1)	-2(2)

Tabelle 42: Bindungslängen [Å] von **44**

Hf(1)-Cl(1)	2.4000(8)	Hf(1)-Cl(2)	2.4089(8)
N(1)-B(1)	1.370(5)	N(1)-C(32)	1.458(4)
N(1)-C(31)	1.464(4)	B(1)-C(21)	1.574(5)
B(1)-C(11)	1.583(5)	C(11)-C(15)	1.414(5)
C(11)-C(12)	1.427(4)	C(12)-C(13)	1.415(4)
C(13)-C(14)	1.401(5)	C(14)-C(15)	1.419(4)
C(21)-C(25)	1.431(5)	C(21)-C(22)	1.436(5)
C(22)-C(23)	1.417(5)	C(23)-C(24)	1.396(5)
C(24)-C(25)	1.409(5)		

Tabelle 43: Bindungswinkel [°] von **44**

Cl(1)-Hf(1)-Cl(2)	99.58(3)	B(1)-N(1)-C(32)	123.2(3)
B(1)-N(1)-C(31)	123.1(3)	C(32)-N(1)-C(31)	113.6(3)
N(1)-B(1)-C(21)	128.2(3)	N(1)-B(1)-C(11)	126.6(3)
C(21)-B(1)-C(11)	105.2(3)	C(15)-C(11)-C(12)	105.4(3)
C(15)-C(11)-B(1)	123.3(3)	C(12)-C(11)-B(1)	125.1(3)
C(15)-C(11)-Hf(1)	73.63(17)	C(12)-C(11)-Hf(1)	72.84(17)
B(1)-C(11)-Hf(1)	96.59(19)	C(13)-C(12)-C(11)	109.2(3)
C(13)-C(12)-Hf(1)	77.02(18)	C(11)-C(12)-Hf(1)	73.36(17)
C(14)-C(13)-C(12)	108.0(3)	C(14)-C(13)-Hf(1)	74.34(18)
C(12)-C(13)-Hf(1)	70.11(17)	C(13)-C(14)-C(15)	107.3(3)
C(13)-C(14)-Hf(1)	73.70(17)	C(15)-C(14)-Hf(1)	70.41(17)
C(11)-C(15)-C(14)	109.9(3)	C(11)-C(15)-Hf(1)	72.99(17)
C(14)-C(15)-Hf(1)	76.77(18)	C(25)-C(21)-C(22)	105.1(3)
C(25)-C(21)-B(1)	124.8(3)	C(22)-C(21)-B(1)	123.6(3)
C(25)-C(21)-Hf(1)	72.90(17)	C(22)-C(21)-Hf(1)	72.59(18)
B(1)-C(21)-Hf(1)	96.8(2)	C(23)-C(22)-C(21)	108.9(3)
C(23)-C(22)-Hf(1)	76.79(19)	C(21)-C(22)-Hf(1)	73.39(18)
C(24)-C(23)-C(22)	108.3(3)	C(24)-C(23)-Hf(1)	73.98(19)
C(22)-C(23)-Hf(1)	70.22(18)	C(23)-C(24)-C(25)	107.9(3)
C(23)-C(24)-Hf(1)	74.03(19)	C(25)-C(24)-Hf(1)	70.57(18)
C(24)-C(25)-C(21)	109.6(3)	C(24)-C(25)-Hf(1)	76.66(19)
C(21)-C(25)-Hf(1)	73.25(18)		

Tabelle 44: Atomkoordinaten von **46**

	x	y	z	U(eq)
Hf	6702(1)	8533(1)	3033(1)	28(1)
B	5473(4)	6948(3)	-76(3)	29(1)
Cl(1)	7704(1)	11033(1)	4497(1)	41(1)
Cl(2)	7038(1)	7954(1)	4745(1)	43(1)
N(11)	4979(3)	6421(2)	-1447(2)	27(1)
C(12)	5935(3)	6141(3)	-2294(3)	32(1)
C(13)	6013(4)	7049(4)	-2881(4)	41(1)
C(14)	4475(4)	6866(4)	-3674(4)	46(1)
C(15)	3479(4)	7099(4)	-2801(4)	40(1)
C(16)	3454(3)	6182(3)	-2218(3)	31(1)
C(21)	8152(3)	8724(3)	1625(3)	35(1)
C(22)	9231(4)	8897(4)	2745(3)	41(1)
C(23)	8859(4)	7653(4)	2698(3)	40(1)
C(24)	7550(3)	6704(3)	1563(3)	34(1)
C(25)	7114(3)	7349(3)	853(3)	30(1)
C(31)	4563(3)	7396(3)	927(3)	30(1)

C(32)	4221(3)	6773(3)	1662(3)	34(1)
C(33)	3994(4)	7747(4)	2842(3)	40(1)
C(34)	4243(4)	8993(4)	2890(3)	41(1)
C(35)	4614(3)	8796(3)	1732(3)	35(1)
C(41)	460(5)	7693(5)	-929(7)	84(2)
C(42)	-7(5)	7392(6)	-2240(8)	94(2)
C(43)	-659(5)	6076(6)	-3373(8)	110(3)
C(44)	-829(6)	5038(6)	-3084(8)	94(2)
C(45)	-407(6)	5252(7)	-1759(11)	110(3)
C(46)	275(6)	6652(7)	-619(8)	103(2)
C(47)	1245(8)	9159(8)	267(8)	133(3)

Tabelle 45: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **46**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hf	33(1)	24(1)	23(1)	11(1)	10(1)	9(1)
B	31(2)	26(2)	30(2)	16(1)	12(1)	11(1)
Cl(1)	46(1)	25(1)	38(1)	11(1)	7(1)	9(1)
Cl(2)	59(1)	43(1)	36(1)	27(1)	19(1)	16(1)
N(11)	27(1)	31(1)	27(1)	17(1)	12(1)	12(1)
C(12)	31(1)	43(2)	31(2)	22(1)	17(1)	20(1)
C(13)	38(2)	62(2)	47(2)	40(2)	24(2)	23(2)
C(14)	40(2)	76(3)	55(2)	52(2)	24(2)	30(2)
C(15)	36(2)	57(2)	49(2)	38(2)	19(1)	25(2)
C(16)	27(1)	39(2)	30(1)	20(1)	11(1)	13(1)
C(21)	33(2)	39(2)	36(2)	22(1)	14(1)	8(1)
C(22)	30(2)	47(2)	35(2)	15(2)	10(1)	7(1)
C(23)	39(2)	49(2)	31(2)	19(2)	10(1)	22(2)
C(24)	40(2)	33(2)	30(2)	15(1)	13(1)	18(1)
C(25)	30(1)	35(2)	26(1)	15(1)	13(1)	15(1)
C(31)	26(1)	30(1)	27(1)	13(1)	8(1)	8(1)
C(32)	33(2)	32(2)	30(2)	14(1)	12(1)	5(1)
C(33)	35(2)	47(2)	32(2)	17(2)	17(1)	7(1)
C(34)	36(2)	41(2)	35(2)	9(1)	16(1)	18(1)
C(35)	33(2)	35(2)	37(2)	18(1)	12(1)	14(1)
C(41)	37(2)	49(3)	127(5)	17(3)	33(3)	17(2)
C(42)	43(3)	72(4)	162(6)	52(4)	48(3)	24(2)
C(43)	45(3)	74(4)	173(7)	34(4)	45(3)	25(3)
C(44)	53(3)	55(3)	164(7)	43(4)	51(4)	27(2)
C(45)	64(3)	81(4)	234(9)	99(6)	81(5)	47(3)
C(46)	53(3)	92(4)	189(7)	76(5)	67(4)	44(3)
C(47)	108(5)	107(6)	145(7)	37(5)	48(5)	38(5)

Tabelle 46: Bindungslängen [\AA] von **46**

Hf-Cl(1)	2.4115(9)	Hf-Cl(2)	2.4139(9)
Hf-C(24)	2.447(3)	Hf-C(32)	2.447(3)
Hf-C(25)	2.451(3)	Hf-C(31)	2.455(3)
Hf-C(21)	2.456(3)	Hf-C(35)	2.461(3)
Hf-C(23)	2.535(3)	Hf-C(22)	2.539(3)
Hf-C(33)	2.545(3)	Hf-C(34)	2.548(3)
B-N(11)	1.371(4)	B-C(31)	1.579(4)
B-C(25)	1.582(4)	N(11)-C(12)	1.474(3)

N(11)-C(16)	1.475(4)	C(12)-C(13)	1.516(4)
C(13)-C(14)	1.516(5)	C(14)-C(15)	1.528(4)
C(15)-C(16)	1.522(4)	C(21)-C(25)	1.420(4)
C(21)-C(22)	1.420(5)	C(22)-C(23)	1.392(5)
C(23)-C(24)	1.416(4)	C(24)-C(25)	1.427(4)
C(31)-C(32)	1.424(4)	C(31)-C(35)	1.426(4)
C(32)-C(33)	1.418(4)	C(33)-C(34)	1.392(5)
C(34)-C(35)	1.419(5)	C(41)-C(42)	1.375(9)
C(41)-C(46)	1.414(9)	C(41)-C(47)	1.502(9)
C(42)-C(43)	1.367(8)	C(43)-C(44)	1.393(9)
C(44)-C(45)	1.427(10)	C(45)-C(46)	1.428(10)

Tabelle 47: Bindungswinkel [°] von **46**

Cl(1)-Hf-Cl(2)	99.19(3)	Cl(1)-Hf-C(24)	135.96(8)
Cl(2)-Hf-C(24)	93.20(8)	Cl(1)-Hf-C(32)	136.14(8)
Cl(2)-Hf-C(32)	93.45(8)	C(24)-Hf-C(32)	84.37(11)
Cl(1)-Hf-C(25)	120.35(7)	Cl(2)-Hf-C(25)	127.03(7)
C(24)-Hf-C(25)	33.88(10)	C(32)-Hf-C(25)	81.85(10)
Cl(1)-Hf-C(31)	120.55(7)	Cl(2)-Hf-C(31)	127.14(7)
C(24)-Hf-C(31)	81.84(10)	C(32)-Hf-C(31)	33.76(10)
C(25)-Hf-C(31)	61.73(9)	Cl(1)-Hf-C(21)	87.74(8)
Cl(2)-Hf-C(21)	134.31(8)	C(24)-Hf-C(21)	55.09(11)
C(32)-Hf-C(21)	112.37(10)	C(25)-Hf-C(21)	33.65(10)
C(31)-Hf-C(21)	84.06(10)	Cl(1)-Hf-C(35)	87.91(8)
Cl(2)-Hf-C(35)	134.49(8)	C(24)-Hf-C(35)	112.45(10)
C(32)-Hf-C(35)	54.98(11)	C(25)-Hf-C(35)	84.10(10)
C(31)-Hf-C(35)	33.71(10)	C(21)-Hf-C(35)	90.56(11)
Cl(1)-Hf-C(23)	107.87(8)	Cl(2)-Hf-C(23)	81.15(8)
C(24)-Hf-C(23)	32.96(10)	C(32)-Hf-C(23)	115.53(11)
C(25)-Hf-C(23)	55.28(10)	C(31)-Hf-C(23)	113.59(10)
C(21)-Hf-C(23)	54.08(11)	C(35)-Hf-C(23)	139.18(10)
Cl(1)-Hf-C(22)	81.70(8)	Cl(2)-Hf-C(22)	103.06(8)
C(24)-Hf-C(22)	54.30(11)	C(32)-Hf-C(22)	135.71(10)
C(25)-Hf-C(22)	55.35(10)	C(31)-Hf-C(22)	115.12(10)
C(21)-Hf-C(22)	32.99(10)	C(35)-Hf-C(22)	122.46(11)
C(23)-Hf-C(22)	31.85(12)	Cl(1)-Hf-C(33)	108.12(8)
Cl(2)-Hf-C(33)	81.47(8)	C(24)-Hf-C(33)	115.47(11)
C(32)-Hf-C(33)	32.92(10)	C(25)-Hf-C(33)	113.55(10)
C(31)-Hf-C(33)	55.19(10)	C(21)-Hf-C(33)	139.04(10)
C(35)-Hf-C(33)	53.94(11)	C(23)-Hf-C(33)	141.98(12)
C(22)-Hf-C(33)	168.60(10)	Cl(1)-Hf-C(34)	82.08(8)
Cl(2)-Hf-C(34)	103.34(8)	C(24)-Hf-C(34)	135.56(10)
C(32)-Hf-C(34)	54.11(11)	C(25)-Hf-C(34)	115.00(10)
C(31)-Hf-C(34)	55.23(10)	C(21)-Hf-C(34)	122.35(11)
C(35)-Hf-C(34)	32.85(11)	C(23)-Hf-C(34)	168.50(10)
C(22)-Hf-C(34)	150.85(12)	C(33)-Hf-C(34)	31.73(11)
N(11)-B-C(31)	127.4(3)	N(11)-B-C(25)	126.9(3)
C(31)-B-C(25)	105.5(2)	B-N(11)-C(12)	124.1(2)
B-N(11)-C(16)	123.4(2)	C(12)-N(11)-C(16)	112.2(2)
N(11)-C(12)-C(13)	110.6(2)	C(12)-C(13)-C(14)	111.4(3)
C(13)-C(14)-C(15)	110.6(3)	C(16)-C(15)-C(14)	110.9(3)
N(11)-C(16)-C(15)	110.5(2)	C(25)-C(21)-C(22)	109.4(3)
C(25)-C(21)-Hf	72.98(16)	C(22)-C(21)-Hf	76.75(18)
C(23)-C(22)-C(21)	107.6(3)	C(23)-C(22)-Hf	73.89(19)
C(21)-C(22)-Hf	70.27(17)	C(22)-C(23)-C(24)	108.3(3)
C(22)-C(23)-Hf	74.25(19)	C(24)-C(23)-Hf	70.12(17)
C(23)-C(24)-C(25)	109.0(3)	C(23)-C(24)-Hf	76.92(18)
C(25)-C(24)-Hf	73.19(16)	C(21)-C(25)-C(24)	105.6(3)
C(21)-C(25)-B	122.8(3)	C(24)-C(25)-B	125.1(3)

C(21)-C(25)-Hf	73.37(17)	C(24)-C(25)-Hf	72.93(16)
B-C(25)-Hf	96.20(17)	C(32)-C(31)-C(35)	105.4(3)
C(32)-C(31)-B	125.3(3)	C(35)-C(31)-B	122.8(3)
C(32)-C(31)-Hf	72.83(16)	C(35)-C(31)-Hf	73.37(17)
B-C(31)-Hf	96.12(18)	C(33)-C(32)-C(31)	109.3(3)
C(33)-C(32)-Hf	77.35(18)	C(31)-C(32)-Hf	73.41(16)
C(34)-C(33)-C(32)	108.0(3)	C(34)-C(33)-Hf	74.23(18)
C(32)-C(33)-Hf	69.74(17)	C(33)-C(34)-C(35)	107.8(3)
C(33)-C(34)-Hf	74.05(19)	C(35)-C(34)-Hf	70.21(17)
C(34)-C(35)-C(31)	109.4(3)	C(34)-C(35)-Hf	76.95(19)
C(31)-C(35)-Hf	72.92(17)	C(42)-C(41)-C(46)	122.7(6)
C(42)-C(41)-C(47)	121.6(7)	C(46)-C(41)-C(47)	115.7(7)
C(43)-C(42)-C(41)	124.3(7)	C(42)-C(43)-C(44)	113.7(8)
C(43)-C(44)-C(45)	125.9(6)	C(44)-C(45)-C(46)	117.6(6)
C(41)-C(46)-C(45)	115.8(7)		

Tabelle 48: Atomkoordinaten von **56**

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	7687(1)	1466(1)	2433(1)	24(1)
Cl(1)	9021(1)	2924(1)	2023(1)	35(1)
Cl(2)	8785(1)	72(1)	1754(1)	35(1)
C(1)	7315(4)	1621(3)	4003(3)	26(1)
C(7)	5158(4)	1345(3)	2198(3)	26(1)
C(8)	5528(4)	610(3)	1559(3)	31(1)
C(3)	9588(4)	1645(4)	3857(3)	35(1)
C(5)	7749(4)	533(3)	3857(3)	28(1)
C(6)	5530(4)	2419(3)	1933(3)	30(1)
C(9)	6033(4)	1212(4)	880(3)	38(1)
C(10)	6008(4)	2323(4)	1112(3)	34(1)
C(4)	9166(4)	556(4)	3816(3)	33(1)
C(2)	8462(4)	2300(3)	3965(3)	31(1)
N(2)	3630(3)	398(3)	3181(2)	33(1)
N(1)	5446(4)	2684(3)	4632(2)	33(1)
B(1)	5743(5)	1907(3)	4020(3)	26(1)
B(2)	4655(4)	1160(4)	3134(3)	29(1)
C(22)	2832(4)	-287(4)	2387(3)	42(1)
C(20)	4001(5)	3041(4)	4574(3)	49(1)
C(21)	6495(5)	3275(4)	5375(3)	43(1)
C(23)	3263(5)	159(4)	4069(3)	48(1)

Tabelle 49: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **56**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ti(1)	25(1)	22(1)	24(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
Cl(1)	38(1)	27(1)	42(1)	3(1)	12(1)	-7(1)
Cl(2)	41(1)	28(1)	37(1)	-4(1)	14(1)	6(1)
C(1)	30(2)	25(2)	21(2)	0(1)	5(2)	-2(2)
C(7)	20(2)	29(2)	29(2)	-1(2)	4(2)	1(2)
C(8)	28(2)	29(2)	34(2)	-8(2)	5(2)	-3(2)
C(3)	25(2)	49(3)	27(2)	-3(2)	-1(2)	-5(2)
C(5)	30(2)	32(2)	21(2)	1(2)	6(2)	1(2)
C(6)	28(2)	30(2)	29(2)	7(2)	2(2)	2(2)
C(9)	32(2)	52(3)	26(2)	-10(2)	1(2)	-3(2)

C(10)	30(2)	42(2)	27(2)	13(2)	1(2)	-1(2)
C(4)	30(2)	45(2)	22(2)	1(2)	1(2)	9(2)
C(2)	36(2)	35(2)	21(2)	-5(2)	6(2)	-10(2)
N(2)	24(2)	37(2)	39(2)	6(2)	9(1)	0(1)
N(1)	41(2)	31(2)	29(2)	2(1)	13(2)	7(2)
B(1)	35(2)	22(2)	24(2)	4(2)	12(2)	2(2)
B(2)	23(2)	28(2)	36(3)	3(2)	7(2)	3(2)
C(22)	26(2)	41(3)	53(3)	1(2)	1(2)	-7(2)
C(20)	58(3)	53(3)	41(3)	4(2)	22(2)	25(2)
C(21)	69(3)	34(2)	28(2)	-8(2)	17(2)	-2(2)
C(23)	30(2)	60(3)	57(3)	18(2)	17(2)	3(2)

Tabelle 50: Bindungslängen [\AA] von **56**

Ti(1)-C(6)	234.9(4)	Ti(1)-C(5)	235.1(4)
Ti(1)-Cl(2)	236.49(12)	Ti(1)-Cl(1)	237.41(12)
Ti(1)-C(2)	237.9(4)	Ti(1)-C(3)	239.3(4)
Ti(1)-C(8)	239.3(4)	Ti(1)-C(10)	240.4(4)
Ti(1)-C(4)	240.8(4)	Ti(1)-C(7)	241.7(4)
Ti(1)-C(9)	241.8(4)	Ti(1)-C(1)	242.1(4)
C(1)-C(2)	141.1(5)	C(1)-C(5)	142.3(5)
C(1)-B(1)	158.9(6)	C(7)-C(8)	140.7(5)
C(7)-C(6)	143.7(5)	C(7)-B(2)	158.8(6)
C(8)-C(9)	142.3(6)	C(3)-C(4)	138.4(6)
C(3)-C(2)	140.6(6)	C(5)-C(4)	141.0(5)
C(6)-C(10)	140.5(6)	C(9)-C(10)	139.4(6)
N(2)-B(2)	138.3(5)	N(2)-C(23)	146.4(5)
N(2)-C(22)	146.7(5)	N(1)-B(1)	138.3(5)
N(1)-C(21)	146.4(5)	N(1)-C(20)	146.4(5)
B(1)-B(2)	169.8(6)		

Tabelle 51: Bindungswinkel [$^\circ$] von **56**

C(6)-Ti(1)-C(5)	108.41(13)	C(6)-Ti(1)-Cl(2)	134.34(10)
C(5)-Ti(1)-Cl(2)	96.78(10)	C(6)-Ti(1)-Cl(1)	93.81(10)
C(5)-Ti(1)-Cl(1)	134.32(10)	Cl(2)-Ti(1)-Cl(1)	94.85(4)
C(6)-Ti(1)-C(2)	96.40(14)	C(5)-Ti(1)-C(2)	56.86(14)
Cl(2)-Ti(1)-C(2)	129.19(11)	Cl(1)-Ti(1)-C(2)	81.97(10)
C(6)-Ti(1)-C(3)	130.42(14)	C(5)-Ti(1)-C(3)	56.78(14)
Cl(2)-Ti(1)-C(3)	95.23(11)	Cl(1)-Ti(1)-C(3)	78.28(11)
C(2)-Ti(1)-C(3)	34.26(14)	C(6)-Ti(1)-C(8)	57.08(14)
C(5)-Ti(1)-C(8)	93.76(14)	Cl(2)-Ti(1)-C(8)	84.50(10)
Cl(1)-Ti(1)-C(8)	131.32(11)	C(2)-Ti(1)-C(8)	134.02(14)
C(3)-Ti(1)-C(8)	150.38(14)	C(6)-Ti(1)-C(10)	34.36(14)
C(5)-Ti(1)-C(10)	139.72(14)	Cl(2)-Ti(1)-C(10)	105.47(11)
Cl(1)-Ti(1)-C(10)	77.31(10)	C(2)-Ti(1)-C(10)	122.74(15)
C(3)-Ti(1)-C(10)	149.07(15)	C(8)-Ti(1)-C(10)	56.47(14)
C(6)-Ti(1)-C(4)	140.64(14)	C(5)-Ti(1)-C(4)	34.43(13)
Cl(2)-Ti(1)-C(4)	77.35(10)	Cl(1)-Ti(1)-C(4)	107.76(11)
C(2)-Ti(1)-C(4)	56.30(14)	C(3)-Ti(1)-C(4)	33.50(14)
C(8)-Ti(1)-C(4)	119.34(15)	C(10)-Ti(1)-C(4)	174.14(14)
C(6)-Ti(1)-C(7)	35.05(13)	C(5)-Ti(1)-C(7)	82.77(13)
Cl(2)-Ti(1)-C(7)	117.68(9)	Cl(1)-Ti(1)-C(7)	128.73(10)
C(2)-Ti(1)-C(7)	102.28(13)	C(3)-Ti(1)-C(7)	131.08(14)
C(8)-Ti(1)-C(7)	34.02(13)	C(10)-Ti(1)-C(7)	57.24(13)
C(4)-Ti(1)-C(7)	116.92(13)	C(6)-Ti(1)-C(9)	56.91(14)
C(5)-Ti(1)-C(9)	127.79(15)	Cl(2)-Ti(1)-C(9)	77.50(11)
Cl(1)-Ti(1)-C(9)	97.84(11)	C(2)-Ti(1)-C(9)	153.30(15)
C(3)-Ti(1)-C(9)	171.54(15)	C(8)-Ti(1)-C(9)	34.40(14)

C(10)-Ti(1)-C(9)	33.60(14)	C(4)-Ti(1)-C(9)	145.29(15)
C(7)-Ti(1)-C(9)	57.12(14)	C(6)-Ti(1)-C(1)	84.20(13)
C(5)-Ti(1)-C(1)	34.67(13)	Cl(2)-Ti(1)-C(1)	130.86(9)
Cl(1)-Ti(1)-C(1)	114.54(9)	C(2)-Ti(1)-C(1)	34.17(12)
C(3)-Ti(1)-C(1)	57.07(14)	C(8)-Ti(1)-C(1)	101.33(13)
C(10)-Ti(1)-C(1)	118.43(14)	C(4)-Ti(1)-C(1)	57.10(13)
C(7)-Ti(1)-C(1)	74.03(13)	C(9)-Ti(1)-C(1)	131.14(14)
C(2)-C(1)-C(5)	105.3(3)	C(2)-C(1)-B(1)	131.4(3)
C(5)-C(1)-B(1)	122.5(3)	C(2)-C(1)-Ti(1)	71.3(2)
C(5)-C(1)-Ti(1)	70.0(2)	B(1)-C(1)-Ti(1)	115.4(2)
C(8)-C(7)-C(6)	105.6(3)	C(8)-C(7)-B(2)	132.4(4)
C(6)-C(7)-B(2)	121.4(3)	C(8)-C(7)-Ti(1)	72.1(2)
C(6)-C(7)-Ti(1)	69.9(2)	B(2)-C(7)-Ti(1)	115.7(2)
C(7)-C(8)-C(9)	109.5(4)	C(7)-C(8)-Ti(1)	73.9(2)
C(9)-C(8)-Ti(1)	73.8(2)	C(4)-C(3)-C(2)	108.2(4)
C(4)-C(3)-Ti(1)	73.9(2)	C(2)-C(3)-Ti(1)	72.3(2)
C(4)-C(5)-C(1)	109.1(4)	C(4)-C(5)-Ti(1)	75.0(2)
C(1)-C(5)-Ti(1)	75.3(2)	C(10)-C(6)-C(7)	108.7(4)
C(10)-C(6)-Ti(1)	75.0(2)	C(7)-C(6)-Ti(1)	75.1(2)
C(10)-C(9)-C(8)	107.3(4)	C(10)-C(9)-Ti(1)	72.6(2)
C(8)-C(9)-Ti(1)	71.8(2)	C(9)-C(10)-C(6)	108.6(4)
C(9)-C(10)-Ti(1)	73.8(2)	C(6)-C(10)-Ti(1)	70.7(2)
C(3)-C(4)-C(5)	107.7(4)	C(3)-C(4)-Ti(1)	72.7(2)
C(5)-C(4)-Ti(1)	70.5(2)	C(3)-C(2)-C(1)	109.5(4)
C(3)-C(2)-Ti(1)	73.4(2)	C(1)-C(2)-Ti(1)	74.5(2)
B(2)-N(2)-C(23)	122.3(4)	B(2)-N(2)-C(22)	125.5(4)
C(23)-N(2)-C(22)	112.2(3)	B(1)-N(1)-C(21)	125.6(4)
B(1)-N(1)-C(20)	122.4(4)	C(21)-N(1)-C(20)	111.9(3)
N(1)-B(1)-C(1)	122.4(4)	N(1)-B(1)-B(2)	131.0(4)
C(1)-B(1)-B(2)	106.4(3)	N(2)-B(2)-C(7)	122.6(4)
N(2)-B(2)-B(1)	129.5(4)	C(7)-B(2)-B(1)	107.4(3)

Tabelle 52: Atomkoordinaten von **57**

	x	y	z	U(eq)
Zr	7675(1)	1499(1)	7396(1)	23(1)
C(11)	7305(2)	1638(1)	9004(1)	27(1)
C(12)	7772(2)	550(2)	8879(1)	29(1)
C(13)	9197(2)	592(2)	8830(1)	33(1)
C(14)	9607(2)	1693(2)	8871(1)	35(1)
C(15)	8450(2)	2338(2)	8976(1)	31(1)
B(1)	5721(2)	1914(2)	9014(1)	29(1)
B(2)	4614(2)	1197(2)	8144(1)	29(1)
C(21)	5044(2)	1401(1)	7201(1)	28(1)
C(22)	5388(2)	2468(2)	6924(1)	30(1)
C(23)	5834(2)	2379(2)	6095(1)	35(1)
C(24)	5838(2)	1266(2)	5869(1)	37(1)
C(25)	5364(2)	663(2)	6544(1)	32(1)
N(2)	3596(2)	434(1)	8220(1)	34(1)
C(27)	2757(2)	-231(2)	7458(2)	47(1)
C(26)	3286(2)	163(2)	9100(2)	46(1)
N(1)	5393(2)	2688(1)	9607(1)	33(1)
C(17)	3951(2)	3051(2)	9538(2)	47(1)
C(16)	6409(3)	3261(2)	10344(1)	43(1)
Cl(2)	8739(1)	12(1)	6694(1)	33(1)
Cl(1)	9059(1)	3004(1)	6959(1)	34(1)

Tabelle 53: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **57**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr	26(1)	24(1)	19(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
C(11)	31(1)	32(1)	17(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
C(12)	34(1)	31(1)	21(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(13)	32(1)	41(1)	24(1)	3(1)	3(1)	9(1)
C(14)	26(1)	52(1)	23(1)	-3(1)	1(1)	-5(1)
C(15)	36(1)	35(1)	21(1)	-5(1)	4(1)	-6(1)
B(1)	34(1)	31(1)	23(1)	4(1)	9(1)	0(1)
B(2)	26(1)	33(1)	29(1)	2(1)	6(1)	5(1)
C(21)	23(1)	32(1)	25(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
C(22)	30(1)	32(1)	27(1)	2(1)	2(1)	2(1)
C(23)	36(1)	43(1)	24(1)	9(1)	1(1)	0(1)
C(24)	35(1)	53(1)	19(1)	-5(1)	1(1)	-1(1)
C(25)	29(1)	34(1)	29(1)	-6(1)	1(1)	-4(1)
N(2)	25(1)	40(1)	37(1)	6(1)	6(1)	0(1)
C(27)	30(1)	51(1)	55(1)	2(1)	0(1)	-10(1)
C(26)	31(1)	60(1)	50(1)	18(1)	14(1)	-1(1)
N(1)	41(1)	34(1)	26(1)	2(1)	13(1)	6(1)
C(17)	54(1)	54(1)	38(1)	4(1)	19(1)	22(1)
C(16)	62(1)	41(1)	28(1)	-7(1)	15(1)	0(1)
Cl(2)	40(1)	30(1)	31(1)	-5(1)	11(1)	6(1)
Cl(1)	40(1)	29(1)	36(1)	3(1)	11(1)	-7(1)

Tabelle 54: Bindungslängen [\AA] von **57**

Zr-Cl(2)	2.4516(5)	Zr-Cl(1)	2.4614(5)
Zr-C(22)	2.4703(18)	Zr-C(12)	2.4766(17)
Zr-C(15)	2.5064(17)	Zr-C(25)	2.5137(18)
Zr-C(21)	2.5160(19)	Zr-C(11)	2.5178(17)
Zr-C(14)	2.5264(18)	Zr-C(23)	2.5319(18)
Zr-C(13)	2.5329(18)	Zr-C(24)	2.5395(19)
C(11)-C(15)	1.415(3)	C(11)-C(12)	1.431(3)
C(11)-B(1)	1.587(3)	C(12)-C(13)	1.413(3)
C(13)-C(14)	1.399(3)	C(14)-C(15)	1.418(3)
B(1)-N(1)	1.385(3)	B(1)-B(2)	1.708(3)
B(2)-N(2)	1.387(3)	B(2)-C(21)	1.585(3)
C(21)-C(25)	1.421(3)	C(21)-C(22)	1.430(3)
C(22)-C(23)	1.414(3)	C(23)-C(24)	1.398(3)
C(24)-C(25)	1.415(3)	N(2)-C(26)	1.456(3)
N(2)-C(27)	1.469(3)	N(1)-C(17)	1.456(3)
N(1)-C(16)	1.462(3)		

Tabelle 55: Bindungswinkel [$^\circ$] von **57**

Cl(2)-Zr-Cl(1)	96.87(2)	Cl(2)-Zr-C(22)	133.04(4)
Cl(1)-Zr-C(22)	94.88(5)	Cl(2)-Zr-C(12)	96.28(4)
Cl(1)-Zr-C(12)	133.10(5)	C(22)-Zr-C(12)	107.97(6)
Cl(2)-Zr-C(15)	129.98(5)	Cl(1)-Zr-C(15)	83.52(5)
C(22)-Zr-C(15)	96.44(6)	C(12)-Zr-C(15)	54.27(6)
Cl(2)-Zr-C(25)	84.68(5)	Cl(1)-Zr-C(25)	130.69(5)
C(22)-Zr-C(25)	54.24(7)	C(12)-Zr-C(25)	95.23(6)
C(15)-Zr-C(25)	131.55(6)	Cl(2)-Zr-C(21)	116.44(4)
Cl(1)-Zr-C(21)	128.11(4)	C(22)-Zr-C(21)	33.32(6)

C(12)-Zr-C(21)	83.78(6)	C(15)-Zr-C(21)	100.86(6)
C(25)-Zr-C(21)	32.83(6)	Cl(2)-Zr-C(11)	129.29(4)
Cl(1)-Zr-C(11)	114.84(4)	C(22)-Zr-C(11)	84.52(6)
C(12)-Zr-C(11)	33.28(6)	C(15)-Zr-C(11)	32.72(6)
C(25)-Zr-C(11)	100.63(6)	C(21)-Zr-C(11)	74.24(6)
Cl(2)-Zr-C(14)	97.85(5)	Cl(1)-Zr-C(14)	79.61(5)
C(22)-Zr-C(14)	129.01(6)	C(12)-Zr-C(14)	54.05(6)
C(15)-Zr-C(14)	32.72(6)	C(25)-Zr-C(14)	149.29(6)
C(21)-Zr-C(14)	128.68(6)	C(11)-Zr-C(14)	54.44(6)
Cl(2)-Zr-C(23)	106.42(5)	Cl(1)-Zr-C(23)	79.24(5)
C(22)-Zr-C(23)	32.80(6)	C(12)-Zr-C(23)	138.06(6)
C(15)-Zr-C(23)	122.52(7)	C(25)-Zr-C(23)	53.69(7)
C(21)-Zr-C(23)	54.65(6)	C(11)-Zr-C(23)	117.24(6)
C(14)-Zr-C(23)	149.41(7)	Cl(2)-Zr-C(13)	79.33(5)
Cl(1)-Zr-C(13)	107.65(5)	C(22)-Zr-C(13)	138.44(6)
C(12)-Zr-C(13)	32.74(6)	C(15)-Zr-C(13)	53.77(6)
C(25)-Zr-C(13)	120.89(7)	C(21)-Zr-C(13)	116.40(6)
C(11)-Zr-C(13)	54.51(6)	C(14)-Zr-C(13)	32.10(7)
C(23)-Zr-C(13)	170.71(7)	Cl(2)-Zr-C(24)	79.33(5)
Cl(1)-Zr-C(24)	99.10(5)	C(22)-Zr-C(24)	53.93(6)
C(12)-Zr-C(24)	127.56(7)	C(15)-Zr-C(24)	150.32(7)
C(25)-Zr-C(24)	32.51(7)	C(21)-Zr-C(24)	54.40(6)
C(11)-Zr-C(24)	128.63(6)	C(14)-Zr-C(24)	176.77(6)
C(23)-Zr-C(24)	32.01(7)	C(13)-Zr-C(24)	147.43(7)
C(15)-C(11)-C(12)	106.00(16)	C(15)-C(11)-B(1)	130.69(17)
C(12)-C(11)-B(1)	122.74(16)	C(15)-C(11)-Zr	73.20(10)
C(12)-C(11)-Zr	71.78(9)	B(1)-C(11)-Zr	113.24(11)
C(13)-C(12)-C(11)	108.85(17)	C(13)-C(12)-Zr	75.82(10)
C(11)-C(12)-Zr	74.94(10)	C(14)-C(13)-C(12)	107.94(17)
C(14)-C(13)-Zr	73.69(11)	C(12)-C(13)-Zr	71.44(10)
C(13)-C(14)-C(15)	108.03(17)	C(13)-C(14)-Zr	74.21(10)
C(15)-C(14)-Zr	72.87(10)	C(11)-C(15)-C(14)	109.08(17)
C(11)-C(15)-Zr	74.08(10)	C(14)-C(15)-Zr	74.42(10)
N(1)-B(1)-C(11)	122.10(17)	N(1)-B(1)-B(2)	129.07(17)
C(11)-B(1)-B(2)	108.64(15)	N(2)-B(2)-C(21)	122.18(17)
N(2)-B(2)-B(1)	127.78(17)	C(21)-B(2)-B(1)	109.57(15)
C(25)-C(21)-C(22)	105.67(16)	C(25)-C(21)-B(2)	131.63(17)
C(22)-C(21)-B(2)	122.16(16)	C(25)-C(21)-Zr	73.50(10)
C(22)-C(21)-Zr	71.59(10)	B(2)-C(21)-Zr	113.23(11)
C(23)-C(22)-C(21)	109.12(17)	C(23)-C(22)-Zr	75.99(11)
C(21)-C(22)-Zr	75.09(10)	C(24)-C(23)-C(22)	107.81(17)
C(24)-C(23)-Zr	74.29(11)	C(22)-C(23)-Zr	71.21(10)
C(23)-C(24)-C(25)	108.17(17)	C(23)-C(24)-Zr	73.69(10)
C(25)-C(24)-Zr	72.74(10)	C(24)-C(25)-C(21)	109.14(17)
C(24)-C(25)-Zr	74.75(11)	C(21)-C(25)-Zr	73.67(10)
B(2)-N(2)-C(26)	122.74(17)	B(2)-N(2)-C(27)	125.48(17)
C(26)-N(2)-C(27)	111.72(17)	B(1)-N(1)-C(17)	122.40(18)
B(1)-N(1)-C(16)	125.77(17)	C(17)-N(1)-C(16)	111.81(17)

Tabelle 56: Atomkoordinaten von **58**

	x	y	z	U(eq)
Hf(1)	7671(1)	1494(1)	2402(1)	22(1)
Cl(2)	8743(1)	32(1)	1706(1)	32(1)
Cl(1)	9044(1)	2976(1)	1962(1)	34(1)
C(5)	7310(3)	1638(2)	4003(2)	25(1)
C(3)	9605(3)	1693(3)	3866(2)	34(1)

C(7)	5057(3)	1391(2)	2205(2)	26(1)
C(6)	5375(3)	653(2)	1550(2)	31(1)
C(10)	5849(3)	1256(3)	872(2)	35(1)
C(1)	7772(3)	545(2)	3873(2)	27(1)
C(2)	9201(3)	586(3)	3827(2)	32(1)
C(9)	5841(3)	2370(3)	1097(2)	35(1)
C(4)	8458(3)	2336(2)	3975(2)	30(1)
C(8)	5402(3)	2462(2)	1928(2)	29(1)
N(1)	3602(2)	423(2)	3218(2)	33(1)
N(2)	5407(3)	2690(2)	4607(2)	32(1)
C(20)	2770(3)	-242(3)	2458(2)	45(1)
C(22)	6439(4)	3269(3)	5342(2)	41(1)
B(1)	5727(3)	1913(3)	4015(2)	27(1)
B(2)	4621(3)	1189(3)	3145(2)	28(1)
C(21)	3282(3)	162(3)	4099(2)	46(1)
C(23)	3960(4)	3047(3)	4543(2)	47(1)

Tabelle 57: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **58**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hf(1)	23(1)	23(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
Cl(2)	38(1)	30(1)	31(1)	-5(1)	11(1)	6(1)
Cl(1)	38(1)	28(1)	36(1)	3(1)	10(1)	-8(1)
C(5)	27(1)	28(1)	17(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
C(3)	24(1)	50(2)	23(1)	-2(1)	0(1)	-7(1)
C(7)	21(1)	29(1)	26(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
C(6)	26(1)	34(2)	28(1)	-7(1)	0(1)	-5(1)
C(10)	32(2)	50(2)	20(1)	-4(1)	0(1)	-3(1)
C(1)	30(1)	28(1)	22(1)	2(1)	4(1)	1(1)
C(2)	30(1)	39(2)	23(1)	3(1)	0(1)	7(1)
C(9)	31(2)	45(2)	24(1)	9(1)	-1(1)	2(1)
C(4)	33(2)	34(2)	20(1)	-7(1)	4(1)	-7(1)
C(8)	27(1)	31(1)	26(1)	1(1)	0(1)	2(1)
N(1)	22(1)	38(1)	38(1)	7(1)	4(1)	-1(1)
N(2)	40(1)	33(1)	25(1)	2(1)	12(1)	6(1)
C(20)	28(2)	49(2)	53(2)	-1(1)	1(2)	-10(1)
C(22)	62(2)	38(2)	24(2)	-5(1)	13(1)	1(2)
B(1)	30(2)	28(2)	25(1)	5(1)	10(1)	3(1)
B(2)	24(2)	33(2)	27(2)	4(1)	6(1)	6(1)
C(21)	30(2)	60(2)	51(2)	20(2)	15(1)	1(1)
C(23)	54(2)	56(2)	36(2)	6(2)	21(2)	25(2)

Tabelle 58: Bindungslängen [\AA] von **58**

Hf(1)-Cl(2)	2.4272(7)	Hf(1)-Cl(1)	2.4367(7)
Hf(1)-C(7)	2.501(3)	Hf(1)-C(5)	2.505(3)
C(5)-C(4)	1.417(4)	C(5)-C(1)	1.433(4)
C(5)-B(1)	1.589(4)	C(3)-C(2)	1.402(4)
C(3)-C(4)	1.409(4)	C(7)-C(6)	1.417(4)
C(7)-C(8)	1.433(4)	C(7)-B(2)	1.584(4)
C(6)-C(10)	1.419(4)	C(10)-C(9)	1.397(4)
C(1)-C(2)	1.417(4)	C(9)-C(8)	1.414(4)
N(1)-B(2)	1.388(4)	N(1)-C(20)	1.460(4)

N(1)-C(21)	1.461(4)	N(2)-B(1)	1.382(4)
N(2)-C(23)	1.459(4)	N(2)-C(22)	1.467(4)
B(1)-B(2)	1.707(5)		

Tabelle 59: Bindungswinkel [°] von **58**

Cl(2)-Hf(1)-Cl(1)	95.78(3)	Cl(2)-Hf(1)-C(7)	116.91(6)
Cl(1)-Hf(1)-C(7)	128.45(6)	Cl(2)-Hf(1)-C(5)	129.71(6)
Cl(1)-Hf(1)-C(5)	115.16(6)	C(7)-Hf(1)-C(5)	74.23(9)
C(4)-C(5)-C(1)	105.9(2)	C(4)-C(5)-B(1)	131.0(2)
C(1)-C(5)-B(1)	122.6(2)	C(4)-C(5)-Hf(1)	73.06(15)
C(1)-C(5)-Hf(1)	71.38(14)	B(1)-C(5)-Hf(1)	113.53(16)
C(2)-C(3)-C(4)	108.3(3)	C(6)-C(7)-C(8)	105.7(3)
C(6)-C(7)-B(2)	131.7(2)	C(8)-C(7)-B(2)	122.1(2)
C(6)-C(7)-Hf(1)	73.53(16)	C(8)-C(7)-Hf(1)	71.37(15)
B(2)-C(7)-Hf(1)	113.61(17)	C(7)-C(6)-C(10)	109.3(3)
C(9)-C(10)-C(6)	108.0(3)	C(2)-C(1)-C(5)	108.8(2)
C(3)-C(2)-C(1)	107.6(3)	C(10)-C(9)-C(8)	108.0(3)
C(3)-C(4)-C(5)	109.3(3)	C(9)-C(8)-C(7)	109.0(3)
B(2)-N(1)-C(20)	125.5(3)	B(2)-N(1)-C(21)	122.6(3)
C(20)-N(1)-C(21)	111.8(2)	B(1)-N(2)-C(23)	122.3(3)
B(1)-N(2)-C(22)	125.5(3)	C(23)-N(2)-C(22)	112.2(3)
N(2)-B(1)-C(5)	122.1(3)	N(2)-B(1)-B(2)	129.5(3)
C(5)-B(1)-B(2)	108.2(2)	N(1)-B(2)-C(7)	122.2(3)
N(1)-B(2)-B(1)	128.0(3)	C(7)-B(2)-B(1)	109.3(2)

G Literaturverzeichnis

- [1] T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039.
- [2] S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [3] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- [4] E.O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B*, **1952**, 7, 377.
- [5] a) R. Togni, R.L. Haltermann, *Metallocenes*, Wiley-VCH, Weinheim **1998**; b) N.J. Long, *Metallocenes – An introduction to sandwich complexes*, Blackwell Science Ltd, Oxford **1998**; c) A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, Wiley-VCH, Weinheim **1995**.
- [6] a) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 1; b) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 217; c) P. Jutzi, N. Burford, *Main Group Metallocenes in Metallocenes*, Vol. I, Wiley-VCH **1998**.
- [7] C. von Koblinski, *Dissertation RWTH Aachen* **2000**.
- [8] P. Nguyen, P. Gómez-Elipé, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1515.
- [9] a) H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143; b) M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255; c) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413; d) G.G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 181, 243; e) H.G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205; f) G.W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1223; g) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1253; h) G.G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1347; i) N.E. Grimmer, N.J. Coville, *S. Afr. J. Chem.* **2001**, 54, 118; j) R.L. Haltermann, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 965.
- [10] A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587.
- [11] a) R.M. Shaltout, J.Y. Corey, N.P. Rath, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 503, 205; b) R.M. Shaltout, J.Y. Corey, *Tetrahedron*, **1995**, 51, 4309.
- [12] J.W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729.
- [13] J.C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 263.
- [14] H.L. Lentzner, W.E. Watts, *Tetrahedron*, **1971**, 27, 4343.
- [15] H.L. Lentzner, W.E. Watts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 26.
- [16] a) J.A. Smith, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 218, 159; b) F. Wochner, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 309, 65; c) H. Schwemlein, L. Zsolnai, G. Huttner, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 256, 285.
- [17] K.L. Rinehart, R.J. Curby, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3290.

- [18] a) T.J. Katz, N. Acton, G. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2934; b) M. Herberhold, T. Bärthel, *Z. Naturforsch. B*, **1995**, *50*, 1692.
- [19] a) A.G. Osborne, R.H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27; b) H. Stoeckli-Evans, A.G. Osborne, R.H. Whiteley, *Hel. Chim. Acta*, **1976**, *59*, 2402.
- [20] D. Seyferth, H.P. Withers, Jr., *Organometallics*, **1982**, *1*, 1275.
- [21] a) R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12121; b) Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102.
- [22] I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857.
- [23] D.A. Foucher, B. Z. Tank, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246.
- [24] Y. Ni, R. Rulkens, J.K. Pudelski, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 637.
- [25] a) I. Manners, *Science*, **2001**, *294*, 1664; b) G.E. Southard, M.D. Curtis, *Organometallics*, **2001**, *20*, 508.
- [26] a) R. Rulkens, A.J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1805; b) F. Jäckle, R. Rulkens, G. Zech, D.A. Foucher, A.J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2117; c) K.H. Sharma, F. Cervantes-Lee, J.S. Mahmoud, K.H. Pannell, *Organometallics*, **1999**, *18*, 399.
- [27] a) H. Stoeckli-Evans, A.G. Osborne, R.H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 91; b) A.G. Osborne, R.H. Whiteley, R.E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345; c) I.R. Butler, W.R. Cullen, F.W.B. Einstein, S.J. Rettig, A.J. Willis, *Organometallics*, **1983**, *2*, 128.
- [28] J.K. Pudelski, D.P. Gates, R. Rulkens, A.J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1506.
- [29] a) R. Rulkens, D.P. Gates, D. Balaishis, J.K. Pudelski, D.F. McIntosh, A.J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976.
- [30] D.A. Foucher, I. Manners, *Macromol. Chem., Rapid. Commun.* **1993**, *14*, 63.
- [31] C.H. Honeyman, D.A. Foucher, F.Y. Dahmen, R. Rulkens, A.J. Lough, I. Manners, *Organometallics*, **1995**, *14*, 5503.
- [32] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117.
- [33] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D.P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2338.
- [34] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J.C. Green, F. Jäckle, A.J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765.

- [35] H. Braunschweig, F.M. Breitling, E. Gullo, M. Kraft, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *630*, 31.
- [36] a) C. Elschenbroich, J. Hurley, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 684; b) C. Elschenbroich, J. Hurley, B. Metz, W. Massa, G. Baum, *Organometallics*, **1990**, *9*, 889.
- [37] a) C. Elschenbroich, A. Bretschneider-Hurley, J. Hurley, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo, E. Reijerse, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 743; b) K.C. Hultsch, J.M. Nelson, A.J. Lough, I. Manners, *Organometallics*, **1995**, *14*, 5496.
- [38] H. Braunschweig, M. Homberger, C. Hu, X. Zheng, E. Gullo, G. Clentsmith, M. Lutz, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1968.
- [39] C. Elschenbroich, O. Schiemann, O. Burghaus, K. Harms, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7452.
- [40] C. Elschenbroich, F. Paganelli, M. Nowotny, B. Neumüller, O. Burghaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1599.
- [41] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, P. Sirsch, C.J. Elsevier, J.M. Ernsting, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 5530.
- [42] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [43] T.J. Katz, N. Acton, *Tetrahedron Letters*, **1970**, *28*, 2497.
- [44] a) P. Jutzi, A. Seufert, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 373; b) M.T. Reetz, H. Brümmer, M. Kessler, J. Kuhnigk, *Chimia*, **1995**, *49*, 501.
- [45] S. Stelck, P.J. Shapiro, N. Basicckes, A.L. Rheingold, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4546.
- [46] I.E. Nifant'ev, P.V. Ivchenko, *Organometallics*, **1997**, *16*, 713.
- [47] a) G. Tian, B. Wang, X. Dai, S. Xu, X. Zhou, J. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *643*, 145; b) S. Xu, X. Dai, B. Wang, X. Zhou, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 262; c) C. Alonso-Moreno, A. Antinolo, I. Lopez-Solera, A. Otero, S. Prasha, A.M. Rodriguez, E. Villasenor, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *656*, 129.
- [48] a) C.J. Schaverien, R. Ernst, W. Terlouw, P. Schut, O. Sudmeijer, P.H.M. Budzelaar, *J. Mol. Catal. A*, **1998**, *128*, 245; b) N. Leyser, K. Schmidt, H.H. Brintzinger, *Organometallics*, **1998**, *17*, 2155; c) H.G. Alt, M. Jung, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 127; d) J.H. Shim, T. Hascall, G. Parkin, *Organometallics*, **1999**, *18*, 6; e) M. Hap, T. Gilles, T. Kruck, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch. B*, **1999**, *54*, 482.
- [49] K. Nikolaos, *Z. Naturforsch., B*, **1991**, *46*, 647.

- [50] P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983.
- [51] a) P. Paetzold, H. Grundke, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1136; b) K. Rufanov, E. Avtomonov, N. Kazennova, V. Kotov, A. Khvorost, D. Lemenovskii, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536-537*, 361; c) R. Duchateau, S.J. Lancaster, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4995.
- [52] a) G.E. Herberich, A. Fischer, *Organometallics*, **1996**, *15*, 58; b) J. Knizek, I. Krossing, H. Nöth, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 505; c) E. Barday, B. Frange, B. Hanquet, G.E. Herberich, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 225; d) H. Braunschweig, C. von Koblinski, M. Neugebauer, U. Englert, X. Zheng, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 305.
- [53] H.D. Johnson, T.W. Hertford, C.W. Spangler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 242.
- [54] D.S. Breslow, N.R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072.
- [55] a) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peraldo, *Chim. Ind (Paris)*, **1957**, *39*, 19; b) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975.
- [56] a) D.S. Breslow, N.R. Newbury, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81; b) J.C.W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 86.
- [57] a) G. Natta, G. Mazzanti, *Tetrahedron*, **1960**, *8*, 86; b) H. Sinn, F. Patat, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 93; c) K.H. Reichert, E. Schubert, *Makromol. Chem.* **1969**, *123*, 58; d) K. Meyer, K.H. Reichert, *Angew. Makromol. Chem.* **1970**, *12*, 175; e) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 790; f) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 339.
- [58] a) A.K. Zefirova, A.E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **1961**, *136*, 599; *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **1961**, *136*, 77; b) F.S. Dyachkovskii, A.K. Shilova, A.E. Shilov, *J. Polym. Sci. Part C*, **1967**, *16*, 2333.
- [59] a) K.H. Reichert, J. Berthold, V. Dornow, *Makromol. Chem.* **1969**, *121*, 258; b) K.H. Reichert, *Angew. Makromol. Chem.* **1970**, *13*, 177.
- [60] a) D. Schnell, G. Fink, *Angew. Makromol. Chem.* **1974**, *39*, 131; b) G. Fink, R. Rottler, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *94*, 25; c) G. Fink, R. Rottler, C.G. Kreiter, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *96*, 1; d) G. Fink, D. Schnell, *Angew. Makromol. Chem.* **1982**, *105*, 15; e) G. Fink, W. Zoller, *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 3265; f) G. Fink, W. Fenzl, R. Mynott, *Z. Naturforsch. B*, **1985**, *40*, 158; g) R.

- Mynott, G. Fink, W. Fenzl, *Angew. Makromol. Chem.* **1987**, *154*, 1; h) J.J. Eisch, A.M. Piotrowski, S.K. Brownstein, E.J. Gabe, F.L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7219; i) J.J. Eisch, K.R. Caldwell, S. Werner, C. Krüger, *Organometallics*, **1991**, *10*, 3417; j) J.J. Eisch, S.I. Pombrik, G.X. Zheng, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3856.
- [61] M.S.W. Chan, K. Vanka, C.C. Pye, T. Ziegler, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4624.
- [62] a) P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80; b) E.J. Arlman, *J. Catal.* **1964**, *3*, 89; c) E.J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99.
- [63] R.H. Grubbs, G.W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 85.
- [64] H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390.
- [65] H. Sinn, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27.
- [66] Y. Koide, S.G. Bott, A.R. Barron, *Organometallics*, **1996**, *15*, 2213.
- [67] a) P.G. Gassman, M.R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7875; b) W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron*, **1988**, *7*, 2375; c) A.R. Siedle, R.A. Newmark, W.M. Lamanna, J.N. Schroepfer, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 301; d) C. Sishta, R.M. Hathorn, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112.
- [68] a) F.R.W.P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233; b) W. Röhl, H.H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 279.
- [69] a) J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355; b) J.A. Ewen, L. Haspeslagh, J.L. Atwood, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6544.
- [70] W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
- [71] J.A. Ewen, R.L. Jones, R. Razavi, J.P. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.
- [72] G.W. Coates, R.M. Waymouth, *Science*, **1995**, *267*, 217.
- [73] M. Aulbach, F. Küber, *Chem. Unserer Zeit*, **1994**, *28*, 197.
- [74] U. Wieser, D. Babushkin, H.H. Brintzinger, *Organometallics*, **2002**, *21*, 920.
- [75] C.E. Zachmanoglou, A. Docrat, B.M. Bridgewater, G. Parkin, C.G. Brandow, J.E. Bercaw, C.N. Jardine, M. Lyall, J.C. Green, J.B. Keister, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9525.
- [76] R. Benn, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, C51.
- [77] a) R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 861; b) U. Böhme, K.-H. Thiele, A. Rufinska, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1455.

- [78] A.A. Koridze, P.V. Petrowskii, N.M. Aotakhova, N.E. Kolobova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1987**, 7, 1504.
- [79] a) C. Janiak, U. Versteeg, K.C.H. Lange, R. Weimann, E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 219; b) C. Janiak, K.C.H. Lange, U. Versteeg, D. Lentz, P.H.M. Budzelaar, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1517.
- [80] a) S.J. Lancaster, M. Thornton-Pett, D.M. Dawson, M. Bochmann, *Organometallics*, **1998**, 17, 3829; b) S.J. Lancaster, S. Al-Benna, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics*, **2000**, 19, 1599.
- [81] a) Y. Sun, R.E.v.H. Spence, W.E. Piers, M. Parvez, G.P.A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5132; b) W.E. Piers, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 13; c) L.W.M. Lee, W.E. Piers, M. Parvez, S.J. Rettig, V.G. Young, *Organometallics*, **1999**, 18, 3904.
- [82] a) G.G. Hlatky, H.W. Turner, R.R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2728; b) F.A. Shafiq, K.A. Abboud, D.E. Richardson, J.M. Boncella, *Organometallics*, **1998**, 17, 982; c) A.H. Cowley, G.S. Hair, B.G. McBarnett, R.A. Jones, *Chem. Commun.* **1999**, 437; d) M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics*, **2000**, 19, 2956; e) V.V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, A.V. Letov, K.A. Lyssenko, A.A. Korlyukov, L.I. Strunkina, M.K. Minacheva, V.B. Shur, *Organometallics*, **2001**, 20, 4072.
- [83] P. Burger, K. Hortmann, H.H. Brintzinger, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 66, 127.
- [84] C.T. Burns, D.S. Stelck, P.J. Shapiro, A. Vij, K. Kunz, G. Kehr, T. Concolino, A.L. Rheingold, *Organometallics*, **1999**, 18, 5432.
- [85] M.T. Reetz, M. Willuhn, C. Psiorz, R. Goddard, *Chem. Commun.* **1999**, 1105.
- [86] S.J. Lancaster, M. Bochmann, *Organometallics*, **2001**, 20, 2093.
- [87] A.J. Ashe, III, X. Fang, J.W. Kampf, *Organometallics*, **1999**, 18, 2288.
- [88] a) H. Braunschweig, C. von Koblinski, R. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 69; b) H. Braunschweig, C. von Koblinski, M. Mamuti, U. Englert, R. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1899.
- [89] A.J. Ashe, III, X. Fang, A. Hokky, J.W. Kampf, *Organometallics*, **2004**, 23, 2197.
- [90] R. Littger, N. Metzler, H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1901.
- [91] a) M.J. Drewitt, S. Barlow, D. O'Hare, J.M. Nelson, P. Nguyen, I. Manners, *Chem. Commun.* **1996**, 2153; b) S. Fox, J.P. Dunne, M. Tacke, D. Schmitz, R. Dronskowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3039.

- [92] a) J.A. Smith, J. von Seyerl, G. Huttner, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 173, 175; b) H. Köpf, N. Klouras, *Z. Naturforsch. B*, **1983**, 38, 321.
- [93] B. Wrackmeyer, *Prog. NMR Spectrosc.* **1979**, 12, 227.
- [94] K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Forder, S.R. Critchley, B. Denton, G.V. Rees, *Acta Cryst. B*, **1974**, 30, 2290.
- [95] G.L. Soloveichik, T.M. Arkireeva, V.K. Bel'skii, B.M. Bulychev, *Metalloorg. Khim.* **1988**, 1, 226.
- [96] X.Z. Zhou, Y. Wang, S.S. Xu, H.G. Wang, X.K. Yao, *Chem. Res. Chin. Univ.* **1992**, 8, 239.
- [97] a) D.J. Sikora, D.W. Macomber, M.D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 25, 317; b) D.J. Sikora, K.J. Moriarty, M.D. Rausch, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 248.
- [98] a) E. Negishi, F.E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Letters*, **1986**, 27, 2829; b) E. Negishi, S.J. Holmes, J.M. Tour, J.A. Miller, F.E. Cederbaum, D.R. Swanson, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3336.
- [99] a) H. Fußstetter, J.C. Huffmann, H. Nöth, R. Schaeffer, *Z. Naturforsch. B*, **1976**, 31, 1441; b) K. Anton, H. Nöth, H. Pommerenning, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2495; c) G. Ferguson, M. Parvez, R.P. Brint, D.C.M. Power, T.R. Spalding, D.R. Lloyd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2283; d) G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1909; e) D. Loderer, H. Nöth, H. Pommerenning, W. Rattay, H. Schick, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1605.
- [100] K.A.O. Starzewski, W.M. Kelly, A. Stumpf, D. Freitag, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 2439.
- [101] K.-H. Thiele, C. Schliessburg, K. Baumeister, K. Hassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1806.
- [102] a) A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics*, **1996**, 15, 1188; b) M. Scheibnitz, M. Bolte, J.W. Bats, H.-W. Lerner, I. Nowik, R.H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M.C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 584.
- [103] E.W. Abel, M.O. Dunster, A. Waters, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 49, 287.
- [104] K. Thorshaug, J.A. Stovng, E. Rytter, M. Ystenes, *Macromolecules*, **1998**, 31, 7149.
- [105] W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3907.
- [106] E.Y.-X. Chen, T.J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391.

- [107] a) P.G. Belelli, M.M. Branda, N.J. Castellani, *J. Mol. Catal. A, Chem.* **2003**, *192*, 9; b) H.P. Dornik, G. Luft, A. Rau, T. Wiczorek, *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289*, 475.
- [108] M. Frediani, W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1941.
- [109] a) I. Tritto, R. Donetti, M.C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 1247; b) D.E. Babushkin, N.V. Semikolenova, V.A. Zakharov, E.P. Talsi, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 558; c) K.P. Bryliakov, E.P. Talsi, M. Bochmann, *Organometallics*, **2004**, *23*, 149.
- [110] a) T. Koch, S. Blaurock, F.B. Somoza Junior, A. Voigt, R. Kirmse, E. Hey-Hawkins, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2556; b) C.S. Bajgur, W.R. Tikkanen, J.L. Petersen, *Inorg.Chem.* **1985**, *24*, 2539.
- [111] a) W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, J. Rohrmann, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1643; b) K. Weiss, U. Neugebauer, S. Blau, H. Lang, *J.Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 171; c) G. Jany, M. Gustafsson, T. Repo, E. Aitola, J.A. Dobado, M. Klinga, M. Leskelä, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 173; d) M.W. Kim, E. Hong, K. Han, S.I. Woo, Y. Do, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 109.
- [112] a) E. Giannetti, G.M. Nicoletti, R. Mazzocchi, *J. Polymer Sci.: Polymer Chem.* **1985**, *23*, 2117; b) A. Ahlers, W. Kaminsky, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **1988**, *9*, 457; c) D.T. Mallin, M.D. Rausch, J.C.W. Chien, *Polymer Bulletin*, **1988**, *20*, 421; d) T. Mise, S. Miya, H. Yamazaki, *Chemistry Letters*, **1989**, 1853; e) M.W. Kim, E. Hong, T.K. Han, S.I. Woo, Y. Do, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *523*, 211.
- [113] P.C. Möhring, N.Vlachakis, N.E. Grimmer, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *483*, 159.
- [114] A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, I. Bernal, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1622.
- [115] A.J. Banister, N.N. Greenwood, B.P. Straughan, J. Walker, *J. Chem. Soc.* **1964**, 995.
- [116] P. Geymayer, E.G. Rochow, U. Wannagat, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 93.
- [117] R.H. Neilson, R.L. Wells, *Syn. React. Inorg. Metallorg. Chem.* **1973**, *3*, 283.
- [118] B. Wrackmeyer, U. Dörfler, M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B*, **1993**, *48*, 121.
- [119] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401.
- [120] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics*, **2003**, *22*, 877.
- [121] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 135.
- [122] D.A. Handley, P.B. Hitchcock, G.J. Leigh, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *314*, 1.

-
- [123] a) Smart 5.629, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA), **1997-2003**; b) Saint 6.45 A, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA), **1997-2003**.
- [124] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1990**, 46, 467.
- [125] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen **1997**.
- [126] G. M. Sheldrick, SADABS 2.05: *Program for Area Detector Absorption Correction*, University of Göttingen, 2002.

Lebenslauf

Mario Kraft

* 06.11.1974 in Soltau

verheiratet

Schulausbildung:

August 1981 – September 1983

Mauritius-Schule Ebstorf

Oktober 1983 – Juni 1985

Grundschule Wriedel

August 1985 – Oktober 1986

Orientierungsstufe Ebstorf

November 1986 – Juni 1987

Orientierungsstufe Isenbüttel

August 1987 – Juni 1991

Dietrich-Bonhoeffer-Realschule Gifhorn

August 1991 – Juni 1994

Otto-Hahn-Gymnasium Gifhorn

Grundwehrdienst:

Juli 1994 – Juni 1995

Wehrdienst im 6./Luftwaffenausbildungsregiment 1
in Goslar

Hochschulausbildung:

Oktober 1995

Chemie Grundstudium an der Technischen
Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

November 1997

Diplom-Vorprüfung

Januar 1998

Chemie Hauptstudium an der Rheinisch-
Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Oktober 2000

Diplom-Prüfung

Oktober 2000 – März 2001

Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.
Holger Braunschweig

September 2001

Beginn der Dissertation am Imperial College
London

November 2002

Fortsetzung der Dissertation an der Julius-
Maximilians-Universität Würzburg