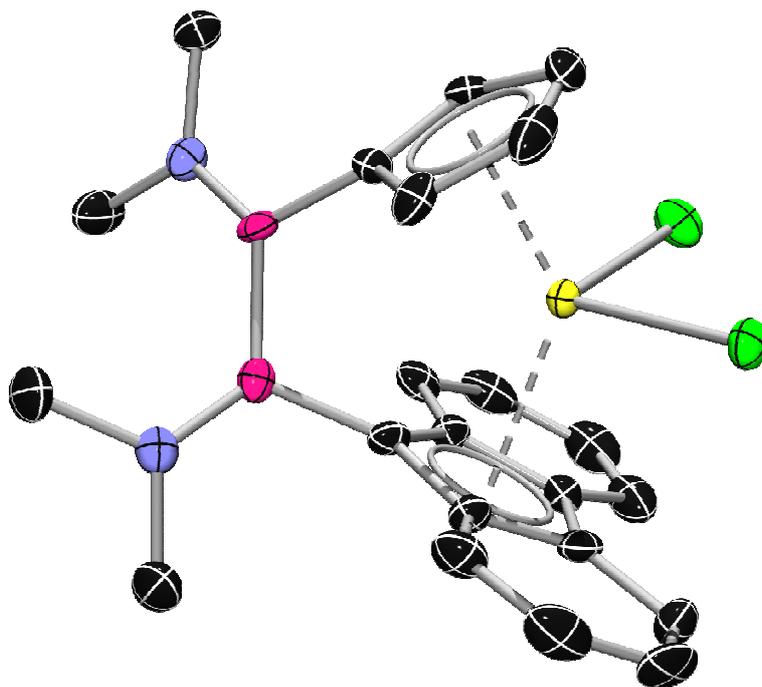


# Synthese, Struktur und Reaktivität von [2]Borametallophenanen der Gruppe 4 Metalle

Ihr katalytisches Verhalten und die Eigenschaften der erhaltenen Polymere



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

vorgelegt von  
Andreas Öchsner  
aus Schweinfurt

Würzburg 2009



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

*14.10.2009*

---

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: *Prof. Dr. H. Braunschweig*

2. Gutachter: *Prof. Dr. W. A. Schenk*

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: *Prof. Dr. H. Braunschweig*

2. Prüfer: *Prof. Dr. W. A. Schenk*

3. Prüfer: *Prof. Dr. V. Engel*

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

*15.12.2009*

---

Doktorurkunde ausgehändigt am

---

*„So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären,  
wenn man nach der Zeit und den Umständen das Möglichste getan hat.“*

*J. W. v. Goethe, Italienische Reise, Caserta 16. März 1787*

*Meiner Frau Kathrin, Jonas und Oechsle*

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- H. Braunschweig, M. Gross, K. Hammond, M. Friedrich, M. Kraft, A. Oechsner, K. Radacki, S. Stellwag, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 8972.
- H. Braunschweig, T. Kupfer, J. Mies, A. Oechsner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2844.

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von November 2005 bis Mai 2009 im Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Braunschweig durchgeführt.

Mein Dank gilt:

Mein größter Dank gilt *Prof. Dr. Holger Braunschweig* für die freundliche Aufnahme in seinem AK, die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und das immer offene Ohr, nicht nur für fachliche Fragen. DANKE für die Unterstützung, *Holger!*

Ich danke allen *aktuellen bzw. ehemaligen „Bewohnern“* des *Labor 204*, besonders natürlich *Sascha Stellwag*, für die vielfältige Hilfe und die lustige Zeit.

*Patrick Hemberger* und *Jan Mies*, die im Rahmen ihres F-Praktikums sehr fleißig und erfolgreich mitgearbeitet haben, schulde ich großen Dank.

Den Auszubildenden *A. Klopff, A. Stoy, A. Heß, S. Luff, M. Köhler, C. Mahler, S. Stahl, M. Kämmerer, B. Lust, C. Puhl, A. Muck*, die mich bei der Durchführung der Polymerisationsexperimente unterstützt haben, schulde ich großen Dank.

Für die Durchführung bzw. Hilfe bei der Auswertung von Röntgenstrukturanalysen bedanke ich mich bei Herrn *Dr. Krzysztof Radacki*, Herrn *Dr. Thomas Kupfer* und *Dr. Christian Burschka*. Ganz besonders natürlich bei *Krzys*, der mir viel über Röntgenstrukturen beigebracht hat. RTFM!

*Julian Mager, Katrin Schwab, Dr. Michael Burzler, Dr. Rian Dewhurst* und *Rainer Sigriz* danke ich für das gewissenhafte Korrekturlesen dieses Manuskripts. Darüber hinaus möchte ich *Manuela Groß* danken, die sich stets Zeit genommen hat, Manuskripte für Veröffentlichungen zu begutachten.

Ich danke allen Mitarbeitern der Serviceabteilungen: *Dr. Stefan Wagner, Dr. Michael Büchner* und *Fritz Dadrich* für das Messen der Massenspektren, *Liselotte Michels* und *Sabine Timmroth* für die Durchführung der Elementaranalysen, Frau *Marie-Luise Schäfer* und Herrn *Dr. Rüdiger Bertermann* für den NMR Service, aber vor allem für die Messung und Hilfe bei der Auswertung speziellerer Spektren.

Allen Mitarbeitern der zentralen Werkstätten schulde ich großen Dank: *Bertold Fertig* für die Reparatur und Anfertigung von vielfältigen Glasgeräten, auch wenn's mal schnell gehen musste. *Alfred Scherzer* für den steten Nachschub an Trockeneis, Klammern und Gasen aller Art, *Wolfgang Obert*, *Manfred Reinhart* und *Alois Ruf* für die theoretische und vor allem praktische Hilfe beim Entwurf der Apparaturen oder dem Instandsetzen defekter Gerätschaften.

Herrn *Dr. Marc O. Kristen* danke ich für die Durchführung der Polymeranalysen. Weiterhin schulde ich der *LyondellBasell Industries*, *Basell Polyolefine GmbH*, *Frankfurt*, meinen Dank für die Untersuchung der katalytischen Aktivitäten der [2]Borametallophenane in homogener Phase.

Der *Membrana GmbH* und der *Dyneon LLC* danke ich für die großzügige Überlassung von Testmustern, an denen ich viel ausprobieren konnte.

Mein Dank gilt auch *allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern* des AKs für die Zeit in der zweiten Etage. Schön war's. Ich hoffe, ich darf auch weiterhin zu Weißwurst und Brezeln kommen.

Ein besonderer Dank gilt *meinen Eltern* und *Schwiegereltern*, die mir das Studium nicht nur ermöglicht haben, sondern mich auch während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit immer unterstützt und an mich geglaubt haben. Danke für alles!

Ganz besonders danke ich meiner lieben Frau *Kathrin*, mit der ich eine so wundervolle Familie gründen konnte. Ihr seid und wart mir immer – in guten wie in schlechten Zeiten – mein wertvollstes Gut, sowohl der sichere Rückhalt, als auch der nötige Antrieb. Bieb.





<b>A</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1	Metallocene .....	1
2	Metallocenophane.....	5
3	Gruppe 4 Metallocenophane .....	8
4	[n]Borametallocenophane und verwandte Komplexe.....	11
5	Ziegler-Natta Olefinpolymerisation.....	14
5.1	Geschichte .....	15
5.2	Mechanismus .....	17
5.3	Die Rolle von MAO ( <b>85</b> ) und anderer Co-Katalysatoren .....	19
5.4	Konzepte für die Kontrolle der Regio- und Stereochemie .....	21
6	Zielsetzung .....	25
<b>B</b>	<b>Allgemeiner Teil.....</b>	<b>26</b>
1	[2]Borametallocenophane .....	26
1.1	Vorbemerkungen zur NMR-Spektroskopie.....	26
1.2	Synthese der monosubstituierten Ligandenvorstufen $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-Aryl)Br$ .....	29
1.2.1	Synthese von $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_5H_4)Br$ ( <b>105</b> ) .....	29
1.2.2	Synthese von $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_6H_7)Br$ ( <b>107</b> ) .....	30
1.2.3	Synthese von $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_9H_{13})Br$ ( <b>109</b> ) .....	31
1.2.4	Synthese von $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_8H_9)Br$ ( <b>111</b> ) .....	32
1.2.5	Synthese von $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_9H_{12})Br$ ( <b>113</b> ) .....	34
1.2.6	Synthese von $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_9H_7)Br$ ( <b>115</b> ) .....	35
1.2.7	Synthese von $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_{13}H_9)Br$ ( <b>117</b> ) .....	36
1.2.8	Synthese von $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_{29}H_{36})Br$ ( <b>119</b> ).....	37
1.3	Synthese der zweifach substituierten Liganden $(Me_2N)_2B_2(Aryl')(Aryl'')$ .....	39
1.3.1	Synthese asymmetrisch substituierter Diborane(4) aus monosubstituierten Vorstufen .....	40
1.3.1.1	Synthese von $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_5H_5)(\eta^1-C_8H_9)$ ( <b>133</b> ) .....	41
1.3.1.2	Synthese von $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_5H_4)(\eta^1-C_{13}H_9)$ ( <b>134</b> ).....	42
1.3.1.3	Synthese von $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_9H_7)(\eta^1-C_{13}H_9)$ ( <b>135</b> ).....	43
1.3.1.4	Synthese von $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_8H_9)(\eta^1-C_{13}H_9)$ ( <b>136</b> ).....	44

---

1.3.1.5	Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)$ ( <b>137</b> ).....	45
1.3.1.6	Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{29}\text{H}_{37})$ ( <b>138</b> ).....	47
1.3.2	Synthese symmetrisch substituierter Verbindungen aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Br}_2$ ( <b>103</b> ) .....	48
1.3.2.1	Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_7)_2$ ( <b>140</b> ) .....	48
1.3.2.2	Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ ( <b>76</b> ) .....	49
1.3.2.3	Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2$ ( <b>141</b> ).....	50
1.4	Lithiierung der Liganden.....	52
1.4.1	Synthese von $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)_2]$ ( <b>19</b> ).....	52
1.4.2	Synthese von $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)]$ ( <b>147</b> ).....	53
1.4.3	Synthese von $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)]$ ( <b>148</b> ).....	53
1.4.4	Synthese von $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)]$ ( <b>149</b> ).....	54
1.4.5	Synthese von $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{29}\text{H}_{37})]$ ( <b>150</b> ) .....	55
1.4.6	Synthese von $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ ( <b>151</b> ).....	55
1.4.7	Synthese von $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_6)_2]$ ( <b>152</b> ).....	56
1.4.8	Synthese von $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2]$ ( <b>72<sub>a</sub></b> ).....	58
1.5	[2]Borametallophenane.....	59
1.5.1	NMR spektroskopische Untersuchungen von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ bei variablen Temperaturen .....	59
1.5.2	Synthese von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$ ( <b>158</b> ).....	61
1.5.3	Synthese von von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{MCl}_2]$ (M = Zr <b>159<sub>a</sub></b> ; Hf <b>159<sub>b</sub></b> ).....	61
1.5.4	Synthese von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$ ( <b>160</b> ).....	65
1.5.5	Synthese von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{MCl}_2]$ (M = Zr: <b>161<sub>a</sub></b> ; Hf: <b>161<sub>b</sub></b> ) .....	66
1.5.6	Synthese von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{MCl}_2]$ (M = Zr: <b>166<sub>a</sub></b> ; Hf: <b>166<sub>b</sub></b> ). 70	70
1.5.7	Synthese von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{MCl}_2]$ (M = Ti: <b>167<sub>a</sub></b> ; Zr: <b>167<sub>b</sub></b> ; Hf: <b>167<sub>c</sub></b> ) und $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{TiCl}]$ ( <b>168</b> ) .....	71
1.6	Reaktivität von [2]Borametallophenanen.....	78
1.6.1	Oxidative Insertion von Platin(0) in die B–B–Brücke.....	78
1.6.2	Austausch der NMe <sub>2</sub> -Gruppen am Borzentrum .....	79
1.6.3	Photolytische und oxidative Umlagerung der Difluorenyl[2]borametallophenane.....	81
1.6.4	Reaktion von [2]Borametallophenanen mit Li[CH <sub>3</sub> ] ( <b>121</b> ).....	84
1.6.4.1	Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2]$ ( <b>198</b> ).....	84
1.6.4.2	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{Zr}(\text{CH}_3)_2]$ ( <b>199</b> ).....	85
1.6.5	Reaktion mit K[B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>101</b> ).....	88
1.6.6	Reaktion mit MAO (85) .....	90

---

<b>2</b>	<b>Verwandte Verbindungen .....</b>	<b>94</b>
2.1	Darstellung von $K[C_{29}H_{37}]$ ( <b>214</b> ) .....	94
2.2	Darstellung von $[\eta^5-C_{29}H_{37}]ZrCl_2$ ( <b>217</b> ) .....	95
<b>3</b>	<b>UV/Vis-Spektroskopie .....</b>	<b>98</b>
3.1	Allgemeines zur Untersuchung .....	98
3.2	$[(Me_2N)_2B_2(\eta^5-C_5H_4)(\eta^5-C_{29}H_{36})ZrCl_2]$ ( <b>161<sub>a</sub></b> ) .....	99
3.3	$[(Me_2N)_2B_2(\eta^5-C_5H_4)(\eta^5-C_{29}H_{36})HfCl_2]$ ( <b>161<sub>b</sub></b> ) .....	102
3.4	$[(Me_2N)_2B_2(\eta^5-C_5H_4)(\eta^5-C_{13}H_8)ZrCl_2]$ ( <b>159<sub>a</sub></b> ) .....	103
3.5	$[(Me_2N)_2B_2(\eta^5-C_{13}H_8)_2ZrCl_2]$ ( <b>167<sub>b</sub></b> ) .....	105
<b>4</b>	<b>Polymerisationen .....</b>	<b>107</b>
4.1	Allgemeines .....	107
4.2	Aufbau .....	107
4.2.1	Allgemeines Setup .....	107
4.2.2	Glasreaktor Büchi 500 mL .....	108
4.2.3	Hochdruckreaktor Büchi Miniclave .....	109
4.2.3.1	Allgemeiner Aufbau .....	109
4.2.3.2	Aufsätze .....	111
4.3	Steuerungsprogramm .....	112
4.4	Homopolymerisation von Ethen ( <b>87</b> ) .....	115
4.4.1	Aktivitäten unter Standardbedingungen .....	115
4.4.2	Aktivität in Abhängigkeit der eingesetzten MAO ( <b>85</b> ) Menge .....	118
4.4.3	Aktivität in Abhängigkeit der eingesetzten Katalysatormenge .....	118
4.4.4	Aktivität in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur .....	119
4.4.5	Aktivität von heterogenisierten Katalysatoren .....	121
4.4.6	Untersuchungen der erhaltenen Polymere .....	122
4.4.6.1	GPC-Analysen .....	122
4.4.6.2	Differenz-Wärmestrom-Kalorimetrie (DSC), .....	124
4.4.6.3	Korrelation zwischen Schmelzpunkt und Molekulargewicht .....	127
4.4.6.4	Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Polymere .....	130
4.5	Copolymerisation von Ethen ( <b>87</b> ) und 1-Hexen ( <b>218</b> ) .....	140
4.5.1	Der „Comonomer-Effekt“ .....	141
4.5.2	Eigenschaften der Copolymere .....	142
4.5.2.1	Molekulargewichtsverteilungen .....	143
4.5.2.2	IR-Untersuchungen .....	146
4.5.2.3	NMR-Untersuchungen .....	149

---

<b>C</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>151</b>
<b>D</b>	<b>Summary .....</b>	<b>160</b>
<b>E</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>170</b>
<b>1</b>	<b>Allgemeines .....</b>	<b>170</b>
1.1	Arbeitstechnik.....	170
1.2	Ausgangsverbindungen .....	171
1.3	Darstellung der Ligandenvorstufen .....	172
1.3.1	1- und 2-Allylcyclopentadien ( <b>123<sub>a,b</sub></b> ).....	172
1.3.2	Li[C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ] ( <b>116</b> ).....	173
1.3.3	Li[C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ] ( <b>108</b> ).....	173
1.3.4	1,1,4,4,7,7,10,10-Octamethyl-2,3,4,7,8,9,10,12-octahydro-1H-dibenzofluoren (C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> , <b>131</b> ) .....	174
1.3.5	Li[C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> ] ( <b>118</b> ) .....	174
1.4	Monosubstituierte Diborane .....	175
1.4.1	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Br ( <b>105</b> ) .....	175
1.4.2	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> )Br ( <b>107</b> ).....	176
1.4.3	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> )Br ( <b>109</b> ).....	176
1.4.4	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> )Br ( <b>111</b> ).....	177
1.4.5	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> )Br ( <b>113</b> ) .....	178
1.4.6	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> )Br ( <b>115</b> ).....	179
1.4.7	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> )Br ( <b>117</b> ).....	180
1.4.8	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> )Br ( <b>119</b> ) .....	180
1.5	Disubstituierte Diborane.....	181
1.5.1	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(η <sup>1</sup> -C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ) ( <b>133</b> ).....	181
1.5.2	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(η <sup>1</sup> -C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> ) ( <b>134</b> ).....	182
1.5.3	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> )(η <sup>1</sup> -C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> ) ( <b>135</b> ) .....	183
1.5.4	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )(η <sup>1</sup> -C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> ) ( <b>136</b> ).....	184
1.5.5	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> )(η <sup>1</sup> -C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> ) ( <b>137</b> ).....	185
1.5.6	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(η <sup>1</sup> -C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> ) ( <b>138</b> ) .....	186
1.5.7	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>140</b> ).....	187
1.5.8	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>76</b> ).....	187
1.5.9	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> (η <sup>1</sup> -C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>141</b> ).....	188

---

1.6	Lithiierung der Liganden.....	189
1.6.1	$\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)_2]$ ( <b>19</b> ).....	189
1.6.2	$\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)]$ ( <b>147</b> ).....	189
1.6.3	$\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)]$ ( <b>148</b> ).....	190
1.6.4	$\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)]$ ( <b>149</b> ).....	191
1.6.5	$\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{19}\text{H}_{37})]$ ( <b>150</b> ).....	192
1.6.6	$\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ ( <b>151</b> ).....	192
1.6.7	$\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_6)_2]$ ( <b>152</b> ).....	193
1.6.8	$\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2]$ ( <b>72<sub>a</sub></b> ).....	193
1.7	Darstellung der [2]Borametallophenane.....	194
1.7.1	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$ ( <b>158</b> ).....	194
1.7.2	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$ ( <b>159<sub>a</sub></b> ).....	195
1.7.3	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{HfCl}_2]$ ( <b>159<sub>b</sub></b> ).....	195
1.7.4	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_{13})\text{ZrCl}_2]$ ( <b>160</b> ).....	196
1.7.5	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2]$ ( <b>161<sub>a</sub></b> ).....	197
1.7.6	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2]$ ( <b>161<sub>b</sub></b> ).....	198
1.7.7	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}_2]$ ( <b>166<sub>a</sub></b> ).....	199
1.7.8	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{HfCl}_2]$ ( <b>166<sub>b</sub></b> ).....	199
1.7.9	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{TiCl}]$ ( <b>168</b> ).....	200
1.7.10	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{ZrCl}_2]$ ( <b>167<sub>b</sub></b> ).....	201
1.7.11	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{HfCl}_2]$ ( <b>167<sub>c</sub></b> ).....	202
1.8	Reaktivität von [2]Borametallophenanen.....	203
1.8.1	Synthese der Platininsertionsprodukte.....	203
1.8.2	Substitution der NMe <sub>2</sub> -Gruppen:.....	203
1.8.3	Umlagerung: 1',3'-Bis(dimethylamino)dispiro[fluoren-9,2'-([1,3]-diboretan)-4',9''-fluoren] ( <b>195</b> ).....	203
1.8.4	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2]$ ( <b>198</b> ).....	204
1.8.5	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{Zr}(\text{CH}_3)_2]$ ( <b>199</b> ).....	205
1.8.6	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ( <b>205</b> ).....	206
1.8.7	Reaktion mit MAO ( <b>85</b> ).....	207
1.8.8	Reaktion mit AlMe <sub>3</sub> ( <b>92</b> ).....	207
1.9	Verwandte Verbindungen.....	207
1.9.1	Synthese von $\text{K}[\text{C}_{29}\text{H}_{37}] \cdot (\text{dme})$ ( <b>214</b> ).....	207
1.9.2	Synthese von $[(\text{C}_{29}\text{H}_{37})_2\text{ZrCl}_2]$ ( <b>217</b> ).....	208
<b>2</b>	<b>Polymerisationen.....</b>	<b>209</b>

---

<b>F</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>210</b>
<b>1</b>	<b>Anhang zur Kristallstrukturanalyse .....</b>	<b>210</b>
<b>2</b>	<b>Anhang Polymerisationen.....</b>	<b>214</b>
2.1	Polymerisationsergebnisse .....	214
2.1.1	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2]$ ( <b>43<sub>a</sub></b> ).....	214
2.1.2	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ ( <b>43<sub>b</sub></b> ).....	216
2.1.3	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2]$ ( <b>43<sub>c</sub></b> ) .....	217
	2.1.3.1 Polymerisation unter Standardbedingungen.....	217
	2.1.3.2 Polymerisationen unter besonderen Bedingungen .....	218
2.1.4	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_{13})\text{ZrCl}_2]$ ( <b>159<sub>a</sub></b> ).....	219
	2.1.4.1 Polymerisation unter Standardbedingungen.....	219
	2.1.4.2 Polymerisationen unter besonderen Bedingungen .....	220
2.1.5	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_{13})\text{HfCl}_2]$ ( <b>159<sub>b</sub></b> ) .....	225
2.1.6	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2]$ ( <b>161<sub>a</sub></b> ) .....	226
	2.1.6.1 Polymerisation unter Standardbedingungen.....	226
	2.1.6.2 Polymerisationen unter besonderen Bedingungen .....	227
2.1.7	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{HfCl}_2]$ ( <b>161<sub>b</sub></b> ).....	228
2.1.8	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{ZrCl}_2]$ ( <b>167<sub>b</sub></b> ) .....	229
	2.1.8.1 Polymerisation unter Standardbedingungen.....	229
	2.1.8.2 Polymerisationen unter besonderen Bedingungen .....	230
2.1.9	$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{HfCl}_2]$ ( <b>167<sub>c</sub></b> ) .....	231
2.1.10	$[(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})_2\text{ZrCl}_2]$ ( <b>217</b> ) .....	232
2.1.11	MAO ( <b>85</b> ) Abbau .....	233

---

<b>G</b>	<b>Verzeichnisse .....</b>	<b>234</b>
<b>1</b>	<b>Abkürzungen .....</b>	<b>234</b>
<b>2</b>	<b>Abbildungen.....</b>	<b>235</b>
<b>3</b>	<b>Schemata .....</b>	<b>240</b>
<b>4</b>	<b>Tabellen .....</b>	<b>241</b>
<b>5</b>	<b>Formeln .....</b>	<b>241</b>
<b>6</b>	<b>Figures .....</b>	<b>241</b>
<b>7</b>	<b>Tables.....</b>	<b>242</b>
<b>8</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>242</b>

---

---

---

## A Einleitung

### 1 Metallocene

Die Entdeckung von Ferrocen (**1**) ist einer der wichtigsten Meilensteine, wenn nicht sogar der Beginn der modernen metallorganischen Chemie. Im Jahre 1951 gelang die Synthese nahezu gleichzeitig den Gruppen von *Kealy* und *Pauson*<sup>[1]</sup> und *Miller, Tebboth* und *Tremain*<sup>[2]</sup>. Die anschließende Strukturaufklärung mittels Röntgendiffraktometrie durch *Fischer*<sup>[3]</sup>, bewies die von *Wilkinson*<sup>[4]</sup> vorgeschlagene Struktur (Abbildung 1). Beide erhielten 1973 für ihre Forschungen den Nobelpreis.



Abb. 1: E. O. Fischer (1918 – 2007) und G. Wilkinson (1921 – 1996).<sup>[5]</sup>

Das Eisenatom befindet sich zentral zwischen zwei aromatischen Cyclopentadienidringen ( $\text{Cp}^-$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ), eine Struktur, die in Analogie zum Alltagsleben als „Sandwich“-Verbindung bezeichnet wurde. Heute gehören diese Metallocene genannten Verbindungen zu den wichtigsten Substanzklassen der metallorganischen Chemie, was sich auch in der Anzahl an Veröffentlichungen und Patenten niederschlägt. Jedes Jahr werden weit über 500 Veröffentlichungen und nahezu eben so viele Patente publiziert (Abbildung 2).<sup>[6]</sup> Bis heute sind ähnliche Bis(cyclopentadienyl)-Metallkomplexe für nahezu alle d-Metalle<sup>[7-9]</sup> und zahlreiche Hauptgruppenmetalle<sup>[10-12]</sup> dargestellt worden. Man kann Metallocene in unterschiedliche Gruppen einteilen (Abbildung 3). Trägt das Metall keine weiteren Liganden, stehen die Ebenen der Cyclopentadienylringe parallel zueinander und das Molekül besitzt, je nach Verdrehung der beiden Ringe entweder  $D_{5d}$ - (*staggered*) oder  $D_{5h}$ -Symmetrie (*eclipsed*) ( $[\text{Cp}_2\text{M}]$ , Typ **I**). Trägt das zentrale Metallatom weitere Liganden, wie im Typ **II** ( $[\text{Cp}_2\text{ML}_n]$ ),

so neigen sich die Ringebenen zueinander und das Molekül besitzt maximal eine  $C_{2v}$ -Symmetrie. Die Anzahl der Cyclopentadienyleinheiten ist jedoch nicht auf zwei beschränkt: „Halbsandwich-Komplexe“ besitzen nur einen  $\pi$ -gebundenen Cp-Liganden und dafür noch andere Liganden am Metallzentrum (Typ **III**, z.B.  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$  (**2**)<sup>[13]</sup>). In  $[\text{Cp}_4\text{U}]$  (**3**) finden dagegen vier  $\pi$ -gebundene Cp-Liganden um ein einziges Metallzentrum Platz.<sup>[14]</sup> Über  $\pi$ -Bindungen verbrückende Cp-Ringe findet man in „Multi-decker-Komplexen“, z.B. in Trimeren wie  $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2]^+$  (**4**)<sup>[15]</sup> (Typ **4**) Oligomeren wie  $[\text{Cp}_5\text{Pb}_2]^-$  (**5**)<sup>[16]</sup> oder polymeren Strukturen wie  $[\text{LiCp}]_n$  (**6**)<sup>[17]</sup>.

Werden die beiden Ringe über eine ein- oder mehratomige Brücke  $(\text{ER}_x)_m$  verbunden, erhält man *ansa*-Metallocene (*ansa* = lat. Henkel), die auch als „Metallocenophane“ bekannt sind. Bei Verbindungen, die sich vom Typ **I** ableiten, führt der Einbau einer Brücke zur Abwinklung der Ringe zueinander und somit zum Aufbau von Ringspannung im Molekül („gespanntes Metallocenophan“ Typ **V**,  $[(\text{ER}_x)_m\text{Cp}_2\text{M}]$ ). Befinden sich weitere Liganden am Metallzentrum (Typ **II**) erhält man ein sogenanntes ungespanntes Metallocenophan (Typ **VI**,  $[(\text{ER}_x)_m\text{Cp}_2\text{ML}_n]$ ). Eine sehr nahe Verwandtschaft hierzu besitzen die „*constrained geometry complexes*“ (CGC) (Typ **VII**,  $[\text{D}(\text{ER}_x)_m\text{CpML}_n]$ , z.B.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{Me}_2\text{Si}(\eta^1\text{-N}t\text{-Bu})](\text{PMe}_3)\text{Sch}_2$ ) (**7**).<sup>[18]</sup> Bei diesen Verbindungen ist formal ein Cyclopentadienylring durch ein anionisches oder neutrales Donoratom (2- oder 3-Elektronendonator) ersetzt.

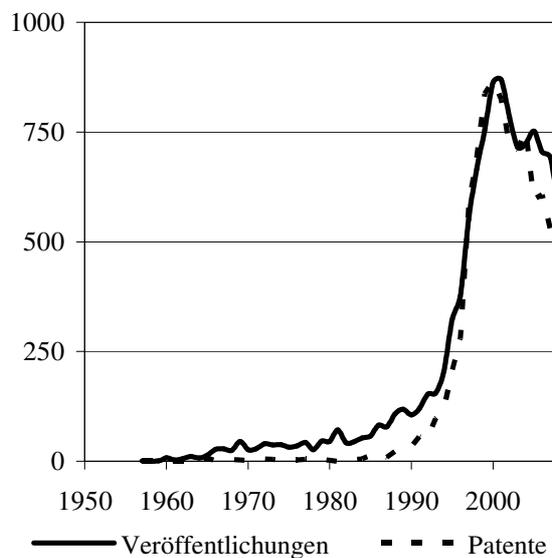


Abb. 2: Anzahl der Veröffentlichungen und Patente zum Thema „Metallocenophane“ bis 2008.

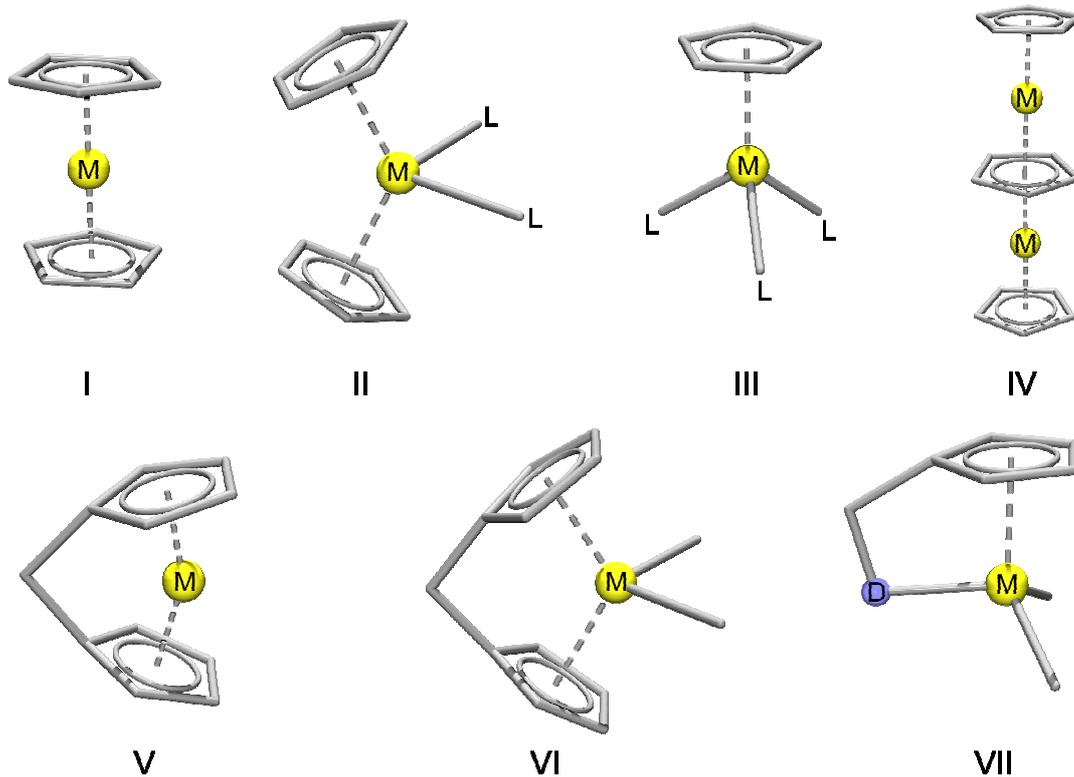


Abb. 3: Strukturtypen von Metallocenen und CGCs.

Die Bindungssituation in Metallocenen lässt sich mittels MO-Theorie beschreiben (Abbildung 4). Die symmetrie-angepassten (SALC)  $\pi$ -Molekül-Orbitale von  $C_5H_5$  werden mit den Metallorbitalen entsprechender Symmetrie kombiniert. Die wichtigste Wechselwirkung für die  $\pi$ -Bindung ist die Kombination von  $Cp_{e1}$  und  $Fe_{e1g(dxz,dyz)}$ , da die Überlappung der Orbitale optimal ist.

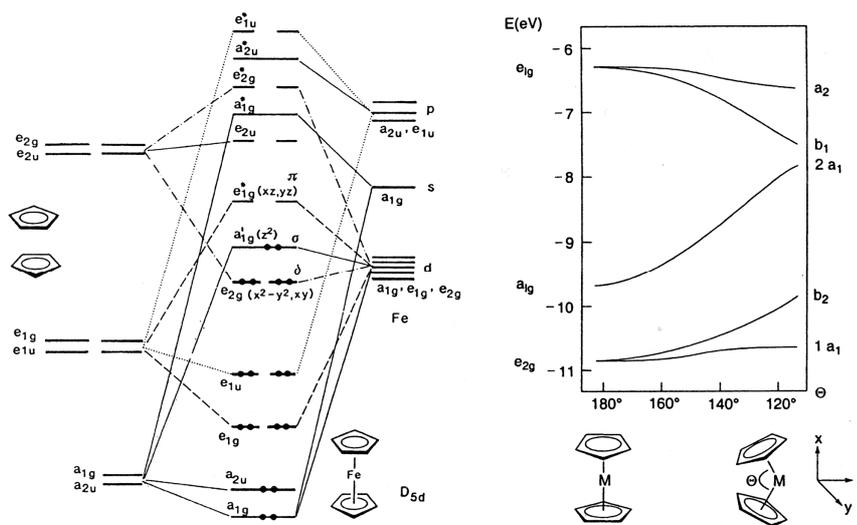


Abb. 4: MO-Diagramm von  $D_{5d}$ -Ferrocen<sup>[19]</sup> (links). Änderungen der realtiven Energie der Orbitale von Metallocenen beim Übergang von axialer zu gekippter Geometrie<sup>[19;20]</sup> (rechts).

Beim Abwinkeln der Ringe zueinander (Typ **II**, **V**, **VI**) wird die Energieentartung der  $a_{1g}$ ,  $e_{1g}$  und  $e_{2g}$ -Orbitale aufgehoben. Die Folgeorbitale aus den  $e_{2g}$ - und  $a_{1g}$ -Sätzen ( $1a_1$ ,  $b_2$  und  $2a_1$ ) werden energetisch angehoben, die aus  $e_{1g}$  ( $a_2$ ,  $b_1$ ) mit zunehmendem Kippwinkel energetisch abgesenkt. Insgesamt ist die Abwinkelung also energetisch ungünstig. Allerdings liegen die neuen Hybridorbitale  $1a_1$ ,  $b_2$  und  $2a_1$  in Typ **II** und **VI** genau in der  $yz$ -Ebene, wo sie die optimale Ausrichtung zur Wechselwirkung mit den zusätzlichen Liganden am Metallzentrum besitzen. Der hieraus erzielte Energiegewinn überkompensiert die genannten Effekte und führt zu einer insgesamt energetisch günstigen Abwinkelung der Cp-Ringe dieser Verbindungen.<sup>[19-21]</sup> Experimentelle Befunde für die Veränderungen der Lage der Orbitale sind z.B. die mit der Abwinkelung einhergehende Verringerung des HOMO-LUMO Abstands<sup>[22]</sup>, welcher mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden kann.<sup>[23]</sup>

Die wichtigsten strukturellen Parameter sind in Abbildung 5 gezeigt. Es handelt sich insbesondere um den Kippwinkel (*tilt angle*)  $\alpha$ , der den Winkel der Cp- bzw. Arenebenen zueinander angibt und den intramolekularen Deformationswinkel  $\delta$  (Winkel zwischen den Vektoren vom Zentralmetall M zu den Ringmittelpunkten  $Cp^c$ ). Interessante Abstände sind neben dem Abstand A der Ringmittelpunkte zueinander der Abstand d, der angibt, wie weit das Metallzentrum vom Vektor der beiden Ringmittelpunkte zur offenen Seite des Metallocenophans herausgerückt ist.

Besonders bei [1]Metallocenophanen sind außerdem der Winkel  $\theta$  (Winkel zwischen den *ipso*-Kohlenstoffatomen  $C_{ipso}$  der Ringliganden und dem verbrückenden Element E) und der Winkel  $\beta$  wichtig, der die Abweichung des Brückenatoms von der Ebene der Ringliganden widerspiegelt. In [2]Metallocenophanen ist stattdessen der Torsionswinkel  $\gamma$  ( $C_{ipso}$ -E-E'- $C_{ipso}$ ) wichtig, der angibt, wie sehr sich die Brücke aus der linearen Verbrückung herausdreht.

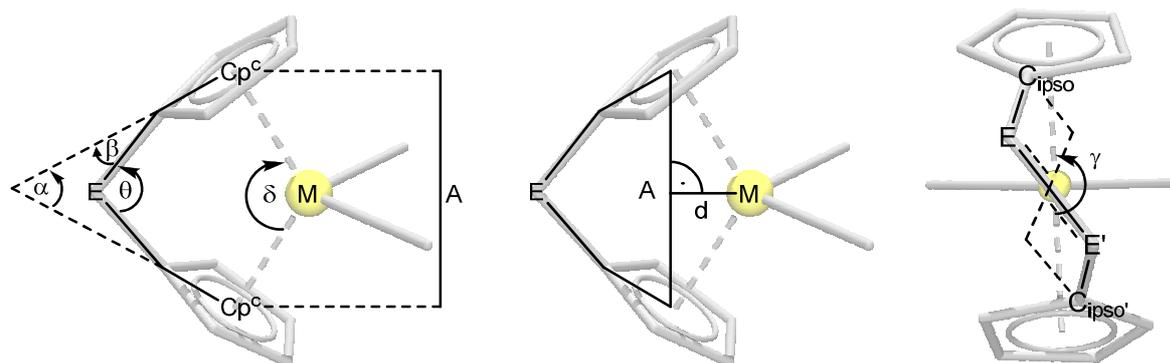
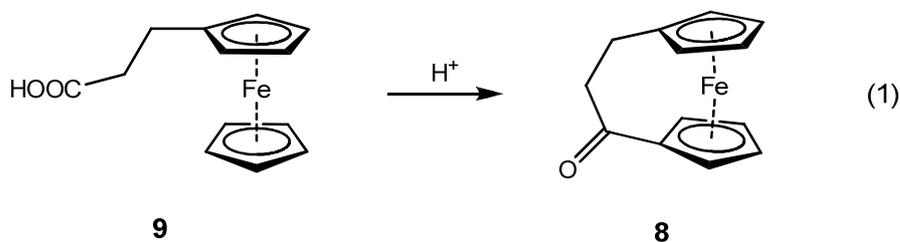


Abb. 5: Deformationsparameter in Metallocenophanen.

## 2 Metallocenophane

Das erste Metallocenophan war ein [3]Carbaferrocenophan (**8**), das von *Rinehart* durch säurekatalysierte Cyclisierung von  $\beta$ -Ferrocenylpropionsäure (**9**) erhalten wurde (Gleichung 1).<sup>[24]</sup> Mit einem Kippwinkel von  $\alpha = 8.8^\circ$  sind die beiden Cp-Ringe nur wenig aus der Parallelität herausgekippt und das Molekül weist nur eine geringe Molekülspannung auf.



Das erste [2]Carbaferrocenophan (**10**) wurde bereits wenige Jahre später ebenfalls von *Rinehart* dargestellt.<sup>[25]</sup> Das [1]Carbaferrocenophan (**11**) ist bis heute unbekannt, dafür sind auch größere Brücken wie z.B. im [4]- und [5]Carbaferrocenophane bekannt (**12**, **13**).<sup>[26]</sup> Die größeren Brücken führen zu einer deutlich geringeren Abwinkelung der Ringe zueinander. Das erste [1]Ferrocenophan war  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]$  (**14**) von *Osborne*.<sup>[27]</sup> Das [n]Ferrocenophan mit dem größten Kippwinkel  $\alpha = 32.4^\circ$  ist bis heute  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}]$  (**15**) aus der Gruppe von *Braunschweig* (Abbildung 6).<sup>[28]</sup>

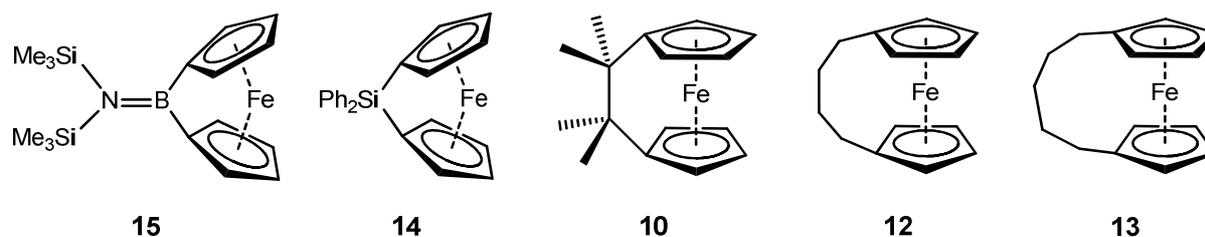
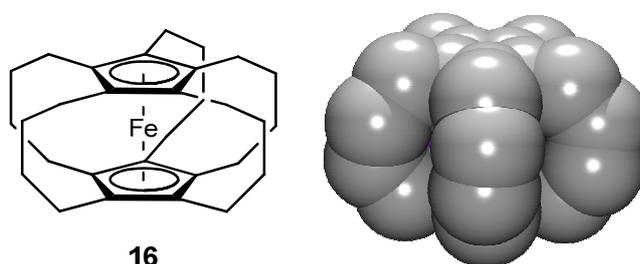


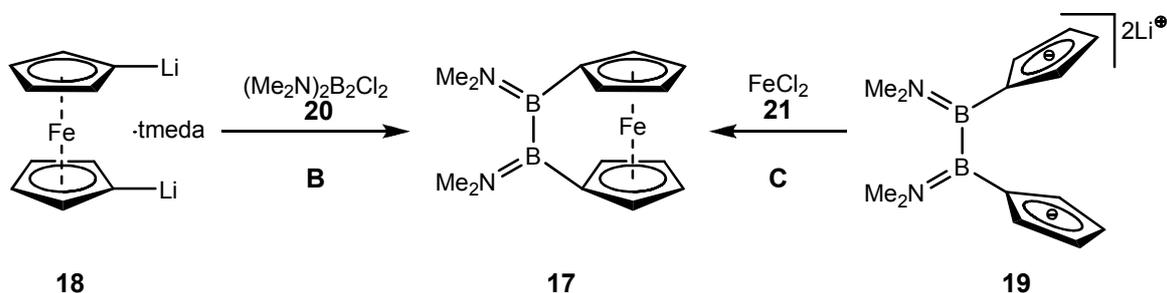
Abb. 6: Unterschiedliche [n]Ferrocenophane.

Heute gibt es eine große Bandbreite an Art und Anzahl von Brückenkopfatomen. Von den [1]Ferrocenophanen konnten Verbindungen mit folgenden Brückenatomen realisiert werden: B<sup>[28;29]</sup>, Al<sup>[30;31]</sup>, Ga<sup>[31;32]</sup>, Si<sup>[33-37]</sup>, Ge<sup>[38-40]</sup>, Sn<sup>[41-44]</sup>, P<sup>[45-50]</sup>, As<sup>[45-48]</sup>, S<sup>[51-53]</sup>, Se<sup>[53]</sup>, Ti<sup>[54]</sup>, Zr<sup>[54]</sup>, Hf<sup>[54]</sup> und erst kürzlich Ni<sup>[55]</sup> und Pt<sup>[55]</sup>. Die Auswahl an [2]Ferrocenophanen ist etwas geringer, aber auch hier konnte eine große Anzahl unterschiedlicher Brücken synthetisiert werden: B<sub>2</sub><sup>[56;57]</sup>, C<sub>2</sub><sup>[25;58-61]</sup>, Si<sub>2</sub><sup>[62]</sup>, Sn<sub>2</sub><sup>[63]</sup>, Ge<sub>2</sub><sup>[64]</sup>, P<sub>2</sub><sup>[65;66]</sup>; C-Si<sup>[67]</sup>, C-Ge<sup>[68]</sup>, C-Sn<sup>[68]</sup>, C-P<sup>[67]</sup>, C-S<sup>[67]</sup>. Die Anzahl der Brücken zwischen den beiden Ringen ist ebenfalls variabel und kann, wie im Beispiel des „Superferrocenophans“ (**16**) von *Hisatome*, zu einer vollständigen Abschirmung des Metallzentrums führen (Abbildung 7).<sup>[69]</sup>

Abb. 7: [4<sub>5</sub>](1,2,3,4,5)Ferrocenophan (**16**).

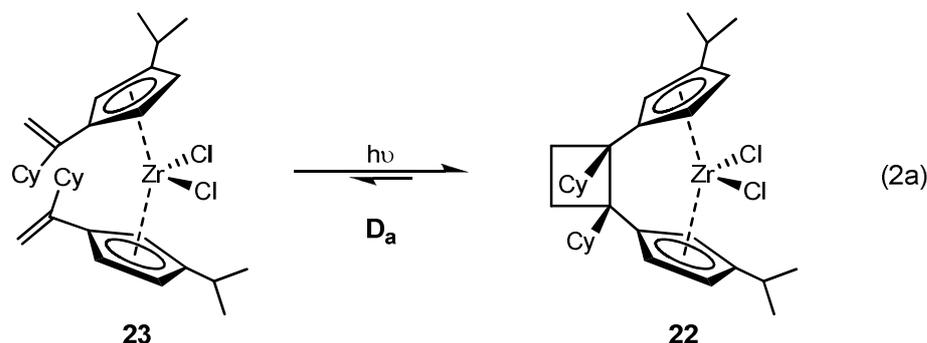
Dargestellt werden können Metallocenophane auf unterschiedlichen Wegen: Neben der selten verwendeten direkten Reaktion der Liganden mit Metaldampf<sup>[70]</sup> (Methode **A**) sind vor allem Salzmetathese (**B**, **C**) und Ringschlussreaktionen (**D**) die Methoden der Wahl. Bei der Salzmetathese gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Die erste besteht darin ein dimetalliertes (M = Alkali- oder Erdalkalimetall) Metallocen und eine Dihalogenverbindung einzusetzen (**B**). Diese Methode ist aber durch die Zugänglichkeit von definierten dimetallierten Metallocenen limitiert. Für die andere Möglichkeit wird ein dimetallierter ungespannter Molekülvorläufer mit den entsprechenden Metaldihalogeniden umgesetzt und somit das Metallocen erst im letzten Schritt aufgebaut (**C**). Für manche Systeme sind auch beide Methoden möglich: Die Gruppe um *Braunschweig* zeigte erst vor kurzem, dass z.B.

$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}]$  (**17**) nicht nur durch die Salzmetathesemethode **B** sondern auch durch Methode **C** erhalten werden kann (Schema 1).<sup>[56]</sup>

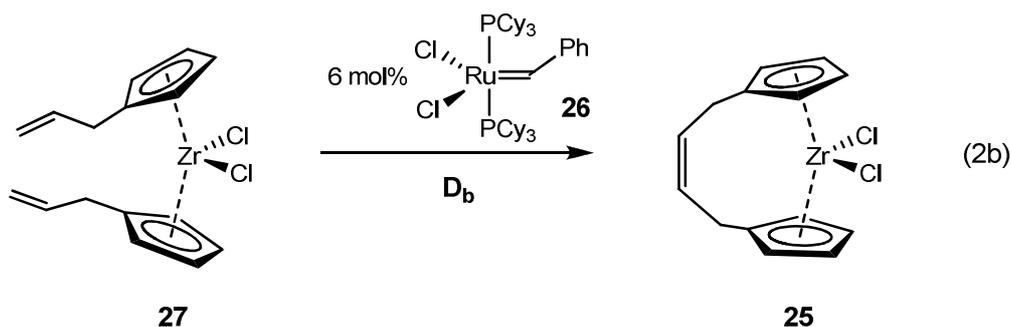


Schema 1: Unterschiedliche Darstellungsmöglichkeiten für das [2]Boraferrocenophan **17**.

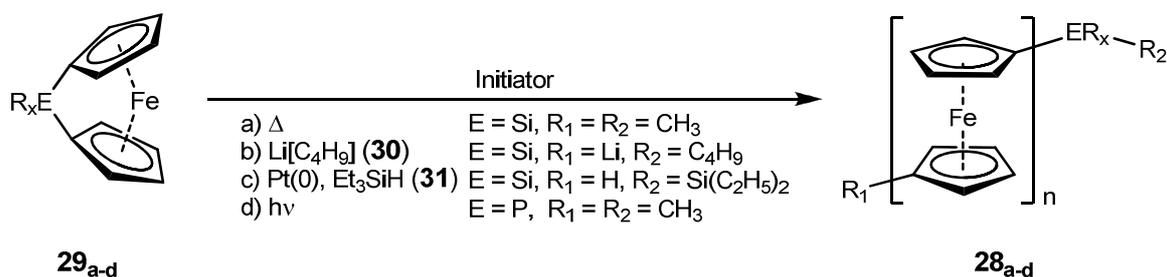
Eine weitere Möglichkeit ist die Kupplung von Substituenten der Arylringe (Typ **D**). Neben säurekatalysierter Kupplung ([3]Carbaferrocenophan (**8**))<sup>[24]</sup> sind auch photochemische Kupplungen, wie bei der [2+2] Cycloaddition zum Cyclobutan-verbrückten Komplex **22**<sup>[71]</sup> möglich (**D<sub>a</sub>**, Gleichung 2a).



Weitere beschriebene Methoden sind Kupplungen unter reduktiven Bedingungen ( $[(\text{Me}_2\text{Sn})_2\text{Cp}_2\text{Fe}]$  (**24**))<sup>[63]</sup> oder metallkatalysiert zu Komplex **25** mittels eines Ruthenium-Katalysators (**26**) (**D<sub>b</sub>**, Gleichung 2b).<sup>[72]</sup>



Eine sehr interessante Anwendung, die auch die gesteigerte Reaktivität der Metallocenophane gegenüber den Metallocenen zum Ausdruck bringt, ist die Ringöffnungspolymerisation (*ROP*) dieser Verbindungen. Auf diese Weise sind metallorganische Polymere, wie z.B. Polyferrocenylsilane (**28<sub>a-c</sub>**) zugänglich, die als Ausgangssubstanzen für Anwendungen, wie z.B. in Bildschirmen<sup>[73]</sup> oder eisenhaltigen Keramiken<sup>[74]</sup> dienen können. Triebkraft der Reaktionen ist der Abbau der Ringspannung im Molekül. Die Reaktion läuft nicht spontan ab, sie muss z.B. thermisch (**a**)<sup>[35]</sup>, anionisch (**b**)<sup>[75]</sup>, Übergangsmetall- (**c**)<sup>[76]</sup> oder photolytisch (**d**)<sup>[77]</sup> initiiert werden (Schema 2).



Schema 2: *ROP* von [1]Ferrocenophanen mittels unterschiedlicher Initiatoren.

### 3 Gruppe 4 Metallocenophane

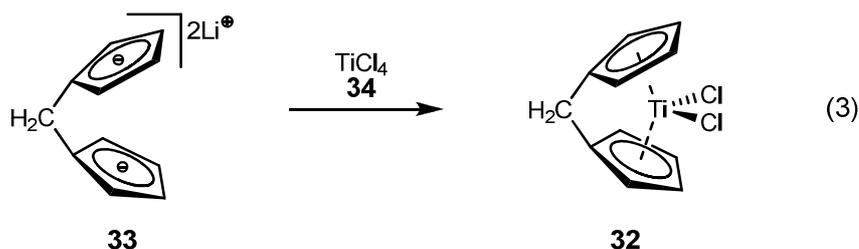
Die aktuelle Forschung an Gruppe 4 Metallen beschäftigt sich hauptsächlich mit vier Themengebieten:<sup>[78]</sup>

- Synthese von Metallocenen für die Olefinpolymerisation (mit und ohne Cp-Liganden)
- Methoden zur Darstellung chiraler Metallocene für stereoselektive Synthesen
- Spezielle Katalysatoren für die „lebende“ Polymerisation von Olefinen und funktionalisierten Alkanen
- Verständnis des Mechanismus der Olefinpolymerisation durch Studium von Beispielsystemen der aktiven Spezies, erhalten durch Reagenzien wie  $\text{B}(\text{C}_5\text{F}_5)_3$

Gruppe 4 Metallocenophane sind in den letzten Jahrzehnten vor allem wegen ihres Potentials als Katalysatoren für die *Ziegler-Natta* ähnliche Olefinpolymerisation (s.u.)

intensiv untersucht worden. Eine große Anzahl von Übersichtsartikeln und Büchern zeugt von der enormen Wichtigkeit dieser Verbindungsklasse.<sup>[7;8;12;19;78-83]</sup>

Die ersten Metallocenophane der Gruppe 4 wurden 13 Jahre nach der Synthese des ersten Ferrocenophans **8** dargestellt. *Katz* erhielt 1970 nach der von *Lüttringhaus*<sup>[84]</sup> erstmals angewandten Salzmetatheseroute ein [1]Carbatitanocenophan **32** (Gleichung 3).<sup>[85]</sup>



Zwei Jahre später gelang *Hillman* die analoge Synthese der [3]Carbazirkono- und hafnocenophane **35** und **36**.<sup>[86]</sup> Die ersten [1]Sila- und Germametallocenophane wurden 1974 erhalten<sup>[87]</sup>, noch vor den ersten [2]Carba- und [2]Silaverbindungen  $[(\text{H}_2\text{C})_2\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  (**37**)<sup>[88]</sup> und  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  (**38**)<sup>[89]</sup>. Heute gibt es für die [1]Metallocenophane der Gruppe 4 eine Reihe von Vertretern mit weiteren Brückenelementen: B (**39**)<sup>[90-96]</sup>, C<sup>[97-101]</sup>, Si<sup>[102-105]</sup>, Ge (**40**)<sup>[106;107]</sup>, P (**41**)<sup>[108-110]</sup> und Sn (**42**)<sup>[111-113]</sup> (Abbildung 8).

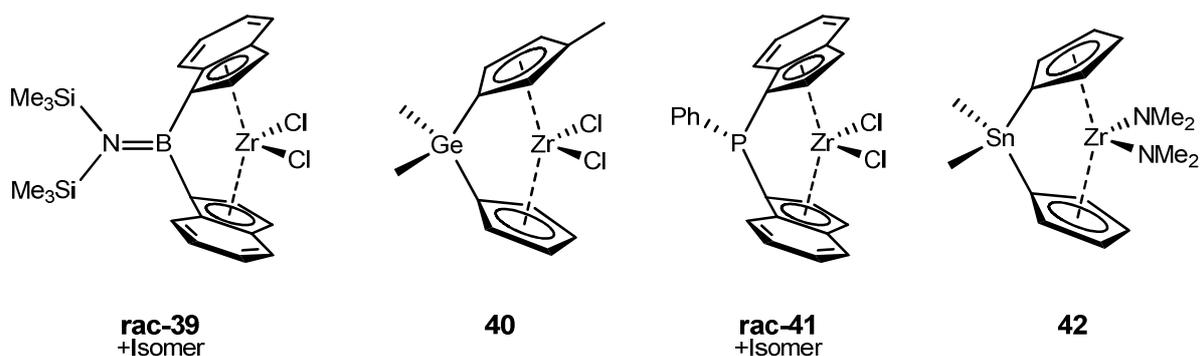


Abb. 8: Unterschiedliche Brücken in [1]Zirkonocenophanen.

Im Falle der [2]Metallocenophane sind neben homodinuklearen auch heterodinukleare Brücken realisiert worden: B<sub>2</sub> (**43<sub>b</sub>**)<sup>[114]</sup>, C<sub>2</sub><sup>[115-118]</sup>, Si<sub>2</sub><sup>[119-121]</sup>, P<sub>2</sub><sup>[122]</sup>; B–P (**44**)<sup>[123-129]</sup> und C–Si<sup>[130]</sup>. Ein interessanter Sonderfall ist hier die B–P-Bindung in **44**, bei der es sich um eine dative Bindung zwischen einem Bor-Atom und einem Gruppe 15 Atom handelt. Trotzdem ist diese Bindung sehr stabil, sie bleibt in Lösung auch bis 100 °C intakt.<sup>[123]</sup> Auch

außergewöhnliche Brücken, wie 1,2-Phenylen- (**45**)<sup>[131]</sup> oder besonders lange Brücken, wie im [12]Carbametallophenan **46**, wurden realisiert<sup>[132]</sup> (Abbildung 9).

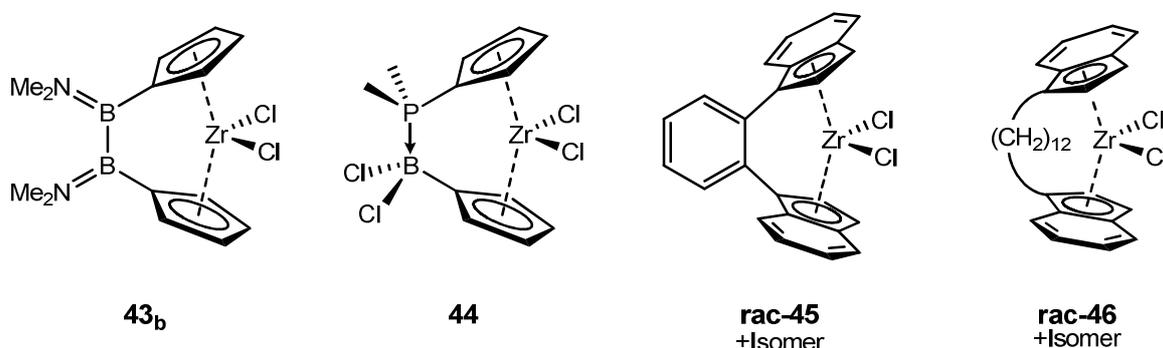
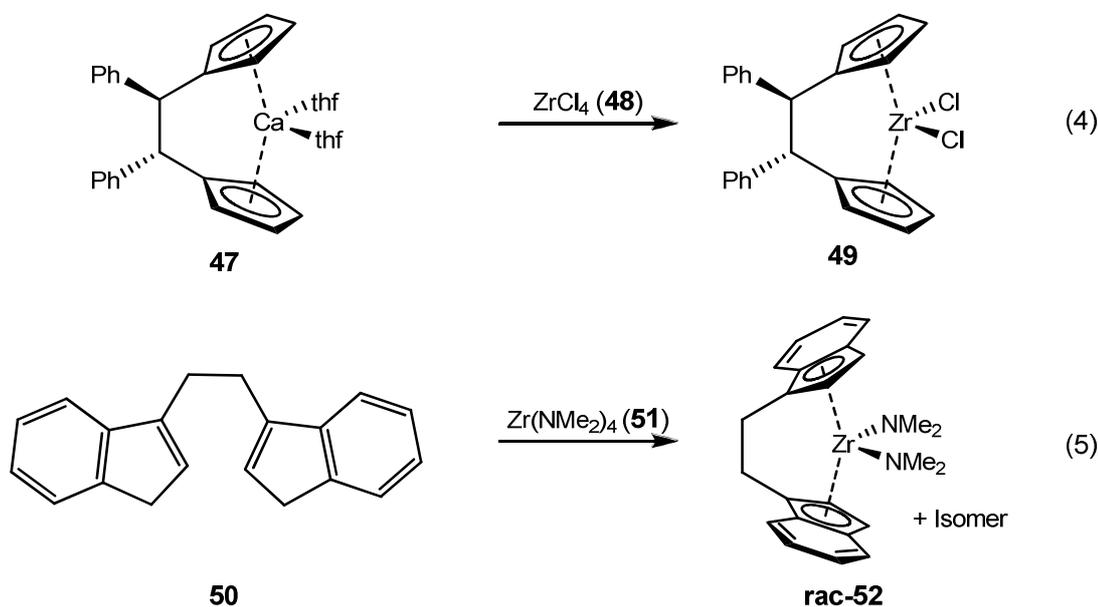


Abb. 9: Beispiele für unterschiedliche Brücken in [2]Zirkonocenophanen.

Die meisten Metallocenophane der Gruppe 4 werden über den Weg der Salzeliminierung, ausgehend vom dilithiierten Liganden und einem Gruppe 4 Metallhalogenid erhalten, da die weitere Metallierung von Zirkonocenen scheitert.<sup>[133]</sup> Es sind aber auch Synthesen durch Transmetallierung von Chalkogenen (Gleichung 4)<sup>[134]</sup> oder *via* Amineliminierung (Gleichung 5)<sup>[135]</sup> bekannt.



Besonderes Interesse liegt auf der Darstellung neuer Metallocenophane mit unterschiedlichen Arylresten oder Substituenten an der Brücke, um die Polymerisationseigenschaften positiv zu beeinflussen. So sind neben der Aktivität auch das mittlere Molekulargewicht, die Molgewichtsverteilung und die Verteilung von Stereozentren

in den hergestellten Polyolefinen vom Katalysator abhängig.<sup>[78]</sup> Am besten untersucht sind hier die [2]Carba- und [1]Sila-Komplexe. Neben den gebräuchlichen Liganden Cyclopentadienyl (Cp), Indenyl (Ind) und Fluorenyl (Flu) kamen auch eine große Anzahl anderer (Hetero)Arylsysteme zum Einsatz. Beispiele sind: Substituierte Arylringe (**53**<sup>[136]</sup>, **54**<sup>[137]</sup>, **55**<sup>[138]</sup>, **56**<sup>[139]</sup>) (Di)thiophene (**57**<sup>[140]</sup>, **58**<sup>[141]</sup>) oder Boratabenzole (**59**<sup>[142]</sup>). Auch über Spirobrücken wurde berichtet (**60**<sup>[143]</sup>, Abbildung 10).

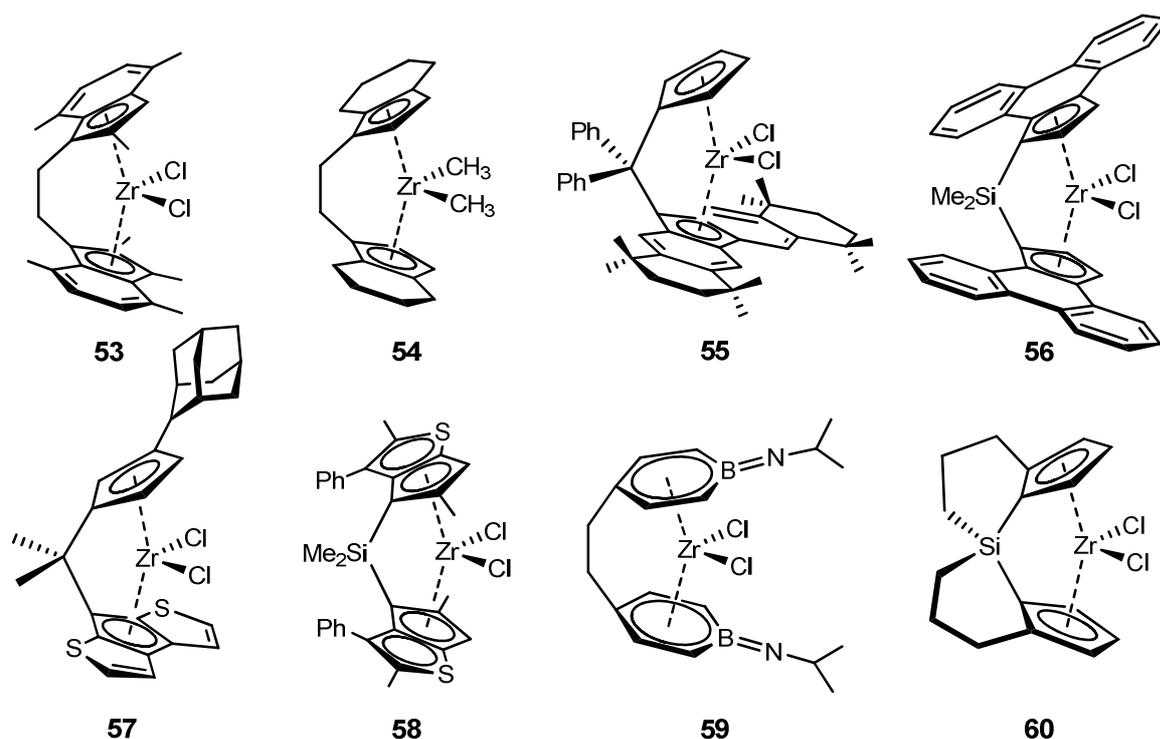


Abb. 10: Ausgewählte [n]Zirkonocenophane.

#### 4 [n]Borametallocenophane und verwandte Komplexe

Bor als Brückenelement für [n]Borametallocenophane der Gruppe 4 ist von großem Interesse, da man sich Vorteile beim Einsatz der Komplexe in der Olefinpolymerisation nach *Ziegler* und *Natta* (s.u.) erhofft: Das relativ kleine Bor-Atom sorgt zum einen für eine große Abwinkelung der Ringe zueinander, was zu einer guten Zugänglichkeit des Metallzentrums während der Olefinpolymerisation führt. Zum anderen ist die Brücke sehr rigide, so dass eine gute Kontrolle der Stereochemie während der Polymerisation gewährleistet bleibt. Das Bor an sich ist überdies Lewis-azide, was zu einer zusätzlichen Verbesserung der Polymerisationseigenschaften führen sollte.<sup>[133]</sup>

Die Forschungen an Borametalloenophanen der Gruppe 4 beschränken sich hauptsächlich auf die [1]Borametalloenophane, welche von *Shapiro*<sup>[133]</sup> und *Braunschweig*<sup>[144]</sup> in Übersichtsartikeln zusammengefasst wurden. Bei den ersten von *Shapiro* (**61<sub>a,b</sub>**<sup>[145]</sup>) und *Reetz* (**62<sub>a-c</sub>**<sup>[93]</sup>) dargestellten [1]Borametalloenophanen der Gruppe 4 handelt es sich um basenstabilisierte Komplexe. Durch die Verwendung aminstabilisierter Boratome gelang erstmals die zweifelsfreie Darstellung basenfreier Produkte (**63<sub>a,c,d</sub>**, **64** und **39**<sup>[144]</sup>; **63<sub>b</sub>**<sup>[146]</sup>, Abbildung 11).

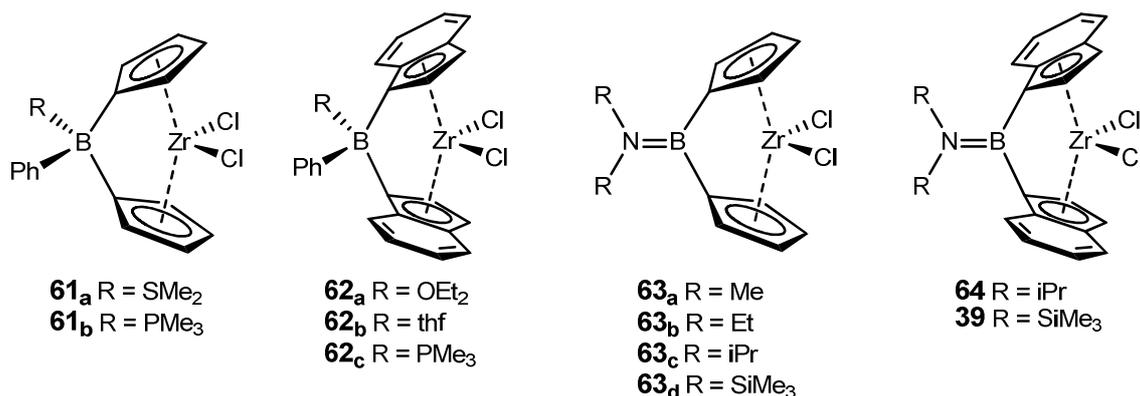


Abb. 11: Ausgewählte [1]Borametalloenophane.

Auch über die Synthese der verwandten Bor-verbrückten CGCs und deren Einsatz in der Olefinpolymerisation wird berichtet: **65<sub>a,b</sub>**<sup>[147]</sup>, **66<sub>a</sub>**<sup>[144]</sup>, **66<sub>b,c</sub>**, **67<sub>b</sub>**<sup>[148]</sup> und **67<sub>a</sub>**<sup>[147]</sup> (Abbildung 12).

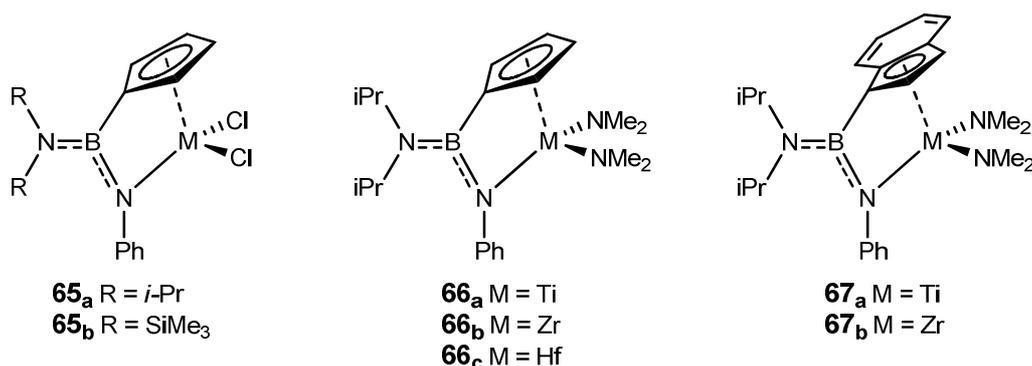


Abb. 12: Ausgewählte Bor-verbrückte CGC-Komplexe.

Von diatomaren Brücken mit Bor sind bis heute nur wenige Beispiele bekannt. Neben den oben beschriebenen B-P Brücken (**44**) gibt es kaum weitere Beispiele. Von [2]Borametalloenophanen der Gruppe 4 konnten bis jetzt nur [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>] (M = Ti, Zr, Hf) **43<sub>a</sub>**<sup>[146]</sup>, **43<sub>b,c</sub>**<sup>[114]</sup> und das von *Ashe* und *Devore*<sup>[149;150]</sup> in zwei Patenten beschriebene

substituierte Diindenylderivat **68** (als Komplex mit 1,4-Diphenyl-1,3-Butadien) synthetisiert werden (Abbildung 13).

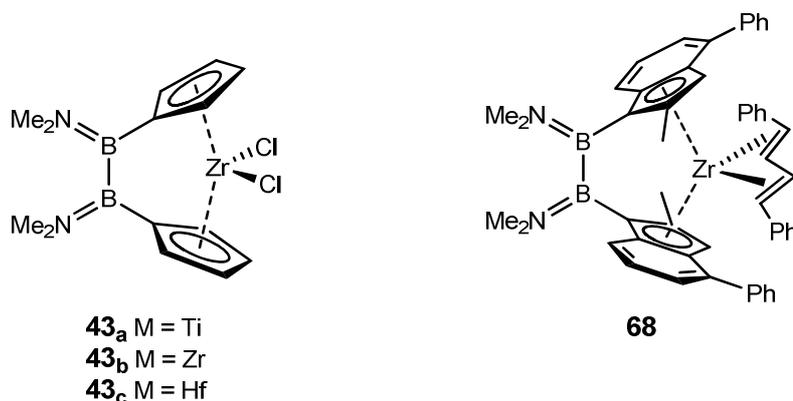


Abb. 13: Bekannte [2]Borametallophenane der Gruppe 4-Metalle.

In der Gruppe der gespannten Metallophenane finden sich ebenfalls nur Beispiele für aminosubstituierte [2]Borametallophenane. Es gibt neben **17**<sup>[28;29]</sup> auch Metallarenophane anderer Metalle (Cr, Mn, V) mit unterschiedlichen Arylsubstituenten: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**69<sub>a</sub>**<sup>[151]</sup>, **69<sub>b</sub>**<sup>[152]</sup>), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**70**<sup>[153]</sup>) und C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> (**71**<sup>[154]</sup>) (Abbildung 14).

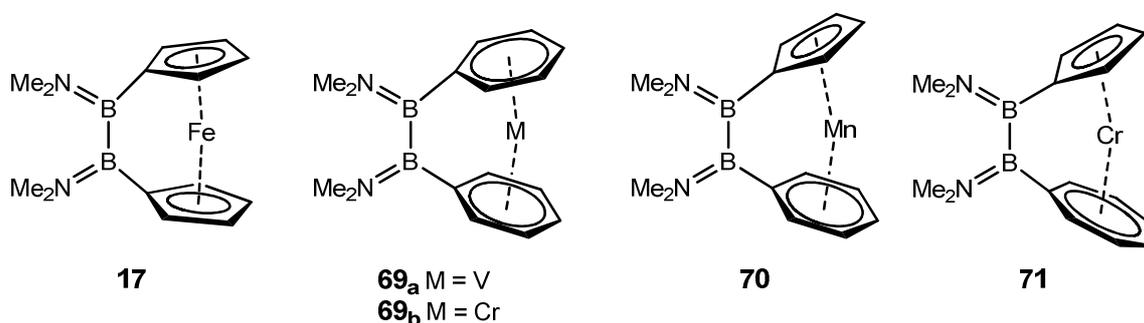


Abb. 14: Ausgewählte [2]Borametallophenane vom Bis(dimethylamino)diboran(4).

Vom Bis(dimethylamino)di(flourenyl)diboran(4) sind auch einige Komplexe mit Alkali- (**72<sub>a-d</sub>**)<sup>[155]</sup>, Erdalkali- (**73<sub>a-c</sub>**)<sup>[155]</sup> und Hauptgruppenmetallen (**74<sub>a-c</sub>**)<sup>[156]</sup> bekannt. Ebenso bekannt ist das Natrium-Salz des Di(*tert*-butyl)substituierte Diboran(4)s (**75**, Abbildung 15).<sup>[157]</sup> Es handelt sich hierbei um das einzige dimetallierte Aryldiboran(4) ohne eine stabilisierende Aminogruppe.

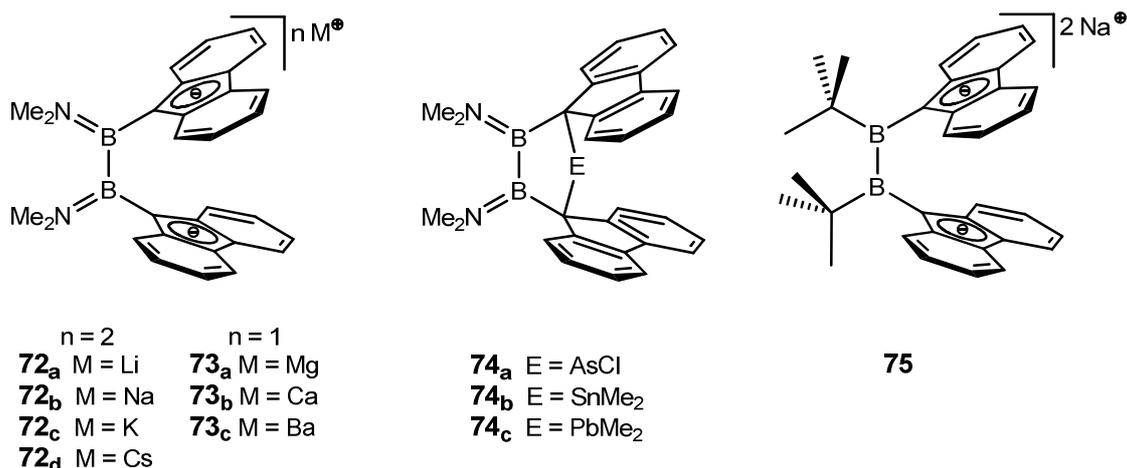


Abb. 15: Bekannte Metallsalze bzw. [2]Borametallophenane von Di(fluorenyl)diboran(4).

Auch weitere aminstabilisierte Verbindungen, wie z.B. **76**<sup>[158]</sup> und **77**<sup>[159]</sup> sind bekannt. Es gibt zwar eine Reihe weiterer Di(aryl)-substituierter Diborane(4), beispielsweise Di(mesityl)-substituierte Diborane(4) **78<sub>a-f</sub>**, aber von diesen sind bis heute keine [2]Borametallophenane bekannt (Abbildung 16).<sup>[160]</sup>

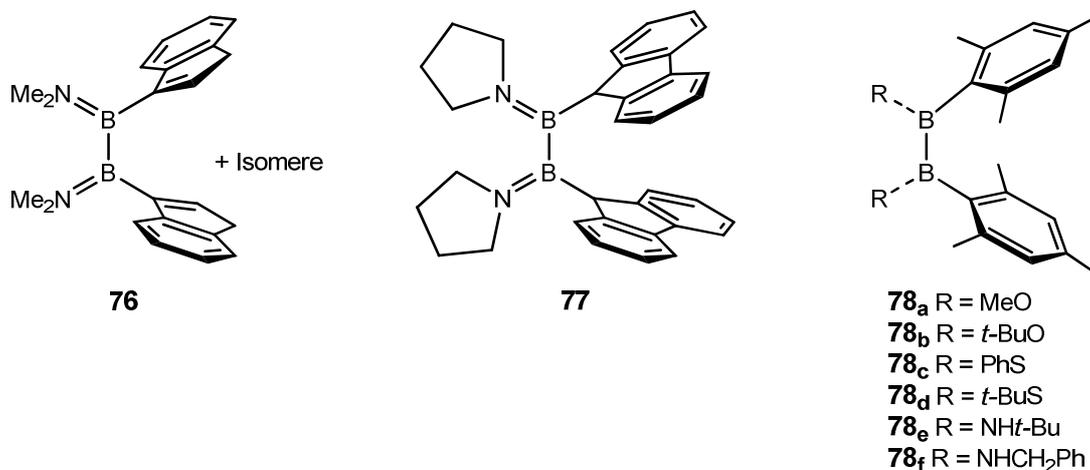


Abb. 16: Ausgewählte Di(Aryl)diborane(4).

## 5 Ziegler-Natta Olefinpolymerisation

Die wichtigste Anwendung von Metallocenophanen der Gruppe 4 ist die Olefinpolymerisation. Seit 1950 wächst die Produktion von Polymeren rasant an und hat mittlerweile eine Jahresproduktion von über 245 Millionen Tonnen pro Jahr überschritten. Alleine in Deutschland werden jedes Jahr fast 8 000 Tonnen der Standardpolymere verbraucht, wobei Polyethylene und Polypropylen den größten Anteil haben (Abbildung 17).

Hauptverwendungsgebiete der Polymere sind Verpackungen (33%), Bau (25%) und die Fahrzeugindustrie (9%).<sup>[161]</sup>

Wichtige Darstellungsmethoden für Polyolefine sind neben der *Ziegler-Natta*-Olefinpolymerisation radikalische Hochdruckpolymerisationen, das *Phillips*-Verfahren ( $\text{CrO}_3$  **79**) auf  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (**80**, **81**) und dessen verbesserte Variante, das *Unipol*-Verfahren der Firma Union Carbide, welches im Wirbelstromreaktor in der Gasphase abläuft.<sup>[19]</sup>

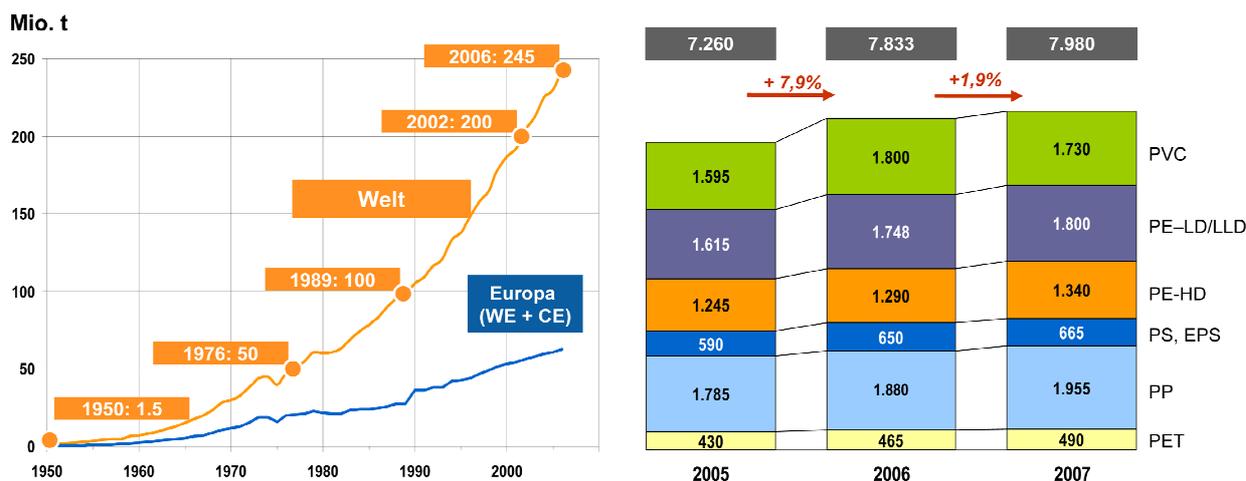


Abb. 17. Produktion von Kunststoffen (linke Seite) und Verbrauch von Standardkunststoffen in Deutschland (rechte Seite).<sup>[161]</sup>

## 5.1 Geschichte

Bereits 1933 wurde Polyethylen bei der Firma ICI hergestellt. Die Reaktion fand radikalisch induziert unter sehr hohem Druck statt und führte zu einem verzweigten Polymer niedriger Dichte. *K. Ziegler* entdeckte 1955 das „Mülheimer-Normaldruck-Polyethylen-Verfahren“, die Polymerisationsaktivität eines Gemisches von  $\text{TiCl}_4$  (**34**) und  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  (**82**) bei Normaldruck.<sup>[162]</sup> Das damit erzielte Polymer ist nahezu linear gebaut und weist kaum Verzweigungen auf. Die Übertragung auf die Synthese von isotaktischem Polypropylen gelang *Natta* kurz darauf mit einer Mischung aus  $\text{TiCl}_4$  (**34**) und  $\text{AlEt}_3$  (**83**).<sup>[163]</sup> Wenig später berichteten die Gruppen um *Natta*<sup>[164]</sup>, *Breslow* und *Newburg*<sup>[165;166]</sup> vom Einsatz von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (**84**) als Katalysator. Aufgrund der schlechten Aktivitäten kam es vorerst zu keinem kommerziellen Einsatz von Metallocenen als Katalysatoren. Sie wurden vielmehr nur aus akademischem Interesse als Modellsubstanzen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus untersucht. Mitte der 1970er Jahre fanden *Reichert* und *Meyer*<sup>[167]</sup> und später *Long* und

*Breslow*<sup>[168]</sup> heraus, dass der Zusatz von geringen Mengen Wasser zum Co-Katalysator die Aktivitäten in der Polymerisation deutlich erhöhten. *Sinn* und *Kaminsky* entdeckten Methylaluminumoxan (MAO, **85**) als hochaktiven Co-Katalysator, den man bereits vor Zugabe des Metallocens durch separate Teilhydrolyse von  $\text{AlMe}_3$  (**92**) aktivieren konnte.<sup>[169-171]</sup> Auf diese Weise konnten die erzielten Aktivitäten ca. um das 10 000fache erhöht werden und bis dato unreaktive Spezies wie z.B.  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (**86**) für die Olefinpolymerisation zugänglich gemacht werden.

Ein weiterer Meilenstein der Entwicklung war der Einsatz von Metallocenophanen, der 1982 von *Britzinger*<sup>[117]</sup> das erste Mal beschrieben wurde. *Ewen*<sup>[172]</sup>, *Kaminsky* und *Brintzinger*<sup>[173]</sup> erweiterten das Konzept dadurch auf stereospezifische Kontrolle und waren in der Lage, gezielt z.B. isotaktisches Polypropylen zu synthetisieren.

*Natta* und *Ziegler* erhielten 1963 für ihre bahnbrechenden Ergebnisse den Nobelpreis für Chemie (Abbildung 18). Wie aktuell die Forschung noch immer ist, zeigt die große Anzahl der Übersichtsartikel, die in den letzten Jahren publiziert wurden.<sup>[79-83;174-218]</sup> Zur Zeit werden jedes Jahr ca. 1200 Veröffentlichungen und ebenso viele Patente zum Thema „Olefinpolymerisation“ veröffentlicht.<sup>[6]</sup>

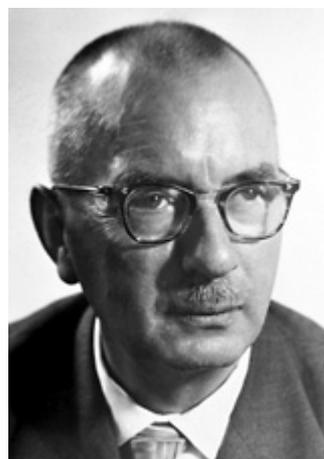


Abb. 18: *G. Natta* (1903 – 1979) und *K. Ziegler* (1898 – 1973).<sup>[219]</sup>

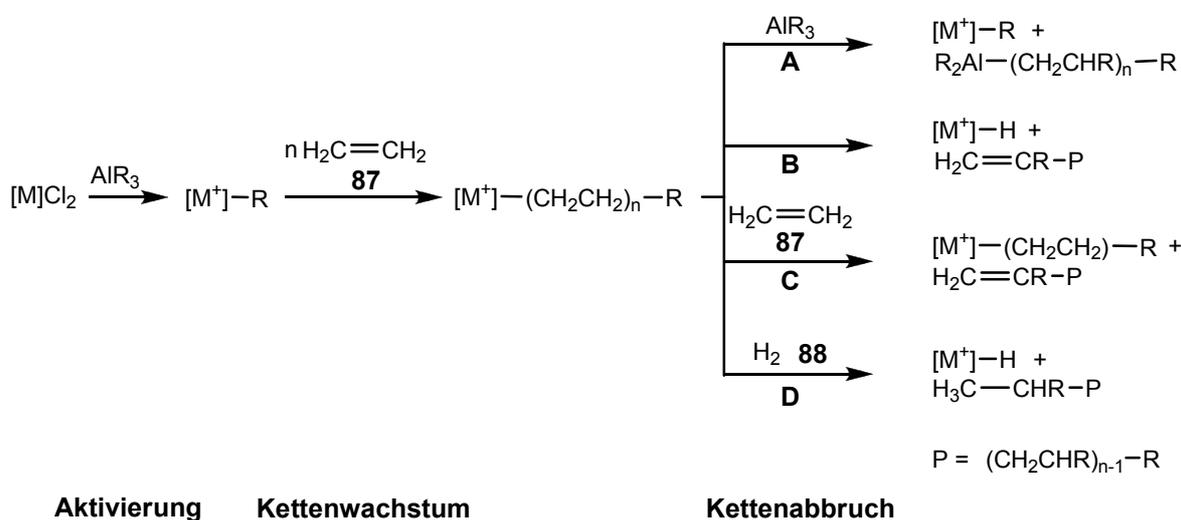
Heute bezeichnet man zusammenfassend mit dem Begriff „*Ziegler-Natta-Polymerisation*“ die schnelle Polymerisation von Olefinen mit Hilfe eines Metallkatalysators bei niedrigen Drücken (bis 30 bar) und niedrigen Temperaturen (bis 120 °C). Oft wird damit auch allgemeiner die Koordinations- oder Insertionpolymerisation, wie z.B.

Ethenpolymerisationen mit Hilfe von Nickel- oder Chrom-Katalysatoren nach dem *Phillips*-Verfahren, bezeichnet.<sup>[220]</sup>

## 5.2 Mechanismus

Die *Ziegler-Natta*-Katalyse ist eine Insertionspolymerisation, die kontrolliert an einem Übergangsmetallzentrum abläuft. Allgemein anerkannt ist die Tatsache, dass die aktive Spezies ein kationischer 14-Elektronenkomplex ist, was bereits in den 1960er Jahren durch *Shilova*<sup>[221]</sup> und *Dyachovskii*<sup>[222]</sup> vorgeschlagen wurde und unter anderem durch kinetische Studien von *Fink* anhand mehrerer Gleichgewichtsreaktionen bewiesen wurde.<sup>[222]</sup>

Die Polymerisation besteht aus drei Hauptschritten: Ein Co-Katalysator erzeugt aus einem eigentlich inaktiven Präkatalysator durch Alkylierung und Ligandenabstraktion eine aktive Metall-Alkyl-Spezies mit freier Koordinationsstelle. Im Schritt zwei führt wiederholte Monomerkoordination und -insertion zum Kettenwachstum. In Konkurrenz hierzu tritt als dritter Schritt der Kettenabbruch: Kettenübertragungen auf den Aluminium Co-Katalysator (**A**), auf das Metall (**B**), auf das Monomer (**C**) oder auf Wasserstoff, welcher zur Molmassensteuerung zugesetzt werden kann (**D**) (Schema 3).<sup>[223]</sup>



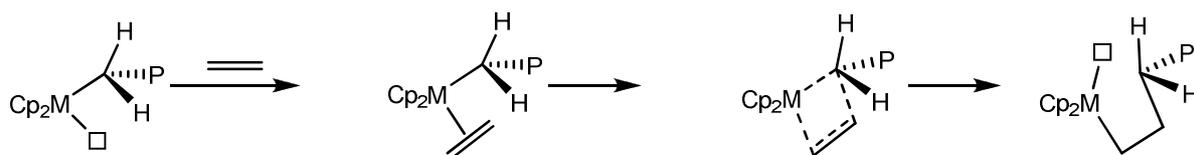
Schema 3: Allgemeiner Mechanismus der *Ziegler-Natta*-Olefinpolymerisation.

Für den Ablauf des Kettenwachstumschrittes gibt es mehrere Vorschläge, die sich von dem von *Cossee* und *Arlman* vorgeschlagenen direkten Insertionsmechanismus ableiten (**A**, Schema 4).<sup>[224-226]</sup> Im ersten Schritt des Zyklus koordiniert ein Olefinmolekül an die freie Stelle des Metallzentrums. Die Bindung erfolgt hier vor allem durch eine Wechselwirkung

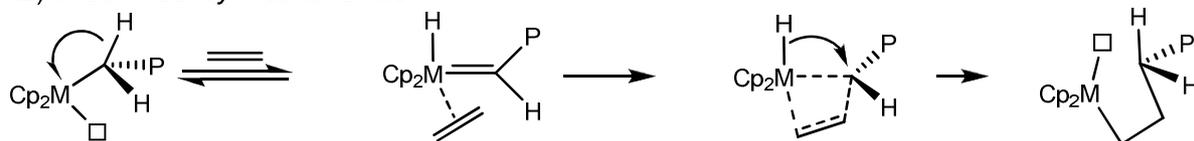
zwischen dem besetzten  $\pi$ -Orbital des Olefins und einem leeren  $\sigma$ -Orbital des Metalls, *van der Waals*-Kräfte und Ladungstransfer. Da es sich in der Regel um Gruppe 4 Metalle mit  $d^0$ -Konfiguration handelt, ist eine Rückbindung eines gefüllten  $d\pi$ -Orbitals in ein leeres  $\pi^*$ -Orbital des Olefin nicht möglich.<sup>[195]</sup> Der zweite Schritt ist die Insertion. Es handelt sich dabei um eine Alkylgruppenwanderung der  $\sigma$ -gebundenen Polymerkette auf das nächstgelegene Kohlenstoffatom des  $\pi$ -gebundenen Olefins. Da es sich um eine *cis*-Insertion handelt, wechselt die Polymerkette nun auf die Seite des Metallzentrums, auf der vorher das Olefin koordiniert war. Da somit die nächste Anlagerung auf der anderen Seite erfolgen muss, spricht man vom sog. „*Chain-migratory-mechanism*“. Allerdings besteht auch die Möglichkeit einer „*site isomerisation*“, so dass der nächste Angriff doch wieder auf derselben Seite erfolgt.

Einen erweiterten Vorschlag zum Übergangszustand machten *Green* und *Rooney*<sup>[227;228]</sup> mit einem Metathese-Mechanismus, bei dem eine  $\alpha$ -Wasserstoffübertragung von der Kette und die Bildung eines Metallacarbens/alkylidens der Bildung des Metallacyclobutan-Übergangszustands vorangeht (**B**). Modifiziert wurde dieser Mechanismus durch *Brookhart* und *Green*.<sup>[229;230]</sup> Diese postulierten eine  $\alpha$ -agostische Wechselwirkung während des Übergangszustands (Delokalisierung von Elektronendichte der C–H- $\sigma$ -Bindungsorbital in leere d-Orbitale des Metalls), womit dieser mechanistisch zwischen den beiden anderen Varianten liegt (**C**). *Grubbs*<sup>[231]</sup> und später *Britzinger*<sup>[232-234]</sup> fanden anhand von Isotopenuntersuchungen Hinweise für diese Art von Mechanismus und einige theoretische Arbeiten bestätigten die Vermutungen.<sup>[195;196;235;236]</sup> Auch Kristallstrukturen der Modellverbindungen  $[(\text{MeCp})_2\text{Zr}[(Z)\text{-C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-(n\text{-Pr})](\text{thf})]^+$  (**89**)<sup>[237]</sup> und  $[(\text{MeCp})_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PMe}_3)]^+$  (**90**)<sup>[238]</sup> weisen solche Wechselwirkungen auf. Neben  $\alpha$ - werden heute auch  $\beta$ - und  $\gamma$ -agostische Wechselwirkungen und deren Beiträge zum Mechanismus diskutiert.<sup>[81]</sup>

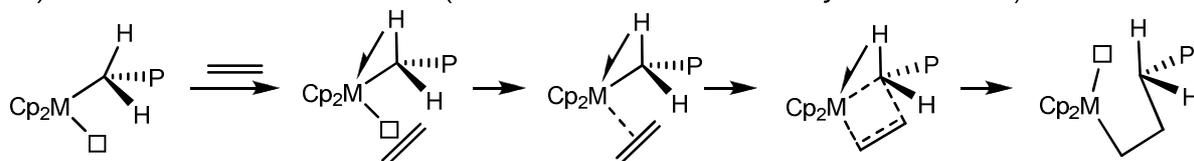
A) *Cossee-Arlman-Mechanismus*:



B) *Green-Rooney-Mechanismus*:



C) *Brookhart-Green-Mechanismus* (oder: Erweiterter *Green-Rooney-Mechanismus*):



Schema 4: Vorgeschlagene Mechanismen der *Ziegler-Natta-Olefinpolymerisation*.

Bei den hier gezeigten Modellvorstellungen geht man allerdings davon aus, dass kein Anion koordiniert, obwohl sich die Situation in Gegenwart stark koordinierender Anionen wie z.B.  $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (**91**) vermutlich deutlich ändert. Nach Abschluss des Katalysezyklus besteht die Möglichkeit, dass sich ein Anion an das Metallzentrum bindet. Bis vor kurzem ging man davon aus, dass die Addition des Monomers an das Metallzentrum sehr schnell verläuft, doch neuere Forschungen deuten darauf hin, dass es sich bei der Verdrängung des Anions um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion handelt.<sup>[239;240]</sup> Viele weitere Arbeiten beschäftigten sich mit mechanistischen und kinetischen Studien zu diesem Thema.<sup>[241-247]</sup> Diese kamen unter anderem zu dem Schluss, dass es für den Katalysator durchaus möglich ist, sich in einem „ruhenden“ Zustand zu befinden. Verdrängt dann ein Olefin wieder das Gegenion, so kann das Metallzentrum die Polymerisation mit unveränderter Geschwindigkeit wieder aufnehmen. Auf Grund dieses Verhaltens übertrug *Bier* den Begriff der „Lebenden Polymere“ von anderen katalytischen Reaktionen auf die Olefinpolymerisation.<sup>[248]</sup>

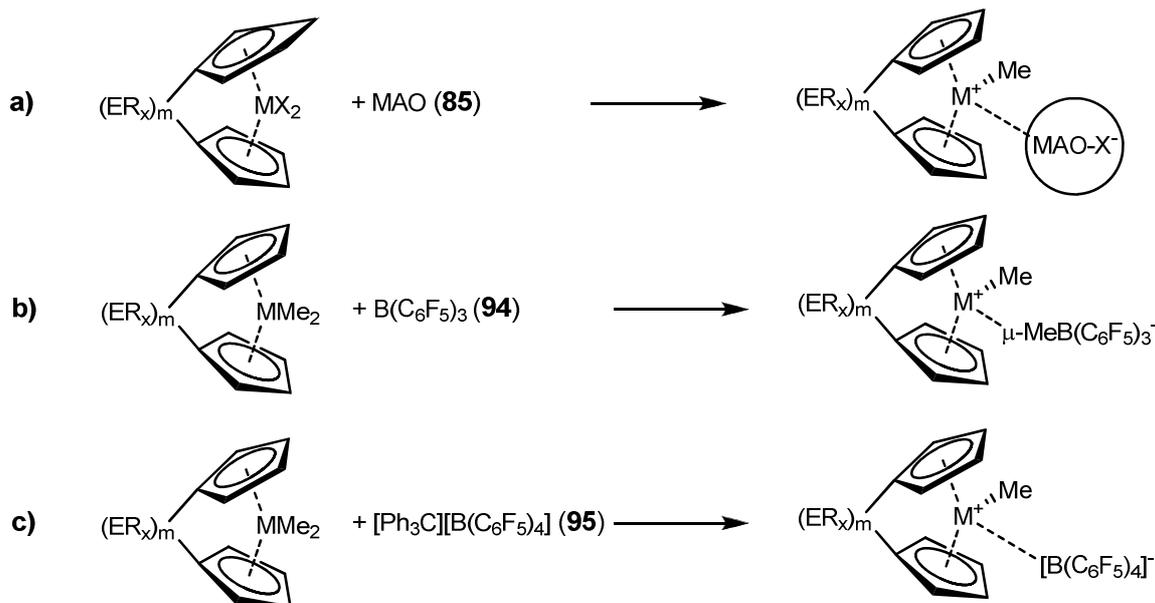
### 5.3 Die Rolle von MAO (**85**) und anderer Co-Katalysatoren

Wie bereits oben erwähnt, sind nahezu alle Gruppe 4 Metallocen(ophan)e in der Olefinpolymerisation so lange inaktiv, bis sie von einem Co-Katalysator in die aktive Spezies überführt werden. Dabei handelt es sich um ein Kation des Metallocens und den dann

anionischen Aktivator, die zusammen ein Ionenpaar bilden. In unpolaren Lösungsmitteln, die typischerweise verwendet werden, kann von einer starken Wechselwirkung ausgegangen werden.<sup>[82]</sup> Das Gegenion zum Metallzentrum ist sehr wichtig. Es wurde gezeigt, dass sowohl Stabilität und Aktivität des eigentlichen Katalysators als auch das durchschnittliche Molekulargewicht und sogar die Stereoregularität von ihm abhängig sind.<sup>[82]</sup> Der mit Abstand am meisten verwendete Co-Katalysator ist MAO (**85**), dessen Entdeckung durch *Sinn* und *Kaminsky* die sog. „*metallocene revolution*“ auslöste.<sup>[169-171]</sup> Die Struktur von **85** ist trotz intensiver Forschung immer noch nicht vollständig geklärt. In Lösung liegt **85** als Gleichgewicht verschiedener Strukturen und Aggregationen vor. Vorgeschlagen werden unter anderem lineare Ketten, Ringe, Cluster und Käfig-Strukturen.<sup>[194;243;249-253]</sup> Die Hauptnachteile von **85** sind:

- a) Geringe Löslichkeit in Aliphaten
- b) Geringe Stabilität in Lösung
- c) Große Mengen von Abbauprodukten im Polymer
- d) Hohe Kosten, denn es wird ein großer Überschuss benötigt
- e) Gefährdung durch stark pyrophores  $\text{AlMe}_3$  (**92**), welches in **85** vorhanden ist.

Die Suche nach neuen, effektiveren Co-Katalysatoren ist ein aktuelles Ziel der Forschung und es wurden bereits Übersichtartikel darüber verfasst.<sup>[194;242]</sup> Bei den meisten der vorgeschlagenen Co-Katalysatoren handelt es sich neben MAO (**85**) (**a**) um nicht-koordinierende Borate oder Aluminate. Man unterscheidet hier zwei große Gruppen: Borate, die ein Kontakt-Ionenpaar bilden (**b**) oder solche, die  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (**93**) als schwach gebundenes Gegenion tragen (**c**, Schema 5).



Schema 5: Ausgewählte Beispiele für Metallocenaktivierung.

Der große Vorteil der Borate ist die Möglichkeit ihres stöchiometrischen Einsatzes, obwohl manchmal auch geringe Zusätze von  $AlEt_3$  (**83**) verwendet werden. Diese alkylieren Dihalogen-Vorstufen des Metallocens und beseitigen Verunreinigungen.<sup>[254]</sup> Der größte Nachteil der Borat-Aktivatoren sind jedoch die geringe Löslichkeit in vielen Kohlenwasserstoffen und die geringe thermische Stabilität, die sich in kurzen Lebenszeiten des Katalysators niederschlägt.<sup>[255]</sup>

#### 5.4 Konzepte für die Kontrolle der Regio- und Stereochemie

Während Ethennur auf eine Weise in ein Polymer eingebaut werden kann, besteht bei  $\alpha$ -Olefinen die Möglichkeit von regio- und stereoselektivem Einbau der Monomere. Dieser hängt von den verwendeten Metallen, der Geometrie der Liganden und der Struktur der an das Metall gebundenen Polymerkette ab. Metallocene der Gruppe 4 zeigen gemittelt über die ganze Polymerisation definierte, gleichbleibende Reaktivitäten, so dass man von „*Single-Site*“ oder „*Single-Center*“-Katalysatoren spricht.<sup>[82]</sup> Die Entwicklung maßgeschneiderter *Single-Site*-Katalysatoren ermöglicht es, den Aufbau der Polyolefine bis in seine Einzelheiten zu bestimmen. Die genaue Kontrolle der intrinsischen Polymerisationsparameter (Regio- und Stereochemie) führte zu einem breiten Spektrum an unterschiedlichen Materialien für nahezu alle Anwendungsbereiche, die in ihren Eigenschaften grundlegend verschieden sein können.<sup>[256]</sup>

Jeder Einbau eines  $\alpha$ -Olefins führt zum Aufbau eines neuen Stereozentrums. Die sogenannte Taktizität der Polymere wird durch das stereochemische Verhältnis der nebeneinander liegenden tertiären Kohlenstoffatome bestimmt. Die wichtigsten Typen sind **a)** *ataktisches* Polymer (ohne Stereoregularitäten), **b)** *isotaktisches* Polymer (alle aufeinanderfolgenden Kohlenstoffatome haben die gleiche Konformation), **c)** *syndiotaktisches* Polymer (alternierende Konformation), **d)** *stereo-Block* (Bereiche mit unterschiedlicher Taktizität wechseln sich ab) und **e)** *hemiisotaktisches* Polymer (hier ist nur jede zweite Insertion sterisch kontrolliert, während die dazwischen liegenden Insertionen statistisch erfolgen (Abbildung 19).

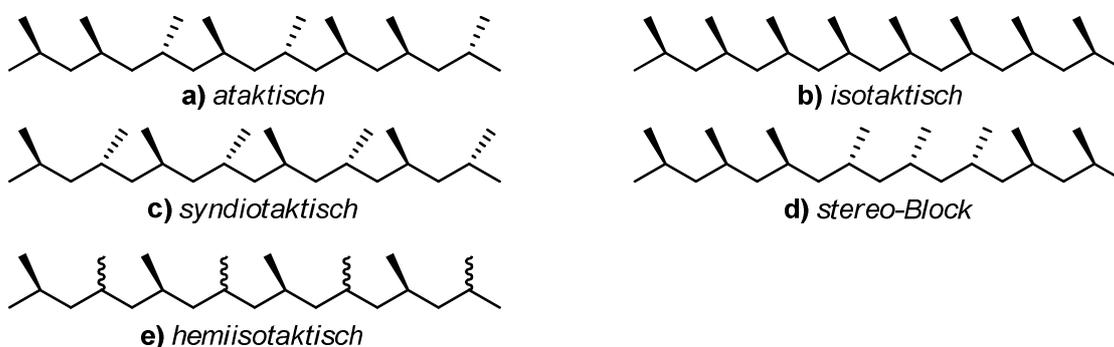


Abb. 19: Verschiedene Taktizitäten von Polypropylen.

Die erhaltene Taktizität ist vor allem von der Symmetrie des Katalysators abhängig. In Abbildung 20 sind die verbreitetsten Symmetrien für Katalysatoren der Gruppe 4 gezeigt. Im Ersten Fall, der  $C_1$ -Symmetrie sind die beiden Koordinationsseiten sterisch und elektronisch inäquivalent, so dass die Eigenschaften in der Katalyse sich deutlich unterscheiden. Ist der Ligand insgesamt  $C_2$ -Symmetrisch, so sind beide Positionen homotop und unterscheiden sich nicht in ihrer Reaktivität. Man erhält *isotaktisches* Polymer, wie z.B. mit *rac-54* als Katalysator. Bei  $C_s$ -Symmetrie sind beide Fälle möglich: Liegen beide Koordinationsstellen in der Spiegelebene, so sind beide Positionen nicht symmetrieäquivalent. Liegt die Spiegelebene allerdings zwischen den beiden Positionen, so sind sie enantiotopisch und man erhält syndiotaktisches Polymer, wie z.B. bei **55**, da es zu einer alternierenden Annäherung des Monomers kommt.

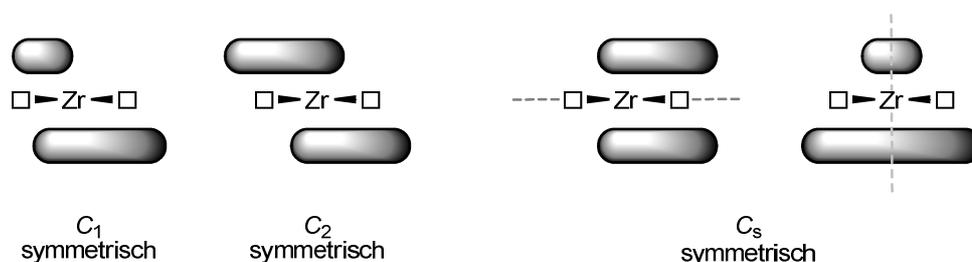


Abb. 20: Schematische Darstellung der am meisten verbreiteten Symmetrien von Gruppe 4-Metallocen(ophan)-Katalysatoren (■ Raumbedarf der Liganden, □ Mögliche Koordinationsstellen für das Monomer, ..... Spiegelebene)

Eine präzise Vorhersage der Taktizität des erhaltenen Polyolefins ist heute mit den sogenannten „Ewen’s symmetry rules“ möglich. Diese teilen je nach Symmetrie des Katalysators die „Angriffsrichtungen“ der Olefin-Monomere in vier Quadranten unterschiedlicher Angriffswahrscheinlichkeit ein (Abbildung 21).

Selbst verhältnismäßig kleine Veränderungen des Ligandensystems führen zur Änderung der Polymerisationseigenschaften. Vor allem die Einführung von Substituenten in 2- und 4 Position (im Bezug zur Brücke) führt zur Herabsenkung der Symmetrie und damit zum Erhalt von Polymeren anderer Taktizität.<sup>[257]</sup>

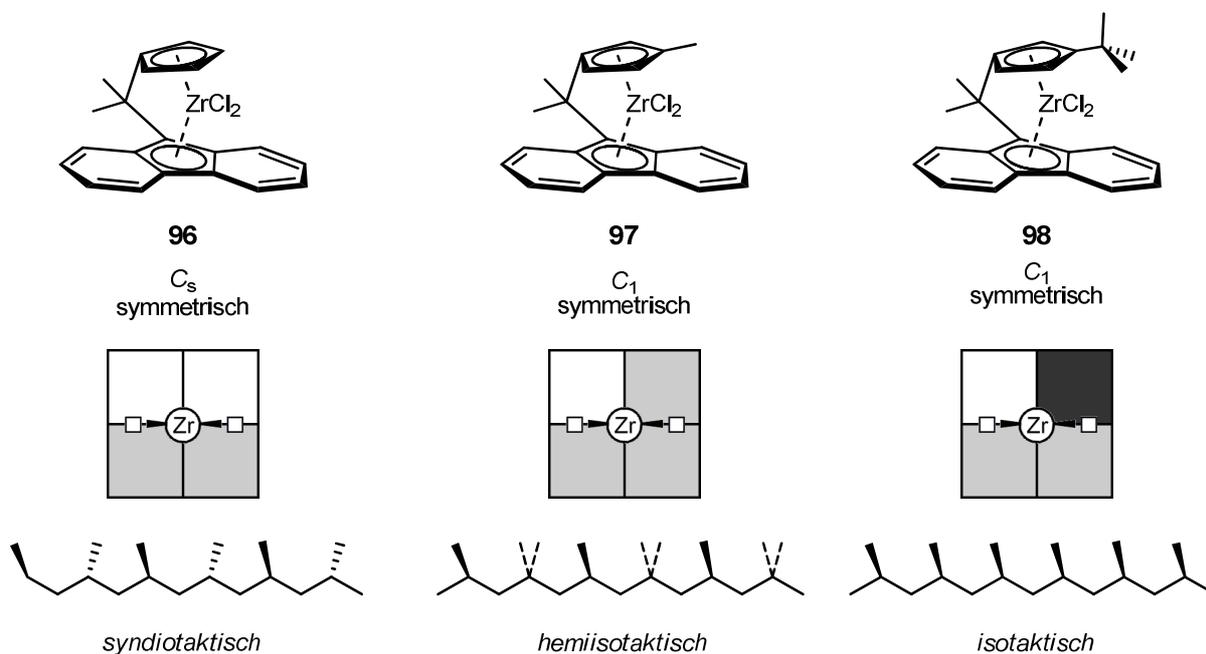
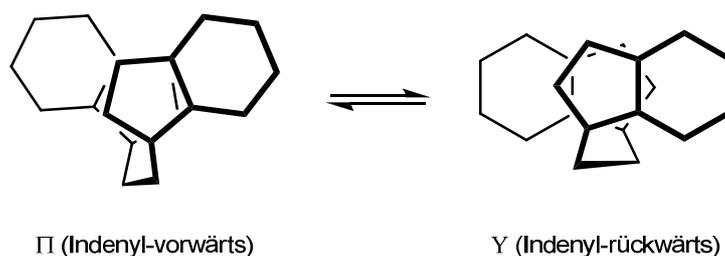


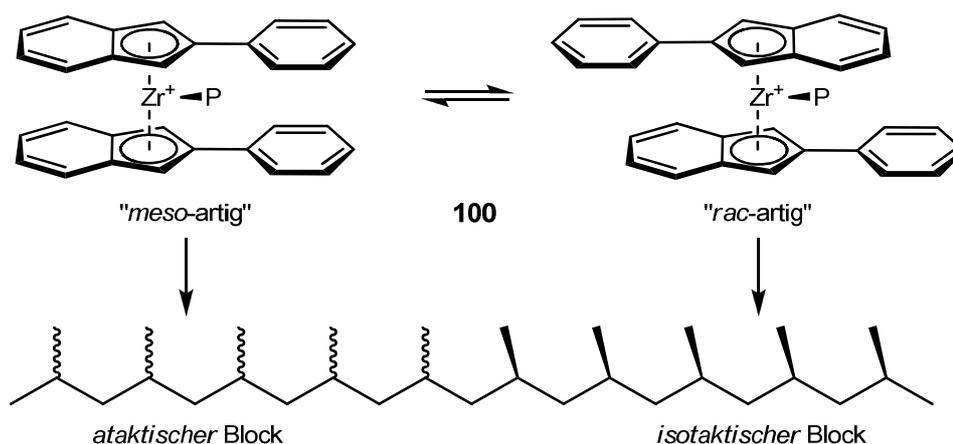
Abb. 21: Die Auswirkungen von Änderungen im Ligandensystem auf die Taktizität des erhaltenen Polypropylens und das sog. „Quadranten-Modell“ nach den „Ewen’s symmetry rules“ (**weiß**: ungehindert, **hellgrau**: Raum von Ligand beansprucht, Anlagerung ungünstig, **dunkelgrau**: Raum stark beansprucht, Anlagerung sehr unwahrscheinlich).

Metallocene sind meistens auf eine Symmetrie festgelegt und erzeugen das entsprechende Polymer, doch in Lösung sind manche *ansa*-Metallocene noch flexibel und deformierbar, so dass es zu Abweichungen von der axialen  $C_2$ -Symmetrie kommt. In  $[C_2H_4(\eta^5-C_9H_6)_2ZrCl_2]$  (**99**) kann sich das verbrückende Ligandengerüst um bis zu  $\pm 20^\circ$  um die Metall-Cp<sup>c</sup>-Mittelpunktsachse drehen. Temperaturabhängige NMR-Untersuchungen zeigten eine kleine Energiedifferenz von nur 4 kJ/mol und damit eine relativ ungestörte Fluktuation zwischen  $\Pi$ - und  $Y$ -Form (Schema 6).<sup>[223]</sup>



Schema 6: Schematische Darstellung der Indenyl-Torsionskonformationen in  $[C_2H_4(\eta^5-C_9H_6)_2ZrCl_2]$  (**99**). Das Metallzentrum wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Eine besondere Ausnahme sind die „oszillierenden Katalysatoren“ von *Waymouth*, die während der Katalyse ihre Symmetrie ändern und damit sogenanntes Blockpolymer liefern (**100**, Schema 7).<sup>[258]</sup> Darin wechseln sich blockweise unterschiedliche Taktizitäten ab, denn der Wechsel zwischen *meso*- und *rac*-artiger Struktur ist langsam im Vergleich zum Kettenwachstum. Das erhaltene Polypropylen zeigt durch die ataktischen Bereiche Elastomereigenschaften.<sup>[19]</sup>



Schema 7: Oszillierende Katalysatoren von *Waymouth*.<sup>[258]</sup>

## 6 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit soll die Fortführung der von *M. Kraft* erstmals veröffentlichten Darstellung von [2]Borametallophenanen der Gruppe 4 und deren Einsatz in der Olefinpolymerisation sein.<sup>[114;146]</sup> Hierzu soll eine Reihe mono- und disubstituierter Bis(dimethylamino)aryldiborane(4) als Katalysatorvorstufen dargestellt werden. Durch doppelte Deprotonierungen mittels Lithiumorganyle und anschließenden Salzeliminierungsreaktionen sollen die entsprechenden [2]Borametallophenane der Gruppe 4 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(Aryl)<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>] (M = Ti, Zr, Hf) dargestellt und vollständig charakterisiert werden.<sup>[146]</sup> Anhand der Komplexe sollen Reaktivitätsstudien durchgeführt werden, wie z.B. oxidative Additionen in die B–B-Bindung, wie sie bereits für andere [2]Borametallophenane beschrieben sind<sup>[151;154;259-261]</sup>, oder der Ersatz der Dimethylaminogruppen durch sterisch anspruchsvolle Alkyl- bzw. Arylreste, um noch stärker Lewis-saure Komplexe zu erzeugen. Die Komplexe sollen auch mit Lithium- und Aluminiumalkylen (AlMe<sub>3</sub> (**92**), MAO (**85**)) und Chlorid-Abstraktionsmitteln (wie K[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (**101**)) umgesetzt werden, um Modellsubstanzen der katalytisch aktiven Spezies zu erhalten.

Alle Komplexe sollen mit **85** aktiviert und unter den in vorhergehenden Arbeiten als Standard definierten Bedingungen in der Ethen-Polymerisation eingesetzt werden und mit [1]Borametallophenanen<sup>[146]</sup> und industriell verwendeten Katalysatoren verglichen werden. Ebenfalls untersucht und standardisiert werden soll die Copolymerisation von Ethen und 1-Hexen. Darüber hinaus sollen durch die Konzeption, den Aufbau und Einsatz eines neuen Reaktors geänderte Polymerisationsbedingungen (Ansatzgröße, [Al]/[Zr]-Verhältnis, Temperatur) getestet werden. Gasfluss und Temperaturüberwachung sollen in die Polymerisationsbeobachtung mit aufgenommen werden.

Die erhaltenen Polymere dieser und vorhergehender Arbeiten werden mittels verschiedener Methoden (DSC, IR-, NMR-Spektroskopie) auf ihre Eigenschaften hin untersucht und mit den Polymeren verglichen, die mittels industriell angewandten Katalysatoren hergestellt wurden.

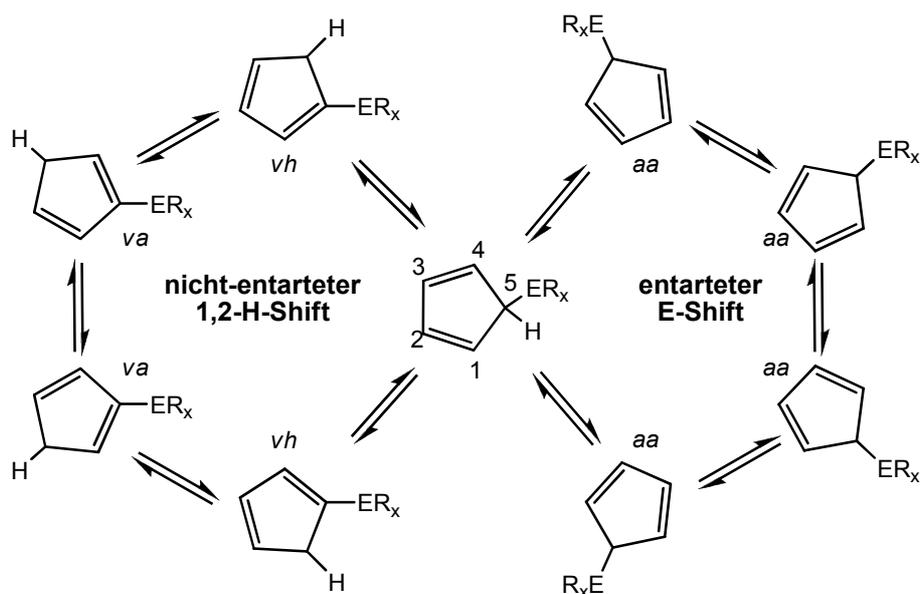
## B Allgemeiner Teil

### 1 [2]Borametallophenane

Im Folgenden soll die Synthese von [2]Borametallophenanen, deren Vorstufen und verwandte Verbindungen beschrieben werden. Die Vorstufen, arylierte Bis(dimethylamino)diborane(4) werden analog den von *Nöth*<sup>[158;159]</sup> und *Braunschweig*<sup>[114]</sup> veröffentlichten Synthesen dargestellt. Die Umsetzung zu den [2]Borametallophenanen der Gruppe 4 geschieht in Anlehnung an die Synthesen von *Braunschweig* der [1]Borametallophenane.<sup>[90;144;262;263]</sup>

#### 1.1 Vorbemerkungen zur NMR-Spektroskopie

Vorab ist festzustellen, dass die NMR-Spektroskopie der Arylverbindungen einige Besonderheiten aufweist. Cyclopentadienylverbindungen geben häufig komplizierte Spektren, da die Verbindungen in mehreren Isomeren vorliegen können, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Solche Verbindungen wurden in der Vergangenheit aber sehr intensiv untersucht, z.B. von *Jutzi* am Beispiel von  $\eta^1$ -koordinierten Hauptgruppenelement-(ER<sub>x</sub>)-Cyclopentadienyl-Verbindungen.<sup>[264]</sup> Die Fluktuationen in den Systemen werden durch zwei verschiedene sigmatrope Umlagerungen hervorgerufen: Eine entartete 1,2-Umlagerung der ER<sub>x</sub>-Gruppe und eine nicht entartete 1,2-Wasserstoff Verschiebung, die zu drei Konstitutionsisomeren führt (Schema 8).

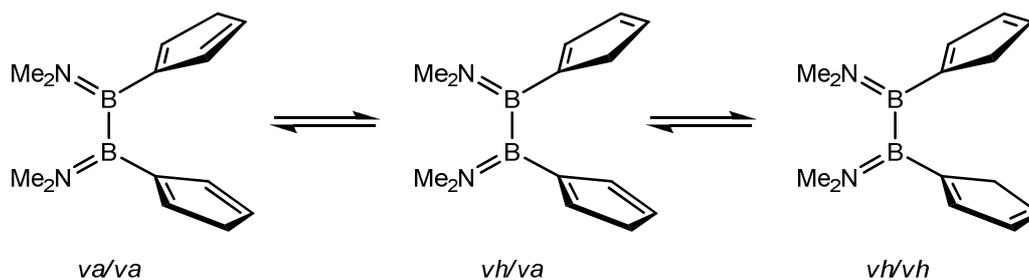


Schema 8: Konstitutionsisomere in  $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ER}_x$ . (*a*: allylisch, *v*: vinylisch, *h*: homoallylisch).

Man unterscheidet je nach Lage der Doppelbindungen zur  $\text{ER}_x$ -Gruppe drei Isomere:

- *aa*: allylisch/allylisch
- *va*: vinylisch/allylisch
- *vh*: vinylisch/homoallylisch

*Jutzi* kam zu dem Schluss, dass die Lage des Gleichgewichts von der Natur des Hauptgruppenelements, den weiteren Liganden am Hauptgruppenelement und den Substituenten am Cp-Ring abhängig ist.<sup>[264]</sup> Cyclopentadienylborane liegen in Lösung bei Raumtemperatur nur als *va* und *vh* Isomere vor, da das *aa* Isomer sich bei  $-15\text{ °C}$  in die beiden anderen, thermodynamisch stabileren Isomere umlagert.<sup>[146;265-267]</sup> In den *va* und *vh* Isomeren kann das  $p_z$ -Orbital des Lewis-sauren Bor-Atoms mit den  $\pi$ -Elektronen der benachbarten Doppelbindung in Wechselwirkung treten.<sup>[268]</sup> Lässt man also die *aa* Isomere außen vor, so bleiben für doppelt substituierte Di(aryl)diborane(4) noch drei Isomere übrig, wie in Schema 9 am Beispiel von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cp}_2$  (**102**) gezeigt.



Schema 9: Mögliche Isomere in  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cp}_2$  (**102**).

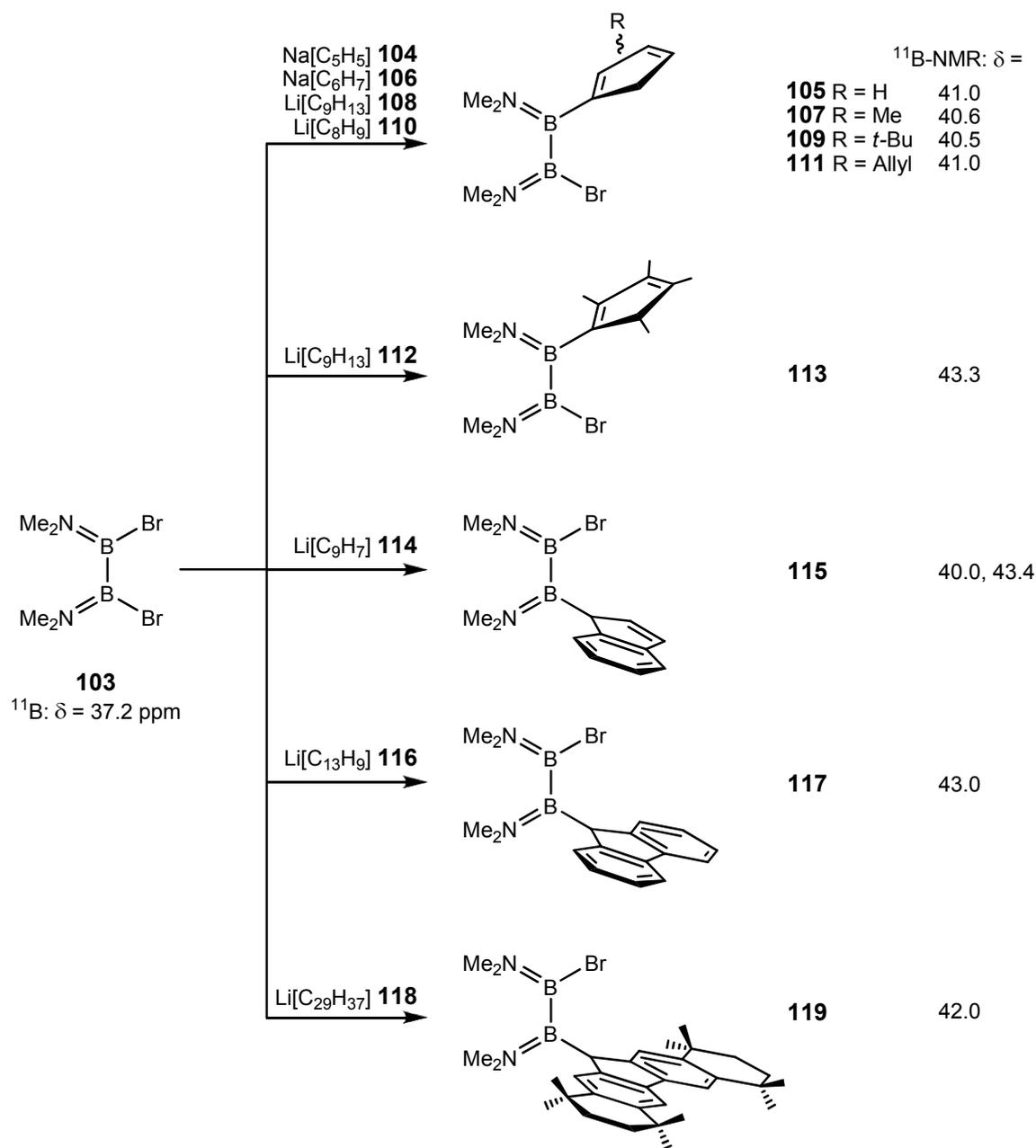
Eine (partielle) Substitution der Ringe führt zu verringerter Symmetrie. Damit ergibt sich eine noch größere Anzahl an möglichen Isomeren, was die Komplexität der Spektren erhöht und damit die Zuordnung deutlich erschwert. Für annelierte Ringsysteme gelten die gleichen Beobachtungen: In Indenylsystemen kann das unter kinetischer Kontrolle erzeugte *a* Isomer durch Erhitzen in das *v* Isomer umgewandelt werden.<sup>[158]</sup>

Die Signale in den  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren sind in der Regel so sehr verbreitert, so dass bis auf wenige Ausnahmen auch für asymmetrisch substituierte Diborane(4) nur ein Signal detektiert werden kann.<sup>[114]</sup>

Nahezu ausnahmslos kann das direkt an das Bor-Atom gebundene Kohlenstoffatom in der  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie nicht detektiert werden. Das Fehlen der Signale geht auf quadrupolare Wechselwirkungen des Bors mit Kohlenstoff zurück. Auf diese Weise werden die Signale derart verbreitert, dass sie nicht gefunden werden können.<sup>[269]</sup>

## 1.2 Synthese der monosubstituierten Ligandenvorstufen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{Aryl})\text{Br}$

In Schema 10 werden die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten mono-arylsubstituierten Bis(dimethylamino)diborane(4) gezeigt.

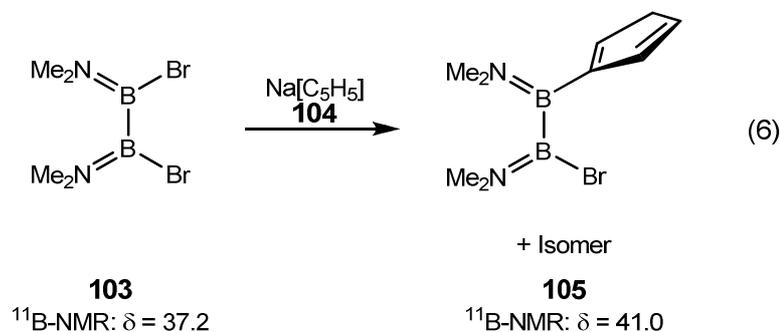


Schema 10: Synthese der monosubstituierten Diborane(4) (jeweils nur ein mögliches Isomer gezeigt).

### 1.2.1 Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Br}$ (**105**)

Als Zwischenstufe der Synthese von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-diaryldiboranen(4) wird in Abwandlung der bereits beschriebenen Synthese von *Braunschweig* 1,2-Bis(dimethylamino)-1-bromo-2-cyclopentadienyldiboran(4) (**105**) dargestellt

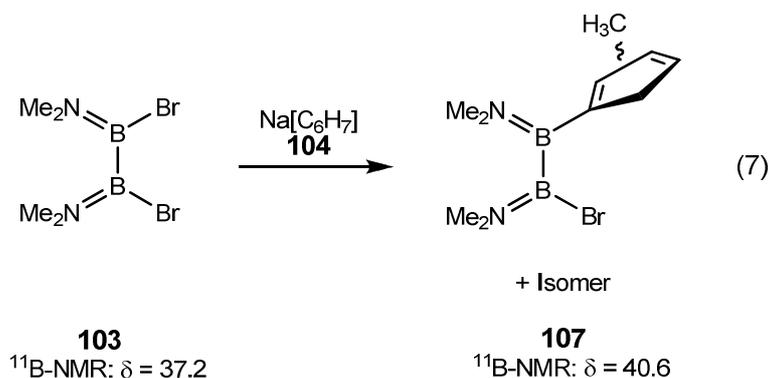
(Gleichung 6).<sup>[146]</sup> Die Substanz war zwar bereits als Zwischenprodukt beschrieben, jedoch nicht vollständig charakterisiert.<sup>[114;146]</sup> Hierfür wird das nach Literaturvorschrift dargestellte monosubstituierte Diboran(4) **105** im Ultrahochvakuum ( $10^{-6}$  mbar) destilliert. Man erhält **105** als farbloses Öl.



Die  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren stimmen mit der Literatur überein. Die Signale des Hauptisomers im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum konnten mittels  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC Korrelationspektren zugeordnet werden. Die Methylgruppen der Dimethylaminogruppen weisen eine Verschiebung im erwarteten Bereich auf (40.10, 40.40, 42.67 und 44.85 ppm). Die Kohlenstoffe der Cyclopentadienylringe weisen Verschiebungen von 43.38 ( $\text{CH}_2$ ) bzw. 132.48, 136.90 und 139.78 ppm ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ) auf.

### 1.2.2 Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Br}$ (**107**)

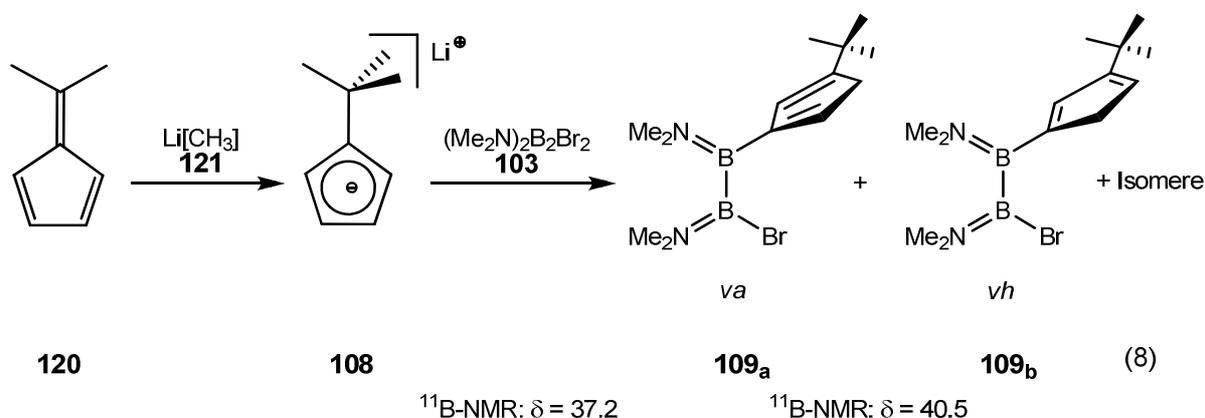
Das entsprechende Methyl-substituierte Derivat kann auf analogem Wege hergestellt werden. Hierfür wird  $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_7]$  (**106**) mit **103** zur Reaktion gebracht (Gleichung 7). Der Einsatz von Ether zur Verbesserung der Löslichkeit ist hier, im Gegensatz zu **105**, zur Monosubstitution notwendig. Man erhält das Produkt nach Aufarbeitung in mäßigen Ausbeuten als gelbes Öl.



Die komplexen NMR Spektren zeigen das Vorliegen mindestens zweier Isomere, die nicht genauer zugeordnet werden können. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum ist nur ein Signal bei 40.6 ppm erkennbar. Insbesondere kann die Stellung der Methylgruppe, welche im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum als komplexer Bereich zwischen 1.99 und 2.10 ppm ( $^{13}\text{C}$ -NMR: 14.95, 16.26 ppm) detektiert wird, nicht zweifelsfrei festgelegt werden. Man findet zwei Signale für die Dimethylamino-Einheiten ( $^1\text{H}$ -NMR: 2.90 und 2.99 ppm), ein Multiplett für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Cp-Ring bei 3.01 – 3.02 ppm und die restlichen Cp-Protonen als komplexen Bereich zwischen 6.15 und 6.77 ppm. Die laut  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC-Korrelations Spektrum dazugehörigen Kohlenstoffsignale sind unauffällig.

### 1.2.3 Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_{13})\text{Br}$ (**109**)

Zur Synthese von  $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_{13}]$  (**108**) wurde im ersten Schritt Dimethylfulven (**120**) dargestellt.<sup>[270]</sup> Anschließend erfolgte Umsetzung mit  $\text{Li}[\text{CH}_3]$  (**121**) zu **108**.<sup>[271]</sup> Umsetzung mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Br}_2$  (**103**) in Hexan/Ether (1:1) führt zu **109** als hellgelbes Öl in guten Ausbeuten (Gleichung 8).



Bei der Synthese entstehen die zwei Hauptisomere **109<sub>a</sub>** und **109<sub>b</sub>**, jedoch sind auch Spuren von zwei weiteren Isomeren beobachtbar (1.03:1.00:0.16:0.16). Aufgrund von Überlagerungen können nur die Signale der beiden Hauptisomere zugeordnet werden. Mit Hilfe von 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY/NOESY- und  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -HMBC/HMQC-NMR Spektren konnten die Hauptisomere als *va* und *vh*-Isomer des Regioisomers identifiziert werden, in dem die *tert*-Butylgruppe an ein olefinisches Kohlenstoffatom gebunden ist. In dieser Position ist die sterische Abstoßung am geringsten und als zusätzliches Indiz sind im  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-

Spektrum keine Wechselwirkungen zwischen den Protonen der Dimethylaminogruppen und denen der *tert*-Butylgruppe beobachtbar. Wahrscheinlich handelt es sich bei den beiden anderen Minderisomeren um Verbindungen mit der *tert*-Butylgruppe in allylischer Position. Untersuchungen an  $\text{Et}_2\text{B}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)$  (**122**) zeigen ein ähnliches Konstitutionsmuster.<sup>[265]</sup>

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum tritt nur ein Signal für alle Isomere bei 40.5 ppm auf. Das *va* Isomer **109<sub>a</sub>** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zwei Multipletts für die CH-Ringprotonen (6.71 – 6.70 und 6.25 – 6.24 ppm), ein Multiplett für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Ring (3.13 – 3.12 ppm), vier Signale für die Protonen der Dimethylaminogruppen (3.04, 2.98, 2.89, 2.88 ppm) und ein Signal für die Protonen der *tert*-Butylgruppe bei 1.20 ppm. Die Integration entspricht den Erwartungen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum finden sich neben einem sehr weit zu tiefem Feld verschobenen Signal des Kohlenstoffes des Cp-Ringes (164.4 ppm,  $\text{C}_{\text{q-}t\text{-Bu}}$ ) und einem stark verbreiterten Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms (146.9 ppm) drei Signale für den Cp-Ring (144.1, 124.8, 44.8 ppm), vier Signale für die Dimethylamino-Einheiten (45.0, 43.0, 40.6, 40.2 ppm) und zwei Signale für die *tert*-Butylgruppe (33.3 und 30.9 ppm).

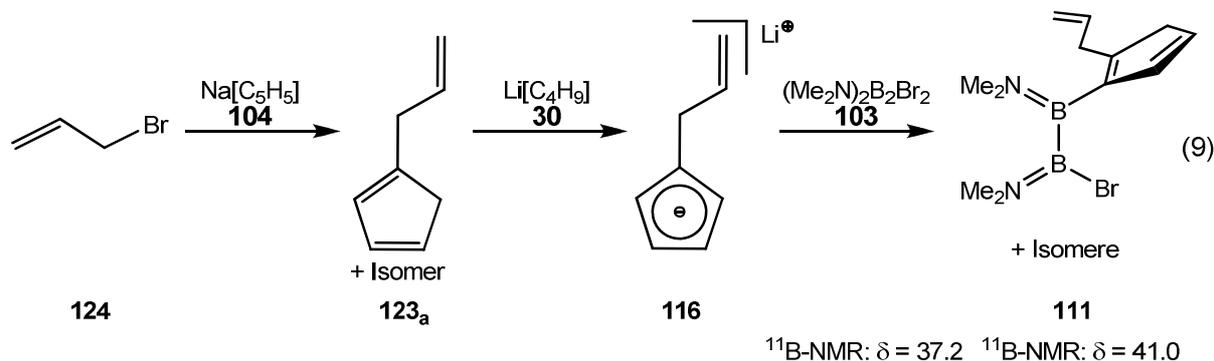
Das *vh* **109<sub>b</sub>** Isomer zeigt ein ähnliches Spektrum mit nur leicht verschobenen Signalen. Eine Unterscheidung der beiden Isomere gelingt anhand der Wechselwirkungen im  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum zwischen den Protonen der *tert*-Butylgruppe und den Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Cyclopentadienylring.

#### 1.2.4 Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)\text{Br}$ (**111**)

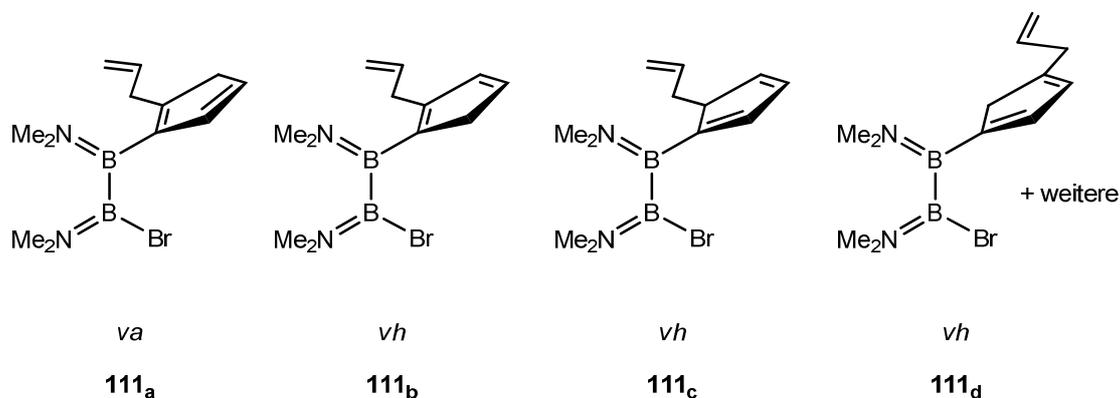
Wie bereits mehrere Arbeitsgruppen gezeigt hatten, ist es möglich, Katalysatoren für die Olefinpolymerisation mittels sogenannter Ankergruppen, wie z.B. lange Ketten mit Doppelbindungen, fest an einen Träger zu binden. Dieses Konzept wurde von *Alt* vorgeschlagen.<sup>[272]</sup> Ein Beispiel ist der Einbau einer Allylgruppe an den Cyclopentadienylring des Metallocenophans<sup>[273;274]</sup> oder an ein Brückenatom wie z.B. Silizium.<sup>[272;275]</sup> Diese kann in einer radikalischen Polymerisationsreaktion z.B. mit Styrol copolymerisiert werden, so dass man ein Makromolekül erhält, welches selbst aktive Zentren für eine Polymerisation trägt. Ein so behandelte Katalysator hat deutliche Vorteile in der industriellen Anwendung.<sup>[272]</sup>

Die Synthese von  $\text{Li}[\text{C}_8\text{H}_9]$  (**116**) wurde in Anlehnung an *Zhang* und *Jin* durchgeführt.<sup>[274]</sup> Nachdem die beschriebenen Synthesen<sup>[274;276;277]</sup> für Allylcyclopentadienyl

(**123**) nicht reproduzierbar waren, wurde eine eigene Darstellungsmethode entwickelt. Hierfür wurde  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$  (**104**) mit frisch destilliertem Allylbromid (**124**) in  $\text{Et}_2\text{O}$  umgesetzt. Anschließend wurde wässrig ausgeschüttelt und bei vermindertem Druck destilliert. Man erhält ein Gemisch aus 1- (**123<sub>a</sub>**) und 2-Allylcyclopentadienyl (**123<sub>b</sub>**) im Verhältnis 1:1.3. Die komplexen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren in  $\text{C}_6\text{D}_6$  korrelieren mit den Literaturspektren in  $\text{CDCl}_3$ <sup>[277]</sup> bzw.  $\text{CCl}_4$ <sup>[276]</sup>. Der substituierte Arylring wird mittels  $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$  (**30**) deprotoniert und mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Br}_2$  (**103**) in Toluol zur Reaktion gebracht (Gleichung 9). Man erhält **111** als hellgelbes Öl in mäßigen Ausbeuten.



Bei der Synthese von **111** entsteht ein Produktgemisch von mindestens zwei der in Schema 11 gezeigten Isomere mit sehr komplexen NMR Spektren. Aufgrund der Signalanzahl und -integration kann zwar vermutet werden, dass es sich um zwei Isomere (1:0.9) mit  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Cp-Ring, wie z.B. **111<sub>a</sub>**, **111<sub>b</sub>** oder **111<sub>d</sub>**, handelt, jedoch kann auf Grund der Überlagerungen in den NMR Spektren keine sichere Zuordnung getroffen werden.



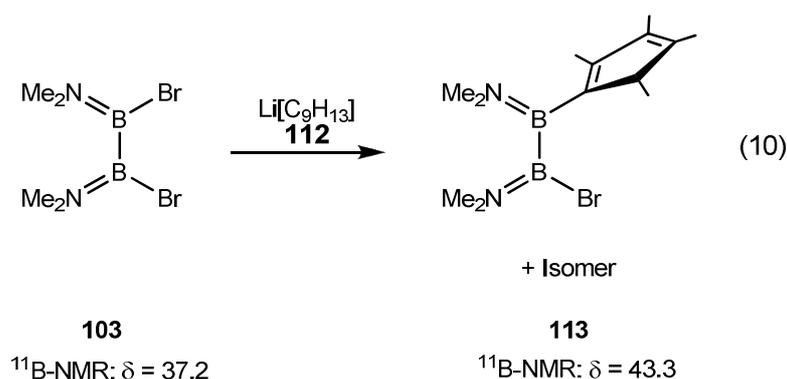
Schema 11: Einige mögliche Isomere für **111**.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum findet man ein Signal bei 41.0 ppm. Die Dimethylaminogruppen des Hauptisomers treten im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum bei 2.80, 2.70, 2.67 und 2.54 ppm und im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum bei 40.01, 40.37, 42.61 und 44.89 ppm auf. Die Signale des Allyl-Restes finden sich jeweils als Multipllett im Bereich von 3.10 – 3.07, 4.96 – 5.17 und 5.81 – 5.89 ppm, beziehungsweise im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum bei 34.45, 115.44 und 137.23 ppm. Die Protonen des Arylrings werden als Multipletts bei 3.16 – 3.19, 6.21 – 6.23, und 6.85 – 6.86 gefunden. Die komplizierte Aufspaltung des Protonensignals ist hierbei auf die zusätzliche Kopplung mit den Protonen der Allylgruppe zurückzuführen. Die korrespondierenden Kohlenstoffe werden bei 46.59, 131.27 und 144.39 ppm gefunden. Die quartären Kohlenstoffe der Cp-Ringe werden bei 128.51, 145.99 und 152.01 detektiert, können aber keinem der Isomere eindeutig zugeordnet werden.

Das Nebenisomer zeigt ein sehr ähnliches, leicht verschobenes Spektrum. Die genauen Verschiebungen finden sich im Anhang dieser Arbeit.

### 1.2.5 Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_{12})\text{Br}$ (**113**)

Die Synthese von **113** gelang durch Umsetzung von  $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_{13}]$  (**112**) in 20.0 mL Toluol und 10.0 mL Ether nach drei Tagen bei 40 °C und weiteren drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur (Gleichung 10). Man erhält **113** in 78% Ausbeute als gelbes Öl.



Die erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren sind sehr komplex und lassen sich nicht exakt zuordnen. Die Methylgruppen am Cp-Ring erscheinen bei 1.24 und 1.27 ppm und im Bereich von 1.77 bis 1.89 ppm. Die Dimethylaminoeinheiten erscheinen im Bereich zwischen 2.53 und 2.75 ppm. Das Proton am Cp-Ring wird als sehr stark verbreitertes Signal zwischen 3.03

und 3.16 ppm gefunden. Versuche an Monoboranen hatten für das als *vh*-Isomer vorliegende  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Cl}$  (**125**) ähnliche Verschiebungen gezeigt.<sup>[152]</sup>

Die Verbindung wurde mittels GC-MS nachgewiesen. Der Molekülpeak bei 310 m/z kann gefunden werden. Hauptpeaks sind aber 175 (100%,  $\text{M}^+-\text{Me}_4\text{Cp}-\text{Me}$ ) und 189 (51%,  $\text{M}^+-\text{Me}_4\text{Cp}$ ). Weitere Produkte sind mittels GC-MS nicht nachweisbar (Abbildung 22).

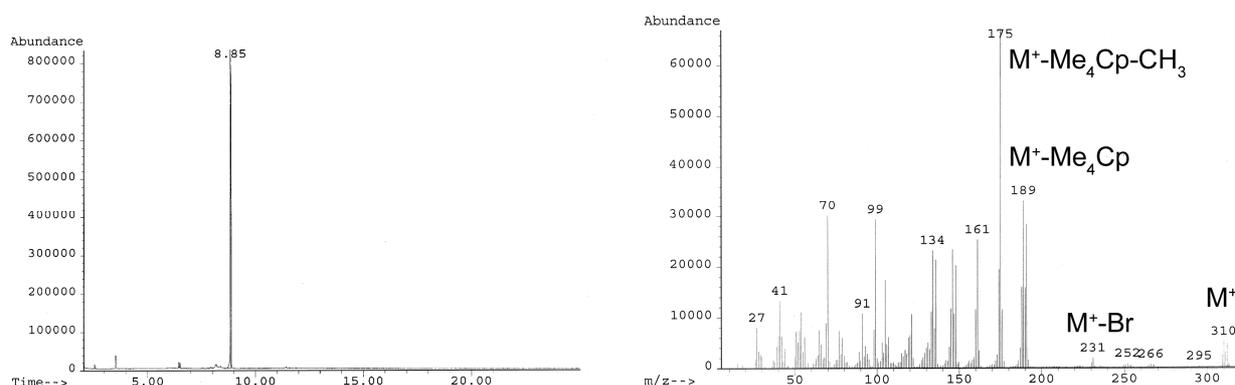
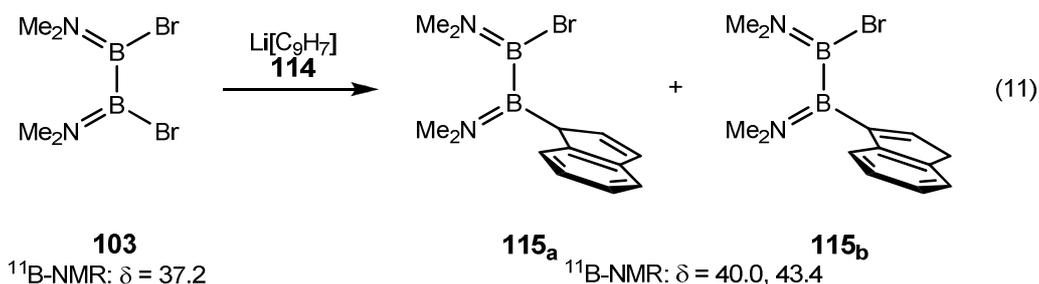


Abb. 22: GC-MS Spektren von Verbindung **113**.

### 1.2.6 Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1-\text{C}_9\text{H}_7)\text{Br}$ (**115**)

Das einfach Indenylsubstituierte Produkt erhält man durch Umsetzung eines leichten Überschusses **103** mit  $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_7]$  (**114**) in Toluol. Bei der Aufarbeitung wird überschüssiges **103** durch Destillation im HV entfernt (Gleichung 11). Man erhält **115** als hellgelbes Öl.

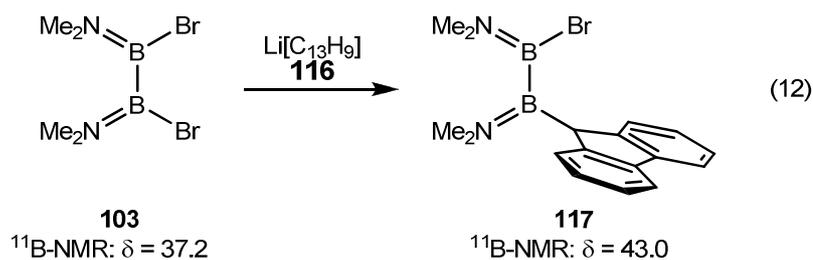


Obwohl bei der Synthese höchstwahrscheinlich sowohl das allylische (*a*) Indenyl- (**115<sub>a</sub>**) als auch das vinyllische (*v*) Indenylisomer (**115<sub>b</sub>**) entstehen, zeigen die NMR Spektren, wie auch die der bereits bekannten Chloroverbindung  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1-\text{C}_9\text{H}_7)\text{Cl}$ , nach Erhitzen das alleinige Vorliegen des thermodynamisch stabileren **115<sub>b</sub>**.<sup>[158]</sup> Im  ${}^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum findet man eine Besonderheit. Es handelt sich um das einzige in dieser Arbeit dargestellte

Arylbromdiboran(4), bei dem zwei getrennte Signale für die unterschiedlich substituierten Boratome detektiert werden können. Man findet zwei gegenüber dem Edukt tieffeldverschobene Signale bei 43.4 und 40.0 ppm. Die CH<sub>2</sub>-Gruppe im Fünfring erscheint im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum als Dublett bei 3.21 ppm, während die CH-Funktion als Triplet bei 6.64 ppm detektiert wird. Man findet je vier Signale in den erwarteten Bereichen für die Dimethylamino-Einheiten (2.52 – 2.73 ppm) und die aromatischen Protonen (7.16 – 7.52 ppm). Die <sup>13</sup>C-NMR Spektren sind unauffällig.

### 1.2.7 Synthese von (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)Br (**117**)

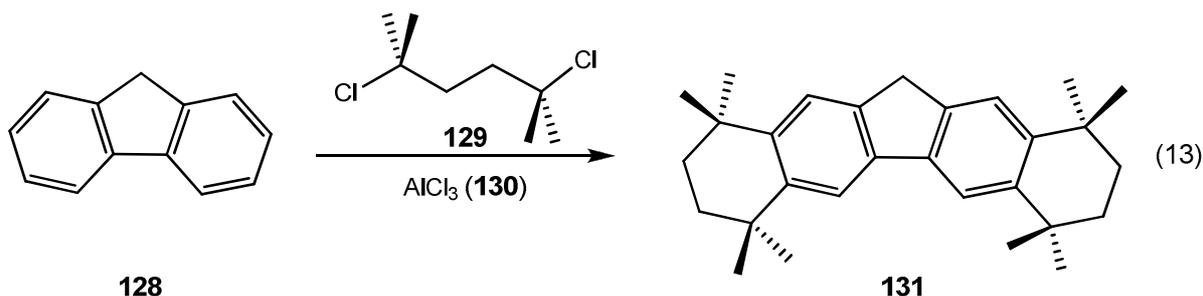
Das einfach fluorenylsubstituierte Produkt erhält man durch Umsetzung von (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (**103**) mit einem Überschuss von Li[C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>] (**116**) in Toluol (Gleichung 12). Man erhält (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)Br (**117**) in 79% Ausbeute als gelbes Öl. Verbindung **117** konnte NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.



Die NMR spektroskopischen Daten für **117** weisen auf eine gehinderte Rotation um die terminalen B–N- und B–C-Bindungen in Lösung hin, da die Protonen des Fluorenrings nicht mehr magnetisch äquivalent sind. Gleiches wurde auch für andere Diborane(4) gefunden.<sup>[159]</sup> Man detektiert für **117** nur ein Signal im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum bei 43.04 ppm. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum werden vier Signale für die Methylgruppen bei 2.03, 2.36, 2.53 und 2.56 ppm und ein Signal für das aliphatische Proton des Fluorenrings bei 4.19 ppm gefunden. Die olefinischen Protonen können als Multipletts bei 7.21, 7.49, 7.70 und 7.77 ppm und als komplexer Bereich bei 7.25 – 7.35 ppm detektiert werden. Im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum finden sich ebenfalls vier Signale für die Methylgruppen (40.06, 40.42, 42.88 und 45.21 ppm) und ein Signal für das *ipso*-Kohlenstoffatom bei 45.59 ppm. Für den Fluorenrings können acht Signale für die olefinischen Kohlenstoffe bei 120.48, 120.74, 125.52, 126.45, 126.53, 126.85, 126.89 und 127.25 gefunden werden. Außerdem findet man vier Signale für die quartären Kohlenstoffe bei 141.97, 142.90, 148.03 und 148.92 ppm.

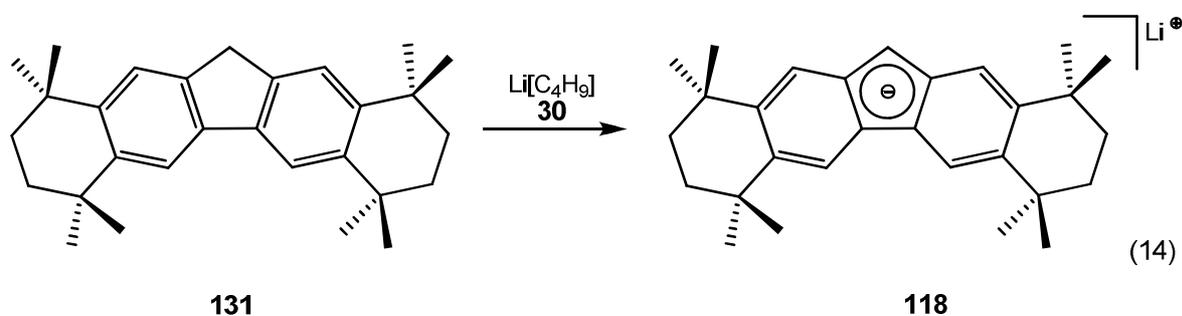
### 1.2.8 Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{Br}$ (**119**)

Die Synthese der Verbindung  $\text{C}_{29}\text{H}_{38}$  (OctafluH, **127**) erfolgte in Anlehnung an *Miller et al.* in einer *Friedel-Craft* Alkylierung aus frisch sublimierten Fluoren (**128**) und Dichlor-2,5-dimethyl-hexan (**129**) mit  $\text{AlCl}_3$  (**130**) (Gleichung 13).<sup>[278]</sup> 1,1,4,4,7,7,10,10-Octamethyl-2,3,4,7,8,9,10,12-octahydro-1H-dibenzofluoren (**127**) konnte in Form farbloser Nadeln (72%) erhalten werden.



Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum zeigte im aliphatischen Bereich zwei Singulets der axialen und äquatorialen Methylgruppen sowie bei 1.74 ppm ein Singulett der Methylenheiten des Cyclohexylgerüsts. Das Signal der Methylenheit ist auf 3.78 ppm tieffeldverschoben. Das erhaltene Spektrum stimmte mit dem Literaturspektrum überein.<sup>[278]</sup>

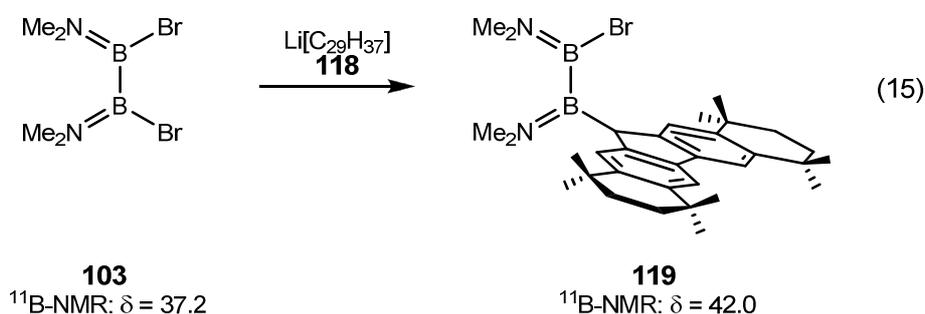
Die Lithiierung von OctafluH (**131**) erfolgte in Hexan/Ether (1:1) mit  $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$  (**30**), wobei  $\text{Li}[\text{C}_{29}\text{H}_{37}] \cdot x(\text{Et}_2\text{O})$  (**132**) als gelber Feststoff erhalten werden kann. Erhitzt man diesen mit Benzol auf 60 °C für ca. 1 h, so erhält man das etherfreie Produkt **119** als himbeerroten Feststoff in guten Ausbeuten (Gleichung 14). Eine alternative Darstellung gelingt analog zur Literatur in Toluol.<sup>[278]</sup>



Da die Verbindung in der Literatur immer nur *in situ* hergestellt und ohne weitere Charakterisierung verwendet wurde, wurde  $\text{Li}[\text{C}_{29}\text{H}_{37}]$  (**118**) NMR spektroskopisch untersucht.

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **118** zeigte analog zu **131** zwei Singulets bei 1.34 bzw. 1.38 ppm der axialen und äquatorialen Methylgruppen des Cyclohexangerüsts zu je zwölf Protonen. Das Signal der Methylenheiten bei 1.73 ppm des Cyclohexanringes ist mit einem Signal von  $d^8$ -THF überlagert. Das Proton des zentralen Cyclopentadienylringes ist gegenüber  $\text{C}_{29}\text{H}_{38}$  (**131**) (3.98 ppm) mit 5.42 ppm um fast zwei ppm tieffeldverschoben. Mit Hilfe 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC NMR Spektroskopie konnten alle protonen tragenden Kohlenstoffe zugeordnet werden. Das Signal der CH-Gruppe des Cyclopentadienylrings liegt bei 71.86 ppm. Eine weitere Charakterisierung wurde nicht durchgeführt.

Setzt man **118** in Toluol mit **103** um, so erhält man das monosubstituierte Diboran(4) **119**, welches nach Aufarbeitung als gelbes Öl in guten Ausbeuten erhalten werden kann (Gleichung 15).



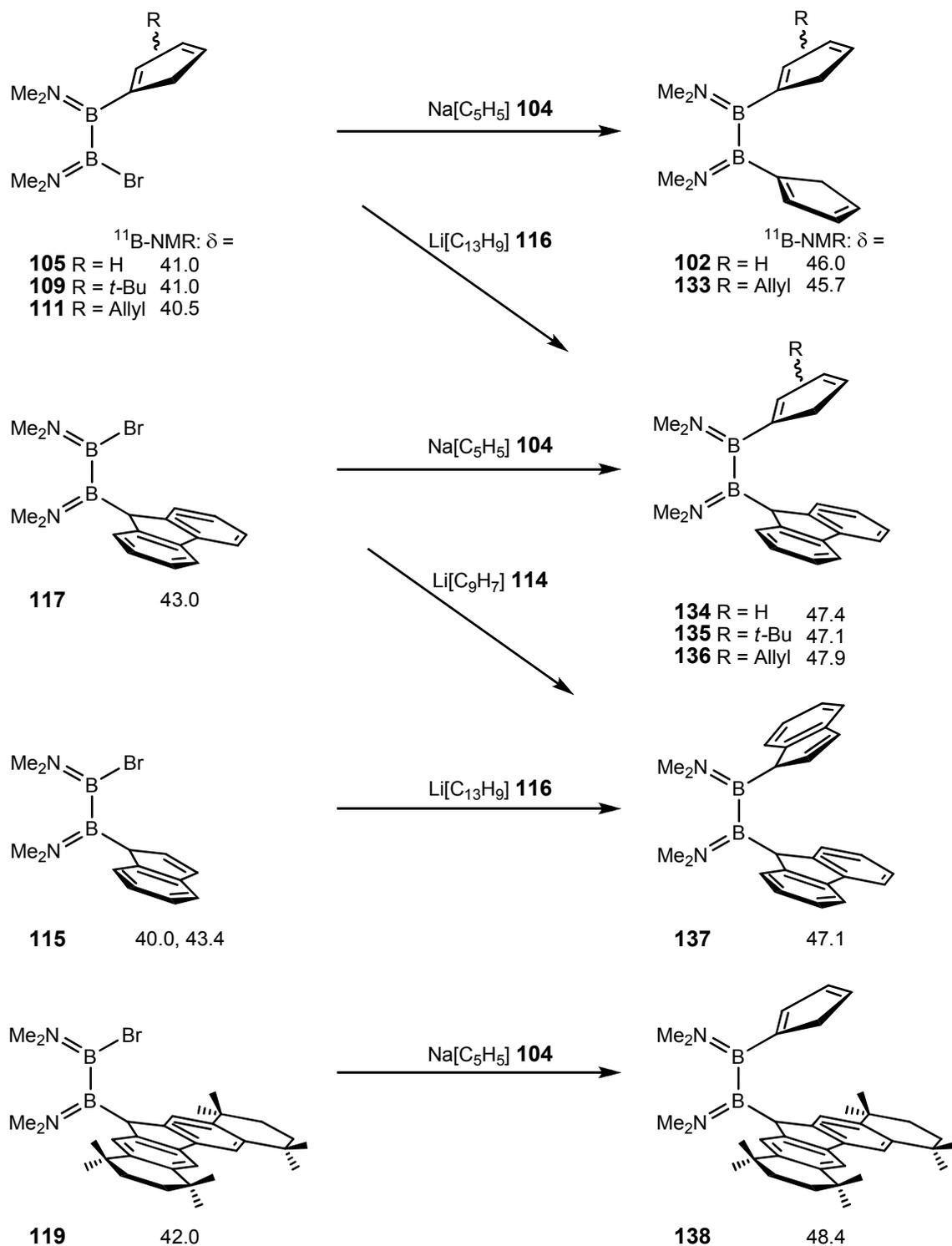
Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum wird nur ein Signal bei 42.0 ppm detektiert. Das Signal des Protons am Bor-gebundenen Fünfring ist in Bezug auf das freie OctafluH (**131**) auf 4.27 ppm tieffeldverschoben. Vier einzelne Signale für die Dimethylamino-Einheiten (2.01, 2.31, 2.68 und 2.75 ppm) und die aromatischen Protonen (7.53, 7.82, 8.02 und 8.04 ppm) deuten auf eine gehinderte Rotation um die B-B-Bindung in Lösung hin. Die Signale der Kohlenstoffatome konnten mittels  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC Spektren zugeordnet werden. Sie zeigen keinerlei Auffälligkeiten.

### 1.3 Synthese der zweifach substituierten Liganden $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{Aryl}')(\text{Aryl}'')$

Die Synthese zweifach substituierter Diboran(4)-Verbindungen gelingt auf zweierlei Wegen. Der erste Weg zu asymmetrisch diarylsubstituierten Diboranen(4) ist die Umsetzung von isolierten monoarylsubstituierten Diboranen(4) (**105**, **109**, **111**, **117** und **119**) mit einem Äquivalent eines Lithium- oder Natriumaryls in Toluol/Ether-Gemischen erhalten werden (Schema 12).

1.3.1 Synthese asymmetrisch substituierter Diborane(4) aus monosubstituierten

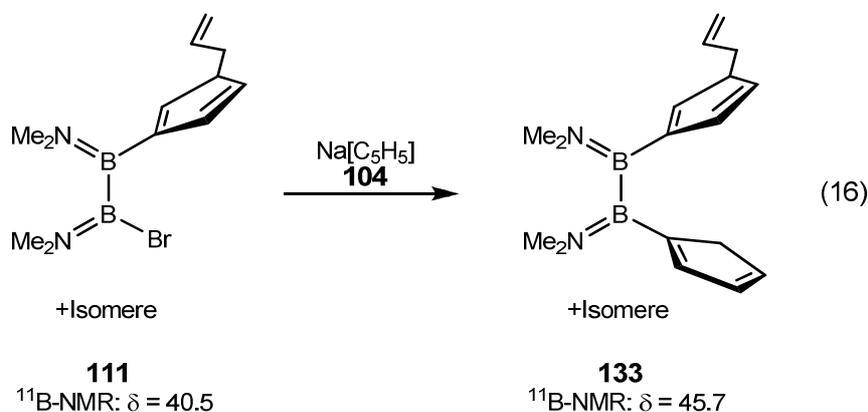
Vorstufen



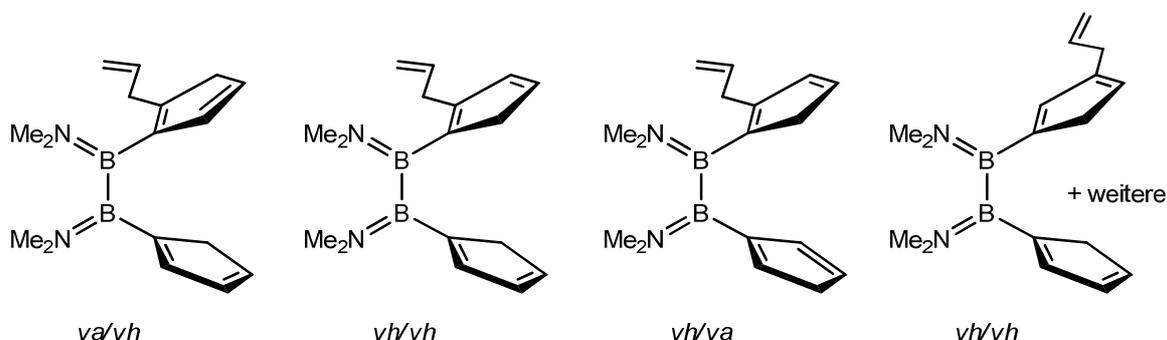
Schema 12: Synthese der disubstituierten Diborane(4) **102**, **133**, **134**, **135**, **136**, **137** und **138** (jeweils nur ein mögliches Isomer gezeigt).

### 1.3.1.1 Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)$ (**133**)

Durch Umsetzung von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)\text{Br}$  (**111**) (1:1) mit  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$  (**104**) in Toluol/Ether erhält man  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)$  (**133**) als gelbes Öl (Gleichung 16).



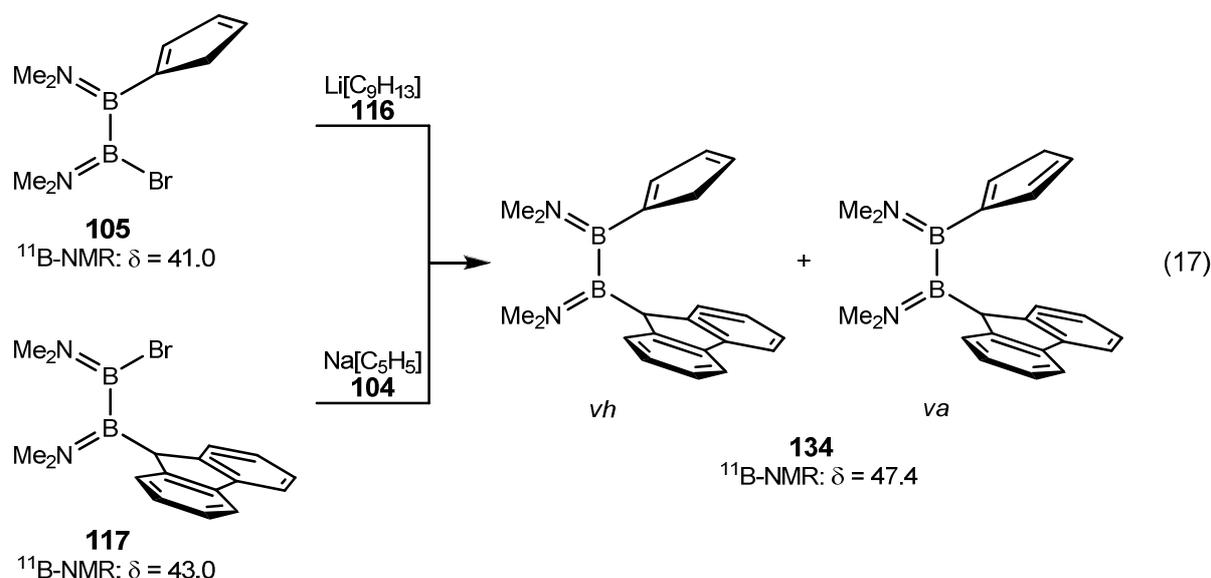
Das Isomerengemisch zeigt eine Resonanz im  $^{11}\text{B-NMR}$  Spektrum bei 45.7 ppm. Der Einbau eines weiteren Arylrests führt, wie erwartet, im Vergleich zum Edukt zu einer Tieffeldverschiebung von ca. 5 ppm. Die  $^1\text{H-}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektren sind auf Grund der vielen Isomeren sehr komplex. Die  $\text{CH}_2$ -Protonen der Allylgruppe führen zu einer zusätzlichen Aufspaltung der Cp-Protonen und außerdem überlagern sie mit den Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Cp-Ringe. Da keine Signale für die thermodynamisch instabilen *aa* Isomere gefunden werden können, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um ein Gemisch der *va/va*, *va/vh* und *vh/vh* Isomere handelt. Zusätzlich sind noch Konstitutionsisomere möglich, bei denen die Allylgruppe an unterschiedlichen Kohlenstoffen des Cp-Ringes sitzt. Um welche Isomere es sich handelt, kann aber nicht abschließend festgestellt werden. Die Verschiebungen im  $^1\text{H-}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum zeigen keinerlei Besonderheiten. Einige der möglichen Isomere sind in Schema 13 gezeigt.



Schema 13: Einige mögliche Isomere von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)$  (**133**).

1.3.1.2 Synthese von  $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_5H_4)(\eta^1-C_{13}H_9)$  (**134**)

$(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_5H_4)(\eta^1-C_{13}H_9)$  (**134**) kann durch Reaktion von **105** mit 1.1 Äq.  $Li[C_{13}H_9]$  (**116**) in Toluol/Ether (1:1) erhalten werden. Man erhält **134** in mäßiger Ausbeute als hellgelbes Öl. Die Verbindung kann auch auf umgekehrtem Weg dargestellt werden. Ausgehend von **117** und einem 1.05 fachen Überschuss von  $Na[C_5H_5]$  (**104**) kann ebenfalls Verbindung **134** erhalten werden (Gleichung 17). Dieser Weg ist dem oben genannten vorzuziehen, da höhere Ausbeuten erzielt werden können.

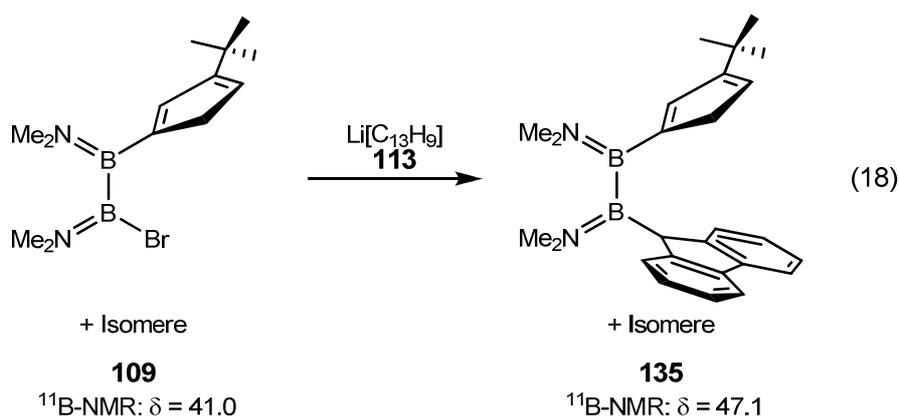


Wie erwartet erhält man ein Isomerengemisch (*va/vh*) im Verhältnis 2:1, welches über die Integration der  $CH_2$ -Gruppe der Cp-Liganden abgeschätzt wurde. Man findet nur ein Signal im  $^{11}B$ -NMR Spektrum bei 47.40 ppm, welches im Vergleich zu **105** um weitere 4 ppm zu tiefem Feld verschoben ist. Mittels  $^1H$ - $^1H$ - und  $^1H$ - $^{13}C$ -Korrelationspektren konnten alle Signale zugeordnet werden. Im Folgenden sind die korrespondierenden  $^{13}C$ -NMR Signale in Klammern angegeben. Für das Hauptisomer weisen die Methylgruppen eine Verschiebung im  $^1H$ -NMR Spektrum von 2.36, 2.40, 2.71 und 2.74 ppm (40.10, 40.45, 45.39 and 45.62 ppm), auf. Das Signal für die  $CH_2$  Gruppe im Cyclopentadienylyring wird als Multiplett bei 2.60 ppm (45.83 ppm) detektiert, während das *ipso*-Kohlenstoff des Fluorenringes bei 4.15 ppm gefunden wird. Das dazugehörige  $^{13}C$ -NMR Signal wird auf Grund des Quadrupolmoments des benachbarten Bor-Atoms bei  $\delta = 46.7$  ppm als breite Resonanz gefunden. Im Aromatenbereich werden für den Cp-Ring drei Multipletts bei 6.23, 6.45 und 6.55 ppm (133.69, 135.95 und 138.65 ppm) gefunden, während dem Fluorenring zwei

Multipletts bei 7.80 und 7.42 ppm und ein komplexer Bereich zwischen 7.20 und 7.30 ppm zugeordnet wird. Die zugehörigen  $^{13}\text{C}$ -NMR Signale werden bei 120.35, 125.53, 126.60 und 126.63 ppm und die Signale für die quartären Kohlenstoffe bei 142.33 und 149.85 ppm gefunden. Das Minderisomer weist sehr ähnliche Spektren auf. Die Methylgruppen werden im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum bei 2.37, 2.42, 2.70 und 2.78 ppm (40.04, 40.39, 40.95 und 45.07 ppm), 2.70 und 2.78 ppm (40.04, 40.39, 40.95 und 45.07 ppm) detektiert, die aliphatischen Protonen des Cp und Fluorenrings bei 2.70 and 4.16 ppm (43.42 und 46.70 ppm). Die beiden zuletzt genannten Signale erscheinen durch die Quadrupolwechselwirkung mit den Bor-Atomen verbreitert. Die olefinischen Protonen des Cp-Ringes erscheinen als drei Multipletts bei 5.87, 6.22 and 6.28 ppm (131.44, 137.24 and 137.36 ppm). Die Protonen des Fluorenrings werden als komplexer Bereich zwischen 7.20 und 7.60 ppm gefunden, mit dem im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum vier Signale bei 120.50, 124.83, 125.35 und 125.75 ppm korrelieren. Die Signale bei 142.65 und 149.25 ppm werden den quartären Kohlenstoffen zugeordnet.

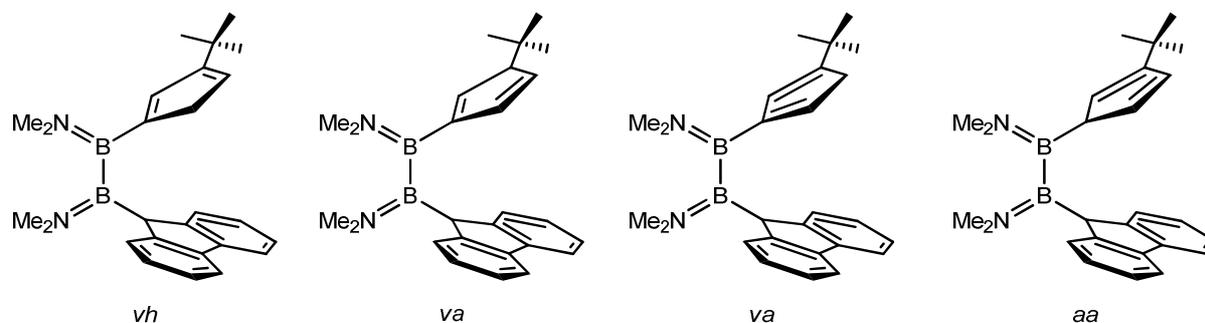
### 1.3.1.3 Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)$ (**135**)

Ausgehend von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Br}$  (**109**) kann durch Zugabe von  $\text{Li}[\text{C}_{13}\text{H}_9]$  (**116**) in Toluol/Ether  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)$  (**135**) als gelbes Öl in guten Ausbeuten dargestellt werden (Gleichung 18).



Die Substanz zeigt nur ein Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum bei 47.1 ppm. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt ein Isomerengemisch, dem die Signale nicht eindeutig zugeordnet werden können. Da der Versuch einer Isomerisierung mit  $\text{NEt}_3$  (**139**) zu keiner nennenswerten Veränderung führt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine Isomerengemisch

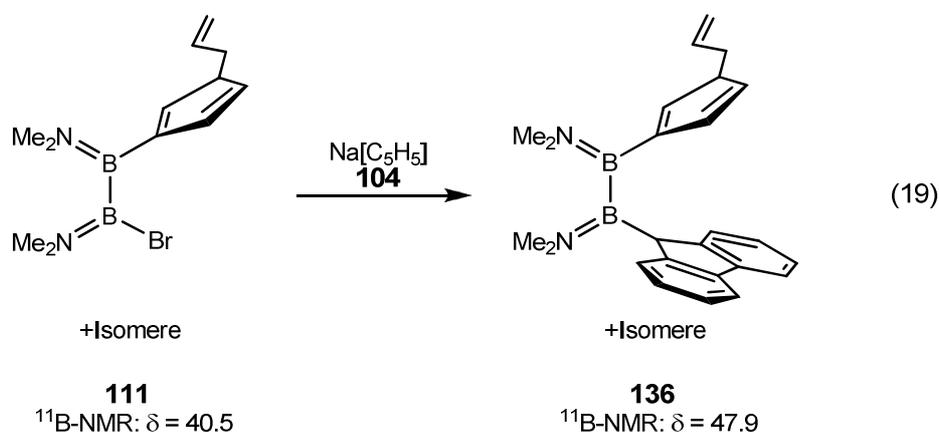
aus *va* und *vh* Isomeren ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ : Vier Signalgruppen im Bereich 5.68 – 6.25 ppm) handelt, bei denen sich die *tert*-Butyl-Gruppe (1.14 und 1.23 ppm) in allylischer Position befindet (Schema 14). Die BCH-Gruppe des Fluorenrings wird bei 4.14 ppm gefunden. Die Protonen des Fluorenrings werden bei 7.15 – 7.79 ppm detektiert.



Schema 14: Mögliche Isomere von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)$  (**135**).

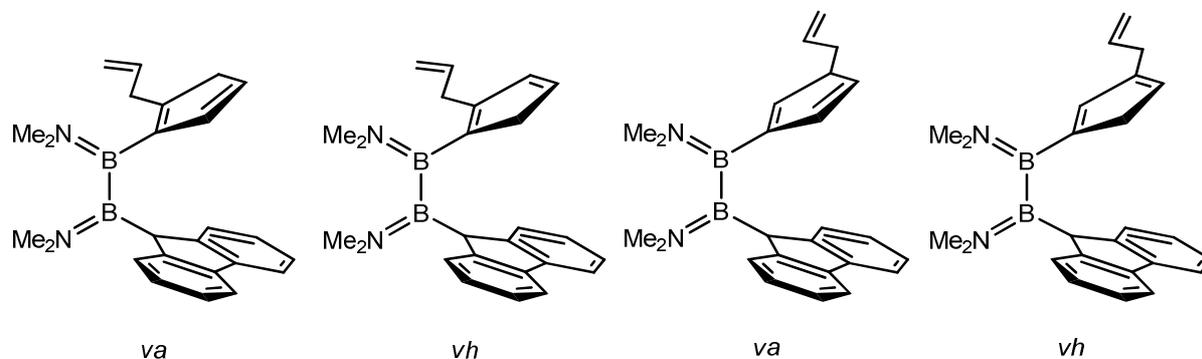
#### 1.3.1.4 Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)$ (**136**)

Die Umsetzung von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Br}$  **111** mit  $\text{Li}[\text{C}_{13}\text{H}_9]$  (**114**) in Toluol/Ether führt zur Bildung von **136** als hellgelbes Öl in sehr guten Ausbeuten (Gleichung 19).



Das  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum zeigt nur ein Signal im erwarteten Bereich bei 47.91 ppm, aber die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren deuten auf das Vorliegen mehrerer Isomere hin. Da bereits bei Verbindung **136** nicht geklärt werden konnte, in welcher Position sich die Allylgruppe befindet, kommt eine große Anzahl möglicher Isomere in Frage (Schema 15). Wie bei den vorherigen Liganden scheidet *aa* Isomere aufgrund der nicht beobachteten Signale im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum aus. Außerdem wird kein Signal für ein  $\text{CH}_{\text{Allyl}}$  gefunden, so

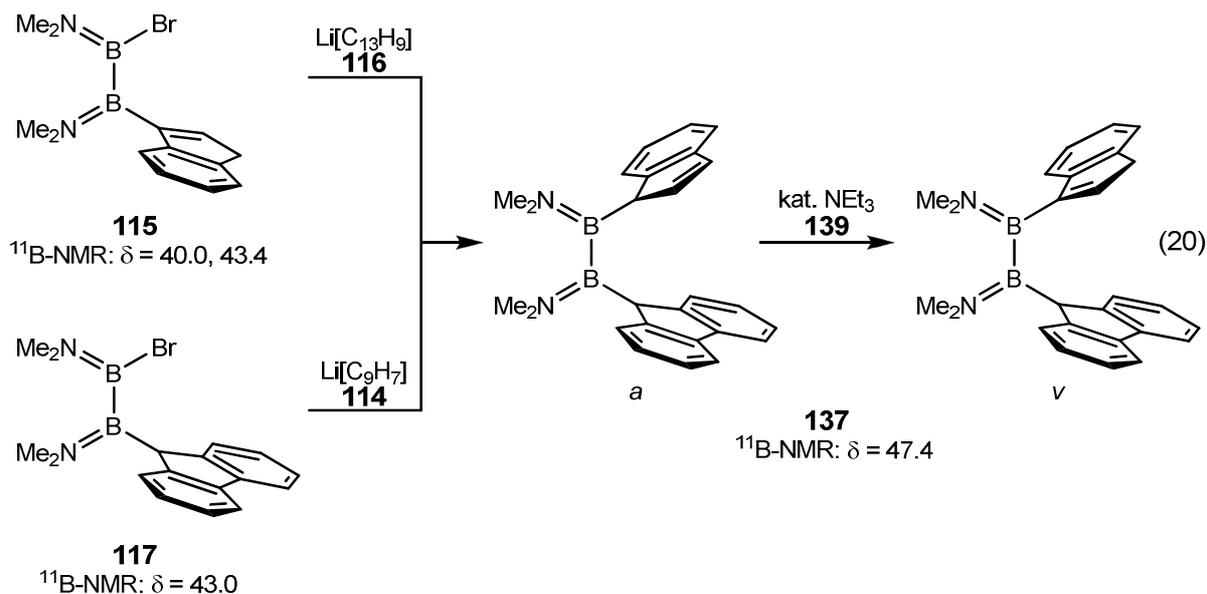
dass davon ausgegangen werden kann, dass die Allylgruppe an ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden ist. Die Signale für die Protonen und die zugehörigen Kohlenstoffatome liegen alle im erwarteten Bereich.



Schema 15: Einige mögliche Isomere von  $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_9H_7)(\eta^1-C_{13}H_9)$  (**136**).

#### 1.3.1.5 Synthese von $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_9H_7)(\eta^1-C_{13}H_9)$ (**137**)

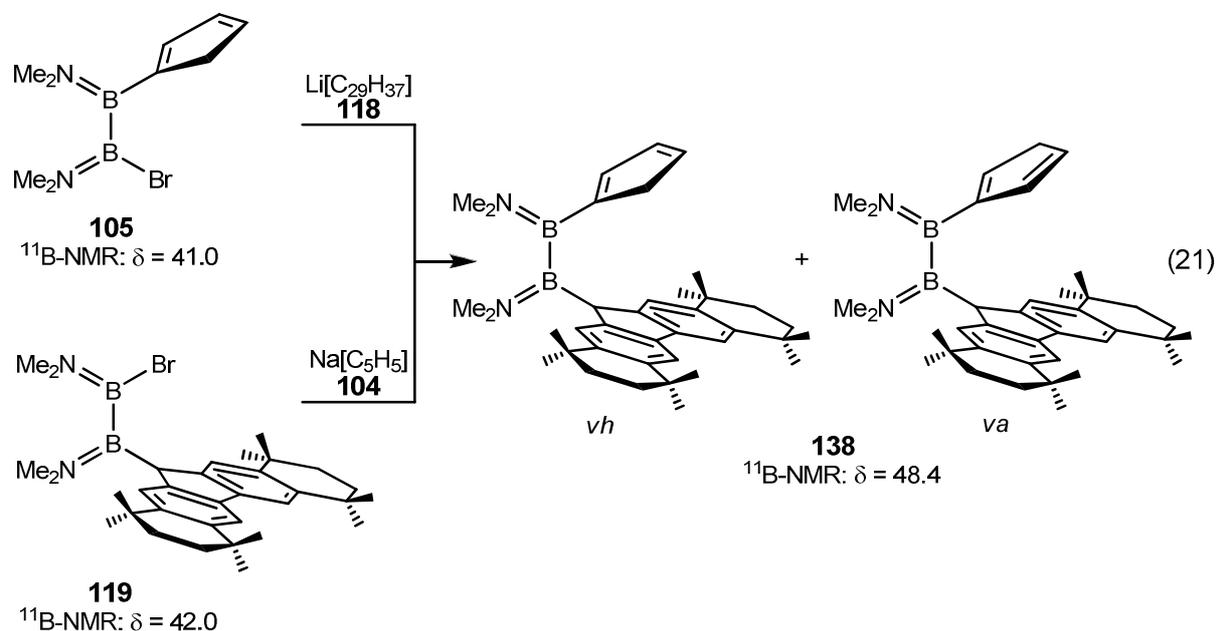
Verbindung **137** lässt sich auf zwei verschiedene Wege synthetisieren. Versetzt man **115** mit einem Äquivalent  $Li[C_{13}H_9]$  (**116**) in Diethylether, so erhält man **137** als gelbes Öl in guten Ausbeuten (Gleichung 20). Durch Zugabe von katalytischen Mengen  $NEt_3$  (**139**) lagert sich die kinetisch begünstigte allylische (*a*) in die vinyliche (*v*) Form um, die aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Elektronen der C–C-Doppelbindung im Indenyl-Liganden und dem leeren p-Orbital des Bors thermodynamisch bevorzugt ist. Alternativ kann Verbindung **137** auch durch umgekehrte Reihenfolge des Ligandeneinbaus über  $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_{13}H_9)Br$  (**117**) als Zwischenstufe dargestellt werden. Nach Isomerisierung mit **139** entsteht ebenfalls Verbindung **137**.



Die schrittweise Substitution der Ligandenvorstufe lässt sich anhand der chemischen Verschiebung im  $^{11}\text{B-NMR}$  Spektrum erkennen. Wird das zweite Bromatom substituiert, beobachtet man einen Tieffeldshift im  $^{11}\text{B-NMR}$  Spektrum auf 47.5 ppm. Aufgrund der Signalbreite von mehreren ppm kann nur ein Signal im  $^{11}\text{B-NMR}$  Spektrum beobachtet werden. Die  $^1\text{H-NMR}$  Spektren zeigen eine unvollständige Isomerisierung. Die Spektren sind durch viele Überlagerungen sehr komplex, so dass nur die Signale des vinyllischen Hauptisomers zugeordnet werden können. Sowohl wegen des unterschiedlichen Substitutionsmusters der Boratome, als auch wegen der gehinderten Rotation um die B–N-Doppelbindung in **137**, ist das Molekül  $C_1$ -symmetrisch, wodurch für die vier Methylgruppen vier verschiedene Signale im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum zu erwarten sind. Durch  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H-2D-COSY-NMR}$  Spekten konnten die vier Signale jeweils zugeordnet werden, dabei korrelieren  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$  Signale bei 2.48 mit 41.49 ppm, 2.78 mit 44.83 ppm, 3.10 mit 40.14 ppm und 3.13 mit 45.70 ppm. Die Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Fünfring des Indenyl-Liganden (3.00 ppm) und der BCH-Gruppe am Fluorenyl-Liganden (4.14 ppm) sind im Spektrum zu erkennen und korrelieren mit den jeweiligen  $^{13}\text{C-NMR}$  Signalen bei 40.37 ppm und 45.93 ppm. Die Aromaten-Signale liegen im  $^1\text{H-NMR}$  bei 6.5 – 8.0 ppm und im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum bei 119 – 139 ppm, sind aber durch die Überlagerung von Inden- und Fluoren-Signalen nicht eindeutig zuzuordnen.

### 1.3.1.6 Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{29}\text{H}_{37})$ (**138**)

Zur Synthese von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{29}\text{H}_{37})$  (**138**) wurde frisch hergestelltes  $\text{Li}[\text{C}_{29}\text{H}_{37}]$  (**118**) bei Raumtemperatur mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Br}$  (**105**) in einem Toluol/Ethergemisch zur Reaktion gebracht. Die Reinigung erfolgte durch fraktionierte Kristallisation aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  zur Entfernung von  $[\text{C}_{29}\text{H}_{38}]$  (**131**). Auch der Aufbau ausgehend von **119** mit  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$  (**104**) ist möglich, ist aber insgesamt weniger empfehlenswert, da die Vorstufe **119** schlechter zugänglich ist. Die Verbindung konnte als Gemisch zweier Isomere *va* und *vh* (3:7) mit einer Ausbeute von 66% erhalten werden (Gleichung 21).

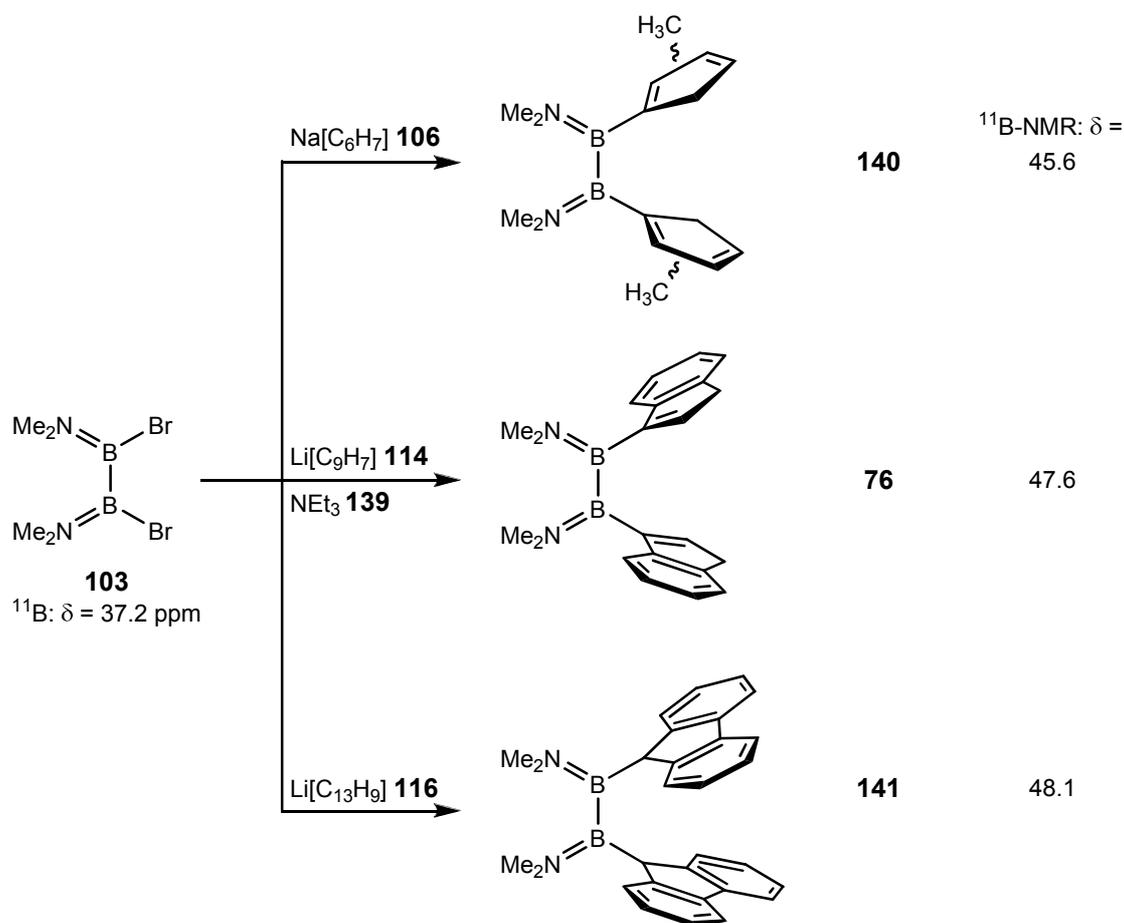


Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren sind durch die Überlagerung der beiden Isomere komplex. Nur die Signale des Hauptisomers konnten zweifelsfrei zugeordnet werden. 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR Experimente zeigten, dass es sich bei dem Hauptisomer eindeutig um Isomer *vh* handeln muss. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum konnten die axialen und äquatorialen Methylgruppen des Octaflurings als breite Signalgruppe zwischen 1.33 und 1.41 ppm identifiziert werden. Analog dazu waren die Methyleneinheiten ebenfalls zu einer breiten Signalgruppe verbreitert. Die Dimethylamino-Einheiten sind zu je vier Singulets bei 2.42, 2.62, 2.79 und 2.92 ppm aufgespalten. Die Methylengruppe des Cyclopentadienrings erscheint überlagert im Bereich von 2.65 – 2.78 ppm als breites Multiplett, während die CH-Einheit des Fluorengerüsts als Singulett bei 4.10 ppm detektiert wird. Für die CH-Protonen des Cp-Ringes werden drei

Multipletts im Bereich zwischen 6.00 und 6.47 ppm gefunden. Die Signale der aromatischen Protonen des Fluorengerüsts erscheinen als vier Signale bei 7.40, 7.41, 7.82 und 7.86 ppm.

### 1.3.2 Synthese symmetrisch substituierter Verbindungen aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Br}_2$ (**103**)

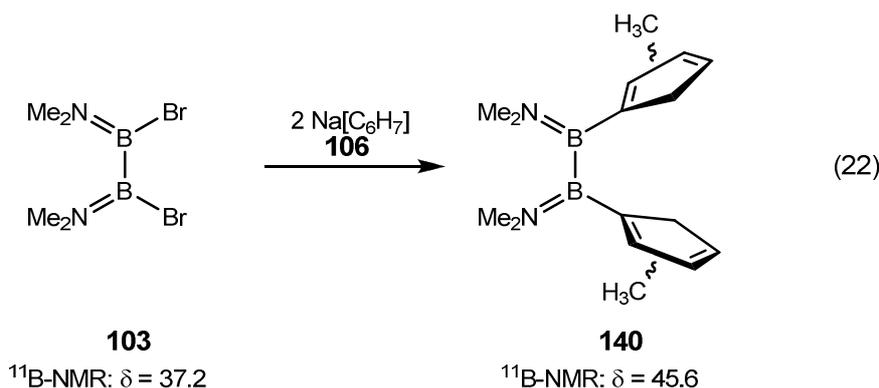
Zu symmetrisch diarylsubstituierten Diboranen(4) gelangt man durch doppelten Salzeliminierung direkte Umsetzung eines Überschusses (ca. 2.2 Äquivalenten) an Lithium- oder Natriumarylen mit **103** in Toluol/Ether-Gemischen (Schema 16).



Schema 16: Synthese der symmetrisch substituierten Diboranen(4) **140**, **76** und **141** (bei **140** und **76** jeweils nur ein mögliches Isomer gezeigt).

#### 1.3.2.1 Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_7)_2$ (**140**)

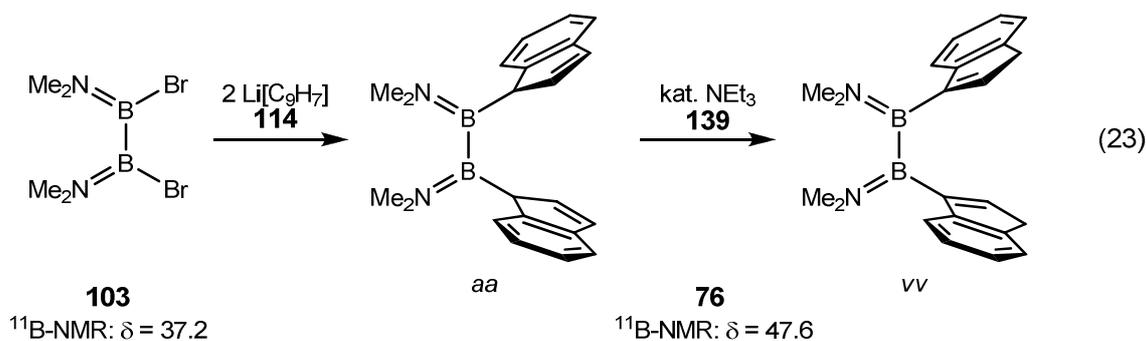
Wie auch für  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (**102**) beschrieben<sup>[114]</sup>, gelingt der Aufbau von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_7)_2$  (**140**) durch Reaktion von  $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_7]$  (**106**) mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Br}_2$  (**103**) in Toluol/Ether (1:1) (Gleichung 22).



Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren sind durch die Überlagerung mehrerer Isomere sehr komplex, so dass die Isomere nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass es sich um ein Gemisch der *va* bzw. *vh* Isomeren mit der Methylgruppe in allylischer und olefinischer Position handelt. Es gibt keine Hinweise auf das Vorliegen der thermodynamisch ungünstigen *aa* Isomere. Die Verbindung zeigt ein Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum bei 45.6 ppm. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum erscheinen die Protonen als überlagerte Signale in den erwarteten Bereichen (1.95 – 2.04  $\text{CH}_3$ , 2.77 – 2.92  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , 2.99 – 3.22  $\text{CH}_2_{\text{Cp}}$  und 6.09 – 6.87 ppm  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren sind komplex, weisen aber bezüglich der Verschiebung der Signale keinerlei Besonderheiten auf.

### 1.3.2.2 Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ (76)

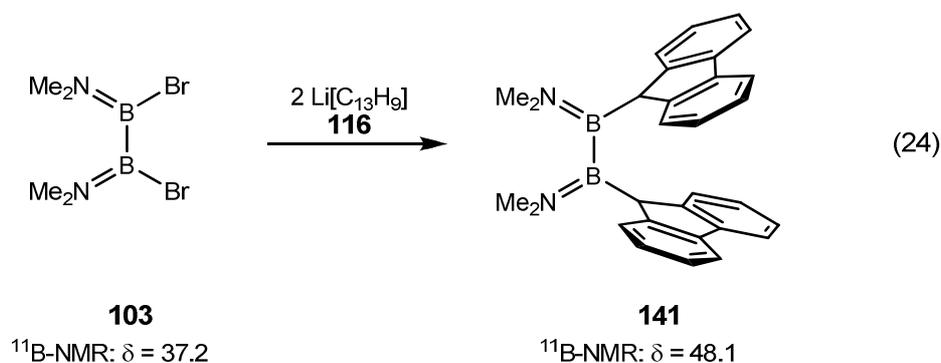
Der Aufbau von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$  (**76**) aus  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cl}_2$  (**20**) und  $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_7]$  (**114**) war bereits von *Nöth* beschrieben,<sup>[158]</sup> doch von *Braunschweig* wurde gezeigt,<sup>[114]</sup> dass der Einsatz von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Br}_2$  (**103**) deutliche Vorteile beim Aufbau von Aryl-substituierten Diboranen(4) bringt. Deshalb wurde eine Synthese ausgehend von **103** durchgeführt. Das Diboran(4) wird wegen der besseren Löslichkeit in einem Toluol/Ether-Gemisch mit **114** zur Reaktion gebracht (Gleichung 23).



Da zunächst das Produkt als *aa*-Isomer vorliegt, dieses sich aber nicht spontan in das thermodynamisch stabilere Isomer *vv* umlagert, wird zur vollständigen Isomerisierung dem Gemisch eine katalytische Menge  $\text{NEt}_3$  (**139**) beigegeben. Die NMR Spektren von **76** entsprechen der Literatur.<sup>[158]</sup>

### 1.3.2.3 Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2$ (**141**)

Die Synthese von **141** ist literaturbekannt<sup>[159]</sup>, wurde jedoch wie die Synthese von **76** dahingehend optimiert, dass  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Br}_2$  (**103**) in einem Toluol/Diethylether-Gemisch mit  $\text{Li}[\text{C}_{13}\text{H}_9]$  (**116**) zur Reaktion gebracht wurde. Nach der Aufarbeitung erhält man **141** als weißes Pulver in guten Ausbeuten (Gleichung 24).



Die NMR Spektren entsprechen der Literatur.<sup>[159]</sup> Die Spektren zeigen wie auch  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Br}$  (**117**) Rotationshinderung um die B–N- und B–C-Bindungen. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **141** werden durch Kristallisation aus Toluol bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten (Abbildung 23). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] finden sich in Tabelle 1. Der Ligand kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P1*. Das Molekül ist verdreht, mit einem C1–B–B–C14-Diederwinkel von  $66.8^\circ$ . Durch die  $sp^3$ -hybridisierten *ipso*-Kohlenstoffe C1 und C14 stehen die Ebenen der Fluorenylringe nahezu orthogonal zueinander ( $78.6^\circ$ ). Die Konstitution ist vergleichbar mit dem entsprechenden Monoboran  $\text{Me}_2\text{NB}(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)_2$  ( $78.2^\circ$ ) (**142**)<sup>[279]</sup> und der Struktur von **76** ( $74.5^\circ$ )<sup>[158]</sup>. Die B1–B2-Bindung ist kürzer als in anderen 1,2-Diaryl-1,2-bis(dimethylamino)diboranen(4) [Aryl = Phenyl ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) (**143**) =  $1.714(4)$ <sup>[280]</sup>, Mesityl ( $\text{C}_9\text{H}_{11}$ ) (**144**) =  $1.717(15)$ <sup>[280]</sup>, Indenyl ( $\text{C}_9\text{H}_7$ ) (**76**) =  $1.726(4)$   $\text{\AA}$ <sup>[158]</sup>]. Lediglich die Dialkyldiborane(4) 1,2-Di( $\eta^1$ -fluorenyl)-1,2-di(pyrrolidino)diboran(4) (**77**) [ $1.687(7)$   $\text{\AA}$ ]<sup>[159]</sup> and 1,2-Di( $\eta^1$ -fluorenyl)-1,2-di(*tert*-butyl)-

diboran(4) (**145**) [1.697(4)]<sup>[157]</sup> zeigen eine kürzere B–B-Bindung. Die B–C-Bindungen sind mit 1.625(3) und 1.613(3) Å wie zu erwarten etwas länger als die in den schon beschriebenen Metallocenophanen. Im Unterschied zum Monoboran Me<sub>2</sub>NB(η<sup>1</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (**142**) [1.693(13) und 1.559(13) Å] zeigen die Diborane(4) auf Grund der größeren B<sub>2</sub>-Brücke auch keine unterschiedlichen B–C-Bindungslängen.<sup>[279]</sup>

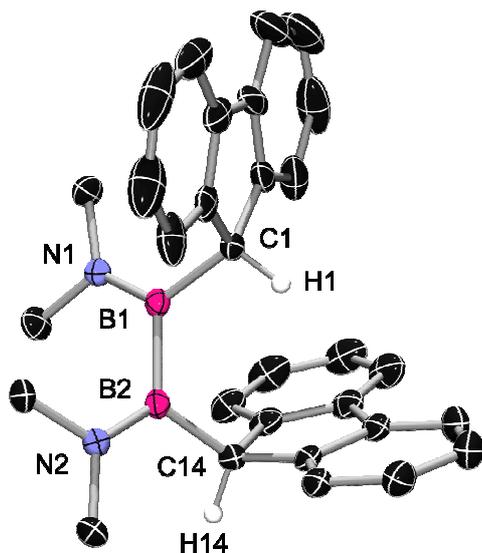


Abb. 23.: Struktur von **141** im Festkörper. Die restlichen Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. H1 und H14 wurden an idealer Position hinzugefügt und anisotrop verfeinert.

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von <b>141</b>	
B1–B2	1.709(3)
B1–C1	1.625(3)
B2–C14	1.613(3)
B1–N1	1.392(3)
B2–N2	1.399(3)
Torsion C1–B1–B2–C14	66.8
N1B1C1 – N2B2C14	67.4
Flu/Flu	78.6

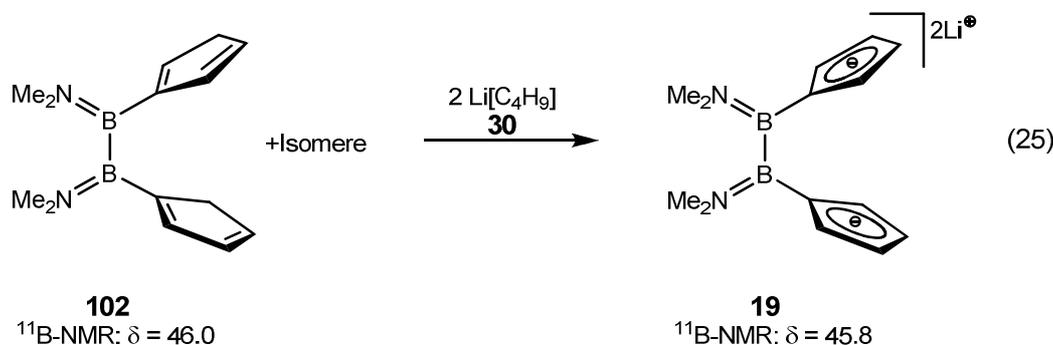
Tab. 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **141**

## 1.4 Lithiierung der Liganden

Um zu den gewünschten [2]Borametalloenophanen zu gelangen, müssen die Liganden zweifach deprotoniert werden. Das so erhaltene Alkalisalz kann in einem weiteren Schritt mittels Salzeliminierung zu den Zielverbindungen der Gruppe 4 umgesetzt werden. Zur Deprotonierung der Liganden kommen unterschiedliche Lithiumorganyle, wie z.B.  $\text{Li}[\text{CH}_3]$  (**121**),  $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$  (**30**) oder  $\text{Li}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  (**146**) zum Einsatz. Die erhaltenen Spektren sind im Allgemeinen deutlich einfacher als die der protonierten Spezies, da keine Isomere mit unterschiedlicher Stellung der Doppelbindungen in den Cyclopentadienylingen mehr möglich sind.

### 1.4.1 Synthese von $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)_2]$ (**19**)

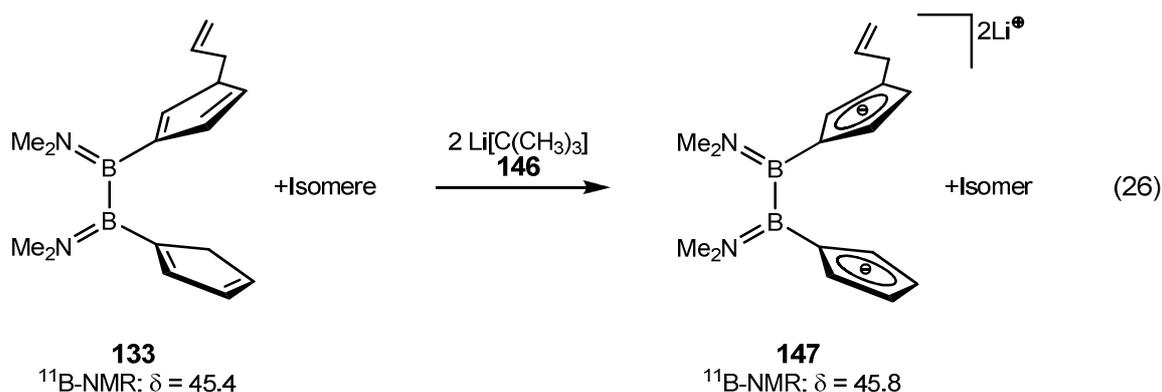
$\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)_2]$  (**19**) war bereits als Zwischenprodukt der Synthese von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$  (**43b**) und  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2]$  (**43c**) beschrieben worden, jedoch nicht isoliert und vollständig charakterisiert.<sup>[114]</sup> Man erhält **19** bei der Umsetzung von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  (**102**) mit 2.1 Äq.  $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$  (**30**) in einem Toluol/Ether-Gemisch als weißes, pyrophores Pulver in guten Ausbeuten (Gleichung 25).



Die NMR Spektren zeigen die Koordination von zwei Molekülen Ether pro Ligand. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Dimethylamino-Einheiten werden auf Grund gehinderter Rotation um die B–N-Bindung als zwei Signale im  $^1\text{H}$ - (3.01 und 3.18 ppm) und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum (41.15, 46.71 ppm) detektiert. Die  $^1\text{H}$ -NMR Signale der Cyclopentadienylinge werden als zwei Pseudotriplets bei 5.76 und 6.01 ppm ( $^{13}\text{C}$ -NMR: 106.11 und 113.78 ppm) gefunden. Dies deutet auf ein AA'BB' Spinsystem und damit auf  $C_2$ -Symmetrie in Lösung hin. Das  $^7\text{Li}$ -NMR Spektrum zeigt ein Signal bei  $-5.75$  ppm, das  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum ein Signal bei 45.8 ppm.

### 1.4.2 Synthese von $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**147**)

Durch Umsetzung von  $\text{Li}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  (**146**) mit  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)$  (**133**) in Toluol/Ether (4:1) bei 0 °C erhält man  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_6)]$  (**147**) als weißes, luftempfindliches Pulver in sehr guten Ausbeuten (Gleichung 26).



Die Spektren zeigen das Vorliegen eines Haupt- und eines Nebenisomers im Verhältnis 10:1. Die Spektren zeigen nur sehr geringe Mengen (1/13 Äq.) an koordiniertem Ether. Sowohl im  $^{11}\text{B}$ - als auch im  $^7\text{Li}$ -NMR Spektrum erhält man jeweils nur ein Signal bei 45.82 bzw.  $-7.55$  ppm. Für das Hauptisomer findet man vier Signale für die Methylgruppen ( $^1\text{H-NMR}$ : 3.00, 3.01, 3.17 und 3.18 ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$ : 41.16, 41.20, 46.76 und 46.79 ppm), drei Pseudotriplets für den Allylrest-tragenden Cp-Ring ( $^1\text{H-NMR}$ : 5.56, 5.82, 5.86;  $^{13}\text{C-NMR}$ : 106.30, 112.24, 114.82 und 120.15 ( $\text{C}_q$ ) ppm) und zwei für den anderen ( $^1\text{H-NMR}$ : 5.75, 6.00;  $^{13}\text{C-NMR}$ : 106.78, 113.77 ppm). Der Allylrest zeigt in Anzahl und Lage der Signale keinerlei Auffälligkeiten.

### 1.4.3 Synthese von $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)]$ (**148**)

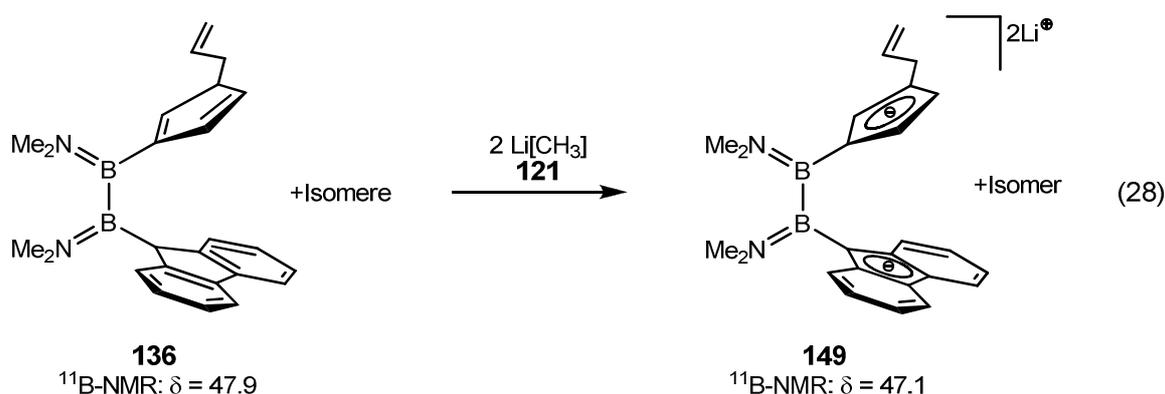
Durch Deprotonierung von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)$  (**134**) mit  $\text{Li}[\text{CH}_3]$  (**121**) in Toluol/Ether erhält man **148** als orangefarbenes, pyrophores Pulver (Gleichung 27). Wie für **19** auch, zeigen die  $^1\text{H-NMR}$  Spektren das Vorhandensein von koordiniertem Ether.



Auf Grund der verschiedenen Substituenten an den beiden Bor-Atomen erscheinen die Methylgruppen als vier Signale im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum bei 3.01, 3.22, 3.33 und 3.34 ppm (<sup>13</sup>C-NMR: 41.25, 43.62, 45.27 und 46.00 ppm). Man findet aber nur ein Signal im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum bei 47.8 ppm und eines im <sup>7</sup>Li-NMR Spektrum bei -5.36 ppm. Für die Arylringe findet man zwei Signale für den Cp-Ring (<sup>1</sup>H-NMR: 5.68, 6.04; <sup>13</sup>C-NMR: 107.56, 110.20 ppm) und vier Signale für den Fluorenylring (<sup>1</sup>H-NMR: 6.47, 6.86, 7.55 und 7.81; <sup>13</sup>C-NMR: 113.20, 118.46, 119.61 und 120.12 ppm). Es kann von einer C<sub>s</sub>-Symmetrie in Lösung ausgegangen werden.

#### 1.4.4 Synthese von Li<sub>2</sub>[(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)(η<sup>1</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)] (149)

Durch Deprotonierung von **136** mit Li[CH<sub>3</sub>] (**121**) in Toluol/Ether (1:1) erhält man Li<sub>2</sub>[(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)(η<sup>1</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)] (**149**) quantitativ als gelben, pyrophoren Feststoff (Gleichung 28).

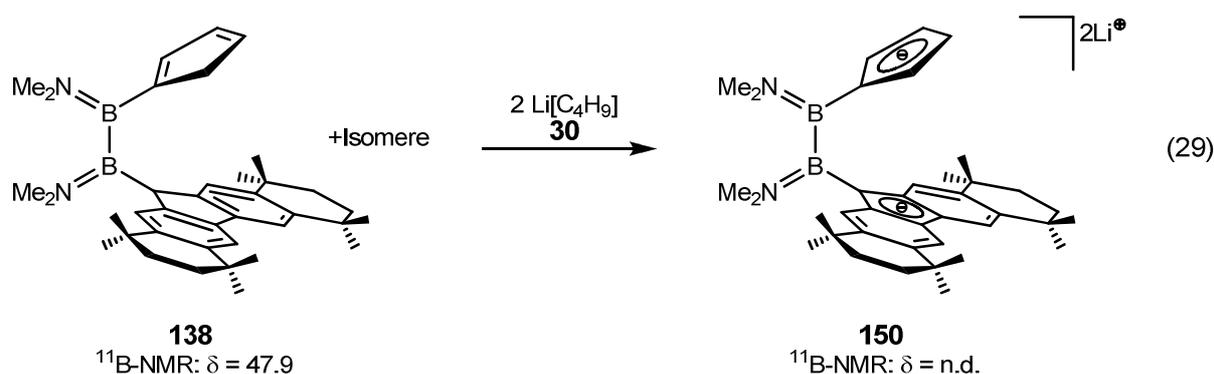


Das Spektrum zeigt das Vorliegen von zwei Isomeren im Verhältnis 5:1. Pro Molekül **149** sind 0.6 Moleküle Ether gebunden. Man findet nur ein Signal im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum bei 47.1 ppm. Für die Methylgruppen findet man vier Signale, für die Protonen des Cp-Ringes

einen komplexen Bereich von 5.21 bis 5.96 ppm ( $^{13}\text{C}$ -NMR: 107.72, 111.25, 113.44 ppm). Die Protonen des Fluorenylrings erscheinen als acht Signalgruppen im Bereich von 6.33 bis 7.83 ppm, denen mittels  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC Spektren die entsprechenden Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum (108.32, 110.62, 116.50, 118.43, 118.97, 119.36, 119.57 und 120.12 ppm) zugeordnet werden können. Bezüglich der Allylgruppe gibt es keinerlei Auffälligkeiten. Durch die Substitution am Cp-Ring kommt es zu einer Erniedrigung der  $C_s$ -Symmetrie von **148** zu  $C_1$  in **149**.

#### 1.4.5 Synthese von $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{29}\text{H}_{37})]$ (**150**)

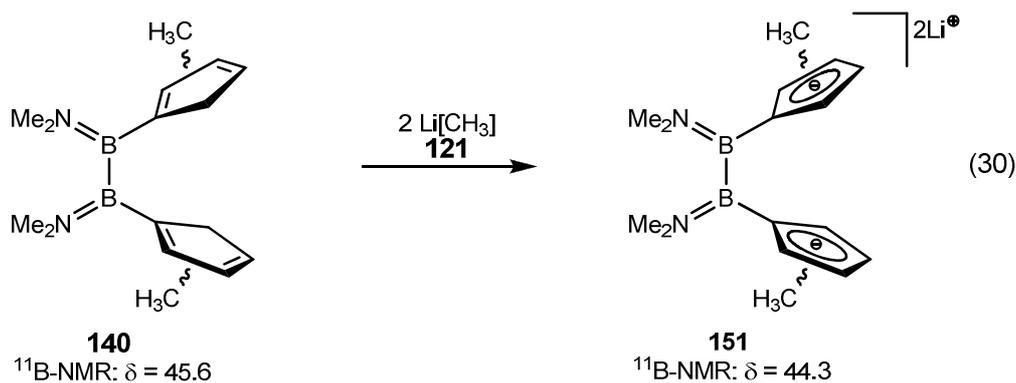
Die Lithiierung erfolgt im Fall von **138** mittels  $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$  (**30**) in Toluol/Ether (10:1) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  (Gleichung 29). Die klare Lösung färbt sich beim Auftauen auf RT gelb.



Verbindung **150** wurde in der Regel *in situ* dargestellt und nicht isoliert, sondern sofort mit Metallhalogeniden zur Reaktion gebracht. Versuche zur Isolation und NMR-spektroskopischen Untersuchung scheiterten auf Grund der Empfindlichkeit der Verbindung.

#### 1.4.6 Synthese von $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**151**)

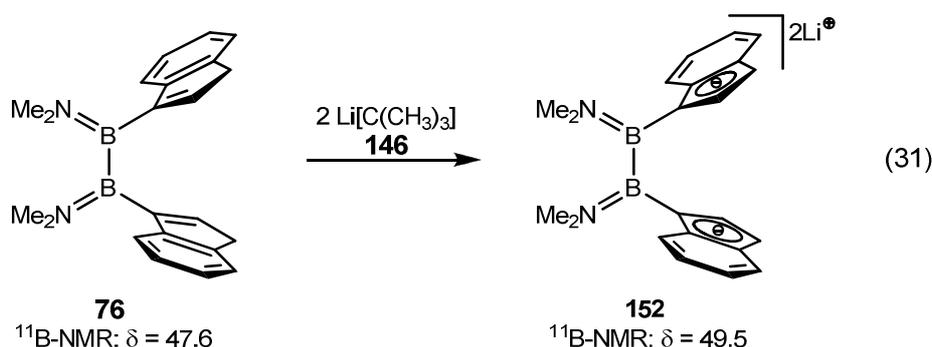
$\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (**151**) wird durch Deprotonierung von **140** in Toluol/Ether (1:1) mit  $\text{Li}[\text{CH}_3]$  (**121**) bei tiefen Temperaturen erhalten (Gleichung 30). Das Spektrum zeigt neben einem Hauptisomer auch noch Nebenisomere und geringe Spuren der protonierten Spezies.



Das  $^{11}\text{B-NMR}$  Signal ist mit 44.3 ppm im Vergleich zur protonierten Spezies um ca. 1 ppm zu hohem Feld verschoben. Im  $^7\text{Li-NMR}$  Spektrum findet man ein Signal bei  $-7.59$  ppm. Für das Hauptisomer findet man für die Dimethylaminogruppen zwei Signale (2.97 und 3.13 ppm) und für die Cyclopentadienylprotonen drei charakteristische Pseudotriplets (5.49, 5.71 und 5.78 ppm).

#### 1.4.7 Synthese von $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_6)_2]$ (**152**)

Die Deprotonierung von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2$  (**76**) erfolgte bei  $-78$  °C in Toluol unter Zugabe von 2 Äq.  $\text{Li}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  (**146**) (Gleichung 31). Nach langsamen Erwärmen und 20 h Rühren bei RT kann anhand der NMR Spektren die vollständige Deprotonierung zu **152** erkannt werden. Die Verbindung wurde in 83%iger Ausbeute, in Form eines ockerfarbenen, amorphen Feststoffs, isoliert.



Aus den spektroskopischen Befunden geht hervor, dass pro Ligandenmolekül 2/3 Moleküle Ether koordiniert sind. Das  $^{11}\text{B-NMR}$  Spektrum zeigt ein Signal bei 49.5 ppm, das  $^7\text{Li-NMR}$  Spektrum eines bei  $-3.91$  ppm. Die Methylensignale im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum bei

3.25 und 3.29 ppm koppeln mit Signalen des  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums bei 45.66 und 42.49 ppm. Die Signale für den Indenylring sind im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum bei 6.02 und 6.86 (Fünfring) bzw. 6.34, 6.45, 7.11 und 7.71 ppm (Sechsring) zu finden. Den Signalen können mittels eines  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY-NMR Spektrums eindeutig die korrespondierenden  $^{13}\text{C}$ -NMR Signale [99.76 und 126.52 (Fünfring); 113.96, 114.60, 118.71 und 120.89 ppm (Sechsring)] zugeordnet werden (Abbildung 24).

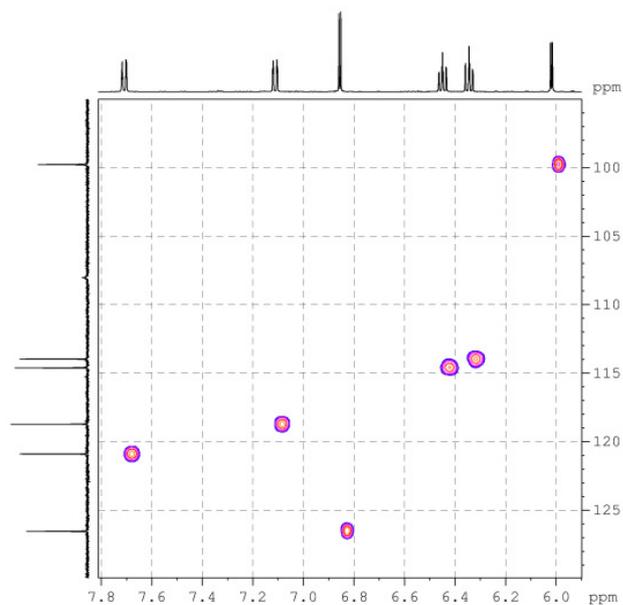
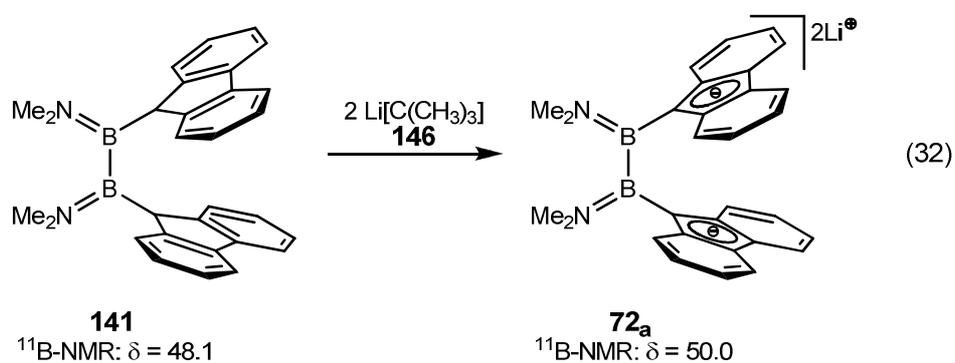


Abb. 24: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY-NMR Spektrum von  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_6)_2]$  (**152**).

1.4.8 Synthese von  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2]$  (**72<sub>a</sub>**)

Die Synthese von  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2]$  (**72<sub>a</sub>**) war in der Literatur durch *Littger* beschrieben und die Substanz als rotes THF-Addukt vollständig charakterisiert worden.<sup>[159]</sup> Die Deprotonierung des Liganden **141** wurde mit  $\text{Li}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$  (**153**) in THF bei RT durchgeführt. In Anlehnung an die anderen hier gezeigten Deprotonierungen wurde **141** mit 2.1 Äq.  $\text{Li}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  (**146**) in Toluol/Ether (1:1) bei tiefen Temperaturen zur Reaktion gebracht (Gleichung 32). Man erhält **72<sub>a</sub>** als gelbe Suspension, die ohne weitere Aufarbeitung direkt zu den entsprechenden [2]Borametallophenanen umgesetzt wurde.



## 1.5 [2]Borametallophenane

Die [2]Borametallophenane werden entsprechend den [1]Borametallophenanen in einer Salzmetathesereaktion aus den dilithiierten Vorstufen und Metallhalogeniden der Gruppe 4 dargestellt.<sup>[146]</sup> Titanocene werden mittels  $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$  (**154**) dargestellt, welches *in situ* mit einem halben Äquivalent Blei(II)chlorid ( $\text{PbCl}_2$ , **155**) zu Titan(IV) oxidiert wird. Zirconocene werden auf Grund der besseren Löslichkeit mit  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (**156**) dargestellt. Hafnocenophane können direkt mittels  $\text{HfCl}_4$  (**157**) dargestellt werden.

### 1.5.1 NMR spektroskopische Untersuchungen von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ bei variablen Temperaturen

Der Komplex  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$  (**43<sub>b</sub>**) wurde bereits früher im Arbeitskreis dargestellt und NMR spektroskopisch charakterisiert (Abbildung 25).<sup>[114;281]</sup> Im Molekül lassen sich mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie bei unterschiedlichen Temperaturen dynamische Vorgänge beobachten, die durch die flexible B–B–Brücke ermöglicht werden, welche einen Übergang zwischen der *staggered* oder *eclipsed* Stellung der Cp-Ringe zulässt. Herberhold und Wrackmeyer beschrieben diese bereits 1997 am Beispiel des [2]Boraferrocenophans (**17**).<sup>[57]</sup> Sie machten für dieses Verhalten ein dynamisches Gleichgewicht mit einer Übergangsenergie  $\Delta G$  von  $44 \pm 1$  kJ/mol verantwortlich, wie in Schema 17 gezeigt. Dieses stellt sich bei RT bezüglich der NMR-Zeitskala so schnell ein, dass es nicht beobachtet werden kann. [2]Borametallophenane bevorzugen eine *staggered* Position der Cp-Ringe, da dadurch eine parallele Anordnung der  $p_z$ -Orbitale der Boratome vermieden wird.<sup>[57;155;282-286]</sup>

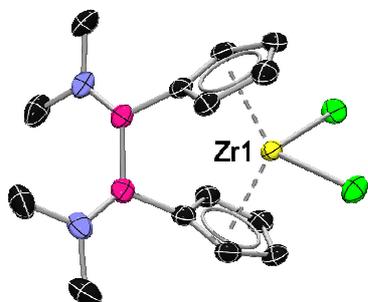
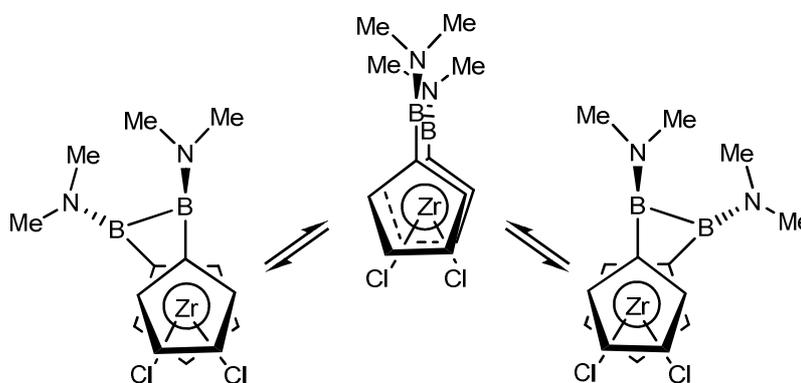


Abb. 25: Struktur von **43<sub>b</sub>** im Festkörper.<sup>[146]</sup>



Schema 17: Dynamische Prozesse von [2]Borametallophenanen in Lösung.

Wie in Abbildung 26 zu sehen ist, werden die bei Raumtemperatur im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum gefundenen Signale (6.07 und 6.67 ppm) für die aromatischen Cp-Protonen bei Erniedrigung der Temperatur zuerst breiter und spalten sich bei noch tieferen Temperaturen in vier Signale (5.91, 6.16, 6.71 und 6.76 ppm) auf. Die vier Protonen sind demnach chemisch inäquivalent und die Cp-Ringe müssen *staggered* stehen. Die Symmetrie des Moleküls verringert sich von  $C_{2v}$  zu  $C_s$ . Die Signale für die Methylgruppen werden bei Abkühlung von 2.99 und 3.13 ppm auf 2.90 und 3.05 ppm leicht hochfeld verschoben. Aus den gemessenen Daten kann eine im Vergleich zum [2]Boraferrocenophan leicht erhöhte Übergangsenergie von  $52 \pm 1$  kJ/mol berechnet werden.<sup>[287]</sup>

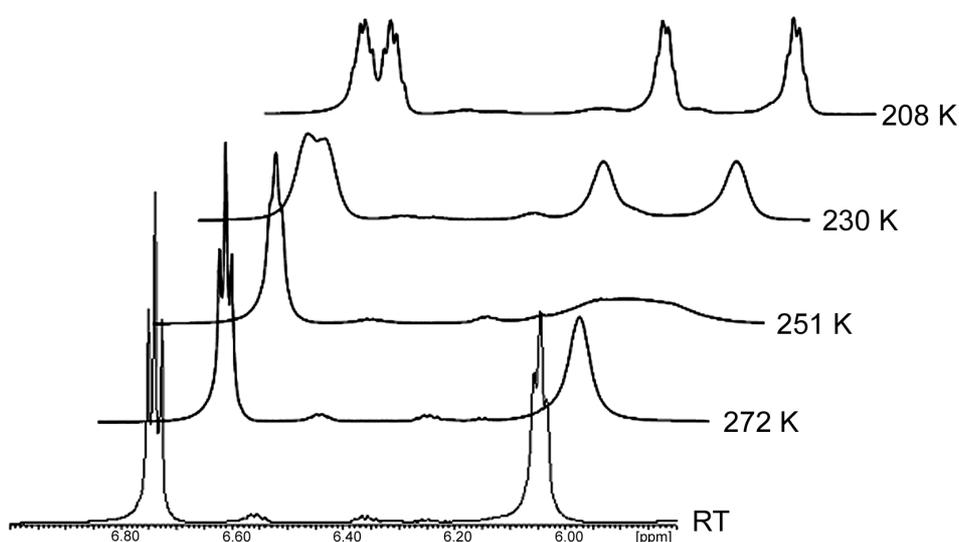
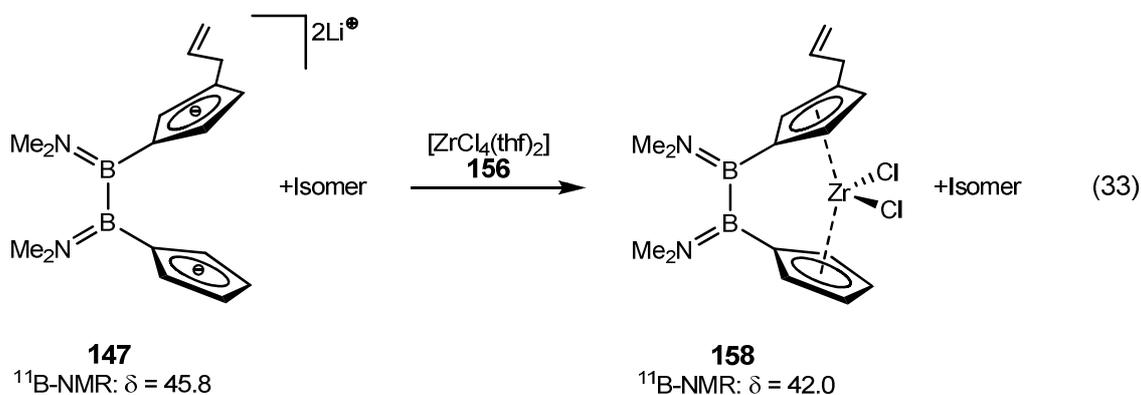


Abb. 26: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$  (43<sub>b</sub>) bei variablen Temperaturen.

### 1.5.2 Synthese von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$ (**158**)

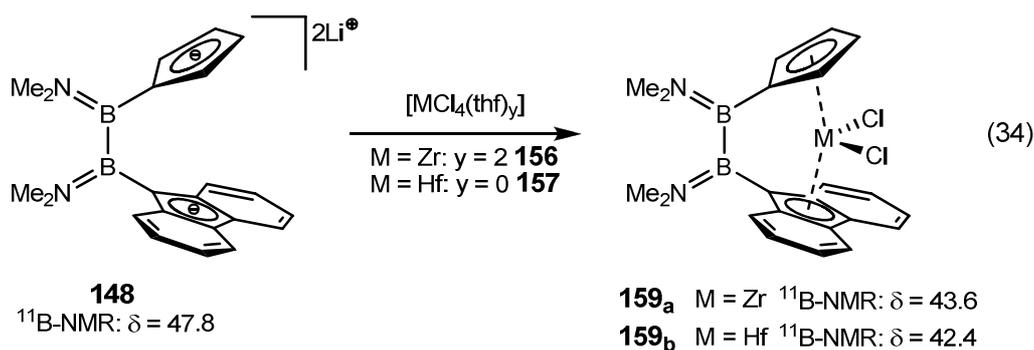
Durch Umsetzung von **147** mit  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (**156**) in Toluol/Ether bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  erhält man das Zirkonocenophan **158** (Gleichung 33).



Die NMR Spektren deuten auf ein Haupt- und ein Nebenisomer (10:1) hin. Die Signale überlagern, so dass nur die Resonanzen des Hauptisomers zugeordnet werden können. In Lösung werden für die Protonen der Cp-Ringe insgesamt fünf Signalgruppen gefunden. Die Signale erscheinen als Multipletts im erwarteten Bereich (5.06 – 5.08, 5.93 – 6.00, 6.04 – 6.06, 6.44 – 6.45 und 6.70 – 6.84 ppm). Die Zuordnung wird dadurch erschwert, dass die Signale der CH-Einheit der Allylgruppe (5.93 – 6.00 ppm) mit diesen überlagert. Eine eindeutige Aussage über die Stellung der Allylgruppe ist nicht möglich. Mit Hilfe von 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY- und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR Spektren konnten die entsprechenden Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum zugeordnet werden. Die  $\text{NMe}_2$ -Gruppen erscheinen als vier Singulets bei 3.12, 3.11, 2.99 und 2.97 ppm im  $^1\text{H}$ - und bei 45.26, 45.18, 40.61 und 40.53 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum. Eine weitergehende Charakterisierung gelang nicht.

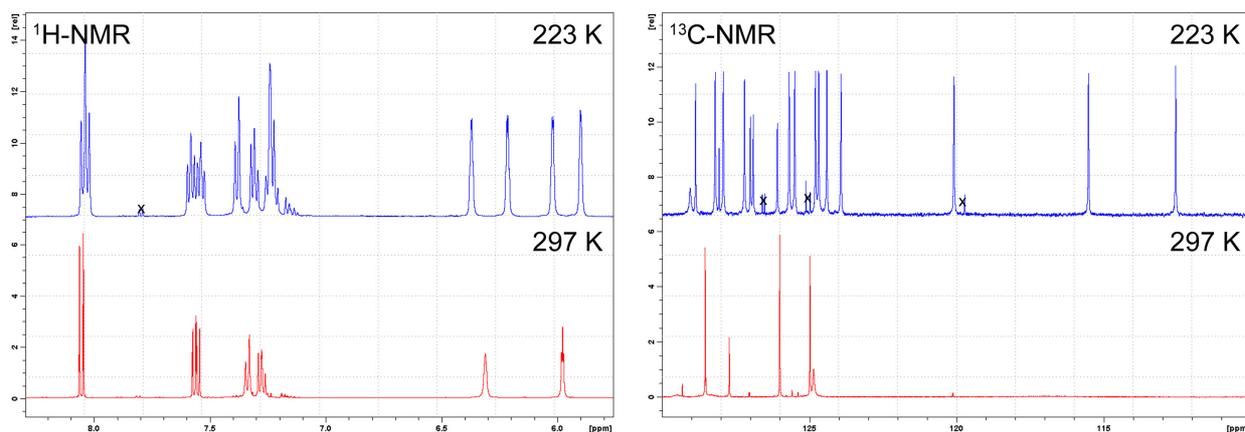
### 1.5.3 Synthese von von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{MCl}_2]$ (M = Zr **159<sub>a</sub>**; Hf **159<sub>b</sub>**)

Durch Umsetzung von  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)]$  (**148**) mit Metallhalogeniden in Toluol/Ether bei tiefen Temperaturen erhält man die entsprechenden Metallocenophane  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{MCl}_2]$  (M = Zr **159<sub>a</sub>**; Hf = **159<sub>b</sub>**) (Gleichung 34). Die Verbindungen können in sehr guten Ausbeuten (Zr: 76%, Hf: 87%) als gelbe, kristalline Feststoffe erhalten werden.



Wie zu erwarten ist, sind die NMR Spektren beider Verbindungen sehr ähnlich. Sie erscheinen im  $^{11}\text{B-NMR}$  Spektrum mit 43.6 (**159<sub>a</sub>**) und 42.4 ppm (**159<sub>b</sub>**) im Vergleich zum lithiierten Liganden leicht tieffeld verschoben (Abbildung 27). Die Methylgruppen in **159<sub>a</sub>** erscheinen im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum bei 2.91, 3.09, 3.35 und 3.36 ppm ( $^{13}\text{C-NMR}$ : 40.71, 42.05, 45.16 und 45.19 ppm). Für die Aromaten findet man zwei Pseudotriplets im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum für den Cp-Ring (5.98 und 6.32 ppm) und vier Multipletts (insgesamt acht H; 7.28, 7.38, 7.56 und 8.05 ppm) für den Fluorenring. Die korrespondierenden Kohlenstoffsignale für den Fluorenring können mittels 2D  $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMBC}$  Spektren zugeordnet werden ( $\text{CH}_{\text{Flu}}$ : 124.75, 124.88, 125.90 und 128.44;  $\text{C}_{\text{q-Flu}}$ : 127.63 ppm). Interessanterweise werden keine Signale für die Protonen tragenden Kohlenstoffatome des Cp-Rings gefunden. Auch eine deutliche Verlängerung der Messzeit bei gleichzeitiger Erhöhung der Konzentration der Probe brachte keinerlei Veränderung. Der Cp-Ring kann sich vermutlich (im Bezug auf die NMR-Zeitskala) so schnell bewegen, dass die Signale derart stark verbreitert werden, dass sie nicht mehr detektierbar sind. Kühlt man die Probe auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , so kann man die Signale als vier Multipletts bei 5.90, 6.02, 6.21, 6.37 ppm im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum mit den dazugehörigen Signalen im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum bei 112.45, 115.41, 119.98 and 127.10 ppm finden. Für den Fluorenring findet man sechs Multipletts für die Protonen im Bereich zwischen 7.24 und 8.04 ppm mit den dazugehörigen acht Signalen im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum (123.82, 124.30, 124.58, 124.69, 125.39, 125.58, 127.81 und 128.09) (Abbildung 27). Es kann also bei tiefen Temperaturen von einer  $C_1$ -Symmetrie in Lösung ausgegangen werden.

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren



$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR Spektren

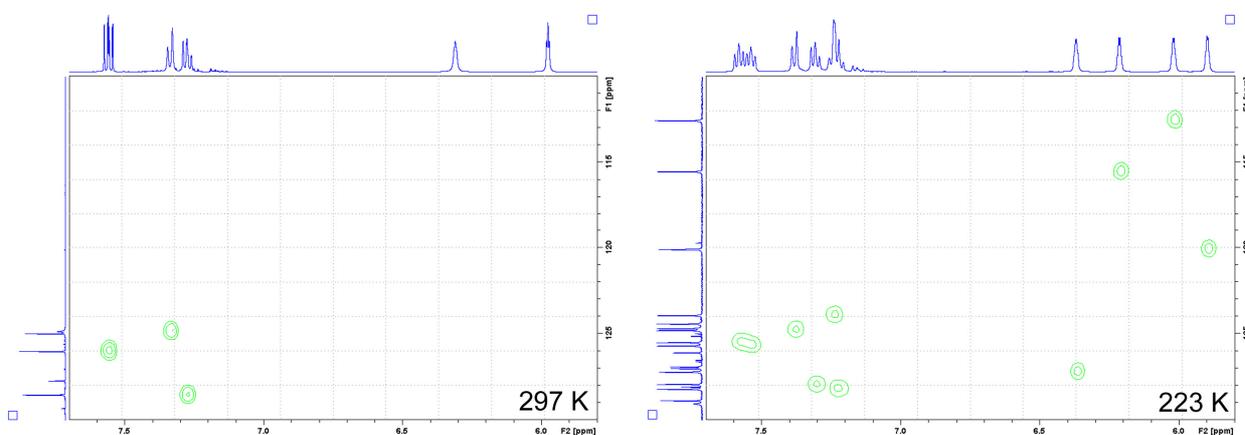


Abb. 27: Ausschnitte aus den NMR Spektren von **159<sub>a</sub>** bei 297 K und 223 K.

Die NMR Spektren für **159<sub>b</sub>** sind bezüglich Anzahl und Aufspaltung der Signale identisch, lediglich die Verschiebungen unterscheiden sich minimal.

Kristalle von **159<sub>a</sub>** und **159<sub>b</sub>**, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen, wurden aus konzentrierten Toluol-Lösungen bei RT erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  und nehmen im Festkörper ebenso wie in Lösung bei tiefen Temperaturen  $C_1$ -Symmetrie ein. Die Messungen bestätigen die erwartete *ansa*-Geometrie (Abbildung 28).

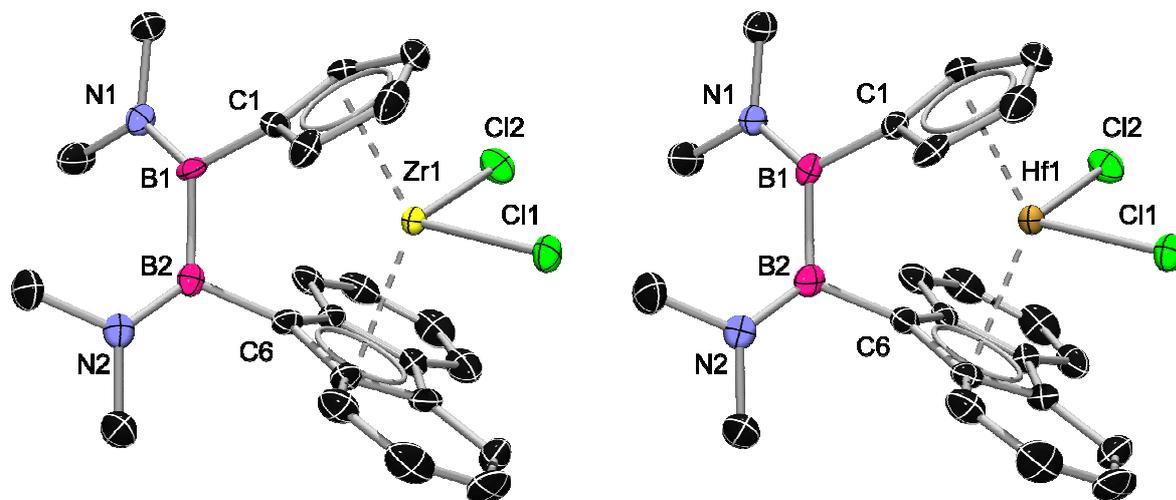


Abb. 28.: Struktur von **159<sub>a</sub>** und **159<sub>b</sub>** im Festkörper. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

Die Abstände zwischen den Centroiden der Cp-Ringe und dem Metall liegt mit (**159<sub>a</sub>**: 2.195 Å, **159<sub>b</sub>**: 2.173 Å) im Bereich der bereits bekannten Verbindung **43<sub>b</sub>**.<sup>[146]</sup> Die Abstände zum zentralen Fünfring des Fluorenrings sind um ca. 0.1 Å (**159<sub>a</sub>**: 2.294 Å, **159<sub>b</sub>**: 2.278 Å) verlängert. Dies kommt daher, dass die Fluoren-Metall-Bindung eher  $\eta^3$ - als  $\eta^5$ -artig ist, was sich in den Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffen und dem Metallzentrum zeigt, die sich um bis zu 25 pm unterscheiden. (**159<sub>a</sub>**: 2.453 bis 2.716 Å; **159<sub>b</sub>**: 2.438 bis 2.699 Å). Eine ähnliche Koordination wurde bereits von *Lee et al.* für die analogen [2]Carbametallocenophane beobachtet.<sup>[288]</sup>

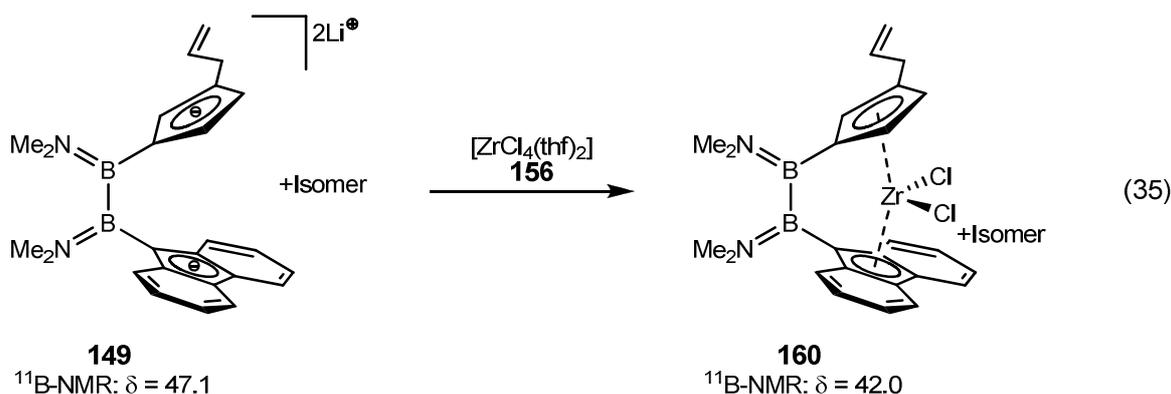
Die Abwinklung der Arylreste zueinander ( $\alpha$ ), ist mit 56.5° für **159<sub>a</sub>** und 56.0° für **159<sub>b</sub>** nur wenig größer als die in den vergleichbaren Bis(cyclopentadienyl)verbindungen.<sup>[114;146]</sup> Alle anderen Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich (Tabelle 2).

	<b>43<sub>b</sub></b> <sup>[146]</sup>	<b>43<sub>c</sub></b> <sup>[114]</sup>	<b>159<sub>a</sub></b>	<b>159<sub>b</sub></b>
Kippwinkel $\alpha$	52.0	51.8	56.6	56.0
Torsion $\gamma$ C1–B1–B2–C6	51.4	51.1	47.0	46.9
Cp <sup>c</sup> –M–Flu <sup>c</sup> ( $\delta$ )	130.4	130.7	132.5	132.9
C11–M–C12	96.9(2)	95.8(3)	96.83(6)	96.28
C1–B1–B2	108.6(2)	108.2(2)	108.5(4)	108.7(4)
C14–B2–B1	109.6(2)	109.3(2)	112.0(4)	110.9(4)
M–C11	2.461(1)	2.437(1)	2.4336(16)	2.4046(11)
M–C12	2.452(1)	2.427(1)	2.4222(2)	2.4048(12)
M–Cp <sup>c</sup> 1	2.205	2.188	2.195	2.173
M–Cp/Flu <sup>c</sup> 2	2.207	2.191	2.294	2.278
B1–C1	1.587(3)	1.589(4)	1.588(8)	1.579(7)
B2–C6	1.585(3)	1.584(4)	1.582(7)	1.573(6)
B1–B2	1.708(3)	1.707(5)	1.698(8)	1.696(7)
B1–N1	1.385(3)	1.382(4)	1.396(7)	1.393(6)
B2–N2	1.387(3)	1.388(4)	1.392(7)	1.381(6)

 Tab. 2. Vergleich der relevanten Bindungswinkel ( $^\circ$ ) und -längen ( $\text{\AA}$ ) von **43b**, **43c**, **159a** und **159b**.

#### 1.5.4 Synthese von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$ (**160**)

Analog zu **159<sub>a</sub>** kann auch das Allyl-substituierte Derivat  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$  (**160**) durch Umsetzung von  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)]$  (**149**) mit  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (**156**) in Toluol/Ether bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in guten Ausbeuten als rot-oranger Feststoff erhalten werden (Gleichung 35).

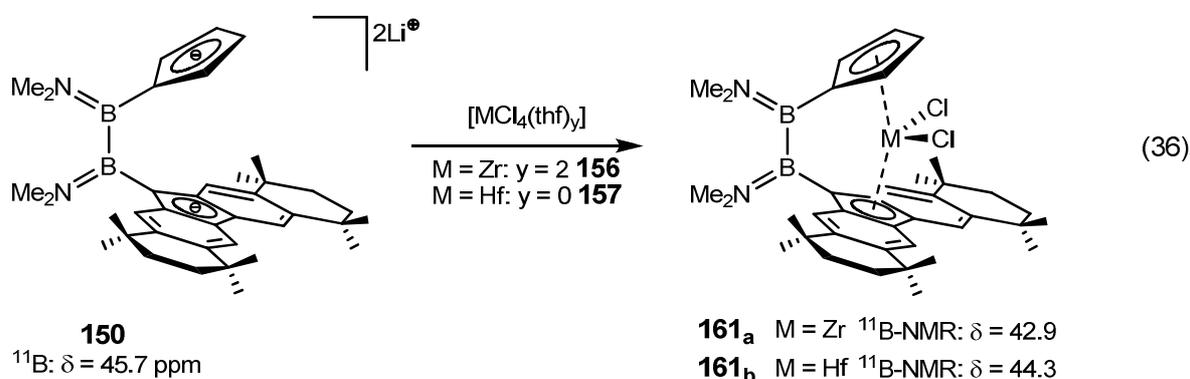


Die NMR Spektren deuten auf ein Haupt- und ein Nebenisomer (5:1) hin, die ein gemeinsames Signal im  $^{11}\text{B-NMR}$  bei 42.0 ppm zeigen. Die  $^1\text{H-NMR}$  Resonanzen überlagern ebenso wie bei **136**, so dass nur die Signale des Hauptisomers zugeordnet werden können. In Lösung werden für die Protonen der Cp-Ringe drei verbreiterte Signalgruppen bei 5.79 – 5.90 (überlagert mit  $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 6.01 und 6.16 ppm gefunden. Im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum sind auch mittels 2D  $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMQC-NMR}$  Spektren keine korrespondierenden Signale für die

protonenträgenden Kohlenstoffatome des Cp-Ringes zu detektieren. Dies ist vermutlich auf die gleichen Effekte zurückzuführen, wie sie für **159<sub>a</sub>** bereits diskutiert wurden. Für die Protonen des Fluorenrings werden zwei Multipletts zwischen 7.63 und 8.01 ppm detektiert. Vier Signale im  $^1\text{H-NMR}$  bei 2.55, 2.60, 2.86 und 2.92 ppm ( $^{13}\text{C-NMR}$ : 40.62, 42.06, 45.06 und 45.20 ppm) können für die Dimethylamino-Einheiten gefunden werden, was die zu erwartende geringe Symmetrie des Moleküls ( $C_1$ ) in Lösung widerspiegelt. Über die Stellung der Allylgruppe am Cp-Ring kann, wie für **158** auch, keine abschließende Aussage getroffen werden. Eine weitere Charakterisierung der Substanz **160** gelang nicht.

### 1.5.5 Synthese von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{MCl}_2]$ (M = Zr: **161<sub>a</sub>**; Hf: **161<sub>b</sub>**)

Wie auch die anderen Ligandensystemen können durch Umsetzung von  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{29}\text{H}_{36})]$  (**150**) mit  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (**156**) oder  $\text{HfCl}_4$  (**157**) die entsprechenden Metallocenophane der Gruppe 4 erhalten werden. Nach Umkristallisation aus Benzol und Waschen mit kaltem Hexan erhält man  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{29}\text{H}_{37})\text{ZrCl}_2]$  (**161<sub>a</sub>**) als orangefarbenen Feststoff in 12% Ausbeute und  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{29}\text{H}_{37})\text{HfCl}_2]$  (**161<sub>b</sub>**) als gelbes Pulver in 22% Ausbeute (Gleichung 36). Das Problem der Synthese sind Rückstände von OctafluH ( $\text{C}_{29}\text{H}_{38}$ , **127**), die sich aufgrund der nahezu identischen Löslichkeit von dem Metallkomplex und dem freiem Liganden nicht rückstandsfrei entfernen lassen. Andere Reinigungsmethoden, wie Säulenchromatographie (Silica (**162**), PTFE (**163**), ALOX (**164**)) und Destillation bzw. Sublimation führten zur Zersetzung des Metallocenophans. Die besten Ergebnisse lieferte die fraktionierende Kristallisation aus Hexan, jedoch gelang es auch hier nicht, den freien Ligand vollständig zu entfernen. NMR- und Massenspektroskopische (MALDI-TOF) Daten liegen aber vor.



Die Verbindungen zeigen ein Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum bei 42.9 (**161<sub>a</sub>**) bzw. 44.3 ppm (**161<sub>b</sub>**). Wie schon für **159<sub>a</sub>** und **159<sub>b</sub>** beobachtet, findet sich bei RT- $^1\text{H}$ -NMR Spektren der erwartete Satz von zwei Signalen für die Cp-Protonen (5.91 und 6.40 ppm) und zwei Signalen für die aromatischen Protonen des Octaflu-Rests bei 7.33 und 8.33 ppm, was auf eine  $C_s$  Symmetrie schließen lässt. Allerdings werden vier Signale ( $^1\text{H}$ -NMR: 1.32, 1.36, 1.40 und 1.61;  $^{13}\text{C}$ -NMR: 40.47, 41.95, 44.81 und 44.92) für die  $\text{NMe}_2$ -Gruppen gefunden, was für eine niedrigere Symmetrie spricht. Im Gegensatz zu **159<sub>a</sub>** lässt sich bei **161<sub>a</sub>** bei Raumtemperatur ein Kohlenstoffatom im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum bei 117.55 ppm detektieren. Kühlt man die Probe auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  ab und verhindert dynamische Prozesse in Lösung, so erhält man ein Spektrum, das auf eine  $C_1$ -Symmetrie hindeutet. Man findet jeweils vier diskrete Signale für die Dimethylamino-Einheiten ( $^1\text{H}$ -NMR: 2.88, 3.07, 3.31, 3.55;  $^{13}\text{C}$ -NMR: 40.36, 41.51, 44.85, 44.87 ppm), die Cp-Protonen ( $^1\text{H}$ -NMR: 5.74, 5.90, 6.30, 6.32;  $^{13}\text{C}$ -NMR: 111.48, 114.49, 118.80, 126.24 ppm) und die aromatischen Protonen des substituierten Fluorenrings ( $^1\text{H}$ -NMR: 7.14, 7.17, 7.946 und 7.954;  $^{13}\text{C}$ -NMR: 120.4, 121.47, 121.67, 121.87 ppm). Die NMR Spektren für **161<sub>b</sub>** sind bezüglich Anzahl und Aufspaltung der Signale identisch, lediglich die Verschiebungen unterscheiden sich minimal (Abbildung 29).

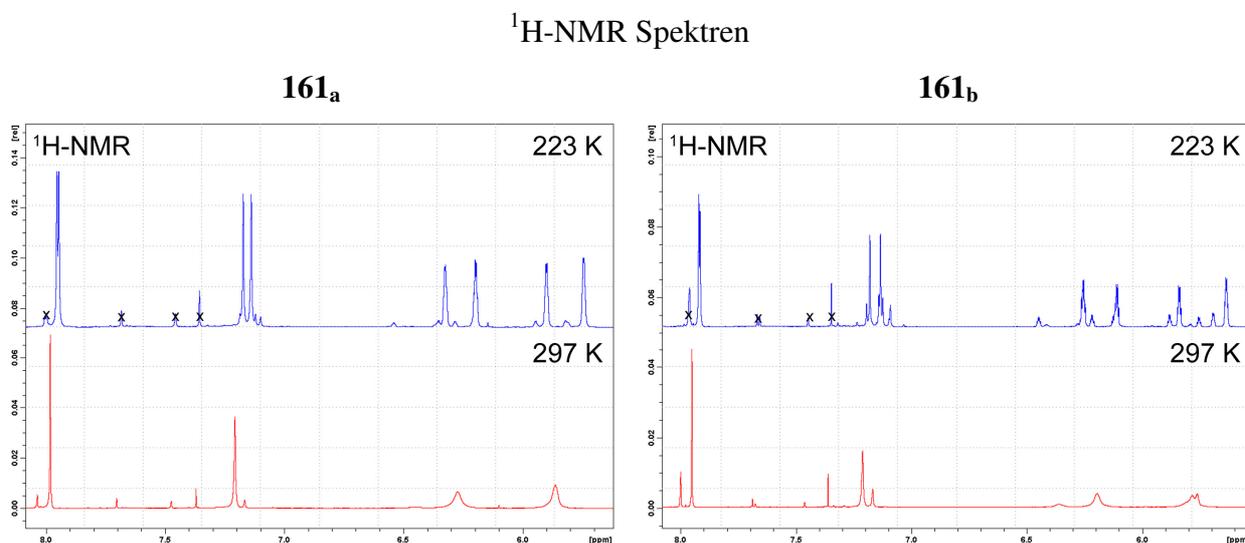


Abb. 29: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von **161<sub>a</sub>** und **161<sub>b</sub>** bei 297 K und 223 K.

Die Verbindungen kristallisieren aus gesättigten toluolischen Lösungen bei  $-30\text{ °C}$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2(1)/c$ . Beide Strukturen zeigen die erwartete Geometrie der [2]Borametalocenophane, wobei das Metallzentrum von den Methylgruppen des Octafluorrests „nestartig“ eingeschlossen wird (Abbildung 30). Lediglich zwei weitere Zirkonocenophane mit diesen Liganden sind bisher strukturell charakterisiert:  $[\text{R}_2\text{C}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2]$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**165**),  $\text{Ph}$  (**55**)).<sup>[138]</sup> Der Cp-Ring ist wie in **159<sub>a</sub>** nahezu perfekt  $\eta^5$ -artig koordiniert, während der Octafluoring eher  $\eta^3$ -artig koordiniert ist. Die Kohlenstoff-Zirkon Bindungen variieren zwischen  $2.4642(12)$  und  $2.6617(13)\text{ Å}$  (Tabelle 3). Auch in den [1]Carba-Analogen findet man eine derartige Koordination.<sup>[138]</sup> Die B–N-Bindungen deuten auf starken Doppelbindungscharakter ( $1.387(2)$  und  $1.389(2)\text{ Å}$ ) hin, die B–B-Bindung ist mit einer Länge von  $1.583(2)\text{ Å}$  unauffällig. Der Winkel  $\alpha$  ist gegenüber dem vergleichbaren **159<sub>a</sub>** um fast  $3^\circ$  verringert.

**161<sub>b</sub>** zeigt eine sehr ähnliche Struktur. Die geringen Abweichungen resultieren aus den Größenunterschieden der Metalle.

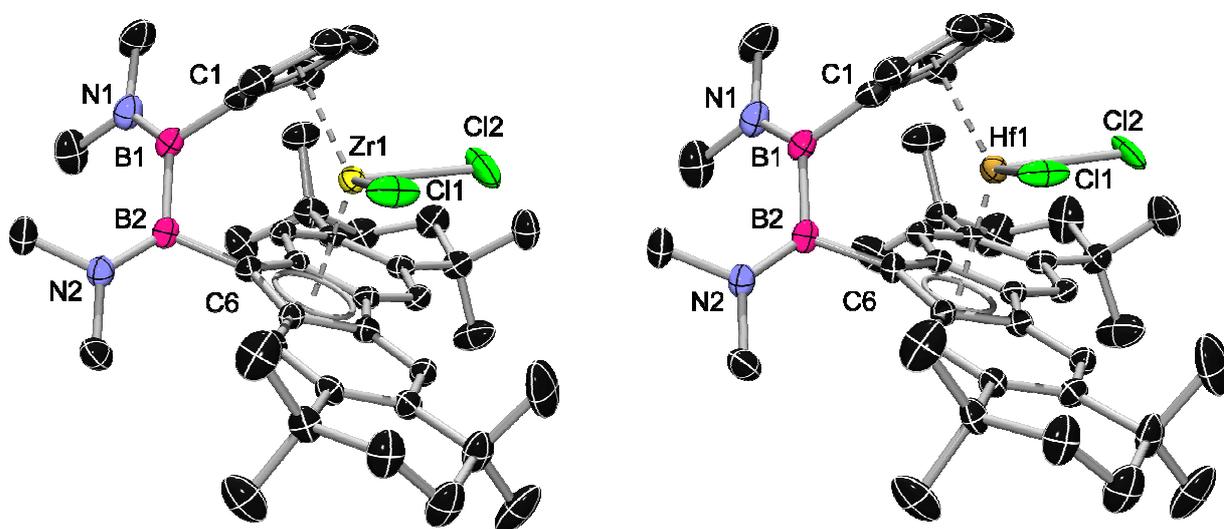


Abb. 30.: Struktur von **161<sub>a</sub>** und **161<sub>b</sub>** im Festkörper. Wasserstoffatome und die Fehlordnung eines Cyclohexenrings in **161<sub>a</sub>** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Elipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

Wie auch für  $[\text{Ph}_2\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{37})\text{ZrCl}_2]$  (**55**) beschrieben, liegen im Metallocenophan **161<sub>a</sub>** verkürzte Chlor-Wasserstoff Bindungen vor (Abbildung 31).<sup>[138]</sup> Während in Vergleichssubstanz **55** vor allem die die Protonen der Methylgruppen des Octaflu-Rests den Chloratomen bis auf 3.11 Å nahekommen,<sup>[138]</sup> so ist der Abstand in **161<sub>a</sub>** minimal 3.25 Å. Die Werte weichen auch deutlich mehr voneinander ab, da es durch die [2]Borabrücke zu einer Verdrillung des Moleküls kommt und die zentralen Cp-Ringe *staggered* zueinander stehen. In der Vergleichssubstanz stehen sie nahezu *eclipsed*. Miller et al. machten diese räumliche Nähe der Liganden des Metallzentrums für die hohe Stereoselektivität der Komplexe verantwortlich, da es während der Polymerisation zu sterischen Wechselwirkungen zwischen der sich am Metall aufbauenden Kette und dem Ligandengerüst kommen kann.<sup>[138]</sup>

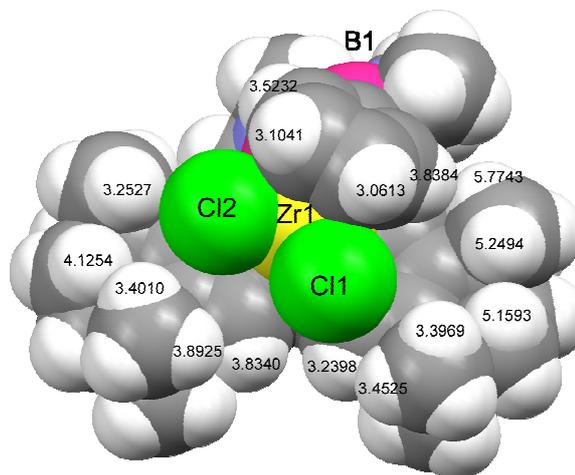


Abb. 31: Kalottenmodell von **161<sub>a</sub>** mit H-Cl Abständen [Å].

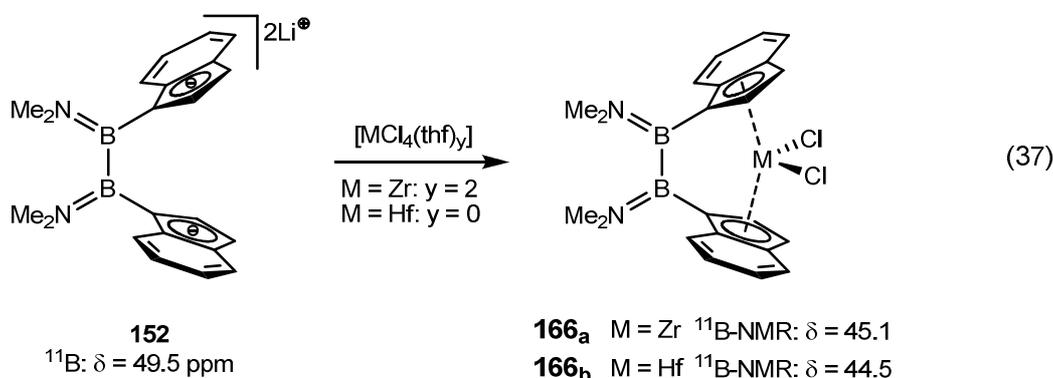
	<b>161<sub>a</sub></b>	<b>161<sub>b</sub></b>
Kippwinkel $\alpha$	53.8	55.1
Torsion C1-B1-B2-C6	42.1	42.0
Octaflu <sup>c</sup> -M- Octaflu <sup>c</sup> ( $\delta$ )	130.6	131.1
Cl1-M-Cl2	94.53(2)	92.09(7)
C1-B1-B2	111.05(10)	110.7(5)
C6-B2-B1	110.05(11)	109.8(5)
M-Cl1	2.4504(4)	2.4685(15)
M-Cl2	2.4419(4)	2.4535(14)
M-Cp <sup>c</sup> 1	2.188	2.175
M-Octaflu <sup>c</sup> 2	2.276	2.265
B1-C1	1.583(2)	1.582(9)
B2-C6	1.573(2)	1.573(8)
B1-B2	1.713(2)	1.716(9)
B1-N1	1.387(2)	1.376(8)
B2-N2	1.389(2)	1.393(8)

Tab. 3: Bindungswinkel (°) und -längen (Å) von **161<sub>a</sub>** und **161<sub>b</sub>**.

### 1.5.6 Synthese von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{MCl}_2]$ (M = Zr: **166<sub>a</sub>**; Hf: **166<sub>b</sub>**)

Beim Versuch, Metallocenophane der Gruppe 4 vom Diindenylsubstituierten Liganden zu erhalten, konnte nur das Hafnocenophan **166<sub>b</sub>** isoliert werden. Vom Zirkonocenophan **166<sub>a</sub>** bestehen zwar  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{11}\text{B}$ -NMR Daten, eine Isolierung gelang aber nicht.

Bei der Synthese von **166<sub>b</sub>** kann  $\text{HfCl}_4$  (**157**) direkt eingesetzt werden, da es zu keinen Nebenreaktionen oder Zersetzungen kommt (Gleichung 37). Nach Aufarbeitung und Lagerung in einem Toluol/Hexan-Gemisch (2:1) bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert **166<sub>b</sub>** in einer Ausbeute von 63% als ein fahlgelber, kristalliner Feststoff aus.



Es liegt laut den NMR Spektren nur ein Isomer vor. Es können im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zwei Signale für die Methylgruppen bei 3.01 und 3.37 ppm bestimmt werden. Die CH-Signale vom Fünfring des Indenylliganden liegen bei 5.93 und 6.45 ppm und korrelieren mit den entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -NMR Signalen bei 111.29 und 121.67 ppm. Die Signale des Sechsrings am Indenylliganden koppeln ebenfalls mit  $^{13}\text{C}$ -NMR Signalen (7.47 mit 125.08, 7.55 mit 125.56, 7.12 mit 125.97 und 7.23 mit 126.51 ppm). Die quartären Kohlenstoffatome können bei 114.39 ppm für den Fünfring und bei 126.40 sowie bei 130.75 ppm für den Sechsring bestimmt werden. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebung liegt bei 44.53 ppm.

Um dynamische Vorgänge im Molekül beobachten zu können, wurden Tieftemperaturmessungen an  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{HfCl}_2]$  (**166<sub>b</sub>**) durchgeführt. Wie bei **43<sub>b</sub>** auch, kann bei **166<sub>b</sub>** ein dynamisches Gleichgewicht in Lösung beobachtet werden (Abbildung 32). Es kommt jedoch bei tieferen Temperaturen nicht zu einer weiteren Aufspaltung der Signale, wie es für **43<sub>b</sub>** zu beobachten war. Die größte Änderung erfährt das Signal bei 5.94 ppm, welches dem Proton zugeordnet werden kann, dass sich im Fünfring des

Indenylsystem neben dem *ipso*-Kohlenstoff befindet. Das Signal ist bei RT scharf, verbreitert sich bei Abkühlung auf ungefähr 254 K um bei weiterer Abkühlung wieder schärfer zu werden. Dabei erfährt es eine Hochfeldverschiebung auf 5.77 ppm. Auch alle anderen Signale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren werden durch die Abkühlung auf 225 K leicht zu hohem Feld verschoben. So finden sich z.B. die aromatischen Protonen des Sechsrings bei RT 7.12, 7.22, 7.47 und 7.57 ppm ( $^{13}\text{C}$ -NMR: 125.08, 125.56, 125.97 und 126.51 ppm) und bei 223 K bei 7.08, 7.22, 7.45 und 7.54 ppm ( $^{13}\text{C}$ -NMR: 124.46, 124.95, 125.38 und 126.16 ppm). Aus den gewonnenen Daten kann somit geschlossen werden, dass im Gegensatz zu **43<sub>b</sub>** bei RT kein dynamisches Verhalten in Lösung vorliegt.

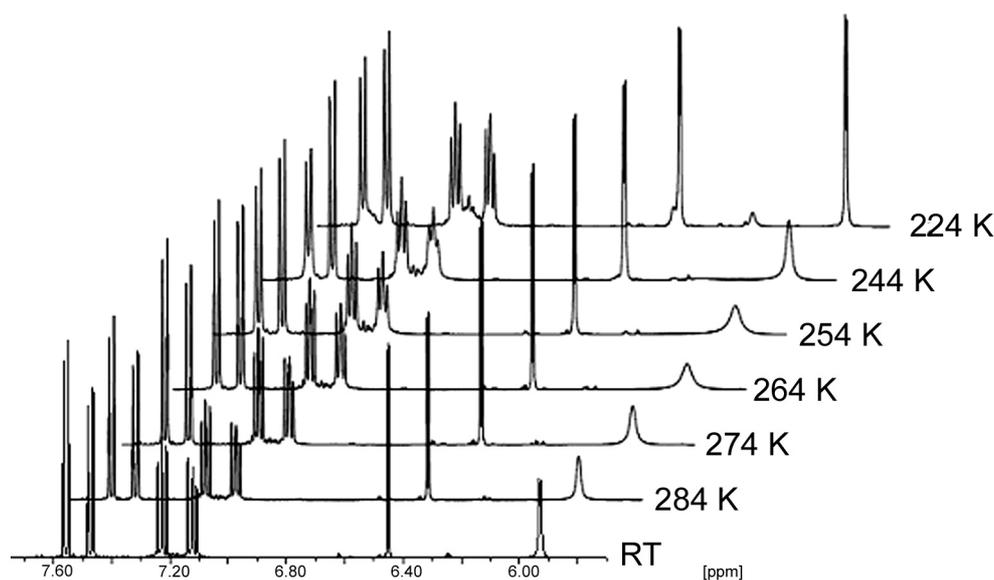
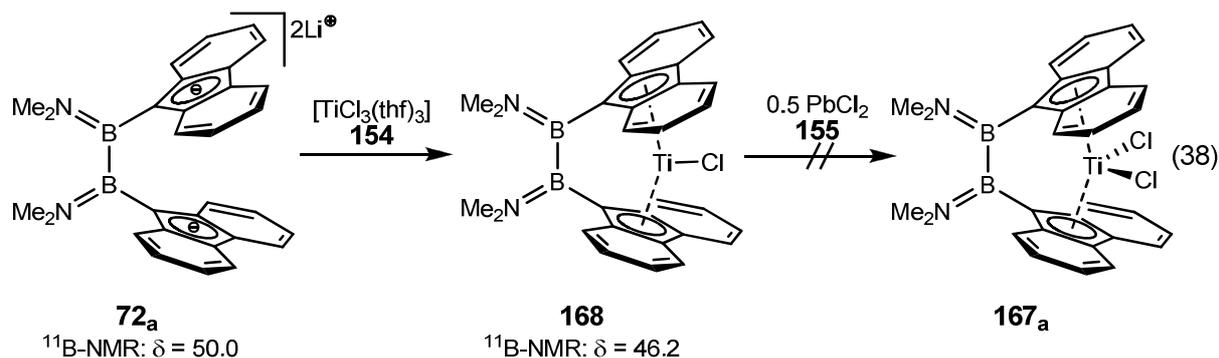


Abb. 32: Tieftemperaturmessung vom [2]Borahafnocenophan **166<sub>b</sub>**.

### 1.5.7 Synthese von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{MCl}_2]$ (M = Ti: **167<sub>a</sub>**; Zr: **167<sub>b</sub>**; Hf: **167<sub>c</sub>**) und $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{TiCl}]$ (**168**)

Analog zu den bereits von *Kraft* beschriebenen Synthesen von [1]- und [2]-Boratitanocenophanen<sup>[146]</sup> wurde auch die Synthese von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{TiCl}_2]$  (**167<sub>a</sub>**) durchgeführt. Der dilithiierten Ligand (**72<sub>a</sub>**) wurde hierzu bei tiefen Temperaturen in einem Toluol/Ether-Gemisch mit  $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$  (**154**) versetzt. Das sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur intermediär bildende Titanocenophan (**168**) soll durch Oxidation mit Blei(II)chlorid ( $\text{PbCl}_2$ , **155**) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 16 h zum Zielmolekül **167<sub>a</sub>** oxidiert werden (Gleichung 38).



Die Isolierung des Zielmoleküls  $167_a$  gelang nicht, da es zum einen zu Umlagerungsreaktionen kam (siehe Kap. B 1.5.3), zum anderen die Oxidation nicht vollständig ablief. Auch der Einsatz von größeren Mengen  $155$  (1.1 Äq.), längerer Reaktionszeiten (3 d) und höheren Temperaturen (10 min auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) brachte keinen Erfolg. Das Zwischenprodukt, die Titan(III)-Spezies  $168$ , lies sich isolieren und strukturell charakterisieren. Eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung gelang aufgrund des Paramagnetismus nicht. Ein  $^{11}B$ -NMR Signal bei 46.17 ppm konnte detektiert werden, die  $^1H$ -NMR Spektren sind jedoch soweit verbreitert, dass hier keine zuverlässige Aussage getroffen werden kann. Die Verbindung konnte aber massenspektroskopisch (MALDI-TOF) und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 33).

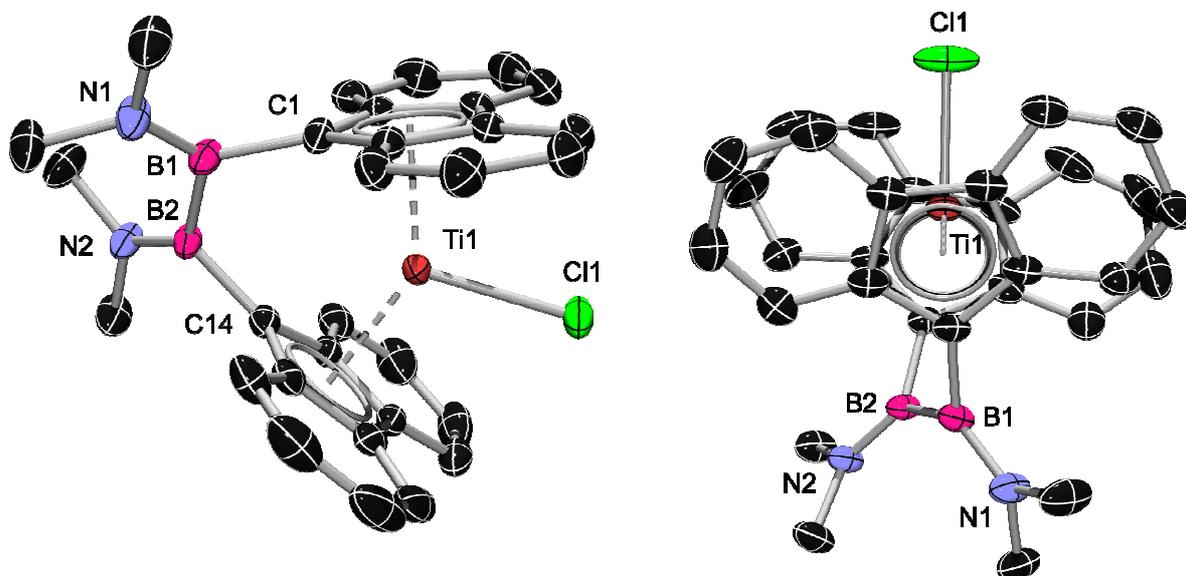


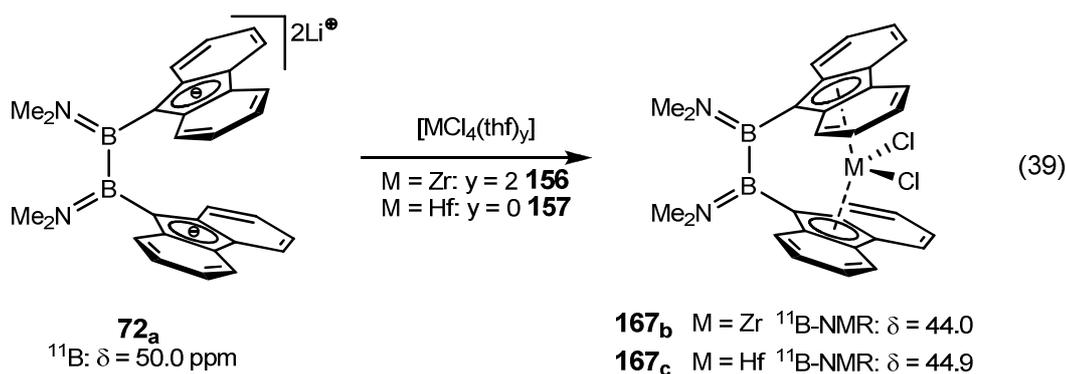
Abb. 33.: Struktur von  $168$  im Festkörper. Wasserstoffatome und das Lösungsmittelmolekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

Die Verbindung **168** kristallisiert aus Benzol bei 0 °C in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Es befindet sich noch ein Molekül Lösungsmittel in der asymmetrischen Einheit. Die Kristallstrukturanalyse bestätigt die vorhergesagte Metallocenstruktur mit dem pseudotrigonalen Titan-Zentrum zwischen den beiden Fluorenylringen. Das Chlor-Atom, steht wie erwartet gegenüber der Bor-Bor Brücke. Es handelt sich hierbei um eine der wenigen bekannten Strukturen eines monomeren Metallocen(ophan)chlorids von Titan(III). Bekannte Titanocene sind z.B.  $Cp^*_2TiCl$  (**169**)<sup>[289]</sup> bzw. silylsubstituierte Derivate davon.<sup>[290]</sup> Bisher sind erst sehr wenige Titanocenophane des dreiwertigen Titans strukturell charakterisiert worden, beispielsweise  $[(Me_2Si)(\eta^5-C_5Me_4)_2TiCl]$  (**170**)<sup>[291]</sup>,  $[(Me_2Si)_2(\eta^5-C_5Me_4)_2TiCl]$  (**171**)<sup>[292]</sup> und  $[C_2H_4(\eta^5-thi)_2TiCl]$  (thi = Tetrahydroindenyl, **172**), welches als THF-Addukt erhalten wurde.<sup>[293]</sup>

Die B–N-Bindungslängen deuten mit 1.392(3) und 1.399(3) Å auf einen Doppelbindungscharakter hin ( $[(Me_2N_2)_2B_2(\eta^5-C_5H_4)_2TiCl_2]$  (**43a**): 1.383(5)Å<sup>[146]</sup>). Die Verbindung ist mit einem Torsionswinkel von 42.1° deutlich weniger verdreht als im freien Ligand **141** (66.8°) oder in **43a** 49.3°.<sup>[146]</sup> Die Metall-Chlor-Bindung ist mit 2.3362(8) Å nahezu gleich lang wie die beiden in **43a**.<sup>[146]</sup> Die Ti–Cl-Bindung im unverbrückten  $[(Me_2Si)(\eta^5-C_5Me_4)_2TiCl]$  (**173**) ist etwas länger (2.363(1) Å).<sup>[291]</sup> Die weiteren Parameter weisen keine Besonderheiten auf. Eine Übersicht findet sich in Tabelle 4.

Die Zr- und Hf-Verbindungen konnten durch Umsetzung mit  $[ZrCl_4(thf)_2]$  (**156**) bzw.  $HfCl_4$  (**157**) in Toluol/Ether bei –78 °C erhalten werden.

Analog zu Verbindung **168** wurde der lithiierte Ligand mit dem jeweiligem Metallsalz umgesetzt. Die so erhaltenen Rohprodukte wurden durch mehrfaches Waschen mit Hexan bei –30°C gereinigt. Man erhielt die Metallkomplexe **167b** und **167c** in 10% und 28% Ausbeute (Gleichung 39). Die Isolation des Produktes ist nur unter Inkaufnahme größerer Ausbeuteverluste möglich.



Das NMR Spektrum zeigte im Falle der Verbindungen **167<sub>b</sub>** und **167<sub>c</sub>** im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum für die aromatischen Protonen nur drei Multipletts. Das  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum zeigte ebenfalls überraschenderweise im Falle der Kohlenstoffe des aromatischen Rings nur zwei scharfe und ein sehr breites Signal. Alle weiteren erwarteten Signale konnten nicht detektiert werden. Die Ursache wird in einer bezüglich der NMR Zeitskala sehr schnellen Bewegung des Fluorenylringesystems, wie sie bereits für die Komplexe wie  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$  (**43<sub>b</sub>**) beschrieben wird, vermutet.<sup>[57]</sup> Allerdings nimmt in diesem Falle das System  $C_{2v}$  Symmetrie an und man müsste vier unterschiedliche Signale für die aromatischen Protonen/Kohlenstoffatome finden.

Um die Dynamik des Systems einzuschränken, wurden Tieftemperatur NMR Spektren bei  $-50\text{ °C}$  aufgenommen. Unter diesen Bedingungen zeigte das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum acht und das  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum zwölf Signale. Diese Beobachtung deckt sich mit den literaturbekannten Raumtemperaturspektren, wie sie bereits von *Nöth* für die Difluorenyl[2]borametallophenane von Zinn und Blei gemessen wurden.<sup>[294]</sup> Die  $\text{NMe}_2$ -Gruppen können nur als zwei scharfe Singulets detektiert werden. Dies deutet auf eine  $C_{2v}$  Symmetrie der Verbindung mit einer zweizähligen Drehachse hin, die das Metallatom enthält und die Borbrücke schneidet. Abbildung 34 zeigt die Gegenüberstellung der Hoch- und Tieftemperaturspektren von Verbindung **167<sub>b</sub>** und **167<sub>c</sub>**.

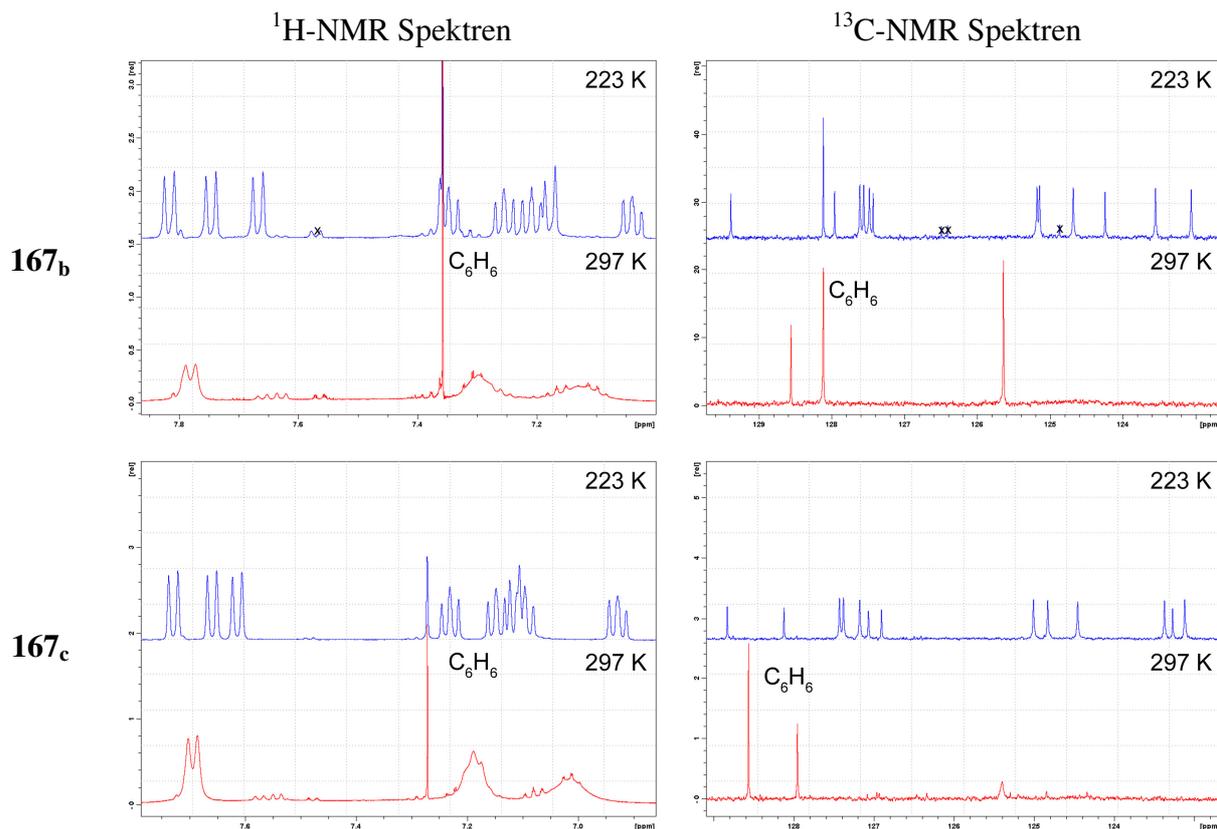


Abb. 34: Ausschnitte der NMR Spektren von **167<sub>b</sub>** und **167<sub>c</sub>** bei unterschiedlichen Temperaturen.

Von **167<sub>b</sub>** und **167<sub>c</sub>** konnten Einkristalle bei Umkristallisation aus Benzol bei 6 °C gewonnen werden. Die Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , mit zwei Molekülen Benzol in der Elementarzelle. Beide Verbindungen liegen im Kristall mit pseudo- $C_2$ -Symmetrie vor (Abbildung 35).

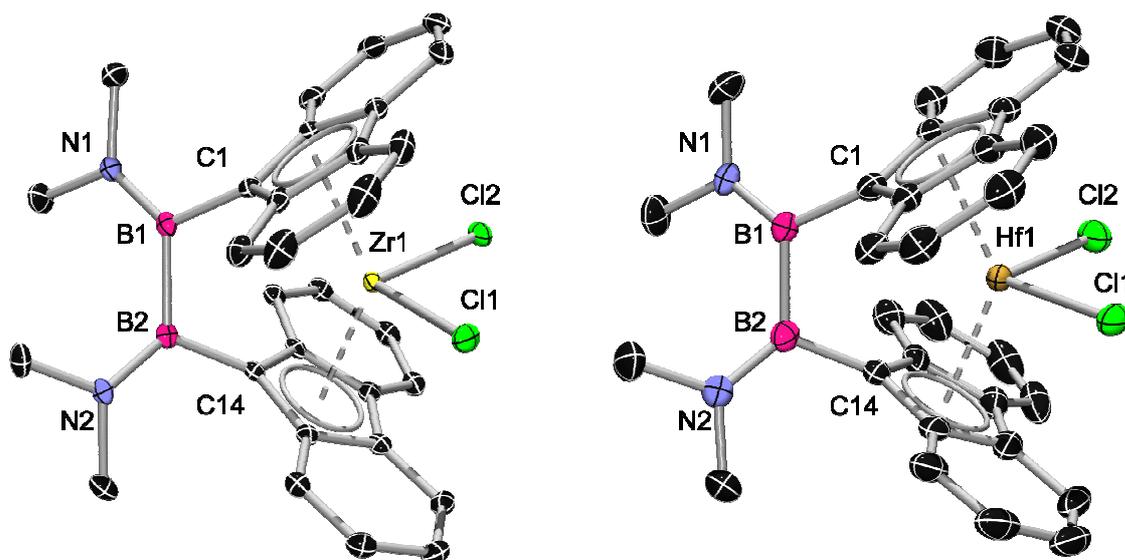


Abb. 35: Struktur von **167<sub>b</sub>** und **167<sub>c</sub>** im Festkörper. Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

Der Kippwinkel  $\alpha$  ist mit  $58.7^\circ$  **167<sub>b</sub>** und  $60.7^\circ$  **167<sub>c</sub>**, bedingt durch den großen Raumbedarf der Fluorenyl-Liganden, etwas größer als bei den vergleichbaren Systemen  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$  (**43<sub>b</sub>**) ( $52^\circ$ )<sup>[146]</sup>,  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2]$  (**43<sub>c</sub>**) ( $52^\circ$ )<sup>[114]</sup> und in  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$  (**159<sub>a</sub>**) ( $56.0^\circ$ ). Der  $\delta$ -Winkel zwischen Metallzentrum und dem Ligandengerüst beträgt für **167<sub>b</sub>**  $134.0^\circ$  und für **167<sub>c</sub>**  $134.8^\circ$ . Die Abstände zwischen den Fluoren-Cp-Centroiden und dem Metallatom liegen mit 2.285 und 2.253 Å bei **167<sub>b</sub>** bzw. 2.251 und 2.270 Å für **167<sub>c</sub>** im selben Bereich wie die des analogen [2]Carbazirkonocenophans (2.284 und 2.264 Å).<sup>[295]</sup> Beide Verbindungen zeigen keine perfekte  $\eta^5$ -Koordination. Die Abstände der Kohlenstoff-Metallbindung lassen auf eine zu  $\eta^3$  hin verzernte Geometrie schließen. Der Abstand zwischen Stickstoff und Bor mit 1.39 Å ist ein Indiz für den Doppelbindungscharakter, bei dem das freie Elektronenpaar des Stickstoffs mit in die B–N-Bindung integriert wird. In Tabelle 4 sind relevante Bindungslängen und -winkel der Verbindungen im Vergleich mit den verwandten Verbindungen **141** und **168** aufgelistet.

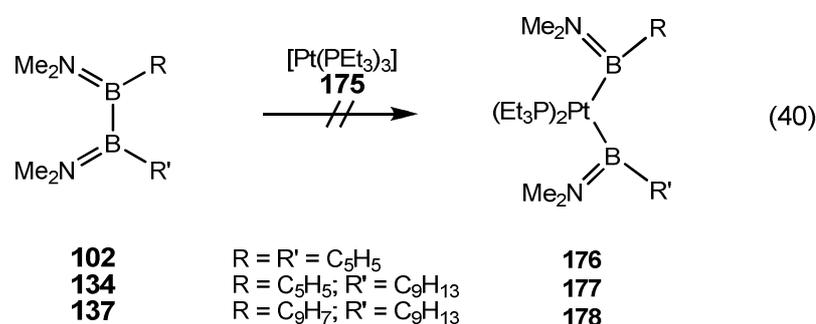
	<b>141</b>	<b>168</b>	<b>167<sub>b</sub></b>	<b>167<sub>c</sub></b>
Kippwinkel $\alpha$		46.4	58.7	60.7
Torsion C1-B1-B2-C14	66.8	42.1	40.2	40.0
Flu <sup>c</sup> -M-Flu <sup>c</sup> ( $\delta$ )		141.0	140.0	134.8
Cl1-M-Cl2			95.141(14)	94.86(3)
C1-B1-B2	116.22(17)	110.1(2)	109.9(12)	110.3(2)
C14-B2-B1	116.37(17)	109.36(19)	110.83(12)	110.2(2)
M-Cl1		2.3362(8)	2.4214(4)	2.3840(8)
M-Cl2			2.4116(16)	2.3938(7)
M-Flu <sup>c</sup> 1		2.073	2.279	2.251
M-Flu <sup>c</sup> 2		2.081	2.264	2.270
B1-C1	1.625(3)	1.578(4)	1.583(2)	1.576(4)
B2-C14	1.613(3)	1.581(3)	1.581(2)	1.577(4)
B1-B2	1.709(3)	1.698(4)	1.711(2)	1.716(5)
B1-N1	1.392(3)	1.390(3)	1.389(2)	1.396(4)
B2-N2	1.399(3)	1.397(3)	1.396(2)	1.397(4)

Tab. 4.: Vergleich der Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) und -längen ( $\text{\AA}$ ) von **141**, **168**, **167<sub>b</sub>** und **167<sub>c</sub>**.

## 1.6 Reaktivität von [2]Borametallophenanen

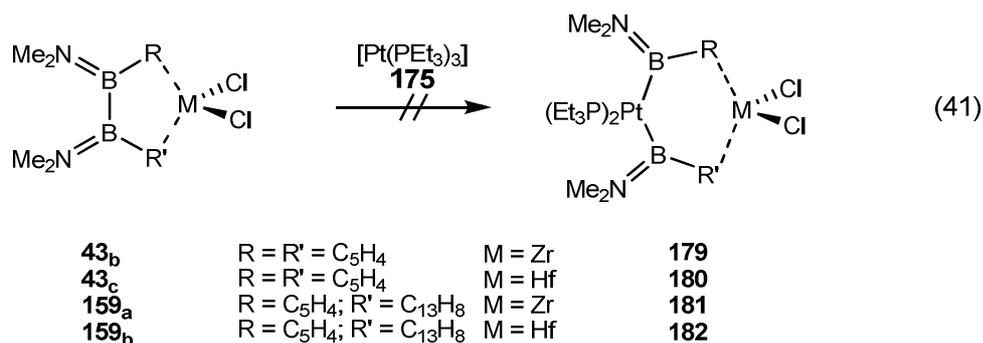
### 1.6.1 Oxidative Insertion von Platin(0) in die B–B-Brücke

Analog zu den bekannten Reaktionen anderer [2]Boradi(aryl)metallophenane wurde versucht mittels  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  (**174**) ein Platin(0)-Fragment in die B–B-Brücke zu insertieren.<sup>[151;154;259-261]</sup> Hierzu wurden sowohl die Ligandenvorläufer (**102**, **134** und **137**) als auch die [2]Borametallophenane (**43<sub>b</sub>**, **43<sub>c</sub>**, **159<sub>a</sub>** und **159<sub>b</sub>**) in einem NMR-Röhrchen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  über mehrere Tage bei 90 °C mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**175**) umgesetzt, welches unmittelbar vorher durch Erhitzen im Vakuum aus **174** erzeugt wurde (Gleichung 40).



Während der Indenyl/Fluorenylsubstituent (**137**) auch nach mehreren Tagen keinerlei Reaktion zeigt, erscheint bei den Cp-Substituierten Liganden (**102** und **134**) nach mehreren Tagen Reaktionsdauer ein neuer Peak im  $^{11}\text{B}$ -NMR bei ca. 20.3 ppm ( $^{31}\text{P}$ -NMR: ca. 20.0 ppm). Für ein Insertionsprodukt wäre eine Verschiebung von ungefähr 10 ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR zu erwarten<sup>[260]</sup>, so dass von einer langsamen Zersetzung der Liganden unter Spaltung der Bor-Bor-Bindung ausgegangen werden muss und nicht von der Bildung der neuen Verbindungen **176** bis **178**.

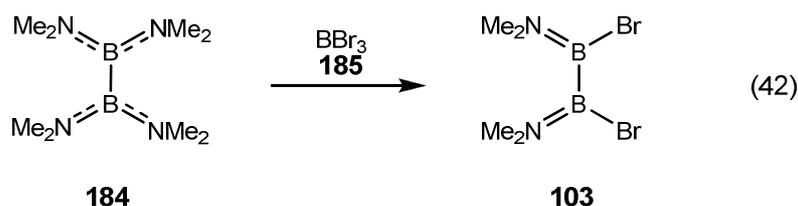
Beim Versuch ein Platin-Fragment in die B–B-Brücke eines [2]Borametallophenans der Gruppe 4 zu insertieren, ergibt sich ein ähnlicher Reaktionsverlauf wie bei den freien Liganden (Gleichung 41).



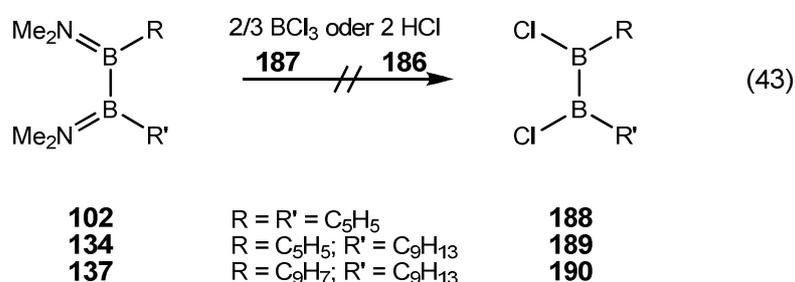
Die Metallocenophane mit den sterisch etwas größeren Resten, wie **159<sub>a</sub>** und **159<sub>b</sub>**, zeigen auch nach mehrwöchiger Reaktion mit [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**175**) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 90 °C zuerst keine Reaktion und zersetzten sich im weiteren Verlauf, was sich durch ein Verschwinden des Signals im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum bemerkbar macht. Die Bis(cyclopentadienyl)-substituierten Vertreter **43<sub>b</sub>** und **43<sub>c</sub>** zeigen bereits nach wenigen Tagen im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum zwei Signale bei etwa 31 und 43 ppm und im <sup>31</sup>P-NMR Spektrum ein Singulett bei 20.0 ppm mit Satelliten im Abstand von 3205 Hz (**43<sub>c</sub>**: <sup>11</sup>B-NMR: 44.94, 31.58; <sup>31</sup>P-NMR: 20.0 ppm). Bei Kristallisationsversuchen aus Heptan/Benzol (1:1)-Gemischen wandelt sich dieses Zwischenprodukt weiter um und man kann *trans*-Chloro-hydrido-bis-(triethylphosphan)-platin (**183**) isolieren. Die NMR Daten von **183** (<sup>1</sup>H-NMR: -17.0 (t), 0.88 (d), 1.54 (d) ppm; <sup>31</sup>P-NMR: 23.2 ppm) sind identisch mit der Literatur.<sup>[296]</sup>

### 1.6.2 Austausch der NMe<sub>2</sub>-Gruppen am Borzentrum

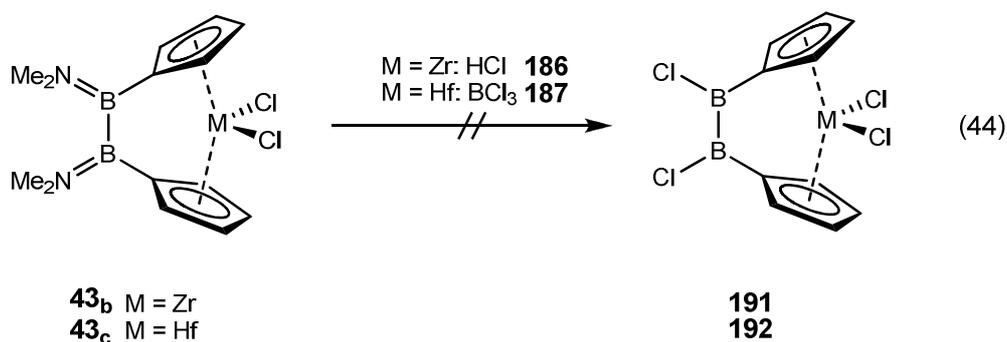
Da bisher der direkte Aufbau neuer Metallocenophane mit *tert*-Butyl- oder Mesitylresten an der B–B-Bindung nicht gelang, sind [2]Borametallocenophane der Gruppe 4 auf zwei Dimethylaminoreste an den Boratomen beschränkt. Als weiterer Zugang bietet sich der Austausch von Dimethylaminogruppen an [2]Borametallocenophanen an. *Nöth* beschreibt bereits im Jahre 1964 die Spaltung der B–N-Bindung in dem Diboran(4) B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**184**) durch BBr<sub>3</sub> (**185**, Gleichung 42).<sup>[297]</sup>



Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte versucht werden, die Dimethylaminogruppen der [2]Borametallophenane und ihrer Ligandenvorläufermoleküle durch BCl<sub>3</sub> oder HCl durch Chlorid zu ersetzen. Hierfür wurden die Liganden **102**, **134** und **137** mit einem Äquivalent HCl (**186**) oder BCl<sub>3</sub> (**187**) tiefen Temperaturen umgesetzt (Gleichung 43). Beim Zusatz von einem Äquivalent HCl ist keinerlei Reaktion in den NMR Spektren zu beobachten, der Zusatz von 6 Äquivalenten zu **102** führt zur Zersetzung. Beim Einsatz eines Äquivalentes **187** kommt es zu einer Braunfärbung der Lösung und einer Hochfeldverschiebung im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum auf 28.2 – 30.0 ppm. Diese Verschiebung ist typisch für Monoborane und lässt eine B–B-Bindungsspaltung auf Grund fehlender elektronischer Stabilisierung vermuten.

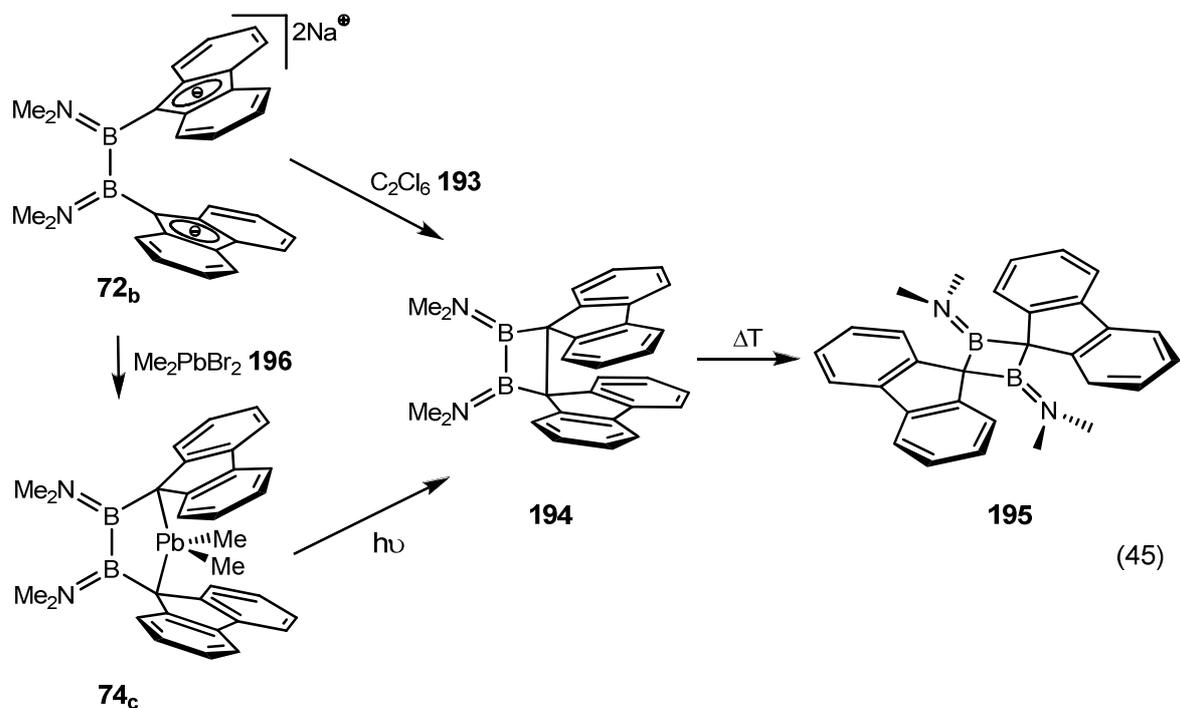


Setzt man die [2]Borametallophenane **43<sub>b</sub>** und **43<sub>c</sub>** mit je einem Äquivalent **186** oder **187** um, so erhält man ebenfalls eine Hochfeldverschiebung des <sup>11</sup>B-NMR Signals auf ca. 30.0 ppm (Gleichung 44). Dies deutet, wie bei den Liganden auch, auf eine Spaltung der Bor-Bor-Brücke hin.



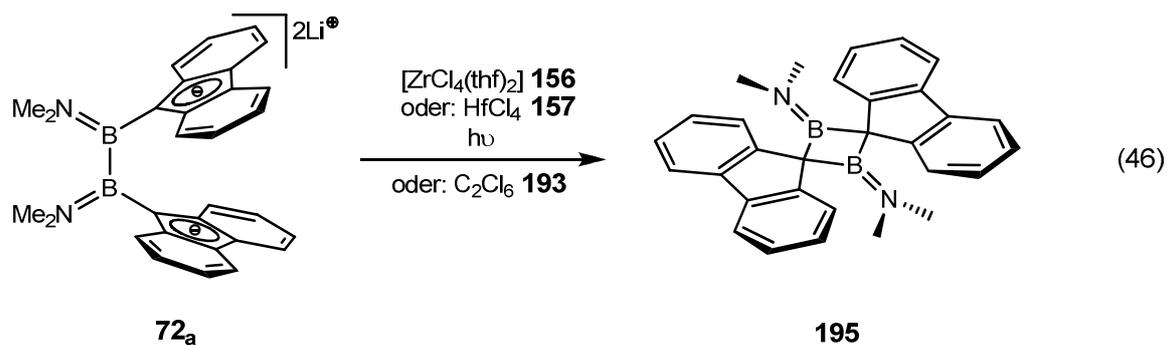
### 1.6.3 Photolytische und oxidative Umlagerung der Difluorenyl[2]borametallophenane

Littger beschrieb bereits 1993 die Umlagerung von  $\text{Na}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2]$  (**72<sub>b</sub>**) und  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{ML}_x]$  ( $\text{ML}_x$ :  $\text{AsCl}$  **74<sub>a</sub>**,  $\text{SnMe}_2$  **74<sub>b</sub>** und  $\text{PbMe}_2$  **74<sub>c</sub>**).<sup>[294]</sup> Die Dinatriumverbindung kann oxidativ mittels  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (**193**), die anderen Verbindungen photochemisch in das 1,2-Diboretan **194** umgelagert werden. Verbindung **194** wandelt sich thermisch in das thermodynamisch stabilere 1,3-Diboretan (Bis(dimethylamino)dispiro[fluoren-9,2'-[(1,3)-diboretan]-4',9'']-fluoren **195**) um (Gleichung 45).<sup>[298]</sup> Ob die Umlagerung über radikalische Zwischenstufen, ein intermediäres B–C-Doppelbindungssystem oder einen tetraedrischen Cluster-Übergangszustand verläuft, ist noch nicht geklärt.<sup>[294]</sup>



Auch für die hier untersuchten Difluorenyl[2]borametallophenane **167<sub>b</sub>**, **167<sub>c</sub>** und **168** kann eine solche Umlagerungsreaktion gefunden werden. Bei der Darstellung der [2]Borametallophenane, die typischerweise als Eintopfreaktion ausgeführt wird, fällt das Umlagerungsprodukt als Nebenprodukt (ca. 30%) an. Wird die Synthese unter Lichtausschluss, z.B. durch die Verwendung von Braunglaskolben, durchgeführt, wird kein Umlagerungsprodukt gefunden. Versuche haben gezeigt, dass sowohl das isolierte dilithiierte Produkt (**72<sub>a</sub>**), als auch die isolierten [2]Borametallophenane **167<sub>b</sub>** und **167<sub>c</sub>** beständig

gegenüber Licht im sichtbaren als auch im UV-Bereich sind. Vermutlich ist also eine Zwischenstufe, die intermediär bei der Reaktion entsteht, für die Empfindlichkeit gegenüber Licht verantwortlich. Thermische Umlagerung von **167<sub>b</sub>** führt nicht zum Zielmolekül, aber eine quantitative oxidative Umlagerung von **72<sub>a</sub>** mit  $C_2Cl_6$  (**193**) gelingt analog zu **72<sub>b</sub>** nahezu quantitativ.



Dieser Reaktionsweg ist auf das Difluorenylssystem beschränkt. Bei Verwendung anderer Arylreste gibt es keine Anzeichen für ähnliche Reaktionen.

Das Umlagerungsprodukt **195** konnte isoliert und strukturell charakterisiert werden. Die Multikern NMR spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[294]</sup> Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Fdd2*, mit nur einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 36).

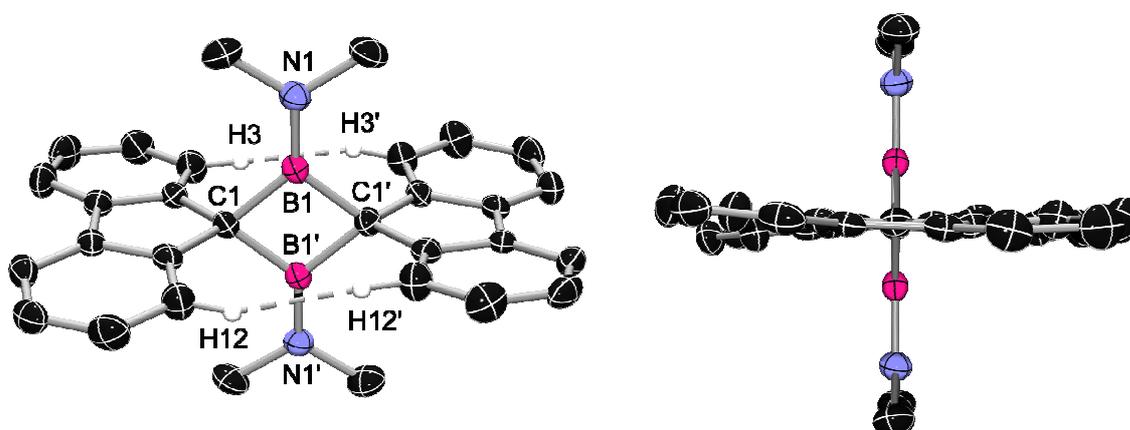


Abb. 36: Struktur von **195** im Festkörper. Die restlichen Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

Der zentrale Vierring ist nahezu planar (C1-B1-C1'/C1-B1'-C1': 0.27°), im Gegensatz zum Bis(trimethylsilylamino)-Derviat [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NB(C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)]<sub>2</sub> (**197**), welches auf Grund des höheren sterischen Raumbedarfs der Aminoreste eine Faltung von 23.1° aufweist.<sup>[156]</sup> Theoretische Rechnungen sagen eine gefaltete Struktur für 1,3-Diboretane voraus.<sup>[298]</sup> In der Literatur finden sich aber wohl Beispiele für gefaltete<sup>[156;298-300]</sup>, als auch planare<sup>[299;301]</sup> Systeme. Die Ebene der NMe<sub>2</sub>-Gruppe steht nahezu orthogonal zum zentralen Vierring (87.77°). Die B–N-Bindungslänge ist mit (1.361 Å) um ca. 0.02 Å kürzer als in den [2]Borametallophenanen **167<sub>b</sub>** und **167<sub>c</sub>**. Der Fluorenring ist nicht planar, sondern nimmt eine Art „Schmetterlingskonformation“ ein, mit einem Winkel von 8.08° zwischen den beiden aromatischen Sechsringen. Dies wird wahrscheinlich durch die Abstoßung der Wasserstoffatome an C3 und C12 hervorgerufen (H3···H3' 2.120 Å, H12···H12' 2.133 Å). Der B–C-Abstand (1.622(2) Å) ist vergleichbar mit dem Ligandvorläufer (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (**141**). Tabelle 5 zeigt wichtige Bindungslängen und -winkel von **195** im Vergleich mit **197**.

	<b>195</b>	<b>197</b>
Faltung C1–B1–C1'/C1–B1'–C1'	0.27	23.1
Flu/Flu (Fünfringe)	2.59	44.06
R <sub>2</sub> N/ C1–B1–C1'	87.8	43.8/39.2
B1–C1	1.622(2)	1.665(6)/1.615(6)
B1–N1	1.361(2)	1.414(6)/1.423(3)
B1–B2	2.098	2.098
C1–C1'	2.472	2.467

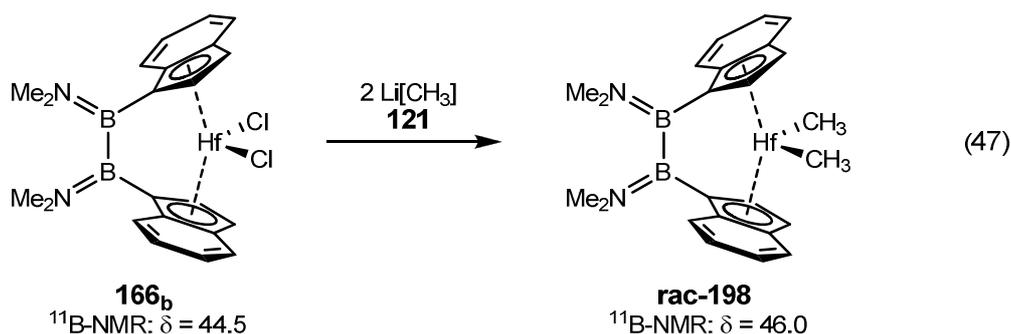
Tab. 5: Vergleich der relevanten Bindungswinkel (°) und -längen (Å) von **195** und **197**.

### 1.6.4 Reaktion von [2]Borametallophenanen mit Li[CH<sub>3</sub>] (121)

Der Austausch von Halogenen am Metallzentrum durch eine Methylgruppe mittels Li[CH<sub>3</sub>] (121) ist bereits an vielen Beispielen für Zirkonoce(nopha)ne<sup>[199;302-340]</sup> und Hafnoce(nopha)ne beschrieben.<sup>[341-351]</sup> Auch der Einsatz von Grignard-Reagenzien<sup>[352]</sup> oder AlMe<sub>3</sub> (92) bzw. MAO (85)<sup>[353]</sup> ist beschrieben. Die dimethylierte Spezies gilt als eine der Schlüsselverbindungen in der homogenen Katalyse nach *Ziegler* und *Natta*, so wie von *Cossee* und *Arlman* vorgeschlagen.<sup>[224-226]</sup> Die Dimethylderivate stellen somit eine Art „Modellsystem“ für die während der Katalyse entstehenden Verbindungen dar.

#### 1.6.4.1 Darstellung von [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Hf(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (198)

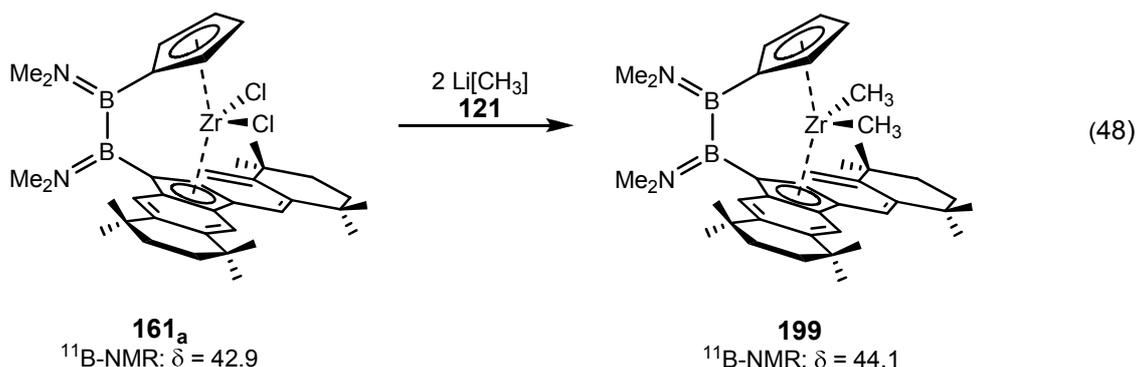
Die Synthese der dimethylierten Spezies **198** gelingt durch Umsetzung des [2]Borametallophenandichlorides **166<sub>b</sub>** mit 2 Äq. Li[CH<sub>3</sub>] (121) in CDCl<sub>2</sub> (Gleichung 47).



Das <sup>11</sup>B-NMR Signal erscheint im Vergleich zum Edukt um 1.5 ppm tieffeldverschoben und liegt bei 46.0 ppm. Die Methylgruppen an den Stickstoffatomen zeigen Singuletts im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum bei 2.71 und 2.87 ppm. Die Protonen am Fünfring des Indenylliganden treten als Multipletts bei 5.72 und 6.54 ppm in Resonanz, die Protonen des Sechsrings des Indenylliganden erscheinen als komplexer Bereich zwischen 6.9 und 7.2 ppm. Da man im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum nur ein Signal für die metallgebundenen Methylgruppen bei -0.91 ppm finden kann, ist von C<sub>2</sub>-Symmetrie und damit dem Vorliegen des *rac*-Isomers von **198** auszugehen. Das entsprechende *meso*-Isomer ist C<sub>s</sub>-symmetrisch und würde zwei getrennte Signale zeigen.

1.6.4.2  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{Zr}(\text{CH}_3)_2]$  (**199**)

Auf analogem Wege kann aus  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2]$  (**199**) und 22 Äq.  $\text{Li}[\text{CH}_3]$  (**121**) in einem J-Young-NMR-Röhrchen  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{Zr}(\text{CH}_3)_2]$  (**199**) quantitativ dargestellt werden (Gleichung 48). Während der Reaktion färbt sich die Lösung dunkelgelb.



Das Produkt wird mittels Tieftemperatur-Multikern-NMR Spektroskopie und Massenspektroskopie (MALDI-TOF) charakterisiert. Im  $^{11}\text{B-NMR}$  Spektrum findet man ein Signal bei 44.1 ppm, welches gegenüber der Dichlorverbindung leicht tieffeldverschoben ist. Die Protonen der metallgebundenen Methylgruppen findet man bei RT als ein und bei tiefen Temperaturen als zwei Signale bei  $-1.85$  und  $-1.82$  ppm ( $^{13}\text{C-NMR}$ : 31.56, 31.69 ppm). Bei 297 K findet man für die Protonen des Cp-Rings und für die aromatischen Protonen des Octafluorenrings drei Signale, im Gegensatz zu **161<sub>a</sub>**, wo nur jeweils zwei Signale beobachtet werden (Abbildung 37). Bei tiefen Temperaturen findet man in beiden Verbindungen je vier einzelne Signale, was für eine  $C_1$ -Symmetrie in Lösung spricht. Vermutlich wird die Beweglichkeit des Systems durch die metallgebundenen Methylgruppen, die wiederum von den Methylgruppen des Octafluorests umgeben sind, eingeschränkt.

Das Massenspektrum zeigt ein Hauptsignal bei 663.078 m/z, was dem Molekül ohne eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe entspricht. Der Molekülpeak wird nicht detektiert.

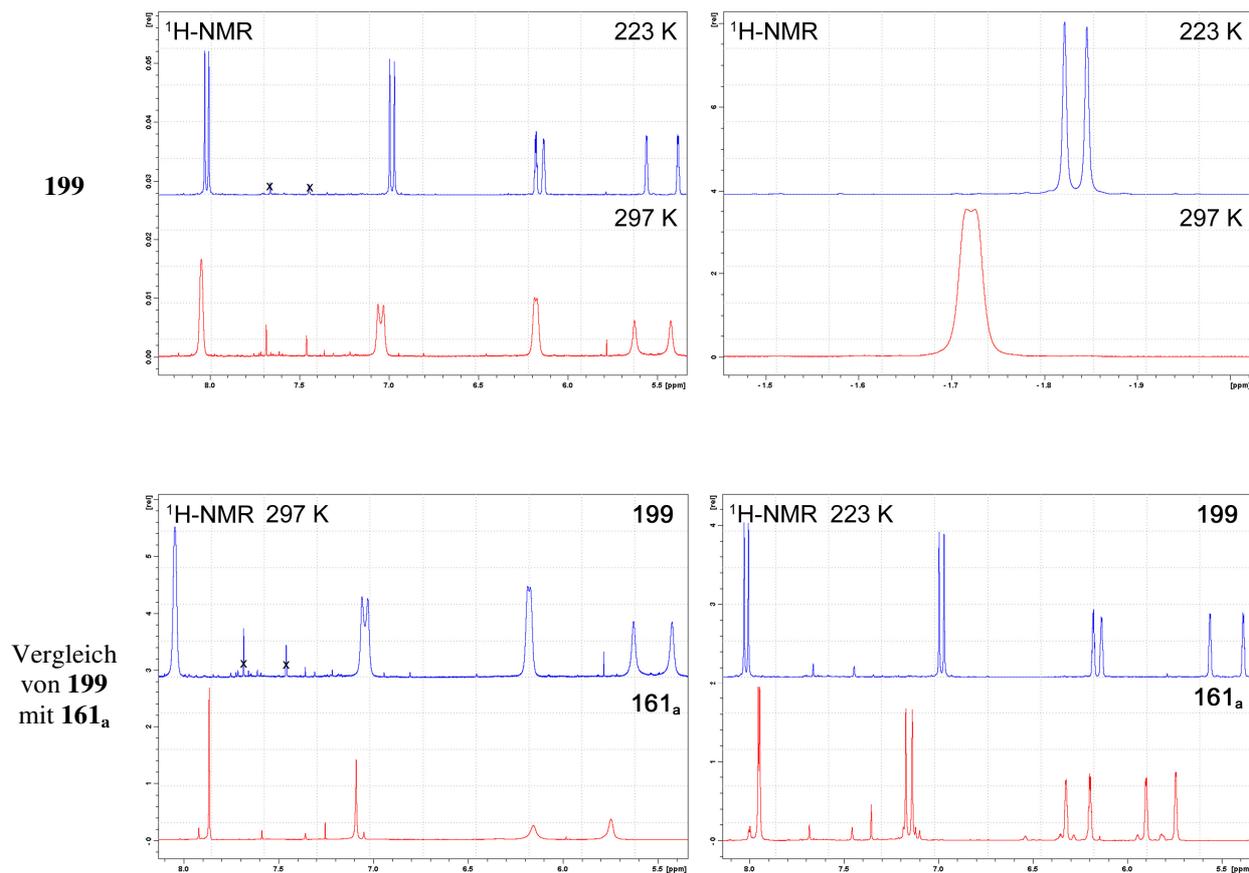
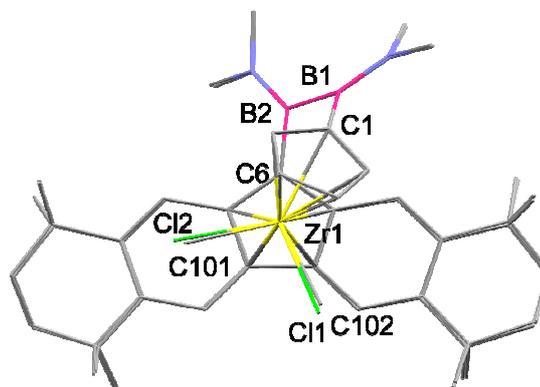


Abb. 37: Ausschnitt aus den  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **199** bei unterschiedlichen Temperaturen (oben) und im Vergleich mit **161<sub>a</sub>** (unten).

Die Verbindung kristallisiert bei  $6\text{ }^\circ\text{C}$  aus Benzol/Hexan in der monoklinen Raumgruppe  $P2(1)/c$ . Die Struktur zeigt die erwartete Geometrie der [2]Borametallocenophane und unterscheidet sich nur geringfügig von der Struktur von **161<sub>a</sub>** (Abbildungen 38 und 39). Ein Cyclohexenring ist fehlgeordnet. Die geringen Unterschiede lassen sich mit der geänderten Elektronendichte am Zirkon-Zentrum und dem etwas höheren Raumbedarf der Methylgruppen gegenüber den Chlorid-Substituenten erklären. Die Zirkon-Kohlenstoffbindungen liegen mit  $2.276(2)$  und  $2.272(3)$  Å im Bereich der Bindungen in der Stammverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2]$  (**86**,  $2.273(5)$  und  $2.280(5)$  Å).<sup>[354]</sup>

	<b>161<sub>a</sub></b>	<b>199</b>
Kippwinkel $\alpha$	53.8	52.7
Torsion C1–B1–B2–C6	42.1	45.2
Octaflu <sup>c</sup> –M– Octaflu <sup>c</sup> ( $\delta$ )	130.6	132.3
R1–Zr–R2	94.53(2)	93.31(13)
C1–B1–B2	111.05(10)	112.05(16)
C6–B2–B1	110.05(11)	111.39(6)
Zr–R1	2.4504(4)	2.276(2)
Zr–R2	2.4419(4)	2.272(3)
M–Cp <sup>c</sup> 1	2.188	2.208
M–Octaflu <sup>c</sup> 2	2.276	2.294
B1–C1	1.583(2)	1.577(3)
B2–C6	1.573(2)	1.572(3)
B1–B2	1.713(2)	1.717(3)
B1–N1	1.387(2)	1.394(3)
B2–N2	1.389(2)	1.393(3)



Tab. 6: Relevante Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) und -längen ( $\text{\AA}$ ) von **161<sub>a</sub>** und **199**.

Abb. 38: Überlagerung (C1–B1–B2–C6) der Strukturen von **161<sub>a</sub>** und **199**.

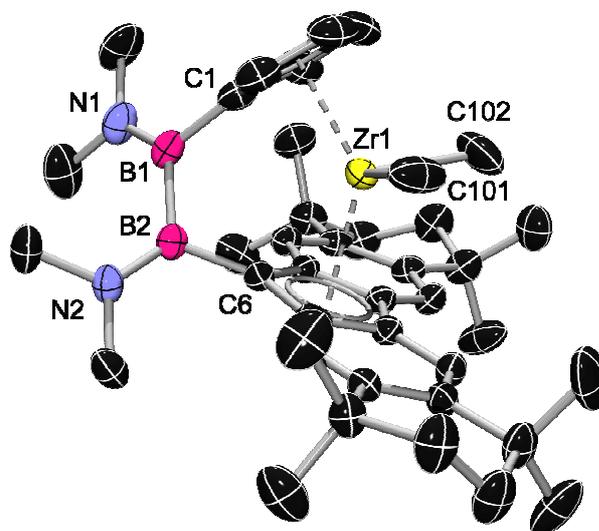


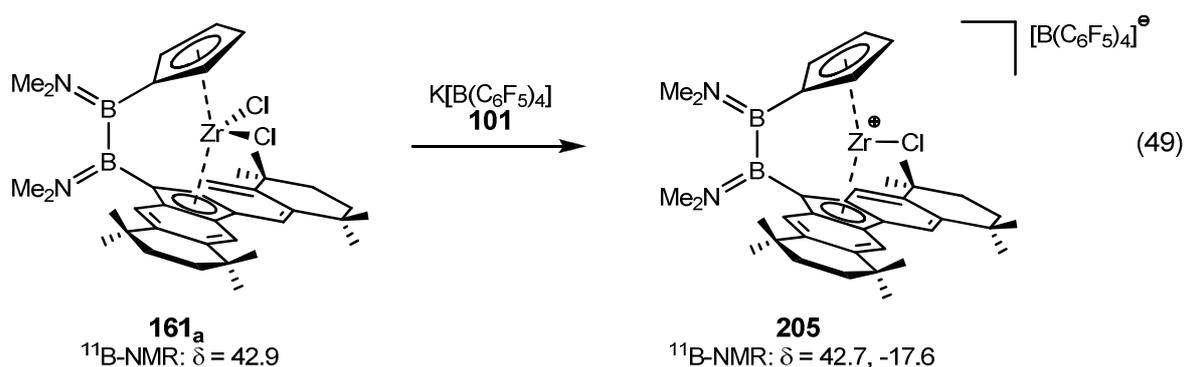
Abb. 39: Struktur von **199** im Festkörper. Wasserstoffatome und die Fehlordnung eines Cyclohexenrings sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

### 1.6.5 Reaktion mit $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (101)

Mit geeigneten Reaktanden ist es möglich, ein Chloratom des Zirkon-Zentrums zu entfernen und zu einem kationischen Komplex zu gelangen. Kationische Spezies spielen, ebenso wie die oben genannten dimethylierten Verbindungen, eine wichtige Rolle als Zwischenstufen in der homogenen Katalyse. Zur Stabilisierung des Kations wird ein Anion benötigt, welches selber nicht koordinativ bindet. Während sich für Komplexe anderer Metalle (z.B. Pt, Pd)<sup>[355]</sup>  $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (101) oder  $\text{Na}[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3)_4]$  (200) als Halogenidabstraktionsmittel bewährt haben, so gibt es für Zirkonocenophandichloride nur sehr wenige bisher bekannte Beispiele.

*Billinger* beschrieb  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}^+$  mit  $\text{SbCl}_6$  als Gegenion (201),<sup>[356]</sup> *Wu* berichtete über ein dimeres  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})]$ -Dikation mit  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  als Gegenion (202).<sup>[357]</sup> *Erker* veröffentlichte eine Reihe monomerer Zirkonocenchlorid-Kationen, das durch Donorsubstituenten am Cp-Ring intern stabilisiert werden, aber dennoch  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (203) als Gegenion tragen.<sup>[358]</sup> Das einzig strukturell charakterisierte formal kationische Zirkonocenophan  $[(\text{SiMe}_2)(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})]_2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$  (204) stammt von *Bryliakov* und liegt ebenfalls als Dimer vor.<sup>[359]</sup>

Durch Umsetzung von **199** mit  $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (101) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  in einem J-Young-NMR-Röhrchen erhält man  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (205) als roten Feststoff, der mittels Multikern-Tieftemperatur NMR und Massenspektroskopie charakterisiert wurde (Gleichung 49).



Im positiven Massenspektrum finden sich zwei Signale, die das erwartete Isotopenmuster aufweisen. Zum einen findet man den Peak des Kations (683.3 m/z; 96%), zum anderen reagiert das Ion unter den Bedingungen des Massenspektrometers wieder zurück zum Dichlorid **161<sub>a</sub>** (720.3 m/z, 100%). Bei negativer Messung findet sich nur ein Signal bei

678.9 (100%), welches dem Anion  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (**203**) zugeordnet werden kann (Abbildung 40).

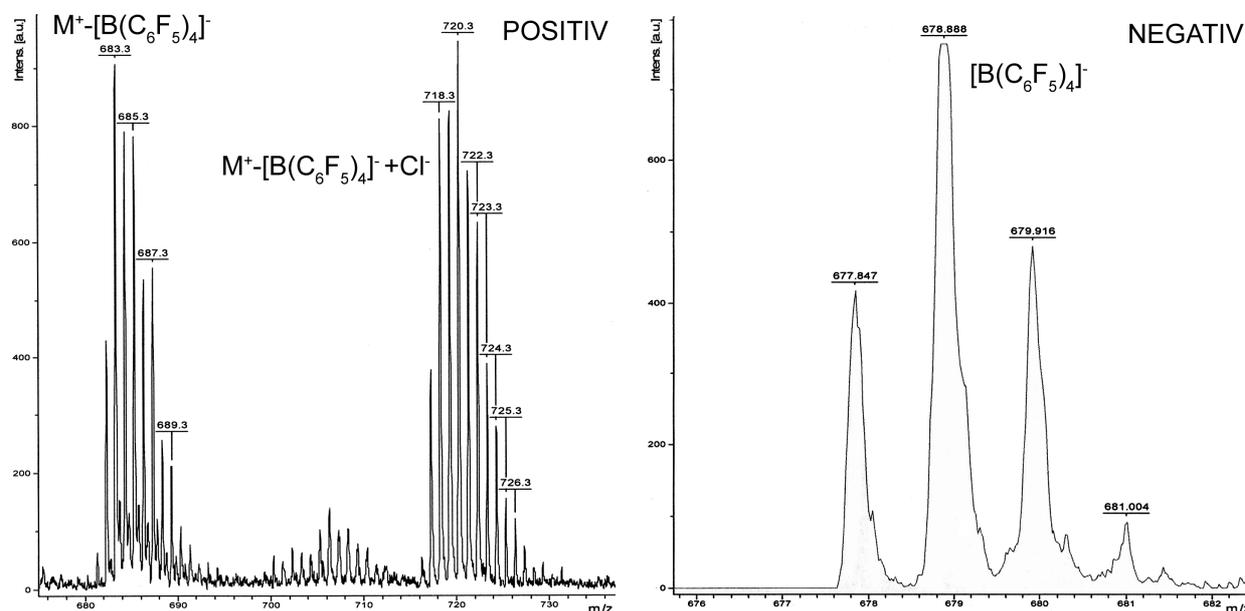


Abb. 40: Ausschnitte aus dem Massenspektrum (MALDI-TOF; DCTB) von **205** bei positiver und negativer Polarisation.

Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren sind bezüglich Aufspaltung und Verschiebung sehr ähnlich zu denen von **161<sub>a</sub>**. Lediglich eine leichte Verschiebung der Signale zu tiefem Feld kann beobachtet werden. Die Aufspaltung bei tiefen Temperaturen deutet wie bei den Vergleichsverbindungen **161<sub>a</sub>**, **161<sub>b</sub>** und **199** auf eine  $C_1$ -Symmetrie in Lösung hin. Bei höheren Temperaturen fallen die Signale des Cp-Ringes zusammen. Man findet ein scharfes und ein sehr breites Signal, während man bei tiefen Temperaturen vier einzelne Signale detektieren kann (Abbildung 41). Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum findet man zwei Signale bei 42.7 ppm für das kationische Metallocenophan und -17.6 ppm für das Anion.

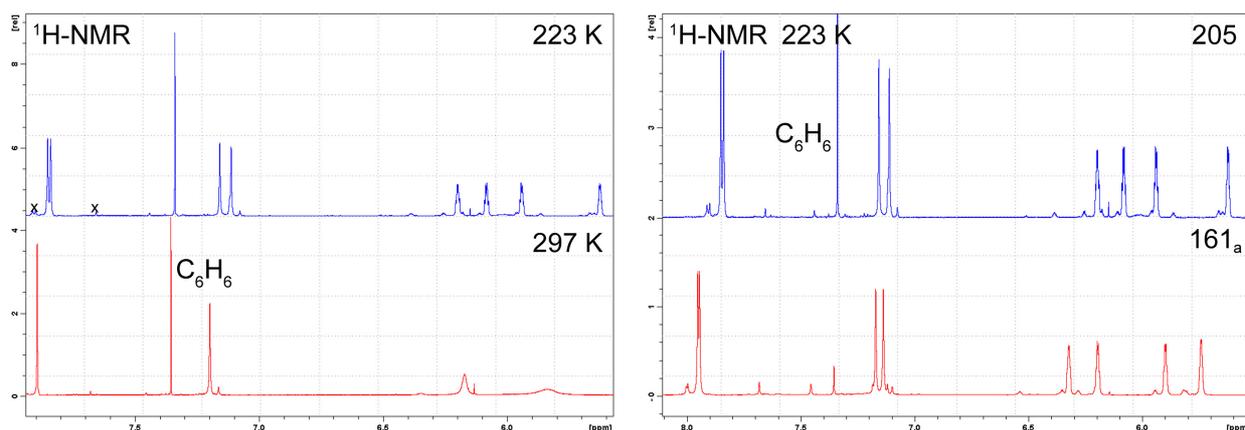
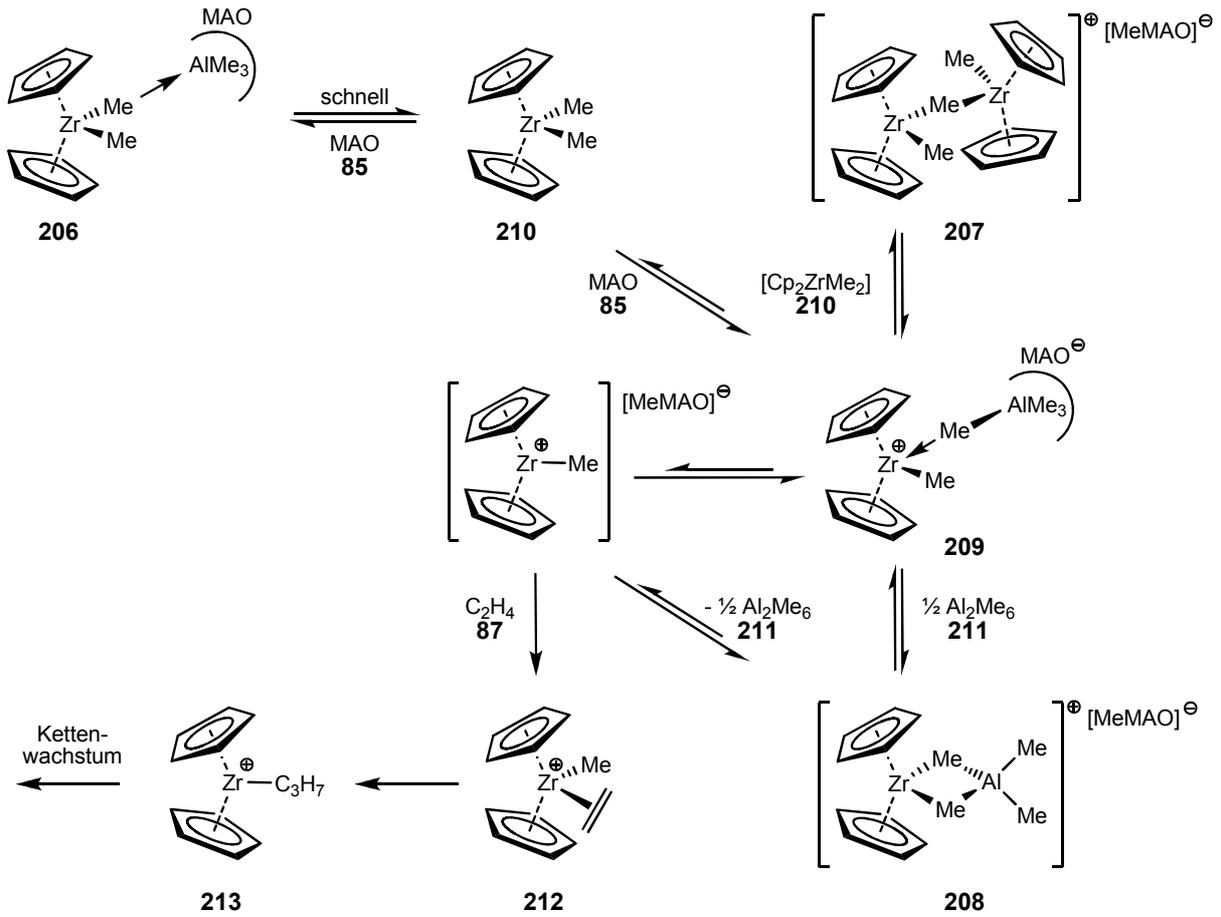


Abb. 41: Ausschnitt aus den  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **205** bei unterschiedlichen Temperaturen (links) und im Vergleich mit **161<sub>a</sub>** (rechts).

Trotz des salzartigen Charakters der Verbindung und Variation der Kristallisationsbedingungen ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , Toluol, Benzol/Hexan;  $-30^\circ\text{C}$  bis RT) gelang es nicht, Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse zu erhalten.

### 1.6.6 Reaktion mit MAO (**85**)

Zum Verständnis der Vorgänge während der *Ziegler-Natta* ähnlichen Polymerisation wurden die Reaktion von MAO (**85**) mit Zirkonocenen intensiv NMR-<sup>[360-367]</sup> und IR-<sup>[250;368-372]</sup> spektroskopisch untersucht. Bei der Reaktion von Zirkonocendichlorid mit **85** werden in Abhängigkeit des  $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$  Verhältnisses verschiedene Strukturen vorgeschlagen, die untereinander im Gleichgewicht stehen.<sup>[360;361]</sup> Kommt es bei niedrigen MAO-Überschüssen (20 – 50) nach der Ausbildung der monomethylierten Spezies  $[\text{Cp}_2\text{ZrMeCl}]$  zur Bildung eines lockeren Komplexes der dimethylierten Spezies mit MAO  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2 \rightarrow \text{AlMAO}]$  (**206**) und des Kontaktionenpaars  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\mu\text{-Me})\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]^+[\text{MeMAO}]^-$  (**207**). Bei höheren MAO (**85**) Überschüssen dominieren der heterodinukleare Komplex  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+[\text{MeMAO}]^-$  (als Kontakt- und solvent separiertes Ionenpaar, **208**) und die kationische Spezies  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{MeMAO}]^-$  (**209**) (Schema 18).



Schema 18: Aktivierung von Dimethylzirconocen (**86**) mit MAO (**85**) nach Babushkin.<sup>[360]</sup>

Um die Reaktivität von [2]Borametalloocenophanen gegenüber geringen Überschüssen MAO zu untersuchen, wurde **167<sub>b</sub>** in einem J-Young-NMR Röhrchen in  $d^8$ -Toluol vorgelegt und festes MAO (**85**, Crompton, 32.0 – 36.0 Gewichtsprozent freies bzw. assoziiertes  $\text{AlMe}_3$  **92**) wurde portionsweise zugegeben. Nach jeder Zugabe wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum aufgenommen. Der Bereich der Dimethylamino-Einheiten und der Protonen des Fluorenrings bleibt nahezu identisch, so dass für die Diskussion nur der Bereich der metallgebundenen Methylgruppen betrachtet wird. Das Ergebnis der Messungen zeigt Abbildung 42.

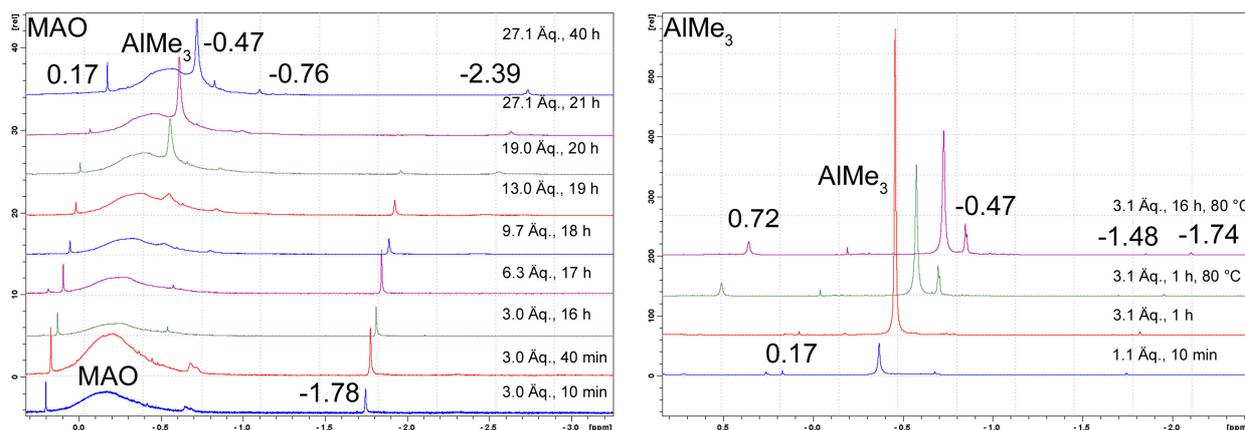


Abb. 42: Ausschnitt aus den <sup>1</sup>H-NMR Spektren bei der Umsetzung von **167<sub>b</sub>** mit MAO (**85**, links) und AlMe<sub>3</sub> (**92**, rechts).

Die Verbindung färbt sich bei Zugabe sofort erst dunkelgrün und dann tiefrot bis braun. Die Zugabe von drei Äquivalenten **85** führt zur Bildung neuer Signale bei 0.17 ppm und  $-1.78$  ppm, wobei letzteres bei weiterer Zugabe (ab ca. 20 Äquivalenten) wieder verschwindet. Dieses Signal kann aller Wahrscheinlichkeit nach der dimethylierten Spezies zugeordnet werden. Weitere Zugabe von **85** führt zur Bildung neuer Signale bei  $-0.47$ ,  $-0.76$  und  $-2.39$  ppm und zum deutlichem Hervortreten des Signals von freiem AlMe<sub>3</sub> (**92**) bei 0.37 ppm. Eine genaue Zuordnung der Signale zu den vorgeschlagenen Strukturen **206** – **209** gelang jedoch nicht. Hierfür wären insbesondere <sup>13</sup>C-Tieftemperatur-NMR Spektren notwendig, da unter anderem charakteristische Signale im <sup>1</sup>H-NMR derart verbreitert sind, dass sie nicht detektierbar sind (z.B. **206**, Zr-Me<sup>[360]</sup>).

Um sicher zu gehen, dass es sich um keine Reaktion mit AlMe<sub>3</sub> (**92**) handelt, wurde in einem weiteren Versuch Komplex **167<sub>b</sub>** mit **92** zur Reaktion gebracht (Abbildung 42, rechts). Das Signal bei  $-1.74$  ppm kann nur sehr schwach detektiert werden. Erst nach Erwärmen der Reaktionslösung auf 80 °C für ca. 1 h erscheint deutlich das Signal bei  $-0.47$  ppm, welches auch schon bei Zugabe von **85** detektiert wurde. Außerdem findet sich ein neues Signal bei 0.72 ppm. Da die Spektren nicht mit denen der MAO-Zugabe identisch sind, kann davon ausgegangen werden, dass **85** an den neu entstandenen Komplexen beteiligt ist.

Dass der Grundkörper des Moleküls erhalten bleibt, zeigt die Tatsache, dass sich dessen NMR spektroskopische Daten sowohl bei MAO- als auch bei AlMe<sub>3</sub>-Zugabe (**85**, **92**) kaum verändern. Außerdem zeigt die Verbindung nach MAO-Zugabe (**85**, max. 27 Äquivalente, Standzeit 40 h) immer noch Aktivität in der Homopolymerisation von Ethen

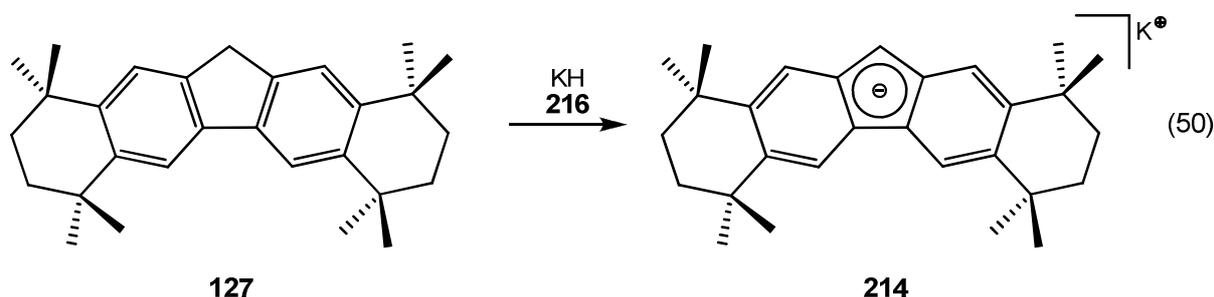
(156  $\frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}}$ ). UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen bei höheren MAO (**85**) Überschüssen (500 Äquivalente) haben gezeigt, dass die [2]Borametallophenane sich bereits nach wenigen Minuten zersetzen und keinerlei Polymerisationsaktivität mehr besitzen (siehe Kapitel B 3).

## 2 Verwandte Verbindungen

Als Erweiterung zu den oben genannten [2]Borametallophenanen mit  $C_{29}H_{37}$ -Liganden wurde untersucht, ob ein Metallophenan des relativ kleinen Übergangsmetalls Zirkonium zugänglich ist, welches zwei des sterisch höchst anspruchsvollen Octafluorliganden trägt.

### 2.1 Darstellung von $K[C_{29}H_{37}]$ (**214**)

Nachdem die Reaktion von  $[ZrCl_4(thf)_2]$  (**156**) mit  $Li[C_{29}H_{37}]$  (**118**) kein Metallophenan lieferte, wurde  $K[C_{29}H_{37}]$  (**214**) als Edukt dargestellt. Die Synthese gelang in Anlehnung an die Literatur für das Difluorenylzirkonocendichlorid (**215**) mittels paraffinfrei gewaschenem Kaliumhydrid (**216**) in 1,2-Dimethoxyethan (DME) (Gleichung 50).<sup>[373-376]</sup> Nach Waschen mit Benzol und Toluol erhielt man 16% eines sehr hydrolyseempfindlichen ziegelroten Feststoffs.

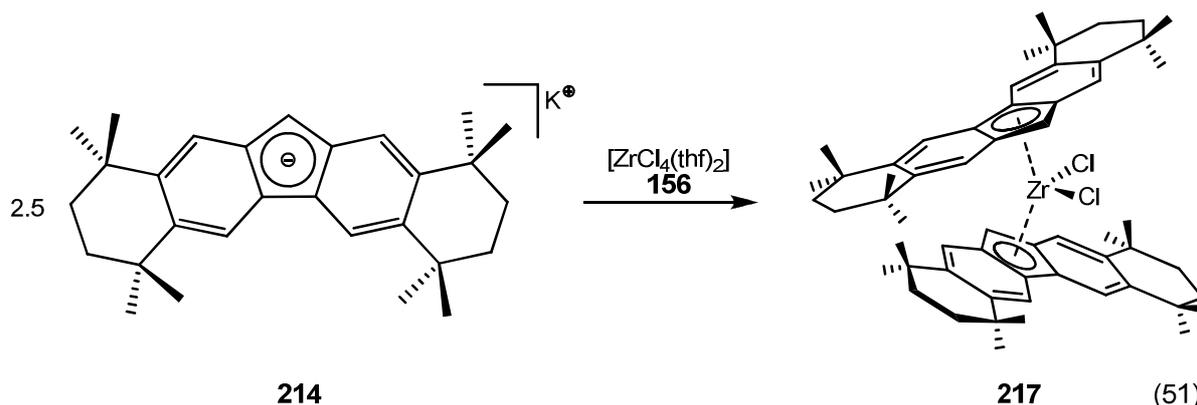


Aufgrund NMR spektroskopischer Daten (Integration) kann davon ausgegangen werden, dass etwa ein Mol DME pro Mol **214** gebunden werden.

Das  $^1H$ -NMR Spektrum zeigte analog zu **127** zwei Singulets bei 1.61 bzw. 1.63 ppm der axialen und äquatorialen Methylgruppen des Cyclohexengerüsts zu je 12 Protonen. Das Signal der Methylenheiten des Cyclohexanringes ist mit einem Signal von  $d^8$ -THF überlagert. Das Proton des zentralen Fünfringes ist gegenüber  $C_{29}H_{38}$  (**127**) (3.98 ppm) mit 5.76 ppm um fast zwei ppm tieffeldverschoben. Mit Hilfe 2D HSQC- $^1H$ - $^{13}C$ -NMR Spektroskopie konnten alle protonentragenden Kohlenstoffe zugeordnet werden. Das Signal der CH-Gruppe des Cyclopentadienidrings liegt bei 79.69 ppm. Die quartären Kohlenstoffe des aromatischen Ringsystems werden zu vier Signalen bei 121.66, 125.31, 137.02 und 137.83 ppm detektiert. Eine weitere Charakterisierung wurde nicht durchgeführt.

## 2.2 Darstellung von $[\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{37}]\text{ZrCl}_2$ (**217**)

Die Synthese des Metallocens gelang analog zur Literatur<sup>[373-376]</sup>: Zwei Äquivalente von  $\text{K}[\text{C}_{29}\text{H}_{37}]$  (**214**) wurden mit  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (**156**) in Dimethoxyethan bei 0 °C zur Reaktion gebracht (Gleichung 51). Nach Umkristallisation des Rohprodukts aus Hexan bei -30 °C konnte Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{37})_2\text{ZrCl}_2]$  (**217**) in 10% Ausbeute als rot-orangefarbener, mikrokristalliner Feststoff erhalten werden.



Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum zeigt für die axialen und äquatorialen Methylgruppen vier Singulets bei 1.29, 1.37, 1.51 und 1.54 ppm. Die Protonen des Cyclohexylringsystems werden als sehr breite Signalgruppe zwischen 1.56 und 1.73 ppm detektiert. Das Wasserstoffsignal des zentralen Fünfringes findet sich, aufgrund seiner Aromatizität gegenüber dem freien **127** relativ weit tieffeldverschoben bei 4.66 ppm. Die Protonen des Fluorenylgerüsts finden sich als zwei Multipletts zwischen 7.56 und 7.61 ppm sowie zwischen 8.02 und 8.04 ppm. Mithilfe 2D  $^1\text{H-}^{13}\text{C-HSQC}$  Spektroskopie konnten die Signale des protonen tragenden Kohlenstoffgerüsts zugeordnet werden. So finden sich die  $^{13}\text{C-NMR}$  Signale der axialen und äquatorialen Methylgruppen bei 32.83, 32.89, 32.96 und 33.83 ppm. Die Signale der  $\text{CH}_2$  Gruppen der Cyclohexenringe werden als vier Signale bei 35.34, 35.56 und 35.79 ppm gefunden. Das Kohlenstoffsignal der  $\text{CH}$ -Einheit des Cyclopentylringsystems ist mit 87.74 ppm analog zum Protonensignal deutlich tieffeldverschoben. Die  $^{13}\text{C-NMR}$  Signale der aromatischen  $\text{CH}$ -Einheiten des Fluorengerüsts werden bei 122.71, 122.51 und 121.62 ppm detektiert, wobei die Signale bei 122.71 und 121.62 ppm sehr breit sind und eine Überlagerung mehrerer Kohlenstoffe darstellen. Die quartären Kohlenstoffsignale des Cyclohexenrings finden sich mit 14.7 und 23.1 ppm bei sehr hohem Feld. Die Signale der quartären  $^{13}\text{C-NMR}$  Signale werden bei 122.5, 126.13, 145.32 und 147.09 ppm detektiert.

Durch Lagerung einer konzentrierten Lösung in Hexan bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten Kristalle von Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{37})_2\text{ZrCl}_2]$  (**217**) erhalten werden, die sich für eine Einkristallstrukturanalyse eignen. Verbindung **217** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül in der Elementarzelle. Die Verbindung liegt im Festkörper mit  $C_s$ -Symmetrie vor (Abbildung 43).

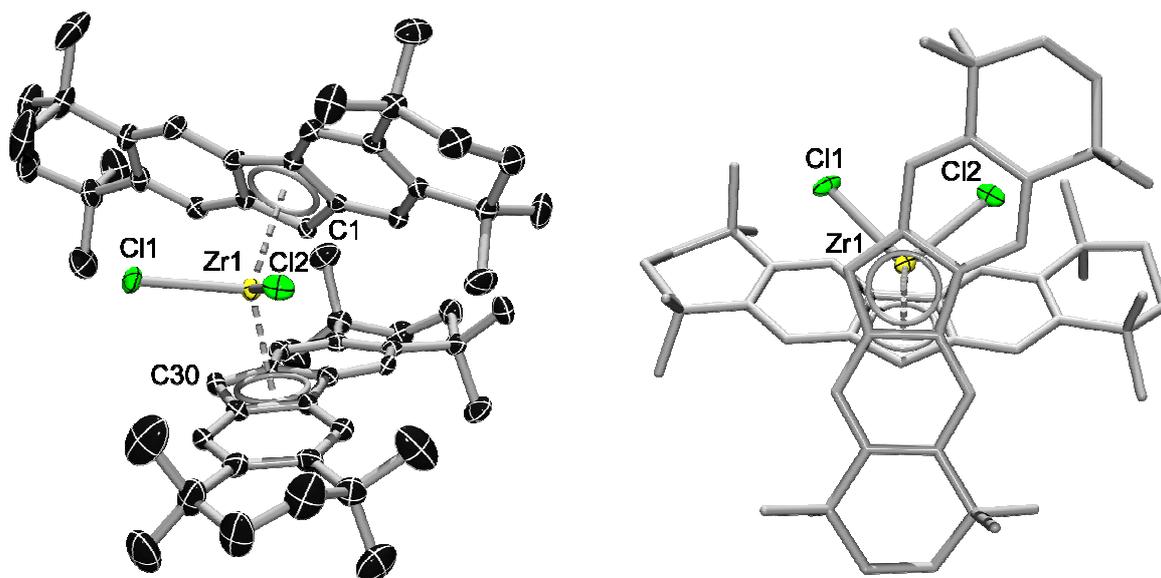
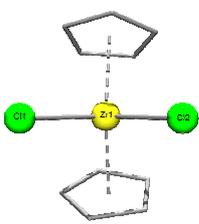
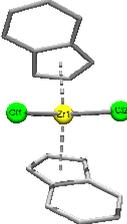
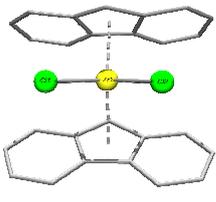
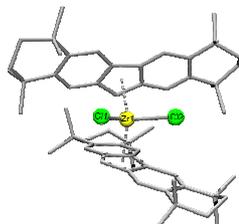


Abb. 43: Struktur von **217** im Festkörper. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

Der Kippwinkel  $\alpha$  der Ringe zueinander beträgt  $57.60^{\circ}$ . Bedingt durch den enormen Raumbedarf des Liganden weisen beide Reste eine Verdrehung der zentralen Cp-Ringe von  $106.29^{\circ}$  zueinander auf ( $\text{C1-Cp}^c\text{-Cp}^c\text{-C30}$ ). Dies liegt zwischen den Werten, wie sie für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2]$  ( $31.36^{\circ}$ , **86**)<sup>[377]</sup>,  $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{ZrCl}_2]$  ( $45.88^{\circ}$ , **218**)<sup>[377]</sup> und  $[(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)_2\text{ZrCl}_2]$  ( $174.74^{\circ}$ , **215**)<sup>[373]</sup> gefunden werden. Das zentrale Fluorenylgerüst ist aufgrund des Raumbedarfs der Liganden um  $11.02^{\circ}$  bzw.  $2.12^{\circ}$  leicht aus der zu erwarteten Planarität des aromatischen Systems herausgebogen. Analog zu  $[(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)_2\text{ZrCl}_2]$  ( $174.74^{\circ}$ )<sup>[373]</sup> und **167<sub>b</sub>** und **167<sub>c</sub>** weist Verbindung **217** keine perfekte zweifache  $\eta^5$ -Koordinations des zentralen Fünfrings zum Zentralmetall auf. Ein Ligand zeigt eine zu  $\eta^3$  hin verzernte Koordination mit unterschiedlichen Zr-C-Bindungslängen ( $2.364 - 2.788\text{ \AA}$ ) und mit einer Zr-Cp<sup>c</sup>-Bindungslänge von  $2.266\text{ \AA}$  während der andere  $\eta^5$ -gebunden ist (Zr-Cp<sup>c</sup>  $2.288\text{ \AA}$ ). Einen

Vergleich der wichtigsten Bindungslängen und -winkel mit verwandten Verbindungen zeigt Tabelle 7.

	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2]$ <b>86</b> <sup>[377]</sup>	$[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{ZrCl}_2]$ <b>218</b> <sup>[377]</sup>	$[(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)_2\text{ZrCl}_2]$ <b>215</b> <sup>[373;374]</sup>	$[(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{37})_2\text{ZrCl}_2]$ <b>217</b>
				
Bindung	$\eta^5/\eta^5$	$\eta^5/\eta^5$	$\eta^3/\eta^5$	$\eta^3/\eta^5$
Kippwinkel $\alpha$	53.39	59.31	55.80	57.60
Verdrehung Cp/Cp	31.36	45.88	174.74	106.29
Cl1–Zr–Cl2	97.0	94.7	93.6	93.8
Zr–Cl1	2.446	2.439	2.418	2.427
Zr–Cl2	2.445	2.440	2.425	2.453
Zr–Cp <sup>c</sup>	2.203	2.230	2.333	2.288
Zr–Cp <sup>c</sup>	2.198	2.231	2.252	2.266

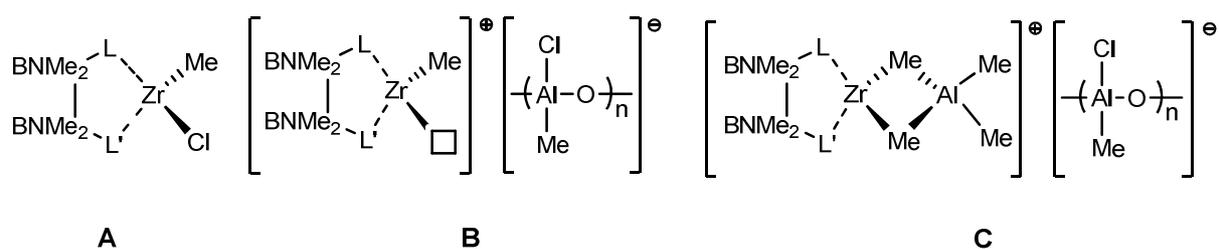
Tab. 7: Bindungswinkel (°) und -längen (Å) von **217** und den Vergleichsverbindungen **86**, **218** und **215**.

### 3 UV/Vis-Spektroskopie

#### 3.1 Allgemeines zur Untersuchung

UV/Vis-Spektroskopie wurde in den vergangenen Jahren vielfach dazu benutzt, Metallocene und den Einfluss von MAO (**85**) auf diese zu untersuchen.<sup>[368-370;372;378-381]</sup> Betrachtet wird bei all diesen Untersuchungen der sog. LMCT-Übergang. (engl. „Ligand-Metall-Charge-Transfer“). Es handelt sich hierbei um die Anregung eines Elektrons vom höchsten besetzten (HOMO) in das niedrigste unbesetzte (LUMO) Molekülorbital. Vorausgegangene Untersuchungen zeigten, dass das HOMO eines d<sup>0</sup>-Metallocen(ophan)s hauptsächlich am η<sup>5</sup>-gebundenen Cp-artigen Ligand lokalisiert ist, während das LUMO-Orbital des Metallocen(ophan)s nahezu reinen Metallcharakter hat.<sup>[371]</sup> Die Untersuchung dieses Übergangs ist insofern von großer Bedeutung, da die Energiedifferenz dieser beiden Orbitale sowohl Rückschlüsse über die Fähigkeit der Liganden Elektronen zu liefern gibt, als auch ein Ausdruck für das Elektronendefizit am Zentralmetall ist. Beispielsweise führt eine geringere Elektronendichte am partiell positiven Zirconiumzentrum zu einer Destabilisierung des LUMO-Orbitals, welches dadurch in seiner Energie angehoben wird. Durch den nun vergrößerten HOMO-LUMO Abstand kommt es zu einer hypsochromen, d.h. blauverschobenen (hin zu höheren Energien, d.h. kleineren Wellenlängen) Absorptionsbande.

Besonders ausgiebig untersucht wurde die Wechselwirkungen zwischen MAO (**85**) und den Metallocenen bzw. Metallocenophanen bei verschiedenen [Al]/[Zr]-Verhältnissen. Hier gibt es neben einer Reihe experimenteller<sup>[368;369;381]</sup> auch theoretische Arbeiten<sup>[371;372]</sup>. *Coevoet et al.* hatten gezeigt, dass es bei einem [Al]/[Zr] Verhältnis von unter 30 zu einer hypsochromen Verschiebung kommt, während es zwischen 30 und 2 000 zu einer bathochromen Verschiebung kommt.<sup>[368;369]</sup> Die Autoren erklären das unterschiedliche Verhalten mit dem Vorliegen unterschiedlicher Ionenpaare (Schema 19). Bei kleinen MAO (**85**) Mengen kommt es zur Ausbildung der monomethylierten Spezies (**A**), während bei höheren Mengen **85** eher ionische Strukturen wie das Kontaktionenpaar R<sub>2</sub>ZrMe<sup>+</sup>⋯[MAOCl]<sup>-</sup> (**B**) oder das separiertes Ionenpaar des Zr-AlMe<sub>3</sub>-Adduktes [R<sub>2</sub>Zr(μ-Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [MAOCl]<sup>-</sup> (**C**) vorliegen. Das Verhalten ist abhängig von der in **85** vorhandenen AlMe<sub>3</sub>-Konzentration<sup>[368-370]</sup> und wird über die energetische Lage des HOMO und LUMO begründet.<sup>[250;371;372]</sup> Die Substitution von Chlorid durch die mehr Elektronen liefernden Methylgruppen führt zu einer Blauverschiebung (**A**), während die Umwandlung in ein Kation (und damit gesteigerter Elektronenmangel) zu einer Rotverschiebung führt (**B, C**).<sup>[381]</sup>



Schema 19: Mögliche Produkte bei der Umsetzung von [2]Borametallophenanen mit MAO (**85**).<sup>[368]</sup>

Einige Untersuchungen deuten darauf hin, dass es einen Zusammenhang zwischen der Lage, bzw. der Rotverschiebung der LMCT-Bande nach MAO-Zugabe und der katalytischen Aktivität gibt.<sup>[368;369;378]</sup> Um den Einfluss von **85** auf [2]Borametallophenane zu studieren, wurden diese im UV/Vis-Spektrometer mit einem Überschuss von 500 Äq. MAO (**85**) versetzt.

### 3.2 $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2]$ (**161<sub>a</sub>**)

Das Verhalten der dargestellten Metallocenophane wurde am intensivsten am Beispiel von **161<sub>a</sub>** untersucht, da der  $\text{C}_{29}\text{H}_{36}$ -Ligand schon mehrmals Gegenstand solcher Untersuchungen war.<sup>[378]</sup> Durch die große sterische Abschirmung kann in diesen Systemen MAO (**85**) nur sehr schlecht an das elektronenarme Zirkoniumzentrum koordinieren, was zu einem in der Polymerisation hoch aktiven, im UV/Vis-Spektrum weit rotverschobenen System führt. Ausgewählte Komplexe mit diesem Liganden wurden sogar schon in Analogie zu schwach koordinierenden Anionen als schwach koordinierendes Kation beschrieben.<sup>[378]</sup>

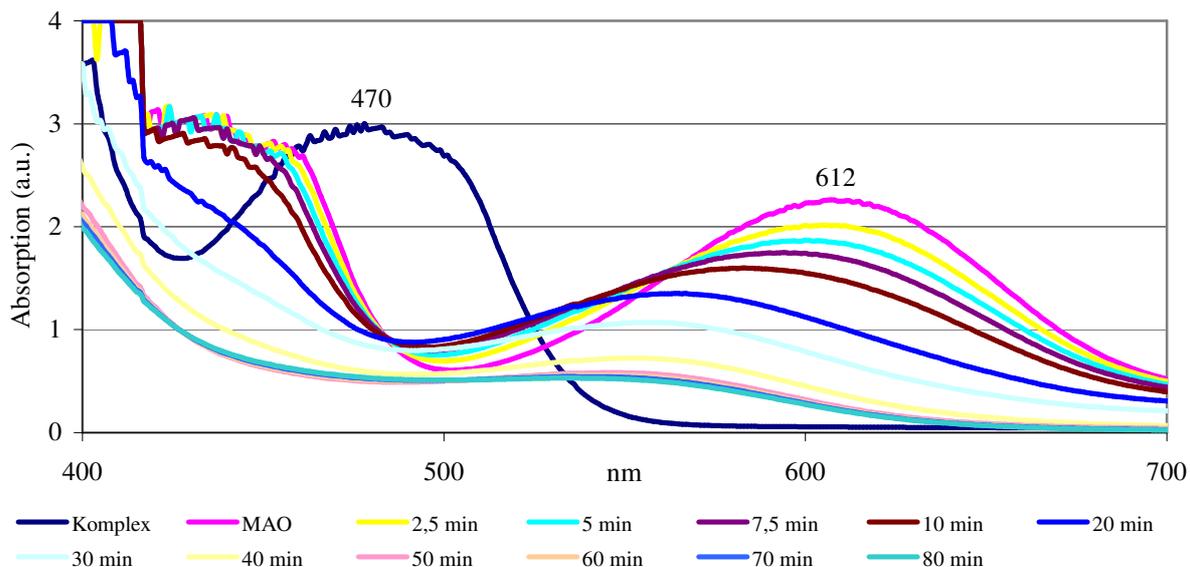


Abb. 44: Zeitabhängiges UV/Vis-Spektrum von **161<sub>a</sub>** ([Al]/[Zr] : 500).

Wie man in Abbildung 44 sieht, kommt es bei Zugabe von 500 Äq. MAO (**85**) zu **161<sub>a</sub>** zu einer Rotverschiebung von 142 nm. Dies ist deutlich mehr, als für Vergleichssubstanzen gefunden wurde ( $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}_{29}\text{H}_{36}]\text{ZrCl}_2$  (**55**): 101 nm<sup>[378]</sup>). Im zeitabhängigen Spektrum deutlich zu sehen ist ein rasches Abflachen des Peaks bei 612 nm. Verantwortlich hierfür sind höchstwahrscheinlich Deaktivierungsprozesse, denn nach 2-3 h kann keine Aktivität mehr bei der Olefinpolymerisation festgestellt werden. Die in der Literatur beschriebenen Komplexe zersetzen sich. Auf welchem Weg diese Zersetzung stattfindet, ist jedoch nicht bekannt.

Um die Deaktivierung zu verlangsamen wurden Versuche mit geringen Mengen an 1-Hexen (**218**) und Cyclohexen (**219**) als Stabilisatoren unternommen, da es bekannt ist, dass sich  $\pi$ -Donatoren an das kationische Zentrum anlagern und durch die zusätzliche Elektronendichte für eine Stabilisierung des aktiven Zentrums sorgen können.<sup>[368;381]</sup> In der Tat kann im Falle von **218** eine hypsochrome Verschiebung um 17 nm beobachtet werden ( $\text{rac-}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{ZrCl}_2] = 18 \text{ nm}$  (**220**)<sup>[368]</sup>), während es bei Cyclohexen-Zusatz (**219**) zu keiner Veränderung der Lage des Absorptionsmaximums kommt. Eine Blauverschiebung deutet auf eine gestiegene Elektronendichte am Zirkonium hin, was bedeutet, dass **218** koordinativ gebunden wurde. Im Gegensatz zum Spektrum ohne Zusatz von **218** kann während des Abbaus bei 466 nm ein isobestischer Punkt gefunden werden, durch den alle aufgenommenen Kurven gehen (Abbildung 45).

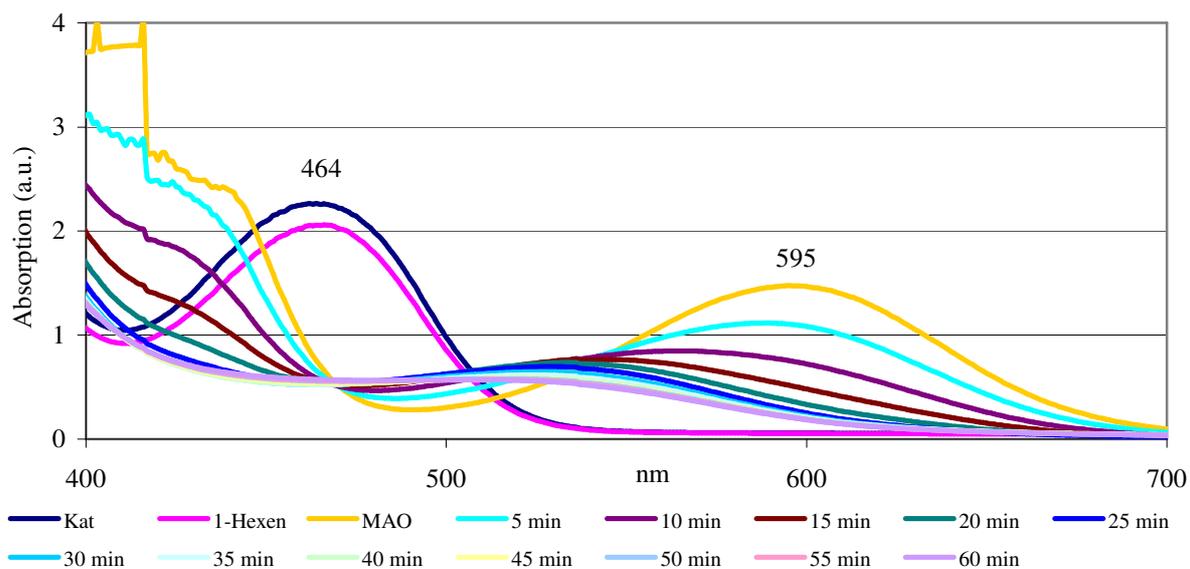
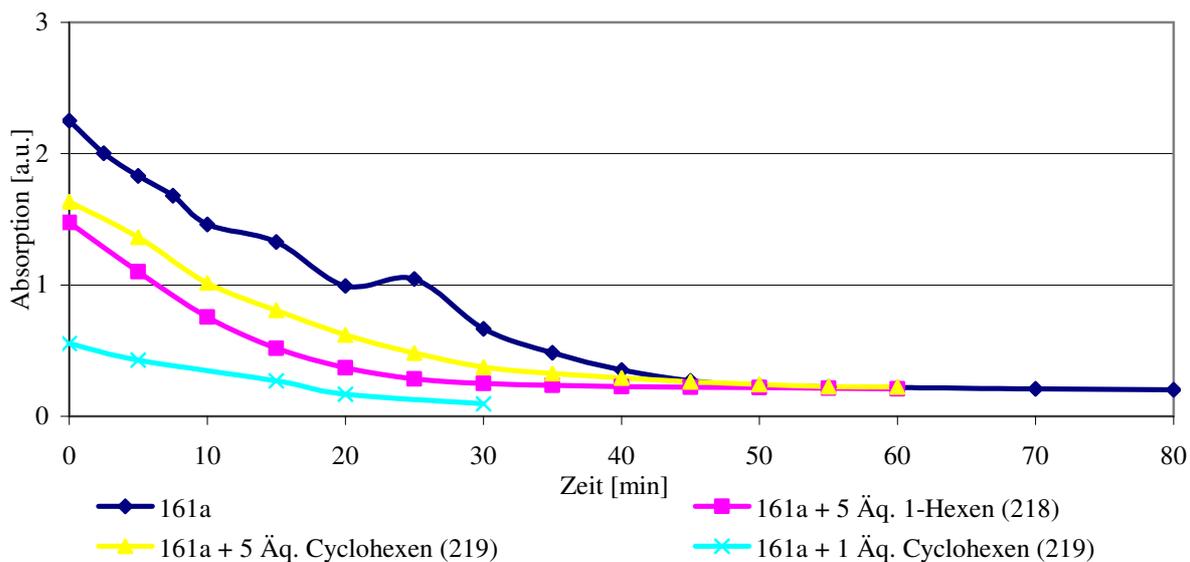


Abb. 45: Zeitabhängiges UV/Vis-Spektrum von **161<sub>a</sub>** ([Al]/[Zr] : 500) bei Zusatz von 5 Äq. 1-Hexen (**218**).

	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\max} + \pi$ -Donor (nm)	$\lambda_{\max} + \pi$ -Donor + MAO (nm)	$\Delta$ (nm)
<b>161<sub>a</sub></b>	470	470	612	142
<b>161<sub>a</sub> + 5 Äq. 1-Hexen (218)</b>	464	464	595	131
<b>161<sub>a</sub> + 1 Äq. Cyclohexen (219)</b>	481	478	614	136
<b>161<sub>a</sub> + 5 Äq. Cyclohexen (219)</b>	481	481	612	131

Tab. 8: Absorption von **161<sub>a</sub>** bei MAO-Zugabe (**85**, [Al]/[Hf] : 500).

Betrachtet man die zeitabhängige Extinktion am Absorptionsmaximum, so kann über eine exponentielle Regression die Halbwertszeit bestimmt werden (Abbildung 46).<sup>[378]</sup> Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Zusatz von **218** die Halbwertszeit nur geringfügig auf 19.7 min erhöht, im Vergleich zu 19.3 min ohne Zusatz. Bei Zusatz von **219** kann ebenfalls keine deutliche Verlängerung der Halbwertszeit festgestellt werden.

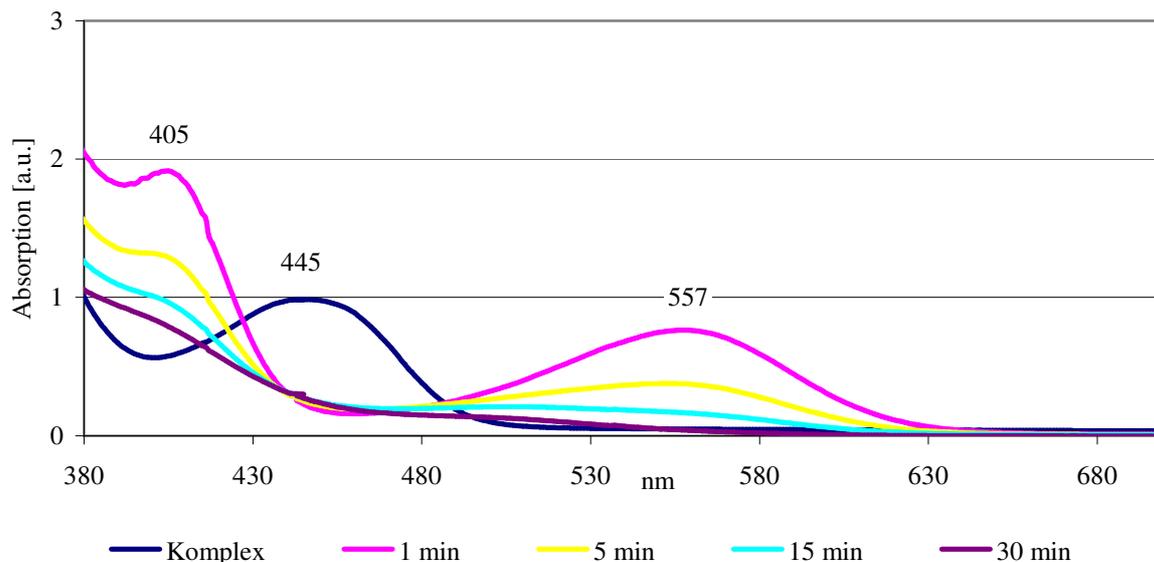

 Abb. 46: Zeitabhängige Absorption von **161<sub>a</sub>** ([Al]/[Zr] : 500) bei Zusatz der  $\pi$ -Donatoren **218** und **219**.

	Regression	R <sup>2</sup>	$\lambda$ [min <sup>-1</sup> ]	t <sub>1/2</sub> [min]
<b>161<sub>a</sub></b>	2.0197e <sup>-0.0359</sup>	0.9304	0.0359	19.3
<b>161<sub>a</sub> + 5 Åq. 1-Hexen (218)</b>	1.3579e <sup>-0.0351</sup>	0.9432	0.0351	19.7
<b>161<sub>a</sub> + 1 Åq. Cyclohexen (219)</b>	0.5772e <sup>-0.0594</sup>	0.9897	0.0594	11.7
<b>161<sub>a</sub> + 5 Åq. Cyclohexen (219)</b>	0.9331e <sup>-0.0315</sup>	0.8101	0.0315	22.0

 Tab. 9: Lebenszeit von **161<sub>a</sub>** bei MAO-Zugabe (**85**, [Al]/[Hf] : 500) bei Zusatz der  $\pi$ -Donatoren **218** und **219**.

### 3.3 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)( $\eta^5$ -C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>)HfCl<sub>2</sub>] (**161<sub>b</sub>**)

Die analoge Hafniumverbindung **161<sub>b</sub>** zeigt nach Zugabe von 500 Åq. MAO (**85**) neben der erwarteten rotverschobenen Bande (557 nm) auch noch eine weitere blauverschobene Bande bei 405 nm (Abbildung 47). Wahrscheinlich liegen hier im Gegensatz zu **161<sub>a</sub>** sowohl der monomethylierte Komplex (405 nm) als auch ionische Strukturen (557 nm) vor (Schema 19). Das gleichzeitige Vorliegen beider Spezies nach MAO-Aktivierung mit je einer Bande im sichtbaren Spektralbereich wurde bereits für andere Hafnocene, wie z.B. [(BuCp)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>] (**221<sub>b</sub>**), beschrieben.<sup>[382]</sup> Dieser Umstand gibt einen Hinweis darauf, dass sich evtl. die katalytische Aktivität des Hafnium-Komplexes durch einen noch größeren Überschuss MAO (**85**) in der Polymerisation steigern könnte. Ein höherer Überschuss begünstigt ionische Strukturen, welche als katalytisch aktive Zentren angesehen werden.


 Abb. 47: Zeitabhängiges UV/Vis-Spektrum von **161<sub>b</sub>** ([Al]/[Hf] : 500).

Beide Absorptionsmaxima verlieren allerdings wie beim Zr-Komplex innerhalb weniger Minuten stark an Intensität. Die Halbwertszeit von **161<sub>b</sub>** konnte auf lediglich 7.2 min bestimmt werden. Es folgt Zersetzung des Komplexes.

	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\max} + \text{MAO}$ (nm)	$\Delta$ (nm)
<b>161<sub>b</sub></b>	445	405 / 557	- 40 / 112

	Regression	$R^2$	$\lambda$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	$t_{1/2}$ [min]
<b>161<sub>b</sub></b>	$0.7184e^{-0.0958}$	0.9883	0.0958	7.2

 Tab.10: Absorption und Lebenszeit von **161<sub>b</sub>** bei MAO-Zugabe (**85**, [Al]/[Hf] : 500).

### 3.4 $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$ (**159<sub>a</sub>**)

Bei Verbindung **159<sub>a</sub>** kommt es zu einer Rotverschiebung von 457 nm auf 514 nm. Dieser Peak ist bereits nach fünf Minuten wieder verschwunden und es erscheint ein neues Absorptionsmaximum bei 416 nm (Abbildung 48). Dieses wird aber auch innerhalb von wenigen Minuten wieder abgebaut und ist nach ca. 30 min vollständig verschwunden. Ein isosbestischer Punkt bei 464 nm deutet auf eine direkte Umwandlung in eine andere Substanz hin. Es kann vermutet werden, dass **159<sub>a</sub>** von ionischen Strukturen wieder zum monomethylierten Komplex (um ca. 38 nm hypsochrom verschoben<sup>[368;369]</sup>) umgewandelt wird, obwohl dies eigentlich sehr unwahrscheinlich sein sollte.

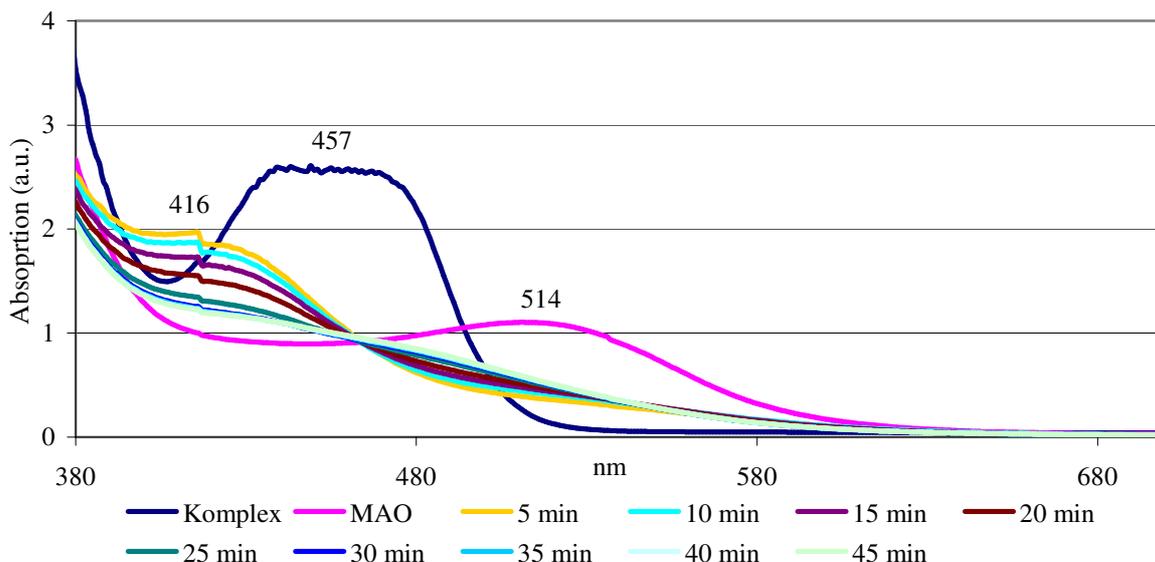


Abb. 48: Zeitabhängiges UV/Vis-Spektrum von **159<sub>a</sub>** ([Al]/[Zr] : 500).

Im Falle von **159<sub>a</sub>** wurde ebenfalls der Zusatz von Cyclohexen (**219**) zur Stabilisierung der aktiven Spezies untersucht. Es kommt ebenfalls zu einem schnellen Zerfall des ersten Produktes, denn bereits nach 5 min ist das Absorptionsmaximum wieder auf 416 nm verschoben (Abbildung 49). Die beiden identischen Absorptionsfrequenzen deuten darauf hin, dass Cyclohexen nicht koordinativ an das Metallzentrum gebunden wird. Nach ca. 35 min kommt es zu einer weiteren Umwandlung, wie zwei isosbestische Punkte bei 464 nm und 539 nm zeigen.

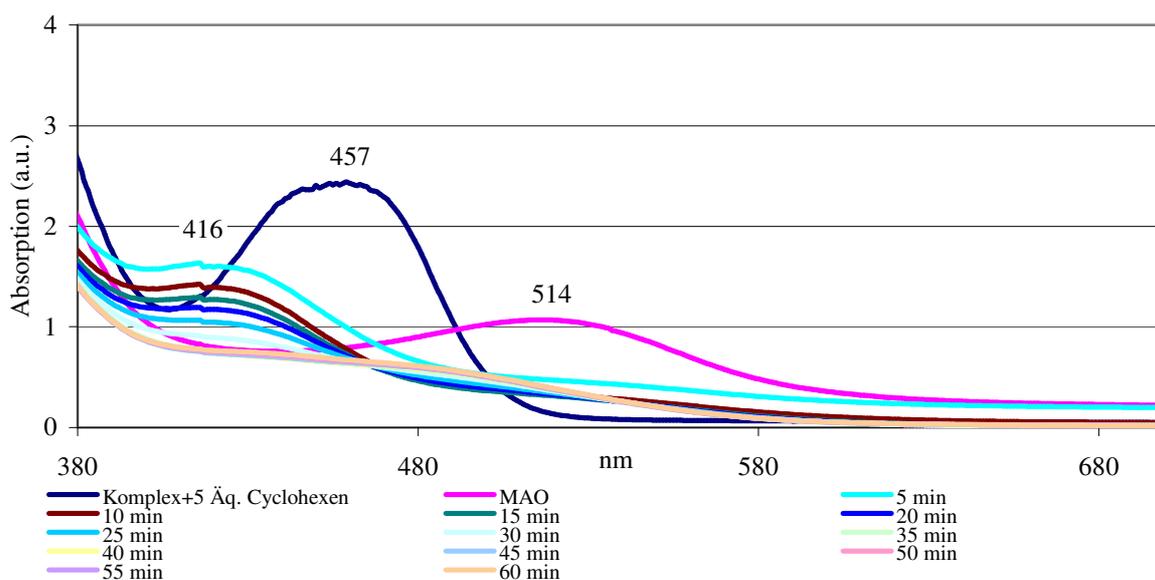


Abb. 49: Zeitabhängiges UV/Vis-Spektrum von **159<sub>a</sub>** bei Zusatz von 5 Äq. Cyclohexen (**219**, [Al]/[Zr] : 500).

3.5  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{ZrCl}_2]$  (**167<sub>b</sub>**)

Betrachtet man die unterschiedlichen [2]Borazirconocenophane (**159<sub>a</sub>**, **161<sub>a</sub>** und **167<sub>b</sub>**), so fällt auf, dass die beobachtete Rotverschiebung bei MAO-Zugabe (**85**) mit steigender sterischer Abschirmung des Zirkoniumzentrums immer mehr steigt.

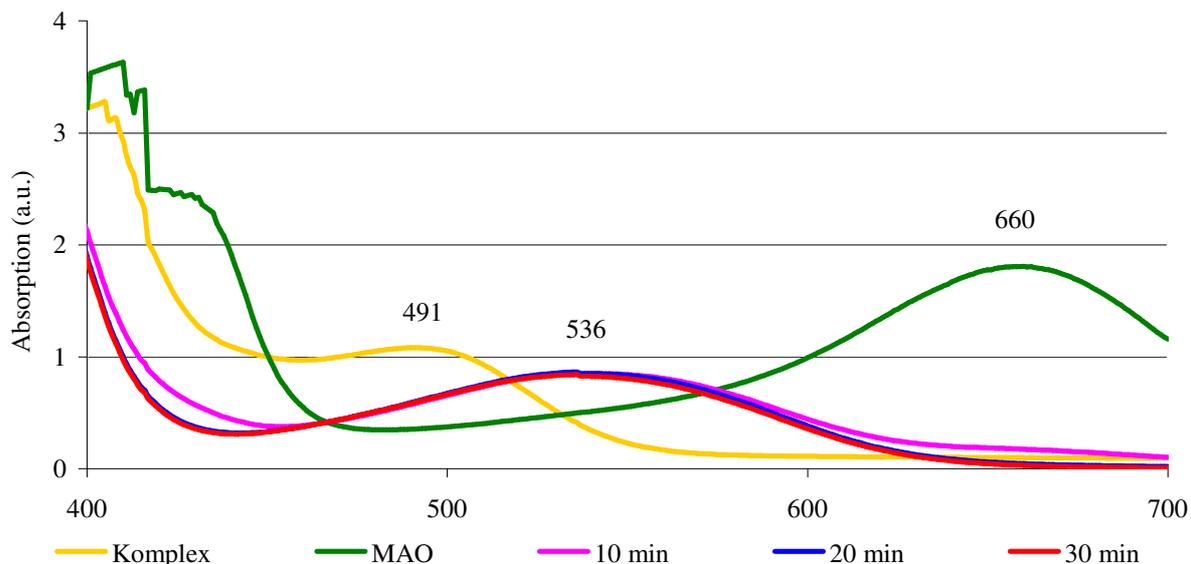


Abb. 50: UV/Vis-Spektrum von **167<sub>b</sub>** ([Al]/[Zr] : 500).

Im Falle von **167<sub>b</sub>** kommt es zu einer Rotverschiebung von insgesamt 169 nm. Dies ist mehr, als es für vergleichbare Systeme gefunden wurde (*rac*-[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)ZrCl<sub>2</sub>] 28<sup>[368]</sup> bzw. 18<sup>[379]</sup> nm (**220**), [Ph<sub>2</sub>C(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)ZrCl<sub>2</sub>] 58 nm (**222**)<sup>[378]</sup>, [Ph<sub>2</sub>C(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>)ZrCl<sub>2</sub>] 101 nm (**55**)<sup>[378]</sup>). Die entstandene Verbindung zersetzt sich jedoch sehr schnell und es bildet sich innerhalb weniger Minuten eine neue Verbindung mit einem Absorptionsmaximum bei 536 nm. Die sehr große Rotverschiebung direkt nach Zugabe spricht für einen sehr ausgeprägten Elektronenmangel, da offensichtlich die Koordination von MAO durch die beiden großen Fluorenylliganden behindert wird. Diese Tatsache macht das System zu einem potentiell hochaktiven Katalysator für die Olefinpolymerisation (siehe Kap. B 4). Die zweite Spezies scheint deutlich stabiler als die erste, ändert sich das Spektrum auch nach weiteren 20 min nur noch marginal. Vermutlich handelt es sich um eine Koordination an das Metallzentrum, welche die Elektronendichte wieder erhöht. Eine solche Umwandlung von einem zuerst schwach und dann später stärker koordinierenden System, welche beide im Bezug auf den Ausgangskomplex rotverschoben sind, wurde bereits beschrieben.<sup>[378]</sup> Eine komplette Zersetzung bzw. Umwandlung des Komplexes kann aber auch nicht

ausgeschlossen werden. Es wurden nicht genug Messwerte aufgenommen, die Halbwertszeiten beider Spezies zu bestimmen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass keine der untersuchten Verbindungen in Gegenwart eines 500-fachen Überschusses MAO (**85**) über längere Zeit stabil bleibt. In allen Fällen finden sich direkt nach dem Zusammengeben im UV/Vis-Spektrum rotverschobene LMCT-Banden für ionische Strukturen und in manchen Fällen auch blauverschobene Banden für die monomethylierten Komplexe. Nach kurzer Zeit kommt es aber zum Abbau der Verbindungen, welche durch den Verlust der LMCT-Banden beobachtet werden kann. Lediglich **167<sub>b</sub>** bildet hier eine Ausnahme, dessen rotverschobenes Sekundärprodukt über eine etwas größere Zeit stabil zu sein scheint.

Der Versuch einer zusätzlichen Stabilisierung der aktiven Metallocenophanzentren durch den Zusatz von  $\pi$ -Donatoren wie **218** und **219** brachte keinen Erfolg. Die Verbindungen zersetzten sich ebenso schnell wie ohne Stabilisatoren.

## 4 Polymerisationen

### 4.1 Allgemeines

Die dargestellten [2]Borametallophenane wurden unter genau definierten Standardbedingungen in der Ethenpolymerisation untersucht. Dabei wurden sowohl Temperatur, Druck als auch das Co-Katalysator/Katalysator Verhältnis variiert. Es wurden auch Versuche zur Heterogenisierung auf Trägermaterialien unternommen und die Co-Polymerisation mit 1-Hexen (**218**) untersucht. Für die Polymerisationen wurde ein neuer Aufbau des Experimentes entwickelt, der eine größere Variabilität bei gleichzeitig besserer Kontrolle der Versuchsparameter zuließ. Diese und bereits früher im Arbeitskreis mittels [1]Borametallophenanen dargestellte Polymere wurden zu Vergleichszwecken routinemäßig mittels DSC auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht. Ausgesuchte Polymere wurden auf ihre Zusammensetzung mittels IR-, Hochtemperatur-<sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie und/oder GPC untersucht.

In Kooperation mit der LyondellBasell Industries, Basell Polyolefine GmbH, Frankfurt wurden die Eigenschaften der Katalysatoren unter industriellen Bedingungen in homogener Phase getestet.

### 4.2 Aufbau

#### 4.2.1 Allgemeiner Aufbau

Zu Beginn wurde mit einem einfachen Aufbau eines Büchi-Glasautoklaven (500 mL) mit Heizmantel gearbeitet.<sup>[146;383]</sup> Die Menge an einströmendem Ethen wurde von einem direkt aufgesetzten Massedurchflussmesser 5680S der Marke Brooks gemessen, dessen Messwerte in Microsoft Excel<sup>®</sup> aufgezeichnet wurden. Die gesamte Apparatur (bis auf den Computer zur Auswertung) inklusive Thermostat und Gasflasche befand sich innerhalb eines Laborabzuges.

Um eine größere Variabilität der Versuchsbedingungen zu erreichen, wurde ein neuer Aufbau innerhalb zweier nebeneinander liegender Abzüge gewählt, der es ermöglichte, sowohl mehrere Gassorten (Ethen (**87**) und Propen (**223**)) als auch mehrere Reaktoren mit Gas zu versorgen (Abbildung 51).

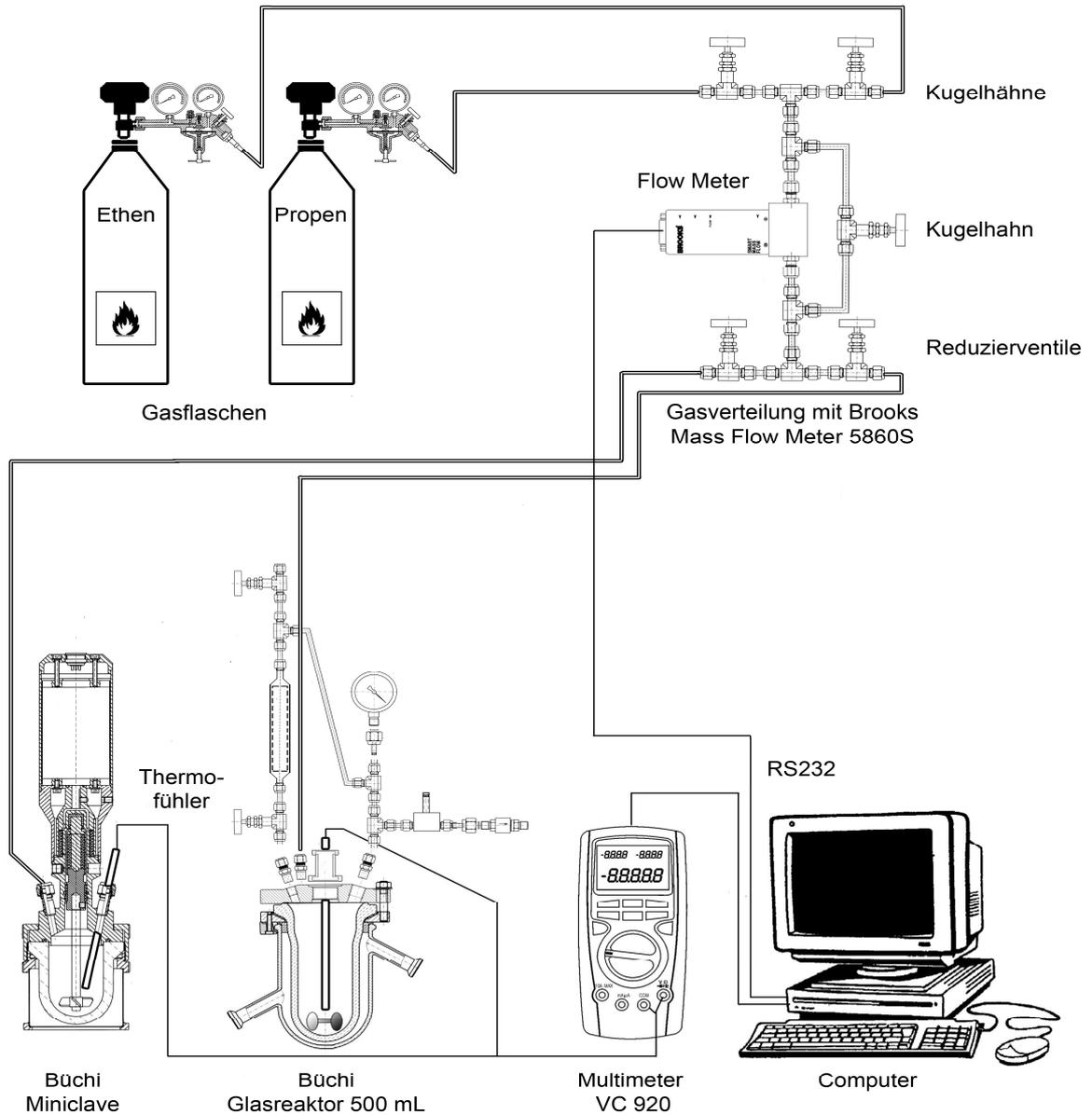


Abb. 51: Allgemeiner Aufbau Polymerisationsexperimente.

#### 4.2.2 Glasreaktor Büchi 500 mL

Der Büchi Glasreaktor 500 mL wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit mit früheren Polymerisationsergebnissen<sup>[146,383]</sup> für die Standarduntersuchungen der synthetisierten Katalysatoren verwendet. Die Nachteile des Reaktors sind neben den verhältnismäßig großen Mengen, die an Katalysator, Lösungsmittel und MAO (**85**) eingesetzt werden müssen, auch die unregelmäßige Rührleistung des eingebrachten hantelförmigen Magnetrührstabs bei großen Mengen entstandenem Polymer (Abbildung 52).

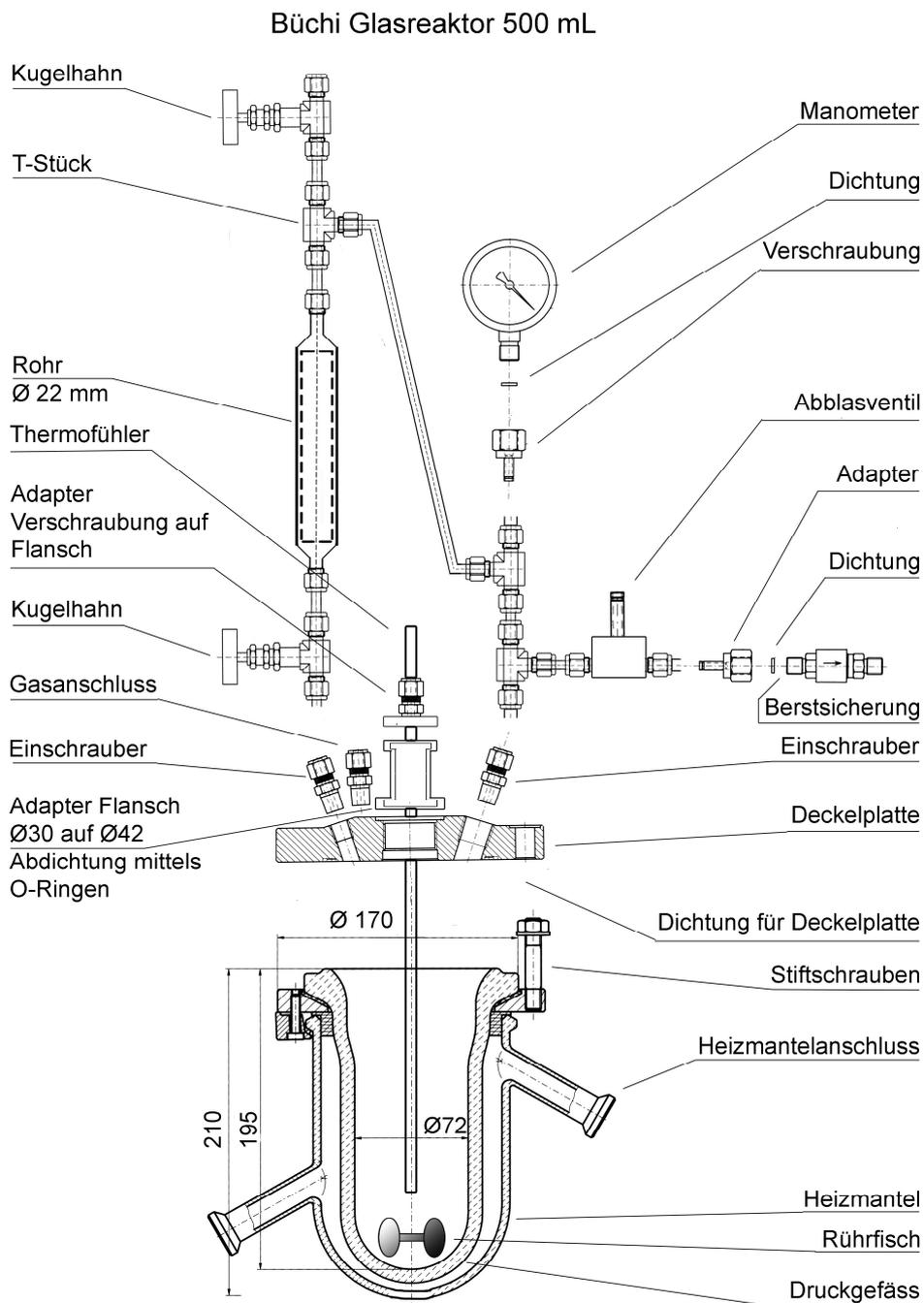


Abb. 52: Allgemeiner Aufbau Büchi Glasreaktor (frei nach Büchi Katalog 2008, alle Angaben in mm).

## 4.2.3 Hochdruckreaktor Büchi Miniclave

### 4.2.3.1 Allgemeiner Aufbau

Als zweiter Reaktor wurde ein Reaktor der Serie „Miniclave“ der Firma Büchi mit innen liegendem magnetgekoppeltem Rührwerk installiert. Der Vorteil dieses Reaktors lag vor

Allen in der Möglichkeit, bei höheren Drücken polymerisieren zu können (bis max. 50 bar). Um die Polymerisation, genau wie beim 500 mL Glasreaktor auch, durch Zugabe des Katalysators zu einer Ethen-gesättigten Toluol/Co-Katalysator-Lösung starten zu können, wurde ein 25.0 mL Tropftrichter aus Edelstahl aus Teilen der Firma Swagelok<sup>®</sup> bzw. baugleichen Teilen der Firma Parker<sup>®</sup> konstruiert (Abbildung 53).

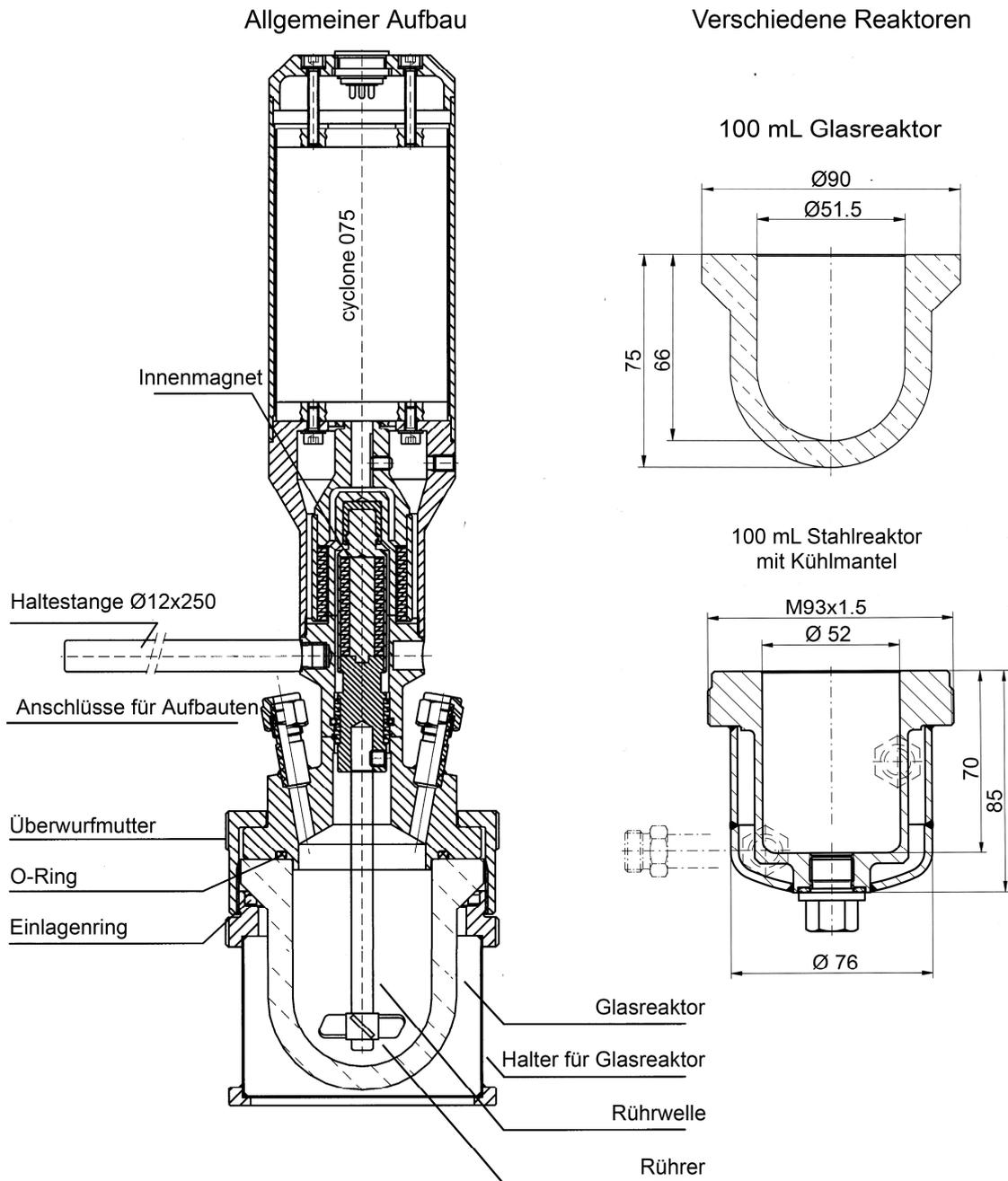


Abb. 53: Allgemeiner Aufbau Büchi Miniclave (frei nach Büchi Katalog 2008, alle Angaben in mm).

4.2.3.2 Aufsätze

Da der Reaktor mit mehreren Aufschraubanschlüssen versehen ist, ist es möglich, die Experimente variabel zu gestalten, da verschiedene Aufsätze, wie z.B. unterschiedlich starke Überdruckventile oder Gaseinleitungsrohre schnell ausgewechselt werden können. Die standardmäßig installierten Aufsätze zeigt Abbildung 54.

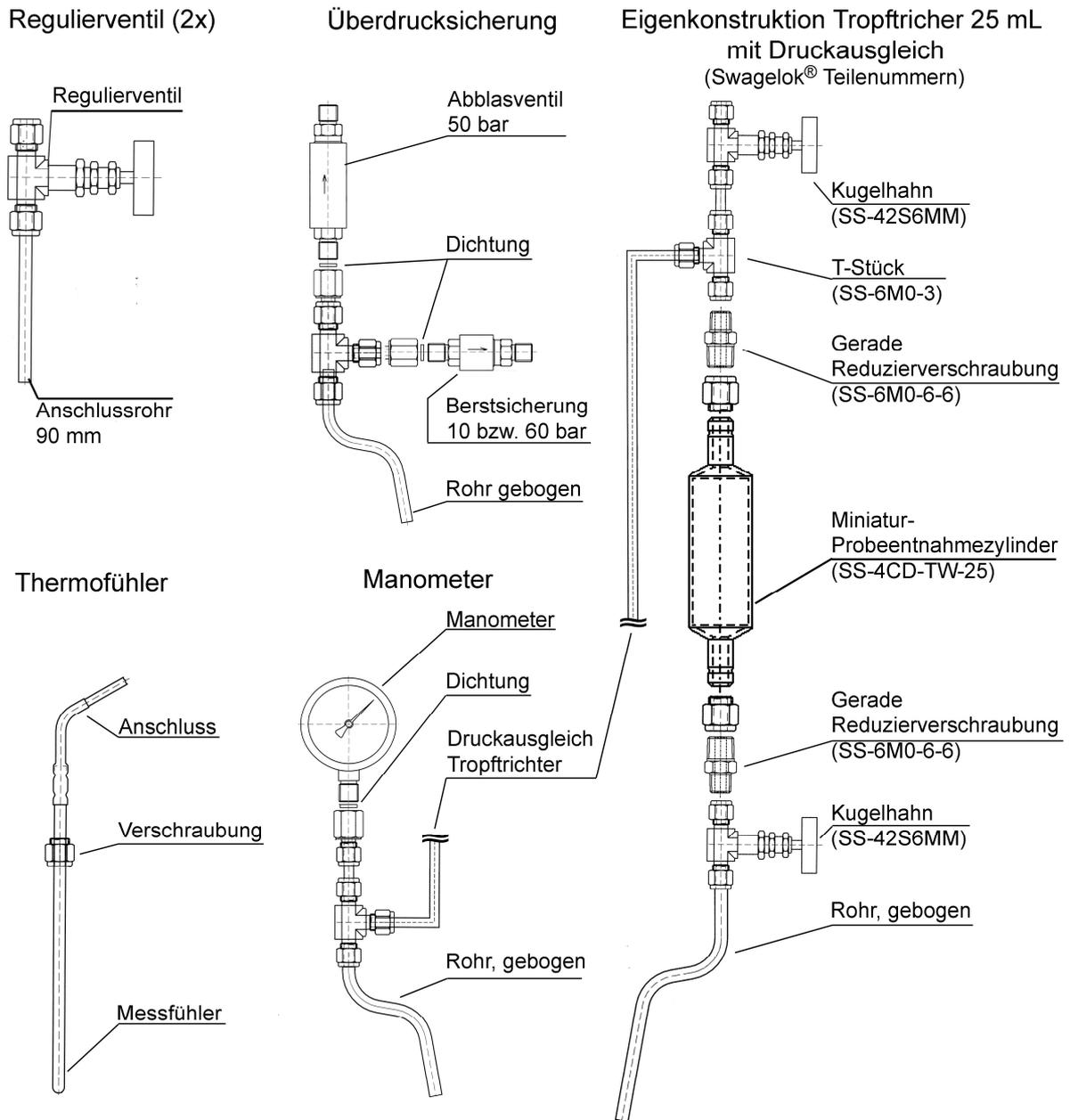
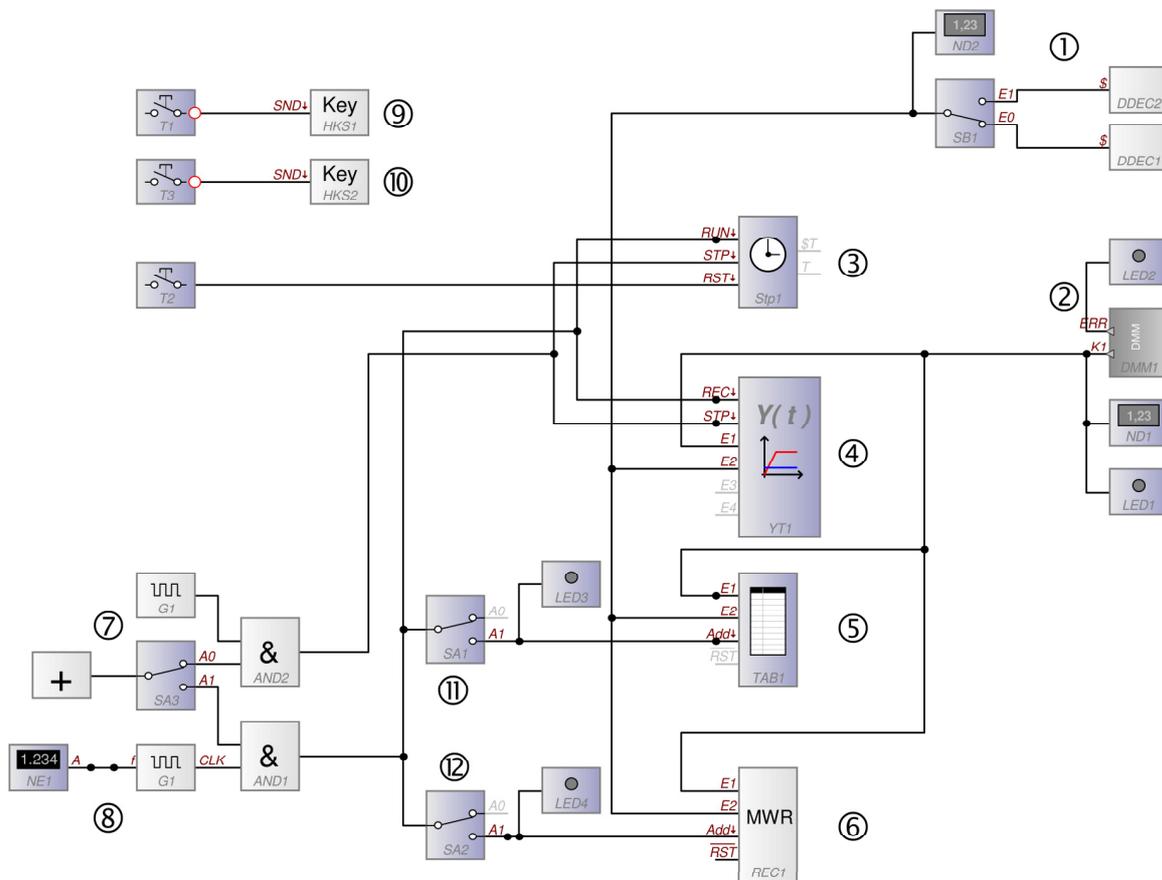


Abb. 54: Standard Büchi Miniclave Aufsätze (frei nach Büchi Katalog 2008, alle Angaben in mm).

### 4.3 Steuerungsprogramm

Auch der Temperaturverlauf einer Polymerisationsreaktion kann entscheidende Hinweise auf optimale Polymerisationsbedingungen bzw. die Prozessführung geben. Deshalb wurden interne Temperaturfühler installiert, die es möglich machen, Temperaturkurven mit möglichst kurzen Messintervallen zu schreiben. Um sowohl die Temperatur des Reaktors als auch den Gasfluss während der Polymerisationsexperimente optimal beobachten zu können, wurde mittels „ProfiLab-Expert 4.0“<sup>®</sup>,<sup>[384]</sup> ein eigenes Programm entwickelt (Abbildung 55 und 56). Das Programm erlaubt Temperatur und Gasfluss gleichzeitig auszuwerten, grafisch darzustellen, zu speichern und am Ende der Reaktion die gemessenen Daten an Microsoft Excel<sup>®</sup> zur weiteren Auswertung zu exportieren. Das Programm liest die gelieferten Messwertdaten unterschiedlich ein: die Daten des seriell angeschlossenen Massedurchflussmessers werden über das externe Programm „Smart DDE V1.2“ der Firma Brooks<sup>[385]</sup> über den DDE Kanal [338] als Normliter/h oder den Kanal [339] als Prozent des maximalen Flusses (10 l<sub>n</sub>/h) an das Programm übergeben (①). Das Multimeter Voltcraft VC920 kann direkt über die serielle Schnittstelle angesprochen werden (②). Eine zentrale Stoppuhr (③) startet bei Reaktionsbeginn (Schalter ⑦) die Datenaufzeichnung in einen graphischen Schreiber (④), einer Tabelle (⑤) innerhalb des Programms und einer separaten ASCII-Datei (⑥). Die Aufzeichnungsfrequenz kann dabei manuell eingestellt werden (⑧). Am Ende der Polymerisation können die aufgezeichneten Daten über einen Schalter (⑨) zur Weiterverarbeitung in eine selbst erstellte Vorlage in Microsoft Excel<sup>®</sup> importiert werden.



- |   |  |    |                                 |
|---|--|----|---------------------------------|
| 1 | DDE Schnittstelle für die Datenkommunikation mit dem Massedurchflussmesser (mit Anzeige) | 6  | Messwertrecorder (Datei) An/Aus |
| 2 | Anbindung des Multimeters als Temperatursensor (mit Anzeige)                             | 7  | Schalter                        |
| 3 | Stoppuhr   | 8  | Messintervall Einstellung       |
| 4 | Y(t)-Schreiber   | 9  | Übergabe an Microsoft Excel     |
| 5 | Datentabelle   | 10 | Zurücksetzen der Werte          |
|   |  | 11 | Tabelle An/Aus                  |
|   |  | 12 | Messwertrecorder An/Aus         |

Abb. 55: Selbst entwickeltes „ProfiLab-Expert 4.0“<sup>®</sup> Programm zur Datenauswertung des Massedurchflussmessers/Innenthermometers<sup>[384]</sup>.

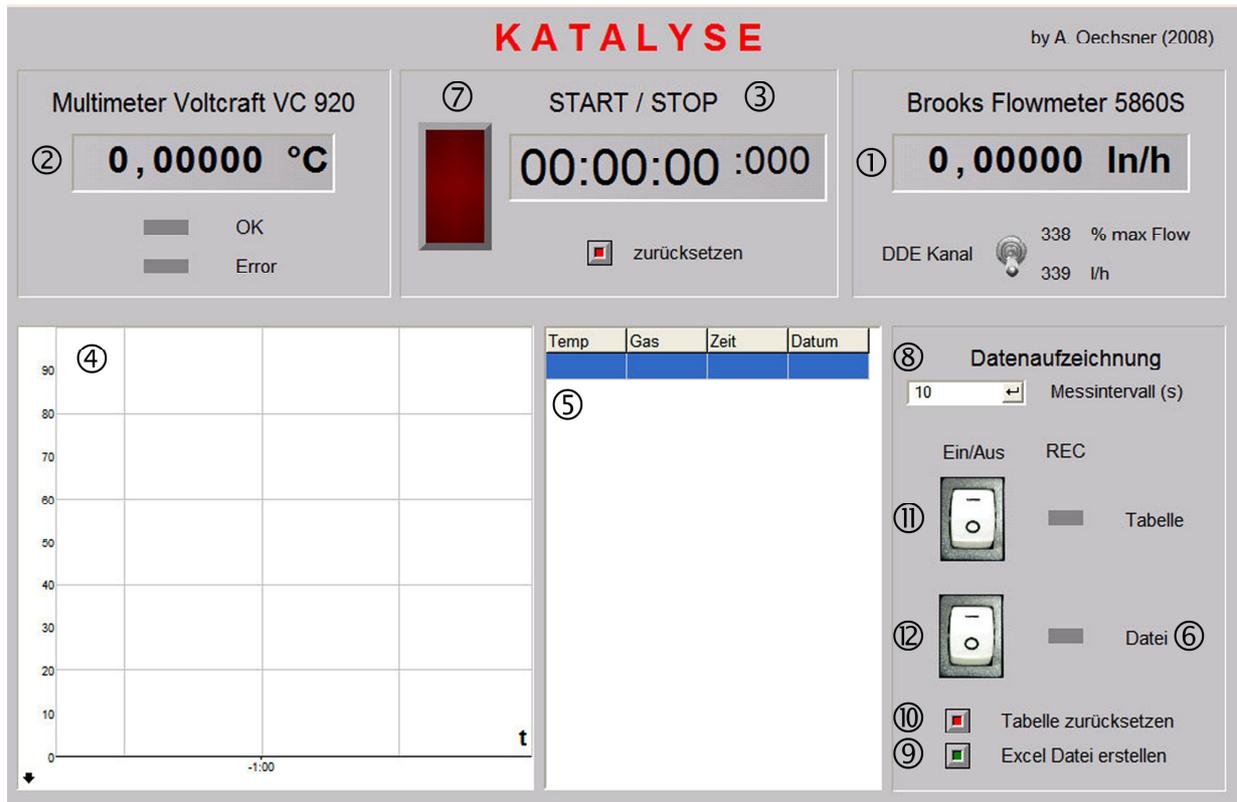


Abb. 56: Benutzeroberfläche des Programms (Erläuterungen siehe Abb. 55).

## 4.4 Homopolymerisation von Ethen (87)

### 4.4.1 Aktivitäten unter Standardbedingungen

Die Polymerisationsaktivitäten der [2]Borametallocenophane und verwandter Verbindungen wurde untersucht. Als Vergleichssubstanzen dienten  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2]$  (**86**) und zwei industriell verwendeten Katalysatoren: Das unverbrückte Eurecen<sup>®</sup> 5031 (**221<sub>a</sub>**) und das Me<sub>2</sub>Si-verbrückte Zirkonocenophan Eurecen<sup>®</sup> 5037 (**224**) der Firma Chemtura<sup>®</sup>. Ebenfalls wurden die Aktivitäten mit denen der [1]Borametallocenophane verglichen, die hier im Arbeitskreis dargestellt und untersucht wurden (Abbildung 57 und 58).<sup>[146]</sup>

Standard-Polymerisationsexperimente wurden im 500 mL Büchi Glasreaktor bei 2.00 bar Ethendruck (**87**), 4 500 Äq. MAO (**85**) und 60.0 °C durchgeführt. Verbrauchtes Gas wird nachgeliefert und der Druck konstant bei 2.00 bar gehalten. Diese Bedingungen hatten sich in vorausgegangenen Arbeiten als optimal für [n]Borametallocenophane und verwandte Verbindungen erwiesen.<sup>[146;383;386]</sup>

Zeit [min]	43 <sub>a</sub>	43 <sub>b</sub>	43 <sub>c</sub>	159 <sub>a</sub>	159 <sub>b</sub>	161 <sub>a</sub>	161 <sub>b</sub>	167 <sub>b</sub>	167 <sub>c</sub>	217
5	4 020	5 400	5 448	8 196	3 660	7 530	n.d.	7 500	3 625	7 963
5	4 188	5 688	4 272	5 640	3 732	6 780	n.d.	7 020	3 758	8 423
10	1 740	3 396	2 646	3 336	2 064	3 390	2 235	4 347	1 836	3 912
10	1 848	2 934	2 910	3 096	2 022	3 336	2 618	4 098	1 908	4 152
15	1 364	2 800	1 724	3072	1 976	2 659	1 443	4 644	1 407	2 946
15	1 272	2 852	1 628	2 928	1 388	2 504	1 612	4 516	1 332	4 025
60	580	845	472	730	373	762	582	1 391	506	885
60	525	998	410	243	439	942	552	1 929	458	907

Ø										
5	4 104	5 544	4 860	6 918	3 696	7 155	n.d.	7 260	3 692	8 193
10	1 794	3 165	2 910	3 216	2 043	3 363	2 427	4 223	1 872	4 032
15	1 318	2 826	1 676	3 084	1 999	2 582	1 528	4 580	1 370	3 486
60	553	922	441	487	406	852	567	1 660	482	896

Tabelle 11: Aktivitäten  $[\frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat}\cdot\text{h}}]$  der untersuchten Katalysatoren.

Die Aktivität  $[\frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat}\cdot\text{h}}]$  jedes Katalysators wurde aus den erhaltenen Polymerausbeuten berechnet. Hierzu wurde jeweils der Durchschnittswert aus acht verschiedenen Polymerisationsexperimenten errechnet, bei denen jeweils zwei Mal 5, 10, 15 und 60 Minuten lang polymerisiert wurde (Tabelle 11). Lediglich bei **161<sub>b</sub>**, wurden die 5 Minuten Versuche

nicht mit in die Berechnung einbezogen, da der Katalysator eine Aktivierungszeit von ca. 7 min aufweist. Alle Polymerisationsausbeuten und katalytischen Details zu den untersuchten Katalysatoren finden sich im Experimentellen Teil dieser Arbeit.

Im Vergleich mit unverbrücktem Zirkonocendichlorid zeigt sich, dass die Aktivitäten der [2]Borazirkonocenophane **43<sub>b</sub>**, **159<sub>a</sub>**, **161<sub>a</sub>** und **167<sub>b</sub>** um einen Faktor zwei bis drei höher sind. An die Aktivität des Besten im Rahmen der vergleichsweise mituntersuchten industriellen Katalysatoren (Katalysator **224**) reichen sie jedoch nicht heran. Auch im Vergleich zu den im Arbeitskreis dargestellten [1]Borametallophenanen (**63<sub>a-d</sub>**, **225** und **226**)<sup>[146]</sup> zeigen sie im allgemeinen geringere Aktivitäten. Betrachtet man die Ergebnisse bei verschiedenen langen Polymerisationsdauern, so zeigt sich ein deutlicher Abfall bei längeren Polymerisationsdauern. Dieser Effekt, der wahrscheinlich sowohl durch die zunehmende Diffusionskontrolle der Reaktion, als auch durch irreversible Deaktivierungsprozesse hervorgerufen wird, wurde auch schon bei ähnlichen Verbindungen beobachtet.<sup>[387]</sup>

Im Vergleich gleicher Ligandensysteme mit unterschiedlichen Gruppe 4 Zentralmetallen sieht man, dass Zirkonocene höhere Aktivitäten als Hafnocene und Titanocene zeigen. So hat bei den Biscyclopentadienyl-substituierten Metallophenanen der Zirkoniumvertreter (**43<sub>b</sub>**) eine Aktivität von  $3\,114 \frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat} \cdot \text{h}}$ , der Hafnium-Komplex (**43<sub>c</sub>**)  $2\,472 \frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat} \cdot \text{h}}$  und das Titanocenophan (**43<sub>a</sub>**) nur  $1\,942 \frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat} \cdot \text{h}}$ .

Betrachtet man die sterischen und elektronischen Effekte der eingesetzten Liganden, so zeigt sich bei den Zirkonocenophanen **43<sub>b</sub>**, **159<sub>a</sub>**, **161<sub>a</sub>** und **167<sub>b</sub>**, dass die Aktivitäten entgegen der Erwartung hin zu den größeren Arylsystemen steigen. Bei den Hafnocenophanen zeigt sich jedoch ein umgekehrter Trend, die Aktivitäten sinken.

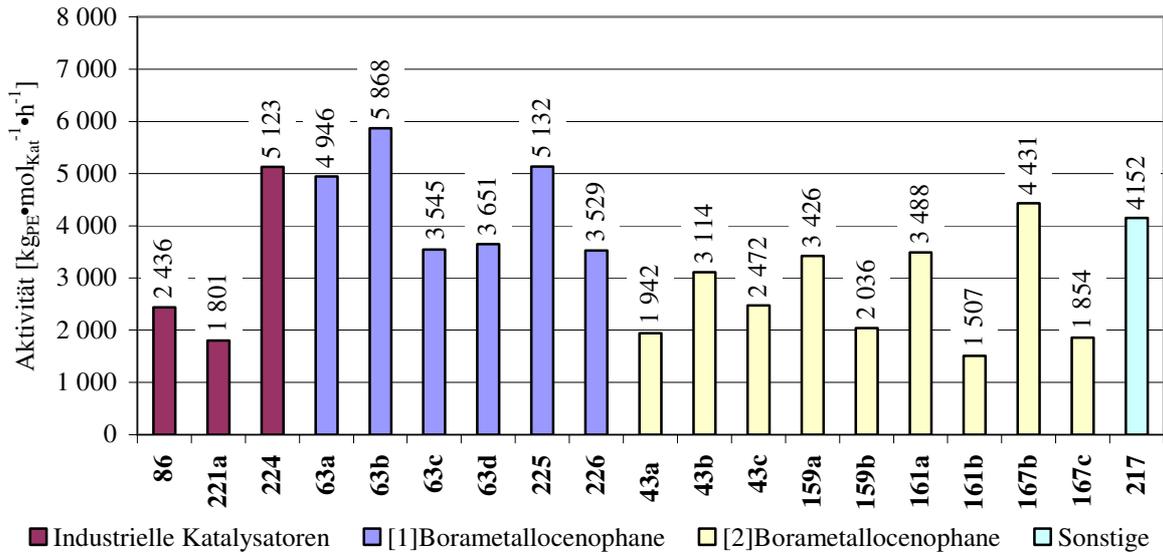


Abb. 57: Katalytische Aktivitäten [ $\frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat} \cdot h}$ ] der untersuchten Verbindungen im Vergleich zu industriellen Katalysatoren<sup>[146]</sup> und [1]Borametalloenophanen.<sup>[146]</sup>

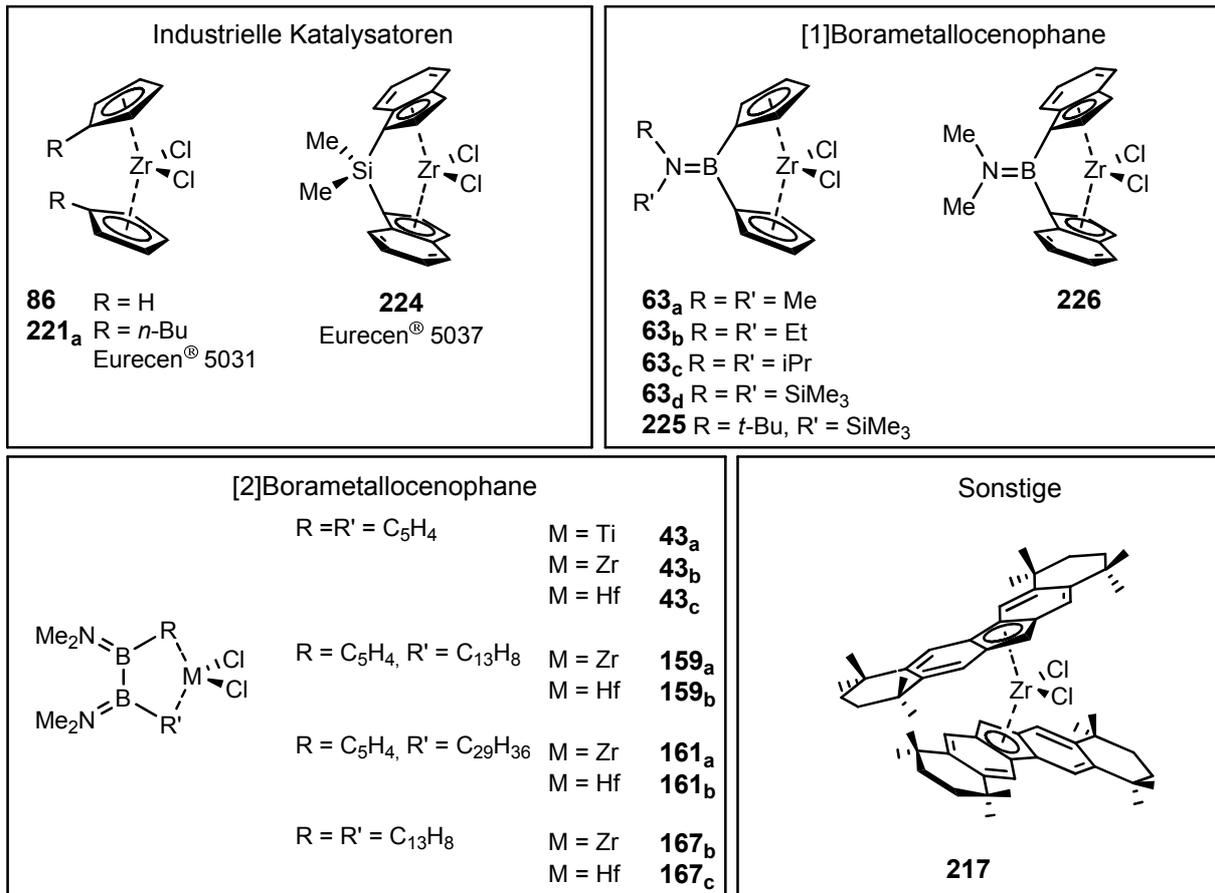


Abb. 58: Unter Standardbedingungen getestete [2]Borametalloenophane und Referenzkatalysatoren.

#### 4.4.2 Aktivität in Abhängigkeit der eingesetzten MAO (85) Menge

Um die Versuchsbedingungen weiter zu optimieren, wurden die Versuchsparameter variiert. Das optimale Katalysator/MAO (85) Verhältnis wurden am Beispiel von **159<sub>a</sub>** an Hand von Polymerisationsexperimenten mit unterschiedlichen Überschüssen MAO (85, 10 – 4 578 Äq.) bestimmt (Abbildung 59). Hierbei zeigt sich, dass die Aktivität auch nach dem zu erwartendem ersten sprunghaften Anstieg mit zunehmendem MAO Überschuss (85) stark ansteigt. Berücksichtigt man aber, dass nach der Aufarbeitung ein Teil der Abbauprodukte des Co-Katalysators im Polymer verbleiben und rechnet man deren Anteil aus der Ausbeute heraus, so zeigt sich, dass der Aktivitätsanstieg geringer ausfällt. Um den Anteil der Abbauprodukte zu bestimmen, wurden definierte Mengen **85** mit methanolischer HCl und MeOH aufgearbeitet, wie für die Polymerisationsexperimente beschrieben. Aus diesen Ergebnissen wurde eine Regressionsgerade erstellt und der entsprechende Anteil aus der Ausbeute herausgerechnet (Details siehe Anhang, Abbildung 96).

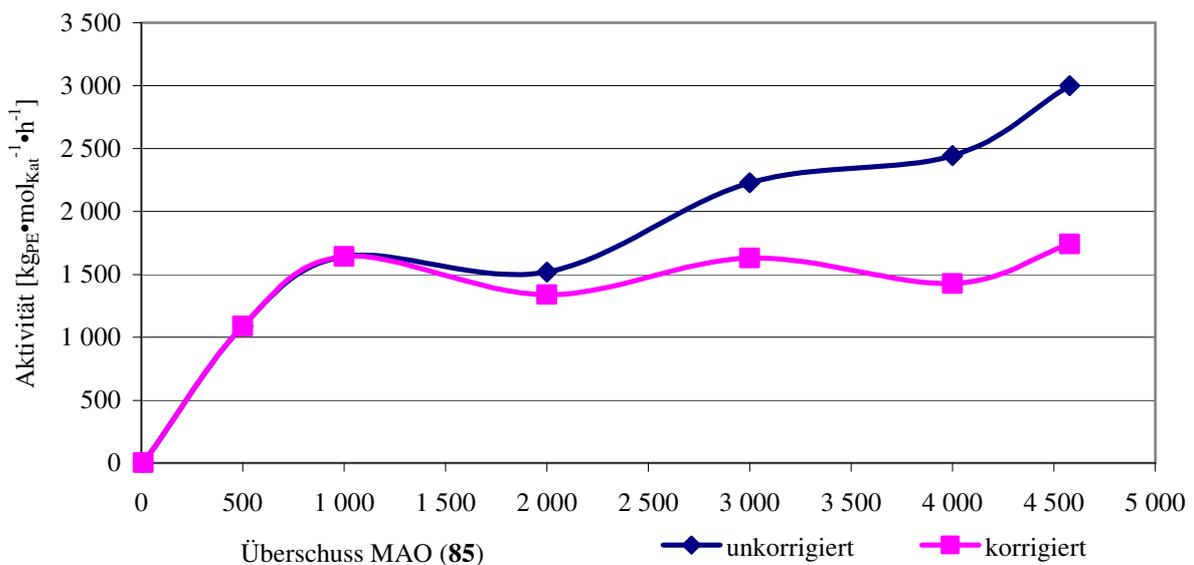


Abb. 59: Katalytische Aktivitäten [ $\frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat} \cdot h}$ ] von **159<sub>a</sub>** in Abhängigkeit vom MAO-Überschuss (**85**).

#### 4.4.3 Aktivität in Abhängigkeit der eingesetzten Katalysatormenge

Für den Büchi „Miniclave“ Reaktor wurden ebenfalls die optimalen Versuchsbedingungen für Reaktionen unter höheren Ethendrücken untersucht. Hierfür wurde ein Druck von 7.00 bar, 40.0 mL Lösungsmittel und ein MAO Überschuss (85) von 4 578 Äquivalenten gewählt (Abbildung 60).

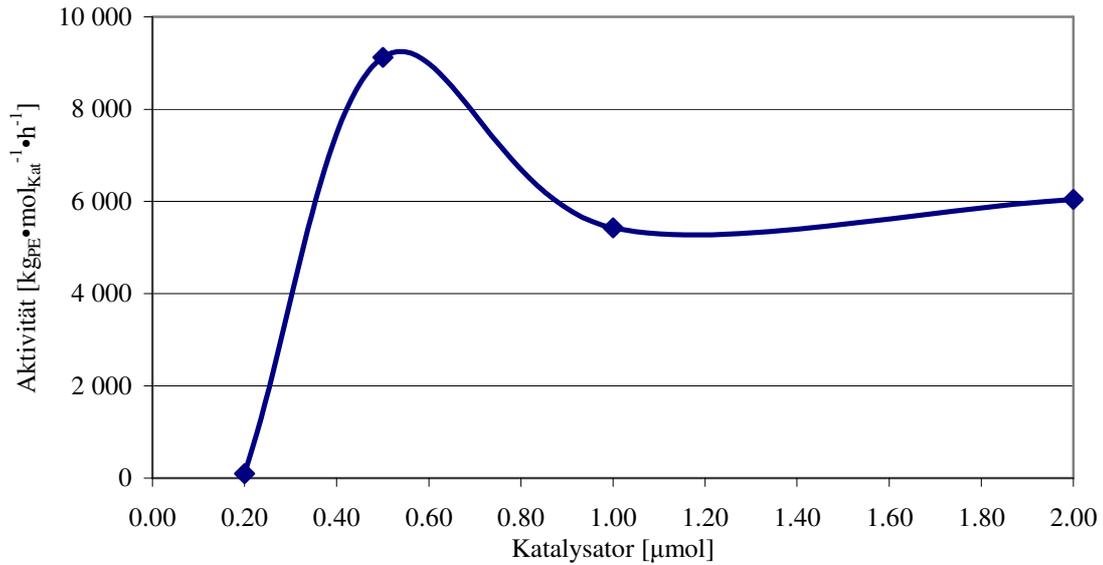


Abb. 60: Katalytische Aktivitäten  $[\frac{kg_{PE}}{mol_{Kat} \cdot h}]$  von **159<sub>a</sub>** in Abhängigkeit der eingesetzten Katalysatormenge.

Die höchste Aktivität erzielt man bei den gegebenen Bedingungen mit einer Katalysatormenge von 0.50 µmol. Bei höheren Stoffmengen erhält man so viel Polymer, dass das Reaktionsgefäß während der Reaktion komplett mit Polymer gefüllt ist und die Reaktion zunehmend diffusionskontrolliert verläuft.<sup>[146]</sup> Festzustellen bleibt, dass es also nicht möglich ist, die Standard-Versuchsbedingungen des 500 mL Glasreaktors bei 2.00 bar auf das kleinere Volumen und den höheren angelegten Druck des „Miniclave“-Reaktors zu übertragen. Aus versuchsbedingten Gründen soll aber von einer Katalysatormenge von 1.00 µmol ( $\frac{1}{10}$  des Standards im 500 mL Glasreaktor) als Standardbedingungen ausgegangen werden.

#### 4.4.4 Aktivität in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur

Da es bekannt ist, dass die Polymerisationstemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Polymerisation hat, wurde auch die Aktivität als Funktion der Temperatur untersucht (Abbildung 61). Die Aktivität des Katalysators steigt tendenziell mit zunehmender Temperatur, auch wenn die Messungen bei 50 °C und 70 °C hier vom Trend abweichen.

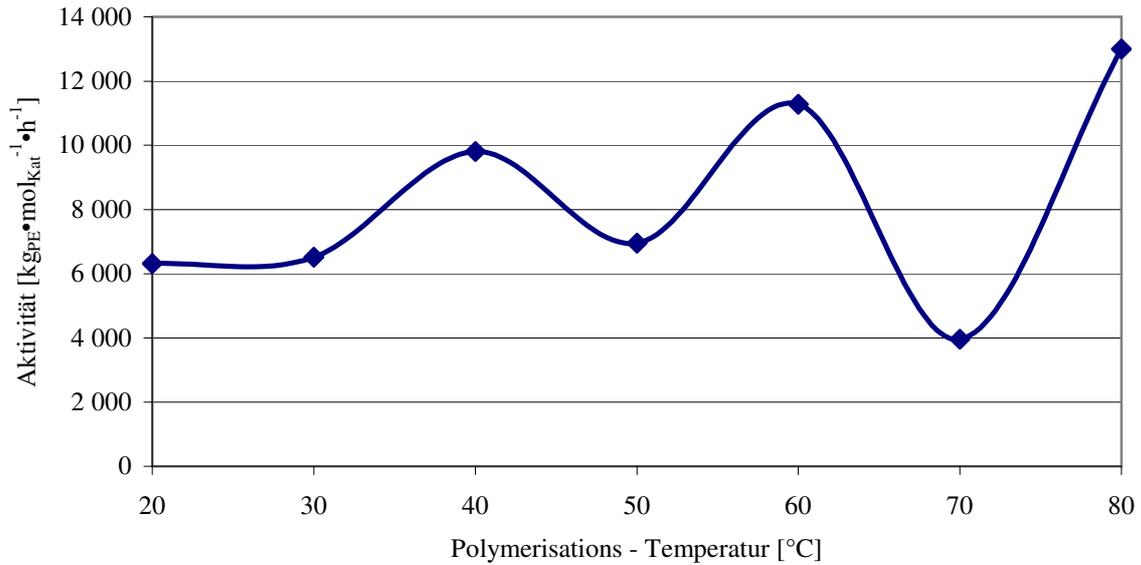


Abb. 61: Katalytische Aktivitäten [ $\frac{\text{kgPE}}{\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}}$ ] von **159<sub>a</sub>** in Abhängigkeit von der Polymerisations-Temperatur.

Die hohe Aktivität und damit die Stabilität des Katalysators bei 80 °C ist bemerkenswert, da die Temperatur der Reaktionsmischung nach kurzer Aktivierung auf nahezu 100 °C ansteigt und fast die gesamte Reaktionsdauer bei ca. 90 °C konstant bleibt. Dass der Katalysator thermisch nicht deaktiviert wird, kann auch an dem konstant hohen Gasfluss abgelesen werden, der sich nach kurzem Überschreiten am Anfang auf den maximalen Anzeigelevel von ca. 18 l<sub>n</sub>/h Ethen (**87**) einstellt (Abbildung 62).

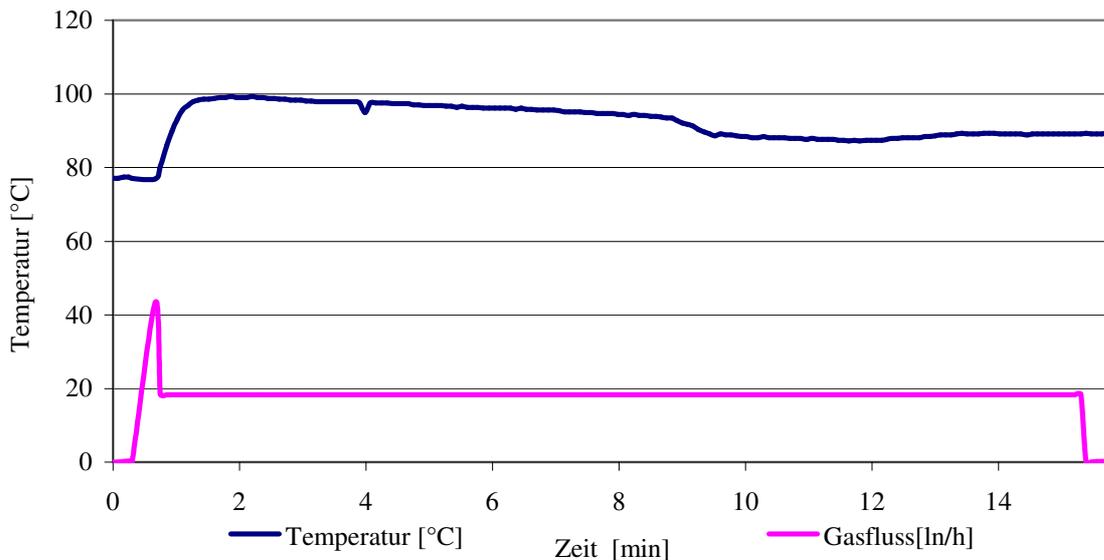


Abb. 62: Temperatur und Gasfluss während der Polymerisation von Ethen mit **159<sub>a</sub>** (80 °C, 7.00 bar, 4 578 Äq. MAO (**85**), 15 min).

Der Einfluss der verschiedenen Versuchsparameter auf die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Polymers wird in Kapitel B 4.4.6 näher untersucht.

### 4.4.5 Aktivität von heterogenisierten Katalysatoren

Die Industrie sucht aus verfahrenstechnischen Gründen nach Möglichkeiten, die Polymerisationen heterogen ablaufen zu lassen. Daher sind Trägermaterialien von großem Interesse. Ein Beispiel hierfür sind käuflich erwerbbar, mikroporöse polymere Trägersysteme, die bereits in der Industrie Anwendung finden.<sup>[388]</sup> Es handelt sich hierbei um mikroporöse Pulver aus Polypropylen, verschiedenen Arten von Polyethylenen oder Polyamid. Sie weisen eine sehr große Oberfläche auf, auf die Flüssigkeiten oder Substanzschmelzen über Kapillarkräfte physisorbiert werden können. Selbst bei maximaler Beladung mit Katalysatorlösung bleiben die Pulver jedoch trocken und damit einfach industriell zu verarbeiten.<sup>[281]</sup>

Exemplarisch wurde das Trägern von **159<sub>a</sub>** auf dem Accurel<sup>®</sup> MP 1000 Träger (Polypropylen-Pulver, Teilchengröße < 1500  $\mu\text{m}$ ) der Firma Membrana<sup>®</sup> untersucht.<sup>[281]</sup> Hierzu wurde der getrocknete Träger mit der gewünschten Menge an Katalysator (als Lösung in Toluol) und MAO (**85**) versetzt und alle leichtflüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Das Pulver wurde anschließend in den mit Toluol (200 mL) gefüllten Reaktor eingebracht. Das Reaktionsgefäß wurde verschlossen und die Reaktion sofort durch Aufpressen

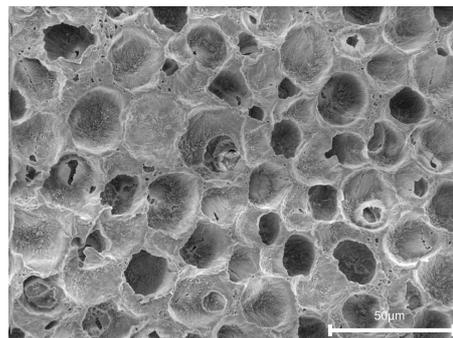


Abb. 63: Mikrostruktur eines Accurel<sup>®</sup> MP100/PP Trägers (Mit freundlicher Genehmigung der Membrana<sup>®</sup> GmbH).

von Ethen (**87**, 2.00 bar) gestartet. Die erhaltene Aktivität von lediglich  $248 \frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat}\cdot\text{h}}$  liegt jedoch deutlich unter den ungeträgerten Systemen, die bei den definierten Standard-Polymerisationsbedingungen eine Aktivität von durchschnittlich  $487 \frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat}\cdot\text{h}}$  aufweisen. Dies kann jedoch durch die Abbauprozesse des Katalysators verursacht sein, die mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht wurden (siehe Kapitel B 3.4). Zusätzliche Versuche mit **167<sub>b</sub>** wurden deshalb ohne eine vorherige Aktivierung durchgeführt und der Co-Katalysator wurde stattdessen im Reaktor vorgelegt. Die Aktivität sinkt hierbei im Vergleich zum ungeträgerten

Katalysator von  $1929 \frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat}\cdot\text{h}}$  auf  $885 \frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat}\cdot\text{h}}$ . Weitere Versuche zeigen jedoch, dass der Katalysator nicht sehr fest auf dem Trägermaterial gebunden ist und er sich vermutlich schon vor dem Beginn der Katalyse teilweise wieder in Lösung befindet. So war es möglich, ihn mit 200 mL Toluol herunterzuwaschen und die Waschlösung als Katalysator (Aktivität  $181 \frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat}\cdot\text{h}}$ ) zu verwenden. Das gewaschene Polymer hingegen zeigt eine Aktivität von  $239 \frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat}\cdot\text{h}}$  in der Olefinpolymerisation. DSC Untersuchungen deuten aber darauf hin, dass nur sehr wenig Polyethylen erzeugt wurde, denn man findet im Spektrum nur noch den Schmelzpunkt des Polypropylens, aus dem der Träger besteht. Interessanterweise verlieren aber sowohl der gewaschene Träger als auch die Waschlösung ihre katalytische Aktivität, wenn im HV das Lösungsmittel entfernt wurde. Ein Grund hierfür konnte nicht exakt ermittelt werden, es wird jedoch vermutet, dass Verunreinigungen aus dem Trägermaterial (z.B. Öle aus der Herstellung der Porenstruktur) dafür verantwortlich sind.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass es prinzipiell möglich ist, die Katalysatoren mittels porösen Trägern in die feste Phase zu überführen, aber der Katalysator nicht irreversibel auf den Träger gebunden ist und durch das Trägern ca. die Hälfte seiner Aktivität verliert.

### 4.4.6 Untersuchungen der erhaltenen Polymere

#### 4.4.6.1 GPC-Analysen

Bei der Synthese von Makromolekülen entstehen in der Praxis Moleküle, die bei gleicher chemischer Konstitution unterschiedlich in Bezug auf den Polymerisationsgrad sind und somit unterschiedliche Molmassen besitzen. Zur vollständigen Beschreibung eines Polymers gehört daher die Angabe seiner Molmassenverteilungs-Kurve, wie sie über unterschiedliche Messmethoden, wie z.B. Massenspektrometrie, Viskosimetrie, Osmometrie oder Lichtstreuung ermittelt werden kann. Für Polyethylen hat sich vor allem die Hochtemperatur Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bewährt. Statt der gesamten Verteilung gibt man aber meist Molmassenmittelwerte  $M_n$ ,  $M_w$  und deren Verhältnisse ( $U$ , PDI) an (Formel 1).

Zahlenmittel $M_n$	Massenmittel $M_w$
$M_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i}$	$M_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i}$
Polydispersitätsindex <b>PDI</b>	Uneinheitlichkeit <b>U</b>
$PDI = \frac{M_w}{M_n}$	$U = \frac{M_w}{M_n} - 1$

M = Molmasse  
 n = Anzahl  
 i = Laufzahl

Formel 1: Berechnung wichtiger Parameter von Polymeren.

Die Molmassenverteilung hängt dabei stark von der Polymerisationsart und den Polymerisationsbedingungen ab.

In Zusammenarbeit mit der LyondellBasell Industries, Basell Polyolefine GmbH wurden die mit den selbst synthetisierten Katalysatoren erzeugten Polyethylene auf ihre mittlere Molmasse und deren Verteilung hin untersucht. Abbildung 64 zeigt die durchschnittlichen Molekulargewichte  $M_w$  der Polymere im Vergleich zu denen der Referenzverbindungen.

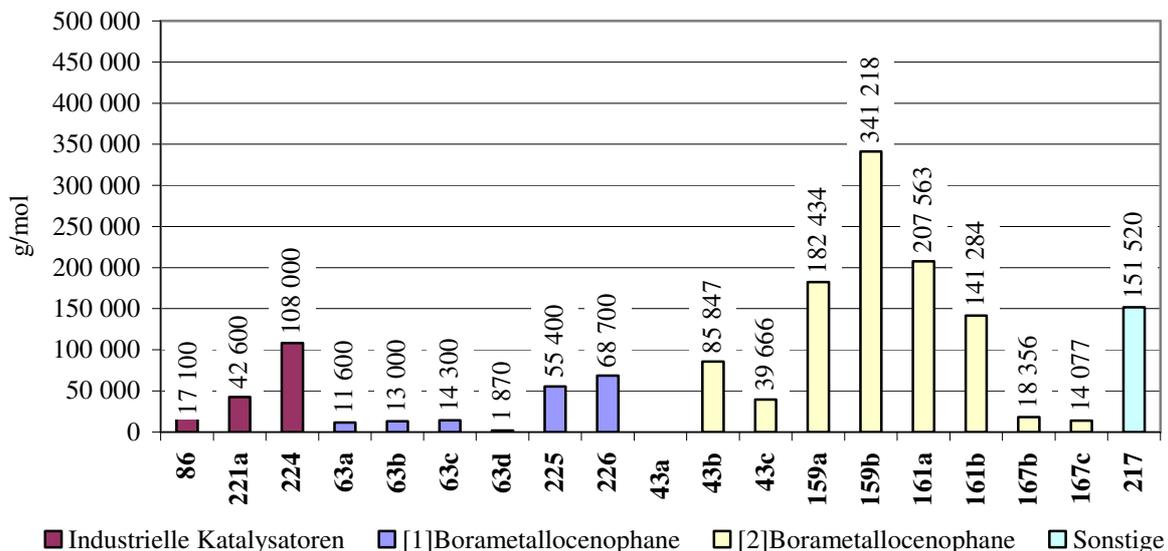


Abb. 64:  $M_w$  der Polymere (60 °C, 2 bar, 4 578 Äq. MAO (85), 60 min; 43<sub>b</sub>, 5 min, höchste Ausbeute, zweite Messung).

Wie man sieht, zeigen die [2]Borallocenophane deutlich höhere mittlere Molekulargewichte als die Vergleichsverbindungen. Besonders **159<sub>b</sub>**, mit einem Molekulargewicht von durchschnittlich 341 218 g/mol tritt hier positiv hervor. Vermutlich führt eine größere Flexibilität und geringere Spannung im Katalysator zu stabileren Systemen, die in der Lage sind, längere Ketten zu produzieren.

#### 4.4.6.2 Differenz-Wärmestrom-Kalorimetrie (DSC),

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung der Eigenschaften bietet die dynamische Differenz-Wärmestrom-Kalorimetrie (DSC), welche Aussagen über die Wärmekapazitäten der Polymere geben kann. Bei dieser Methode werden die Polymerprobe und ein Standard so aufgeheizt, dass sie sich stets bei den gleichen Temperaturen befinden. Man misst über die Zu- bzw. Abnahme der elektrischen Leistung die Änderung der zugeführten Wärme im Bezug zur Zeit. Auftretende kalorische Effekte werden gemessen, wobei negative Signale durch endotherme Prozesse, wie z.B. das Schmelzen, hervorgerufen werden.<sup>[389]</sup> Da die Wärmekapazitäten von Polyethylen-Standards bekannt sind, kann man über die Messwerte Aussagen über andere Eigenschaften, wie z.B. die Kristallinität treffen. Die Proben werden in einem Einweg Alu-Standard-Tiegel (40 µL) mittels einer speziellen Testroutine („PE-Crystallinity-Programm“) der „STARe Software 9.01“<sup>[390]</sup> mit einer Heizrate von 10 K/min in einem Bereich von 20 – 170°C aufgeheizt, definiert wieder auf 50 °C abgekühlt und anschließend noch ein zweites Mal gemessen. Die zweite Aufheizung ist nötig, da der erste Messvorgang noch zu sehr durch die thermische und mechanische „Vorgeschichte“ des Polymers (Verarbeitungseinflüsse, Kristallisationsgrad und Einsatztemperaturen) beeinflusst wird. Durch eine zweite Aufheizung wird eine definierte „Probenvorgeschichte“ geschaffen, so dass der Vergleich materialspezifischer Kennwerte besser möglich ist.<sup>[391]</sup>

Wie Abbildung 65 zeigt, sind die Kristallinitäten der mit [n]Borallocenophanen (n = 1, 2) erzeugten Polymere geringer als die der industriellen Vergleichssubstanzen (**86**, **221<sub>a</sub>** und **224**). Ein allgemeiner Trend lässt sich aus den Ergebnissen aber nicht ableiten, auch wenn bekannt ist, dass die Kristallinität mit zunehmendem Molekulargewicht der Proben abnimmt<sup>[392]</sup> wie es z.B. bei dem mit **159<sub>b</sub>** erzeugten Polymer beobachtbar ist.

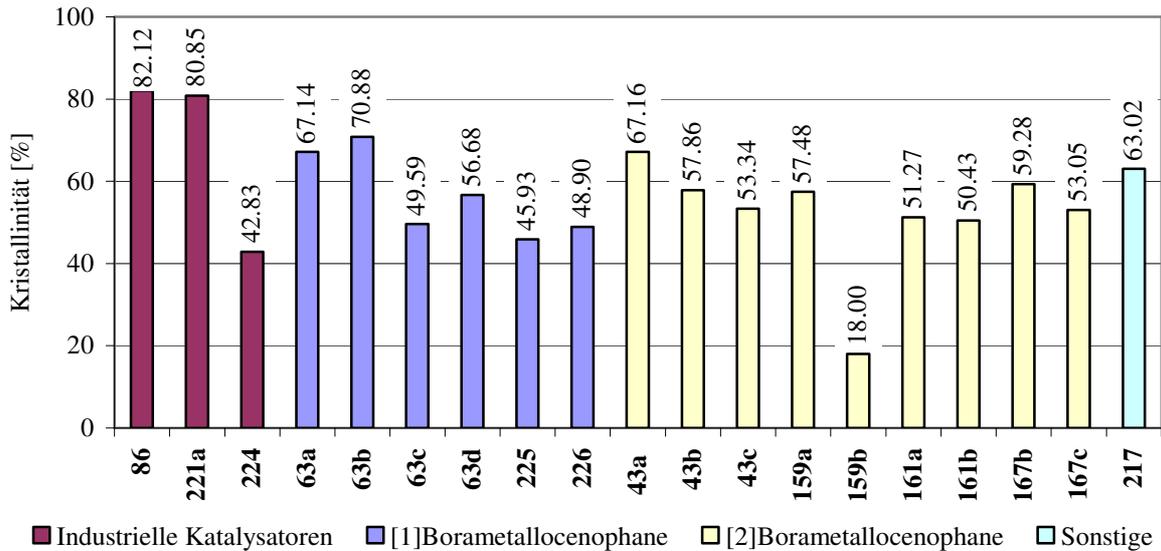
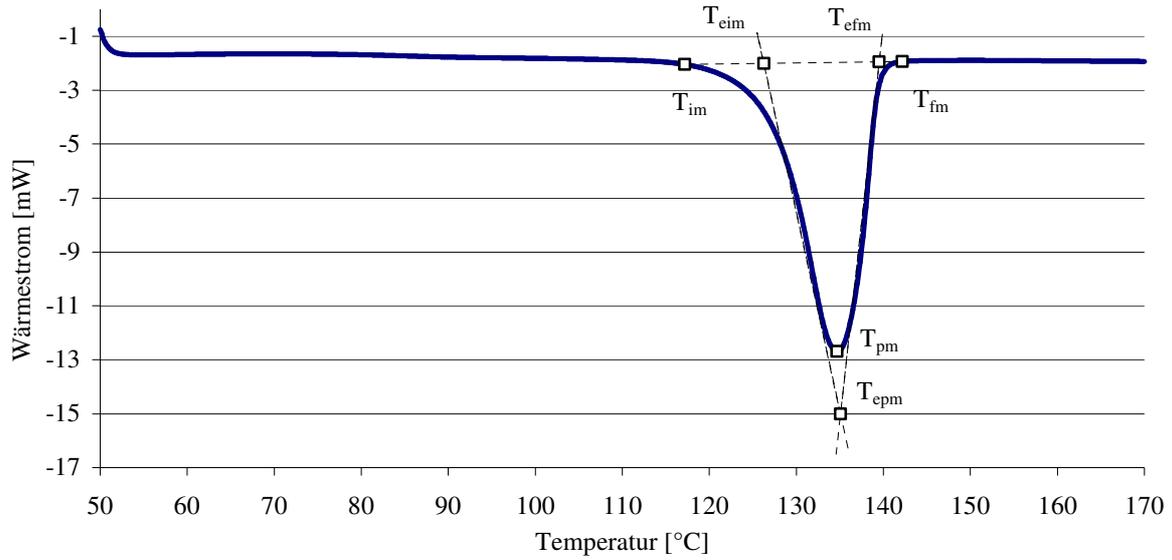


Abb. 65: Kristallinität der Polymere (60 °C, 2 bar, 4 578 Äq. MAO (85), 60 min, höchste Ausbeute, zweite Messung).

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Polymere ist ihr Schmelzverhalten. Polyethylen und verwandte Verbindungen beginnen von außen nach innen zu schmelzen, wobei erst die im Kristall vorhandene gefaltete Mizellenstruktur aufgebrochen wird. Untersuchungen zeigten, dass beim Schmelzvorgang von Polyethylen Kettenglieder von ca. 160 Atomen beteiligt sind, was der Länge der Faltungen in der Makrostruktur entspricht.<sup>[389]</sup>

Polymere zeigen im Gegensatz zu niedermolekularen Verbindungen keinen sehr definierten Schmelzpunkt, sondern haben durch ihre nicht perfekte Kristallstruktur einen Schmelzbereich. Dessen Breite ist abhängig von Endgruppen, Verzweigungen, Kettenfaltungen und etwaiger anderer Defekte. Besonders Polymere mit breiten Molmassenverteilungen besitzen einen großen Schmelzbereich. Der ermittelte Schmelzpunkt  $T_M$  ist somit gewöhnlich kleiner als die thermodynamische Schmelztemperatur  $T_{M0}$  perfekter Kristalle.<sup>[389]</sup> Abbildung 66 zeigt die charakteristische Schmelzkurve eines im Rahmen dieser Arbeit mit **159<sub>a</sub>** erzeugten Polyethylens. Die charakteristischen Temperaturen<sup>[393]</sup> sind an diesem Beispiel entsprechend gezeigt.



$T_{im}$	$T_{eim}$	$T_{pm}$	$T_{epm}$	$T_{efm}$	$T_{fm}$
<i>Anfangs-temperatur</i>	<i>Extrapolierte Anfangs-temperatur</i>	<i>Temperatur des Peakmaximums</i>	<i>Extrapolierte Temperatur des Peakmaximums</i>	<i>Extrapolierte Endtemperatur</i>	<i>Endtemperatur</i>
117.2 °C	126.6 °C	134.1 °C	135.1 °C	139.5 °C	142.2 °C
die dünnen Kristallite schmelzen		die meisten Kristallite schmelzen			alle Kristallite sind geschmolzen

Abb. 66: Dynamische Differenz-Wärmestrom-Kalometrie (DSC) einer Polymerprobe mit der entsprechenden Benennung laut DIN EN ISO 11357-1<sup>[393]</sup> mit den im Beispiel gezeigten Werten.

Im Folgenden soll als „Schmelzpunkt“ die Temperatur des Peakmaximums  $T_{pm}$  verwendet werden, da bei dieser Temperatur die meisten Kristallite des Polymers schmelzen.<sup>[391]</sup>

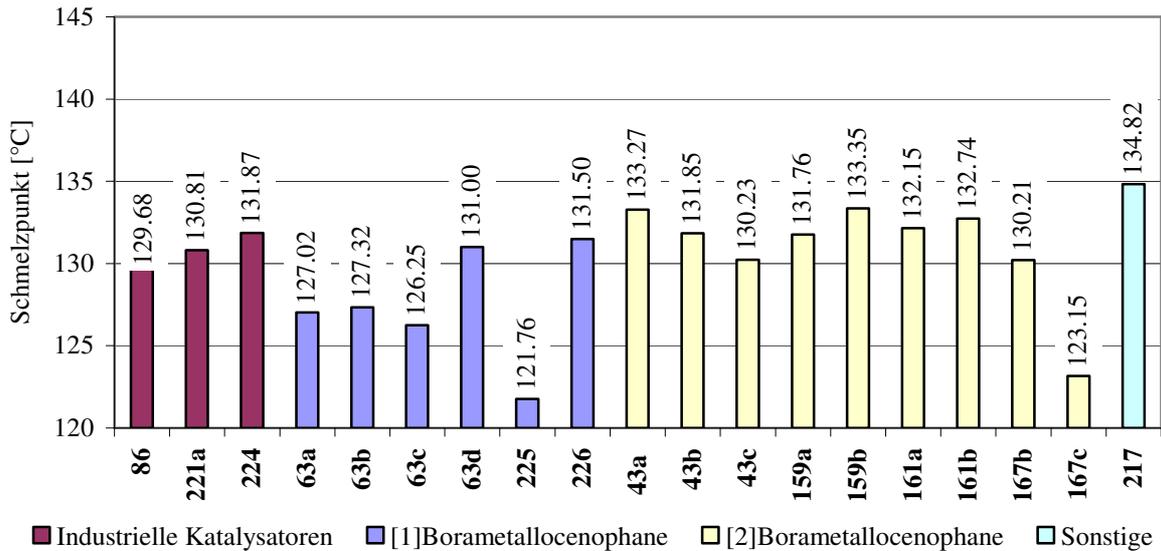


Abb. 67: Schmelzpunkte der Polymere (60 °C, 2 bar, 4 578 Äq. MAO (85), 60 min, höchste Ausbeute, zweite Messung).

Betrachtet man die Schmelzpunkte der erhaltenen Polymere (Abbildung 67), so sieht man, dass die Polymere, die mittels [2]Borametalloenophanen erhalten wurden, höhere Schmelzpunkte aufweisen, als die Vergleichsverbindungen. Den mit 134.8 °C höchsten Schmelzpunkt besitzt das Polymer, welches mit **217** dargestellt wurde. Hier spiegelt sich der Trend wieder, der bereits in den GPC-Untersuchungen gefunden wurde (Abbildung 64). Die Unterschiede in den einzelnen Messwerten sind aber um Größenordnungen geringer. Inwieweit es möglich ist, zwischen Schmelzpunkt und mittlerem Molekulargewicht einen direkten Zusammenhang zu finden, soll nun im Folgenden untersucht werden.

#### 4.4.6.3 Korrelation zwischen Schmelzpunkt und Molekulargewicht

Der Schmelzpunkt eines Polymers wird von vielen Größen, wie Aufheizgeschwindigkeit des DSC-Spektrometers, der Kristallitgröße, der Konstitution der Polymere sowie der Molmasse und ihrer Verteilung beeinflusst.<sup>[389]</sup> Manche Polymereigenschaften, wie z.B. der Siedepunkt, nehmen bei steigender Kettenlänge kontinuierlich zu. Im Gegensatz dazu ist die Schmelztemperatur  $T_M$  bei hohen Molekularmassen nahezu unabhängig von der Molmasse, obwohl sie theoretisch stetig zunehmen sollte, bis ein Endwert  $T_{M,\infty}$  erreicht ist.<sup>[389;394]</sup> Treten aber Defekte, wie z.B. lineare Verzweigungen auf, so können Polymere mit deutlich anderem Schmelzverhalten

erhalten werden. Das Experiment weicht deshalb von der theoretischen Kurve ab (Abbildung 68).

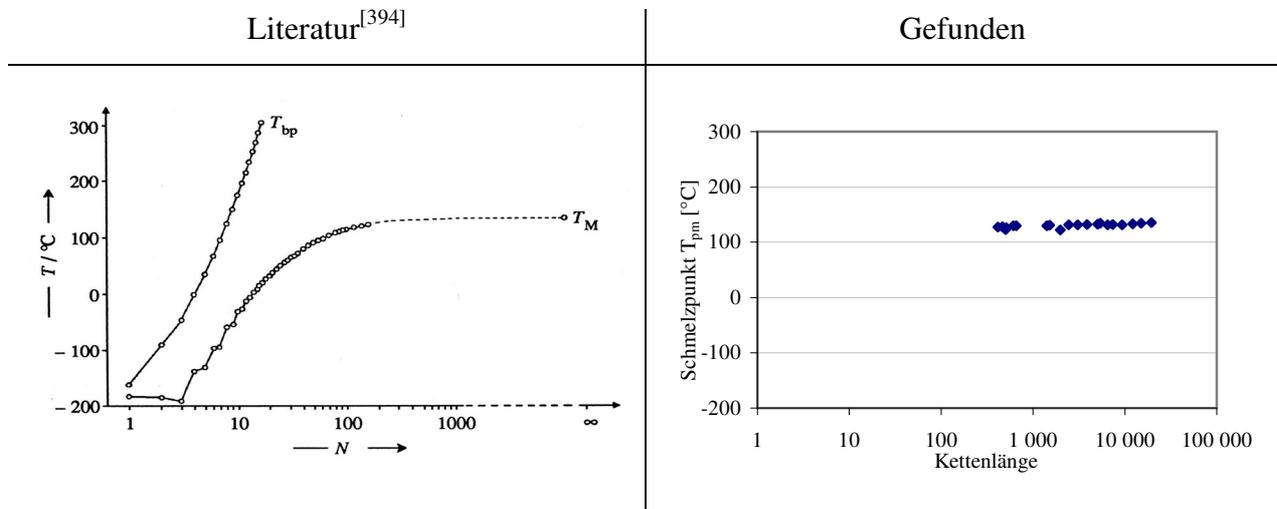


Abb. 68: Abhängigkeit der Schmelz- ( $T_M$ ) und Siedetemperatur ( $T_{bp}$ ) von der Zahl ( $N$ ) der Methylengruppen in Poly(methylen)en  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ .<sup>[394]</sup>

Für eine weitergehende Betrachtung muss deshalb nach einer genaueren Abhängigkeit zwischen Molekulargewicht (bzw. der Kettenlänge) und Schmelzpunkt gesucht werden. Für die Beziehung zwischen Schmelztemperatur und Zahlenmittel  $\bar{X}_n$  des Polymerisationsgrades wurde ursprünglich die in Formel 2 gezeigte Ableitung gefunden:

$$\frac{1}{T_M} = \frac{1}{T_{M,\infty}} + \frac{R}{\Delta H_{M,u,m}} \cdot \frac{2}{\bar{X}_n}$$

$T_M$  = Schmelztemperatur  
 $\bar{X}_n$  = Zahlenmittel des Polymerisationsgrades  
 $R$  = Radius

$T_{M,\infty}$  = Theoretische Schmelztemperatur unendlich langer Ketten  
 $\Delta H_{M,u,m}$  = molare Schmelzenthalpie pro Monomereinheit

Formel 2: Beziehung zwischen Schmelztemperatur und Kettenlänge.<sup>[389]</sup>

Trägt man die reziproke Temperatur in Kelvin gegen die reziproke Kettenlänge auf, so ergibt sich für molekulareinheitliche Alkane  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$  ( $n = X \equiv \bar{X}_n$ ) bei geringen Kettenlängen eine Gerade. Bei größeren Molekülen ( $n > 160$ ) liefert sie schlechte Ergebnisse, da es, wie oben bereits beschrieben, zu einem Übergang von linearen Kristallen zu sog. Faltungsmizellen kommt. Deshalb berücksichtigen neuere Modelle wie das *Baur-Modell* oder

die *Flory-Vrij-Gleichung* zusätzliche Faktoren wie die Depressionen der Schmelztemperatur durch Zusatz von Lösungsmitteln oder die Mischungsentropie der Endgruppen mit den Monomereinheiten der Schmelze.<sup>[389]</sup> Formel 3 macht nun eine Auftragung der Schmelztemperatur gegen  $\ln(n)/n$  möglich.

$$T_M = T_{M,\infty} \left[ 1 - \left( \frac{2RT_{M,\infty}}{\Delta H_{M,u,m}} \right) \left\{ \frac{\ln(n)}{n} \right\} \right]$$

$T_M$  = Schmelztemperatur

$n$  = Kettenlänge

$R$  = Radius

$T_{M,\infty}$  = Theoretische Schmelztemperatur unendlich langer Ketten

$\Delta H_{M,u,m}$  = molare Schmelzenthalpie pro Monomereinheit

Formel 3: *Flory-Vrij-Gleichung* zur Beziehung zwischen Schmelztemperatur und Kettenlänge.<sup>[389]</sup>

Für Polymere mit sehr eng verteilten Molekulargewichten, wie z.B. Poly(ethylen)glycole oder Poly(oxymethylen)diacetate erhält man Geraden. Für Polyalkane ist sie eine gute Näherung, auch wenn keine perfekt lineare Abhängigkeit gefunden werden kann.

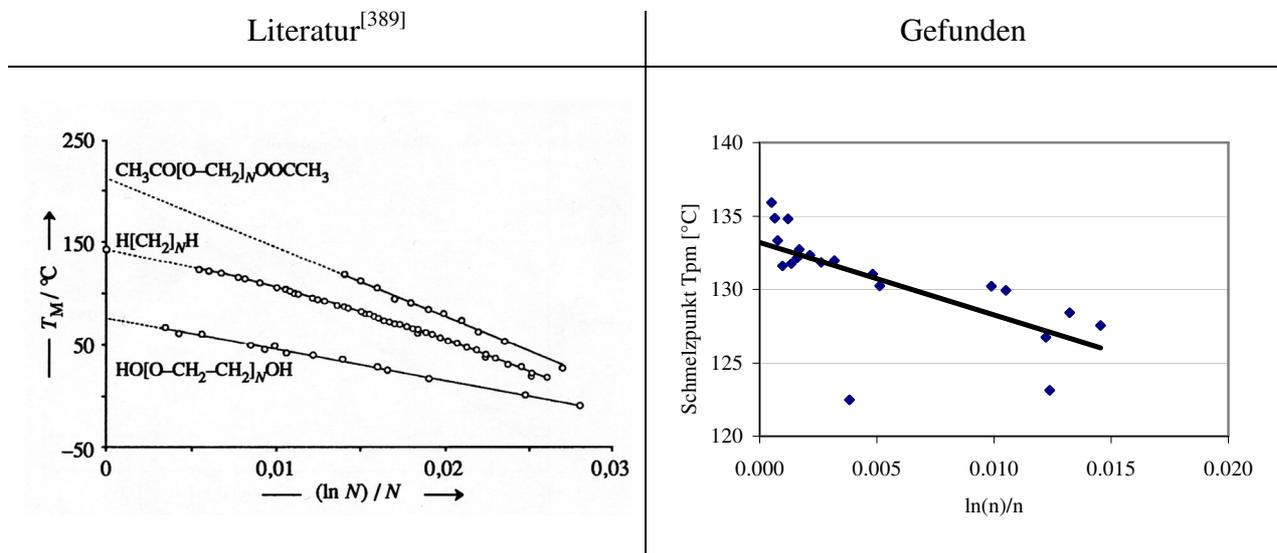


Abb. 69: Abhängigkeit der Schmelz- ( $T_M$ ) und Siedetemperatur ( $T_{bp}$ ) von der Zahl ( $N$ ) der Methylengruppen in Poly(methylen)en  $H(CH_2)_N H$ .<sup>[389]</sup> Auftragung nach *Flory-Vrij*.

Wie Abbildung 69 zeigt, kann zwar ein nahezu linearer Verlauf für die Schmelzpunktänderung gefunden werden, jedoch liegen mehrere Messwerte weit vom

theoretischen Verlauf entfernt. Wahrscheinlich besitzen gerade diese Polymere einen hohen Grad an Defekten wie z.B. Verzweigungen, welche den Schmelzpunkt stark senken, oder sie sind stark mit MAO-Abbauprodukten (**85**) verunreinigt.

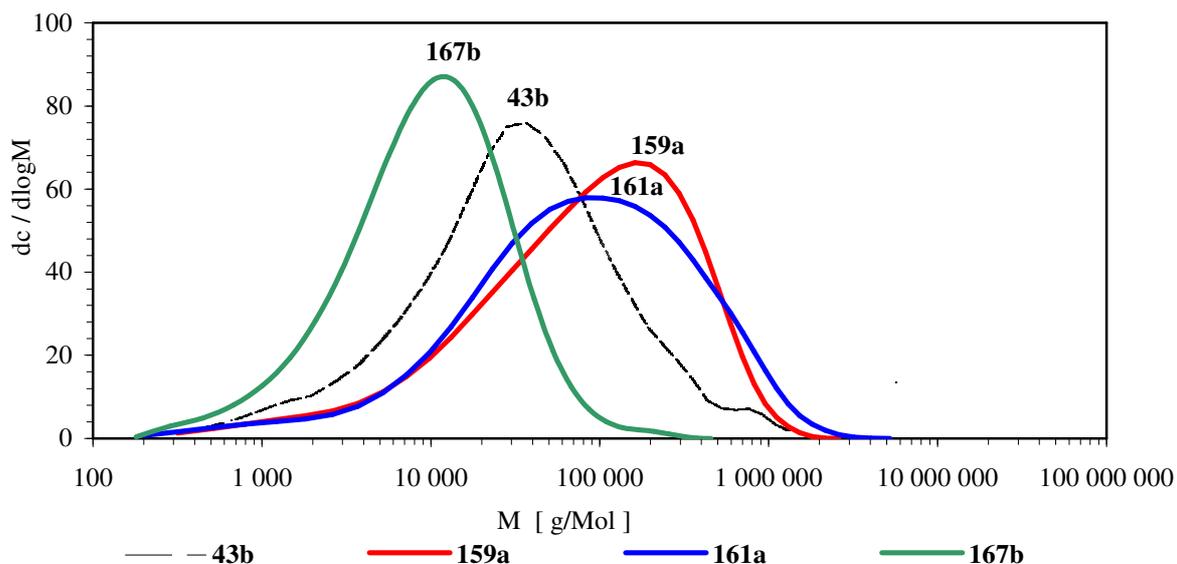
Abschließend bleibt festzuhalten, dass es aus den gewonnenen Daten der Schmelzpunkte alleine nicht möglich ist, die Kettenlänge zu bestimmen. In vielen Fällen ist aber eine grobe Abschätzung mittels der Auftragung nach *Flory-Vrij* möglich, sollte aber über andere Analysemethoden (GPC, Viskosimetrie, Rheologie etc.) verifiziert werden.

#### 4.4.6.4 Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Polymere

Weitergehende Untersuchungen sollen nun zeigen, wie die Eigenschaften des erhaltenen Polymers vom eingesetzten Katalysator, der Polymerisationsdauer oder anderen Faktoren beeinflusst werden. Zuerst soll untersucht werden, wie das durchschnittliche Molekulargewicht und dessen Verteilung vom eingesetzten Katalysator abhängt.

##### 4.4.6.4.1 Unterschiedliche Liganden an Zirkonocenophanen

Bei den zuerst zu vergleichenden Katalysatoren handelt es sich um [2]Borazirkonocenophane, die aber unterschiedliche Arylsubstituenten tragen (siehe Abbildung 58). Wie man sieht, liefern unsymmetrisch substituierte Katalysatoren wie **159<sub>a</sub>** und **161<sub>a</sub>** Polymere mit höheren mittleren Molekularmassen, als die symmetrisch substituierten **43<sub>b</sub>** und **167<sub>b</sub>** (Abbildung 70). Vermutlich führt die geringere sterische Abschirmung auf einer Seite dafür, dass sich während der Polymerisation eine Vorzugsrichtung bildet, aus der die Monomermoleküle leichter an das aktive Zentrum anlagern können. Dass hier das Biscyclopentadienyl-substituierte Derivat **43<sub>b</sub>** etwas zurückfällt liegt wahrscheinlich an der größeren Stabilisierung des aktiven Zentrums durch die elektronenreicheren Liganden Fluorenyl und Octafluorenyl. Zu beachten ist auch, dass das Polymer von **43<sub>b</sub>** mit nur fünf Minuten Polymerisationsdauer dargestellt wurde, während die anderen Katalysatoren jeweils eine Stunde polymerisierten. GPC Daten zu einem Versuch mit 60 min Polymerisationsdauer liegen nicht vor.



	<b>43<sub>b</sub></b>	<b>159<sub>a</sub></b>	<b>161<sub>a</sub></b>	<b>167<sub>b</sub></b>
Versuchs-Nr.	MKPE24-06	AOePE02-01	AOePE11-02	AOePE16-04
$M_w$ [g/mol]	85 847	182 434	207 563	18 356
$M_n$	11 859	15 697	15 599	4 755
PDI	7.24	10.99	13.31	3.86
Kristallinität [%]	35.80	57.48	51.27	59.28
$T_{pm}$ [°C]	132.76	131.76	132.15	130.21

Abb. 70: GPC-Messungen der Polymere von  $[(Me_2N)_2B_2(C_xH_y)(C_xH_y)ZrCl_2]$  (Polymerisation bei Standardbedingungen, **43<sub>b</sub>** t = 5 min, **159<sub>a</sub>**, **161<sub>a</sub>**, **167<sub>b</sub>** t = 60 min).

Betrachtet man die mittels DSC erhaltenen Ergebnisse, so sieht man, dass sich die Schmelzpunkte der Polymere von **159<sub>a</sub>**, **161<sub>a</sub>** und **167<sub>b</sub>** bei ungefähr gleicher Kristallinität analog zu den  $M_w$ -Werten verhalten. An diesem Beispiel sieht man aber auch, dass eine Verzehnfachung des mittleren Molekulargewichts nur zu einer Schmelzpunktserhöhung von 1 – 2 °C führt.

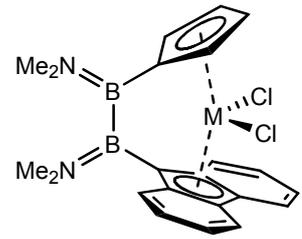
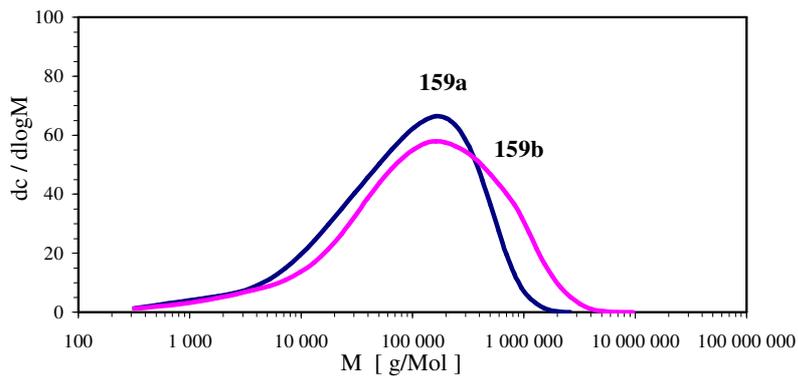
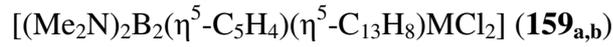
#### 4.4.6.4.2 Unterschiedliche Metalle: Vergleich Zr vs. Hf.

Deutliche Unterschiede zeigen sich auch, wenn man bei gleichem Ligandengerüst das Zentralmetall variiert. Seit Längerem wird in der Literatur beschrieben<sup>[7;105;146;176;395-397]</sup>, dass beim Einsatz von Hafnium als Zentralmetall die durchschnittliche Kettenlänge zunimmt, während, wie auch in dieser Arbeit beobachtet, die Aktivität stark absinkt. Das unterschiedliche Polymerisationsverhalten kann auf elektronische Unterschiede der Metallzentren zurückgeführt werden (Abbildung 71).

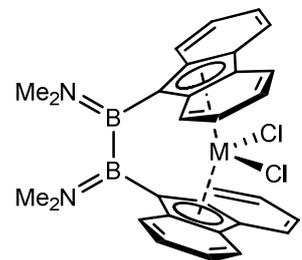
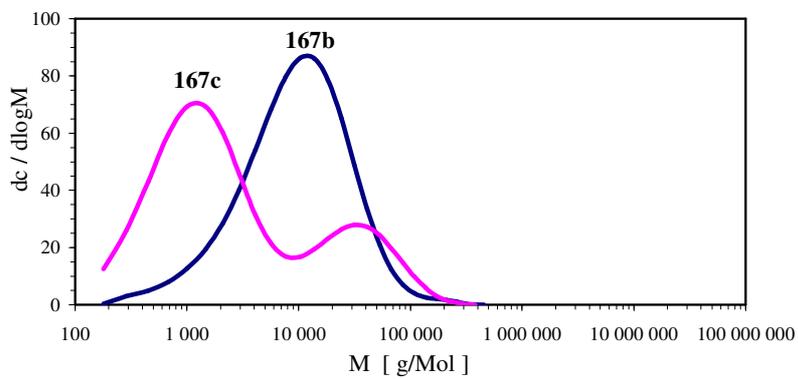
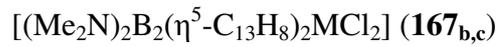
Im Falle der Systeme mit einem Cyclopentadienyl- und einem Fluorenyl-Ring (**159<sub>a</sub>**, **159<sub>b</sub>**) wird der allgemeine Trend bestätigt. Das mittlere Molekulargewicht des Polymers, welches mit dem Hafniumkomplex erzeugt wurde, ist mit 341 218 g/mol nahezu doppelt so groß wie das des Zirkonkomplexes (182 434 g/mol). Allerdings steigt die Breite der Molmassenverteilung deutlich an (PDI Zr: 10.99; Hf: 17.17). Die Kristallinität der Polymerprobe ist bei **159<sub>b</sub>** mit nur 18% ungewöhnlich niedrig, während der Schmelzpunkt wie erwartet deutlich höher liegt, als der des mit dem Katalysator **159<sub>a</sub>** hergestellten Polymers.

Im Gegensatz dazu verhalten sich die Polymere der Difluorenyl-substituierten Katalysatoren entgegen dem Trend. Hier ist das mittlere Molekulargewicht beim Einsatz von **167<sub>b</sub>** mit ca. 18 000 g/mol höher als bei **167<sub>c</sub>** mit ca. 14 000 g/mol. Das Polymer, das mit **167<sub>c</sub>** hergestellt wurde, zeigt aber eine deutliche bimodale Verteilung mit einem weiteren Maximum an Polymeren mit einem Molekulargewicht von ca. 30 000 g/mol. Dies würde in etwa dem erwarteten Trend bezüglich des Zirkonanalogs entsprechen. Wahrscheinlich wird diese Verteilung durch eine Umwandlung des Katalysators während der Reaktion hervorgerufen. Es bildet sich ein neues aktives System, welches aber deutlich kürzere Ketten liefert. Durch die bimodale Verteilung erklärt sich auch der deutlich höhere PDI von 11.44 (**167<sub>c</sub>**) in Bezug auf **167<sub>b</sub>** (3.86) und der um 8 °C niedrigere Schmelzpunkt des Polymers. Erstaunlicherweise liegen die Kristallinitäten der beiden Polymere nahezu gleichauf.

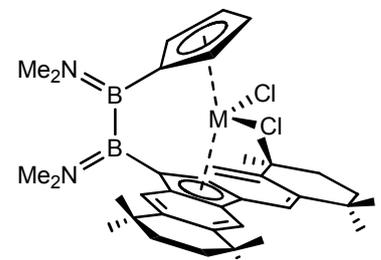
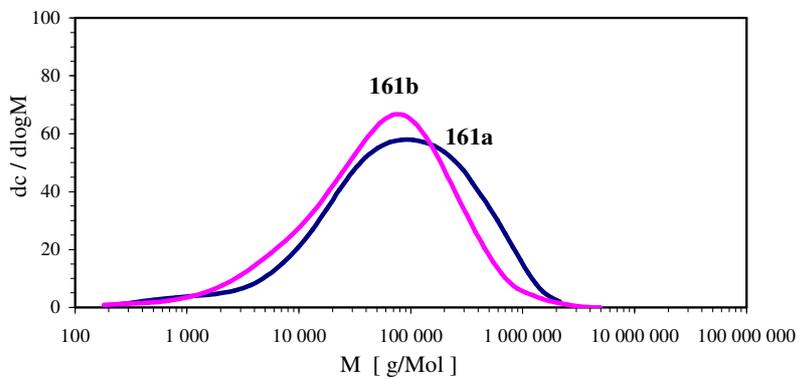
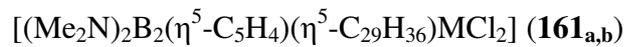
Für die Polymere, welche mit **161<sub>a</sub>** und **161<sub>b</sub>** hergestellt wurden, findet man zwar keine bimodale Verteilung, dennoch erzeugt der Hafnium-Vertreter **161<sub>b</sub>** kürzere Ketten (ca. 140 000 g/mol) als der Zirkoniumkomplex **161<sub>a</sub>** (ca. 200 000 g/mol). Beide Polymere besitzen verhältnismäßig breite Molmassenverteilungen mit PDIs über zehn (**161<sub>a</sub>**: 13.31; **161<sub>b</sub>**: 11.01). Schmelzpunkte und Kristallinitäten sind nahezu identisch.



**159<sub>a</sub>** M = Zr  
**159<sub>b</sub>** M = Hf



**167<sub>b</sub>** M = Zr  
**167<sub>c</sub>** M = Hf



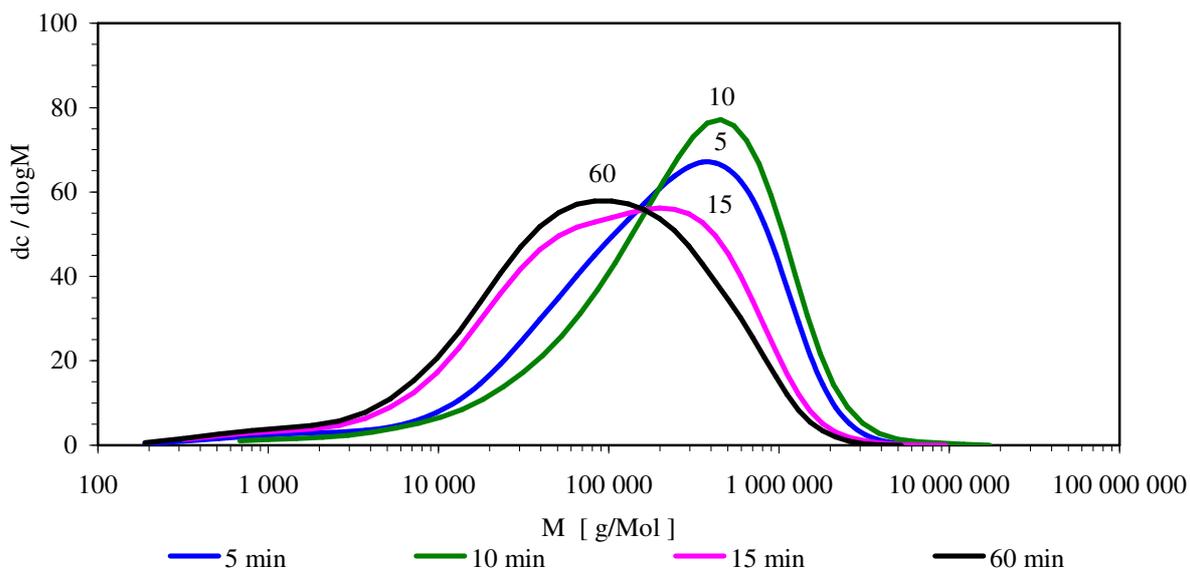
**161<sub>a</sub>** M = Zr  
**161<sub>b</sub>** M = Hf

	<b>159<sub>a</sub></b>	<b>159<sub>b</sub></b>	<b>167<sub>b</sub></b>	<b>167<sub>c</sub></b>	<b>161<sub>a</sub></b>	<b>161<sub>b</sub></b>
Versuchs-Nr.	AOePE02-01	AOePE10-01	AOePE16-04	AOePE15-01	AOePE11-02	AOePE12-02
$M_w$ [g/mol]	182 434	341 218	18 356	14 077	207 563	141 284
$M_n$	15 697	19 870	4 755	1 230	15 599	12 827
PDI	10.99	17.17	3.86	11.44	13.31	11.01
Kristall. [%]	57.48	18.00	59.28	53.05	51.27	50.43
$T_{pm}$ [°C]	131.76	133.35	130.21	123.15	132.15	132.74

Abb. 71: GPC-Messungen der Polymere von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_x\text{H}_y)(\text{C}_x\text{H}_y)(\text{MCl}_2)]$  (Polymerisation bei Standardbedingungen).

4.4.6.4.3 Unterschiedliche Polymerisationszeiten

Um den Einfluss der Polymerisationszeit auf das Molekulargewicht zu untersuchen, wurden GPC-Analysen von Polymeren durchgeführt, die mit dem gleichen Katalysator, aber unterschiedlichen Polymerisationsdauern polymerisiert wurden. Als Beispielsystem wurde hierfür **161<sub>a</sub>** gewählt.



Polymerisationsdauer	5 min	10 min	15 min	60 min
Versuchs-Nr.	AOePE11-06	AOePE11-07	AOePE11-03	AOePE11-02
$M_w$ [g/mol]	421 164	544 051	260 569	207 563
$M_n$	26 378	52 815	18 979	15 599
PDI	15.95	10.30	13.73	13.31
Kristallinität [%]	51.35	46.56	37.93	51.27
$T_{pm}$ [°C]	134.85	135.92	131.60	132.15

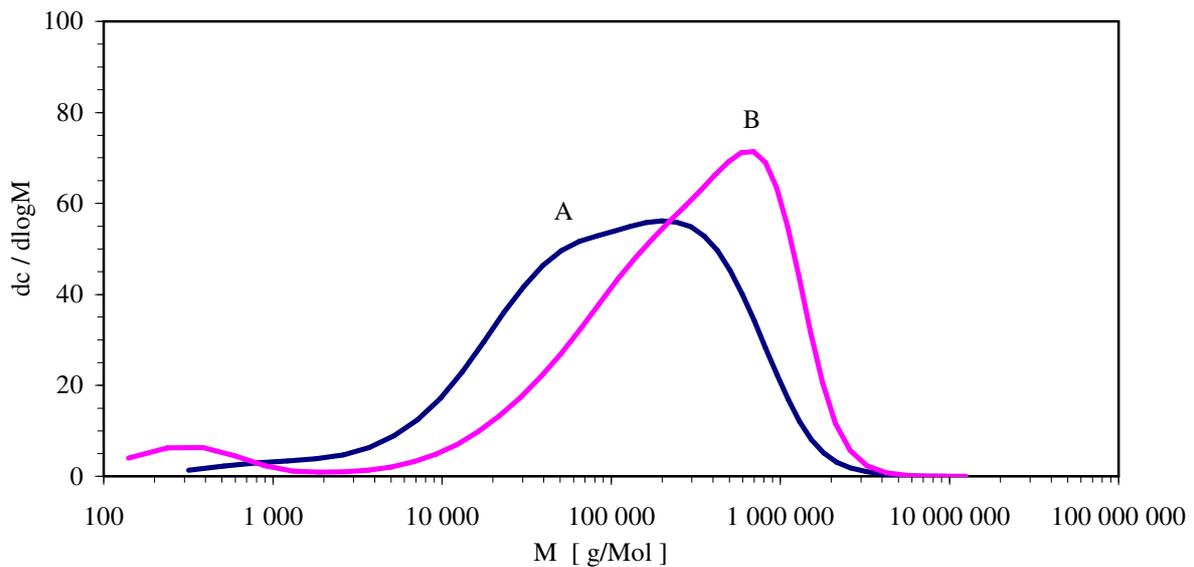
Abb. 72: GPC-Messungen der Polymere von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2]$  (**161<sub>a</sub>**) (Polymerisation bei Standardbedingungen).

Wie Abbildung 72 zeigt, unterscheiden sich die erhaltenen Polymere deutlich in ihrem mittleren Molekulargewicht und der erhaltenen Molmassenverteilung. Während vor allem das Polymer mit 10 min Polymerisationszeit ein verhältnismäßig hohes Molekulargewicht bei gleichzeitig enger Verteilung zeigt, so ändert sich das Polymer bei zunehmender Polymerisationsdauer. Bereits nach 15 min zeigt sich eine weitere Schulter bei niedrigeren Molekulargewichten, die dann bei 60 min das dominierende Molekulargewicht darstellt. Wahrscheinlich kann hierfür ebenfalls eine Umwandlung des Katalysators angenommen

werden. Aber auch die zunehmende Diffusionskontrolle der Reaktion kann als Auslöser nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

#### 4.4.6.4.4 Unterschiedliche Drücke und MAO-Mengen

Variiert man sogar mehr als nur einen Parameter, z.B. den Druck und das  $[Zr]/[Al]$ -Verhältnis, so kommt man zu noch deutlicheren Unterschieden in den durchschnittlichen Molekularen Massen und deren Verteilung.



	<b>161<sub>a</sub> A</b>	<b>161<sub>a</sub> B</b>
$M_w$ [g/mol]	260 569	495 328
$M_n$	18 797	5 810
PDI	13.73	85.25

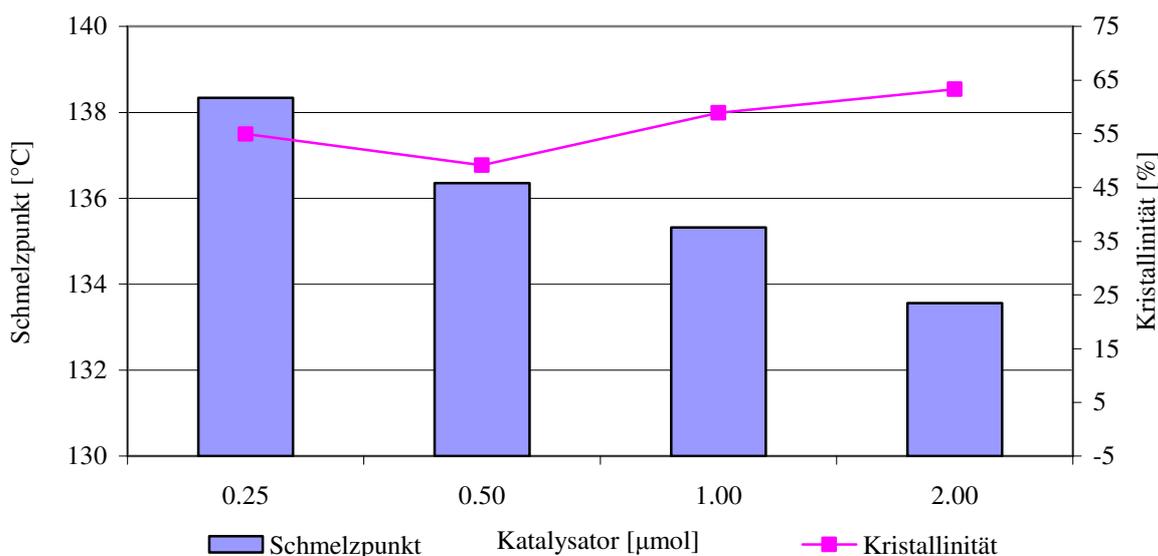
Abb. 73: GPC-Messungen verschiedener Polymere von  $[(Me_2N)_2B_2(C_5H_4)(C_{29}H_{36})ZrCl_2]$  (**161<sub>a</sub>**) (60 °C, 15 min A: 2.00 bar, 4 578 Äq. MAO (**85**); B: Durchleiten von Ethen bei Normaldruck, 500 Äq. MAO (**85**)).

Abbildung 73 zeigt die GPC-Spektren von zwei Polymeren, welche beide mit **161<sub>a</sub>** als Katalysator bei 15 min Polymerisationszeit hergestellt wurden. Während Polymer A unter unseren Standardbedingungen (60 °C, 2 bar, 4 578 Äq. MAO (**85**)) polymerisiert wurde, wurde Polymer B in einem Versuch bei der LyondellBasell Industries, Basell Polyolefine GmbH in Frankfurt erhalten. Hierfür wurde Ethen bei 60 °C durch eine Lösung von Katalysator und MAO (**85**,  $[Zr]/[Al] = 500$ ) hindurchgeleitet. Das mittlere Molekulargewicht dieses Polymers ist mit ca. 500 000 g/mol nahezu doppelt so hoch, wie das von Polymer A mit ca. 260 000 g/mol. Das Profil mit der stark abfallenden Flanke bei hohen

Molekulargewichten ist deutlich besser als das bei Polymer A. Lediglich ein Bereich mit sehr kurzen Ketten zwischen 100 und 1 000 g/mol führt zu einer deutlichen Erhöhung des PDIs auf 85.25. Als Grund für die deutlichen Unterschiede kann nur eine zunehmende Destabilisierung der aktiven Zentren durch höheren Druck und/oder höhere MAO-Konzentrationen vermutet werden. Diese Ergebnisse zeigen deutlich die Wichtigkeit, unter standardisierten Bedingungen zu arbeiten, damit eine direkte Vergleichbarkeit der Polymere untereinander gewährleistet bleibt.

#### 4.4.6.4.5 Vergleich verschiedener Katalysatormengen

Im Zug der Optimierung der Standardbedingungen für den Büchi „Miniclave“ Reaktor wurden auch Versuche mit unterschiedlichen Konzentrationen des Katalysators (**159<sub>a</sub>**) bei 7.00 bar Druck, 60 °C und einem [Al]/[Zr] Verhältnis von 4 578 durchgeführt.



n(Katalysator)	0.25 μmol	0.50 μmol	1.00 μmol	2.00 μmol
Versuchs-Nr.	AOePE26-03	AOePE26-04	AOePE26-02	AOePE26-01
Kristallinität [%]	54.96	49.16	58.91	63.29
T <sub>pm</sub> [°C]	136.99	136.10	134.05	132.94

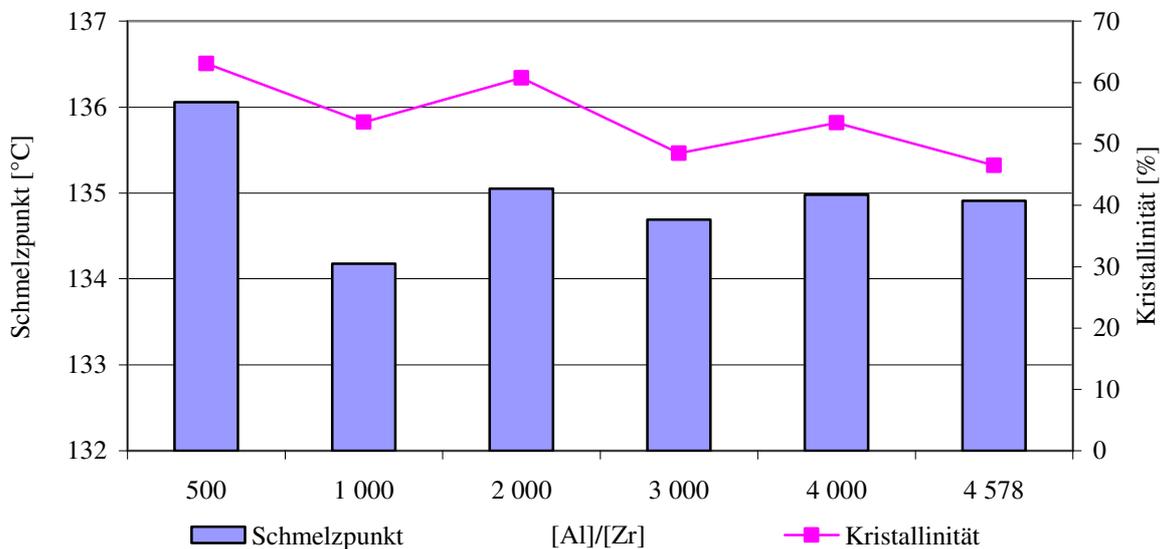
Abb. 74: DSC-Messungen verschiedener Polymere von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$  (**159<sub>a</sub>**) (60 °C, 60 min, 7.00 bar, 4 578 Äq. MAO (**85**)).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Kristallinität des Polymers zwar bei steigender Katalysatormenge zunimmt, der Schmelzpunkt aber deutlich abnimmt (Abbildung 74). Es kann vermutet werden, dass bei höheren Konzentrationen die Temperaturen lokal stärker

ansteigen und somit Abbruchprozesse oder andere Nebenreaktionen bevorzugt werden. Dies führt zu einer breiten Molmassenverteilung. Beide Faktoren führen zu einer Schmelzpunktserniedrigung. Detaillierte GPC Untersuchungen der Polymere liegen nicht vor.

#### 4.4.6.4.6 Vergleich verschiedene [Al]/[Zr] Verhältnisse

Ebenso wurde untersucht, wie sich das Aluminium/Metall Verhältnis auf die Eigenschaften des erhaltenen Polymers auswirkt. Als Testkatalysator diente wiederum **159<sub>a</sub>** bei 60 °C, 7.00 bar Ethendruck und einer Polymerisationsdauer von 60 min.



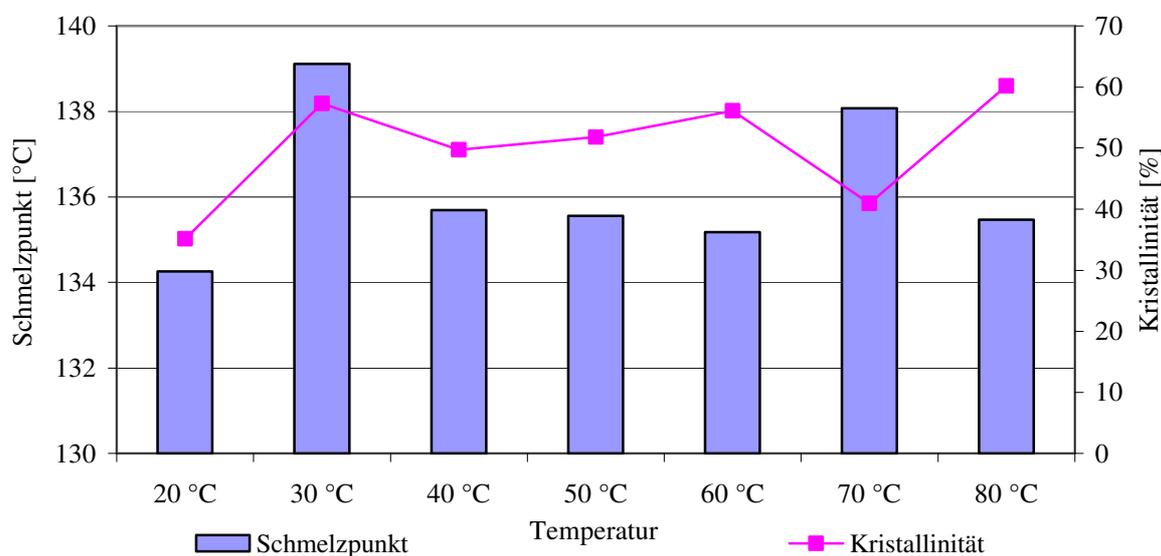
[Al]/[Zr]	500	1 000	2 000	3 000	4 000	4 578
Versuchs-Nr.	AOePE21-01	AOePE21-02	AOePE21-06	AOePE21-04	AOePE21-05	AOePE17-01
Kristallinität [%]	63.09	53.55	60.76	48.48	53.43	46.49
T <sub>pm</sub> [°C]	136.07	133.56	134.23	134.12	134.39	133.98

Abb. 75: DSC-Messungen verschiedener Polymere von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$  (**159<sub>a</sub>**) (60 °C, 15 min, 7.00 bar, 4 578 Äq. MAO (**85**)).

Wie Abbildung 75 zeigt, ist die Schmelztemperatur bei nur 500 Äquivalenten **85** höher als bei größeren MAO-Überschüssen, die Schmelztemperaturen bleiben aber insgesamt sehr ähnlich. Bei der Kristallinität des Polyethylens kann ein zunehmender Abfall der Kristallinität bei Vergrößerung des MAO-Überschusses beobachtet werden.

4.4.6.4.7 Vergleich verschiedener Temperaturen

Auch die Versuchstemperatur hat einen entscheidenden Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Polymers. Bei niedrigeren Temperaturen erwartet man ein längerkettiges Polymer, da Abbruchreaktionen durch die verminderte Reaktionsgeschwindigkeit verringert werden. Betrachtet man jedoch die mit **159<sub>a</sub>** erhaltenen Ergebnisse einer Versuchsreihe mit variablen Polymerisationstemperaturen, so sieht man keinen eindeutigen Trend (Abbildung 76). Das bei 30 °C erzeugte Polymer hat einen sehr hohen Schmelzpunkt von über 139 °C, das bei 20 °C erzeugte jedoch nur einen von ca. 134 °C. Auch bei der Kristallinität der erhaltenen Polymerproben kann keine einheitliche Veränderung festgestellt werden.

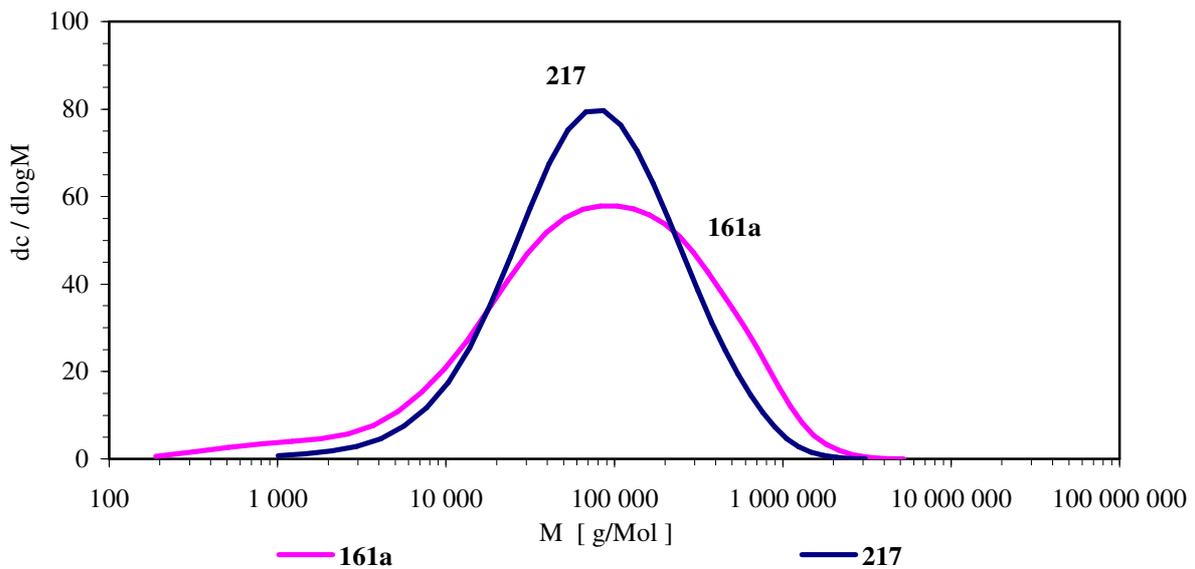


Temperatur [°C]	20	30	40	50	60	70	80
Versuchs-Nr.	AOePE27-03	AOePE27-10	AOePE27-02	AOePE27-07	AOePE27-01	AOePE27-09	AOePE27-05
Kristallinität [%]	35.16	57.31	49.73	51.77	56.15	40.95	60.21
T <sub>pm</sub> [°C]	134.26	139.11	135.69	135.56	135.18	138.08	135.47

Abb. 76: DSC-Messungen verschiedener Polymere von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$  (**159<sub>a</sub>**) (15 min, 7.00 bar, 4 578 Äq. MAO (**85**)).

4.4.6.4.8 Polymerisation mit Katalysatoren ohne Brücke: **217**

Im Vergleich zu den [2]Borametallocephanen wurde ebenfalls ein Polymer auf seine Eigenschaften untersucht, welches mit dem unverbrückten **217** (Aktivität:  $4\,152 \frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat}\cdot\text{h}}$ ) dargestellt wurde. Es zeigt sich, dass das Polymer ein geringeres mittleres Molekulargewicht als das Vergleichspolymer (mit **161a** hergestellt; Aktivität  $3\,488 \frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat}\cdot\text{h}}$ ) hat. Besonders auffallend ist aber die deutlich engere Verteilung, die sich in einem PDI von ca. 4 widerspiegelt. Das Polymer besitzt bei einer Polymerisationsdauer von 60 min eine relativ große Kristallinität und mit  $134.82\text{ }^\circ\text{C}$  den höchsten Schmelzpunkt aller untersuchten Polymere. Selbst die Polymere, die mit den käuflichen Katalysatoren, den [1]- und [2]Borametallocephanen dargestellt wurden, zeigen bei gleichen Versuchsbedingungen niedrigere Schmelzpunkte.



	<b>161a</b>	<b>217</b>
Versuchs-Nr.	AOePE11-02	AOePE13-01
$M_w$ [g/mol]	207 563	151 520
$M_n$	15 599	38 004
PDI	13.31	3.99
Kristall. [%]	51.27	63.02
$T_{pm}$ [°C]	132.15	134.82

Abb. 77: GPC-Messungen der Polymere von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2]$  (**161a**) und  $[(\text{C}_{29}\text{H}_{36})_2\text{ZrCl}_2]$  (**217**) (Polymerisation bei Standardbedingungen).

#### 4.5 Copolymerisation von Ethen (87) und 1-Hexen (218)

Nicht nur Homopolymere aus Ethen, sondern auch Copolymere von Ethen (87) und 1-Olefinen, wie z.B. 1-Hexen (218) haben sich heutzutage als wichtige Produkte für die Polymerindustrie bewährt. Sie werden z.B. unter dem Handelsnamen Engage<sup>®</sup> von DuPont<sup>®</sup>, Affinity<sup>®</sup> von Dow oder Lupolex<sup>®</sup> und Luflexen<sup>®</sup> von LyondellBasell produziert.<sup>[398;399]</sup> Die Materialien haben wegen einer sehr engen Molmassenverteilung und gleichmäßiger Comonomerverteilung sehr gute mechanische Eigenschaften. Dazu gehören insbesondere z.B. große Belastbarkeit (Reißfestigkeit etc.) und sehr gute optische Eigenschaften, wie z.B. Glanz. Ethen/1-Hexen-Copolymere finden typischerweise Einsatz als Verpackungsmaterial für Lebensmittel, Plastiktüten und -säcke und als Folienmaterial in der Landwirtschaft (Abbildung 78).<sup>[394;399]</sup>



Abb. 78: Müllsäcke aus dem Ethen/1-Hexen-Copolymer Luflexen<sup>®</sup> der LyondellBasell

Um das Verhalten verschiedener Katalysatoren auf den Zusatz eines weiteren Monomers (1-Hexen, 218) zu untersuchen, wurden im 500 mL Büchi Glasautoklaven 200 mL Toluol und die entsprechende Menge 218 vorgelegt. Um ein Abfallen der 1-Hexenkonzentration während der Polymerisation zu minimieren, wurde eine Reaktionszeit von nur 15 min verwendet. Alle anderen Versuchsparameter entsprachen den Standardbedingungen.

Die untersuchten Katalysatoren 43<sub>b</sub>, 159<sub>a</sub>, 161<sub>a</sub> und 167<sub>b</sub> zeigen deutliche Unterschiede in ihren katalytischen Aktivitäten  $[\frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat} \cdot \text{h}}]$  in Abhängigkeit der 1-Hexen (218) Konzentration. Während die Aktivitäten von 43<sub>b</sub> und 159<sub>a</sub> nahezu von der eingesetzten Menge 218 unabhängig sind, steigt diese bei 161<sub>a</sub> bei Zusatz von 1 mol/l 218 um ca. 80% auf  $4\,760 \frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Kat} \cdot \text{h}}$ . Im Gegensatz hierzu fällt die Aktivität von 167<sub>b</sub> bei gleicher Menge auf nur noch ca. 30% des Wertes ohne Comonomer. Frühere Arbeiten zeigten, dass die Aktivität bei Copolymerisationen mit zunehmender sterischer Abschirmung des Metallzentrums tendenziell sinken.<sup>[400;401]</sup>

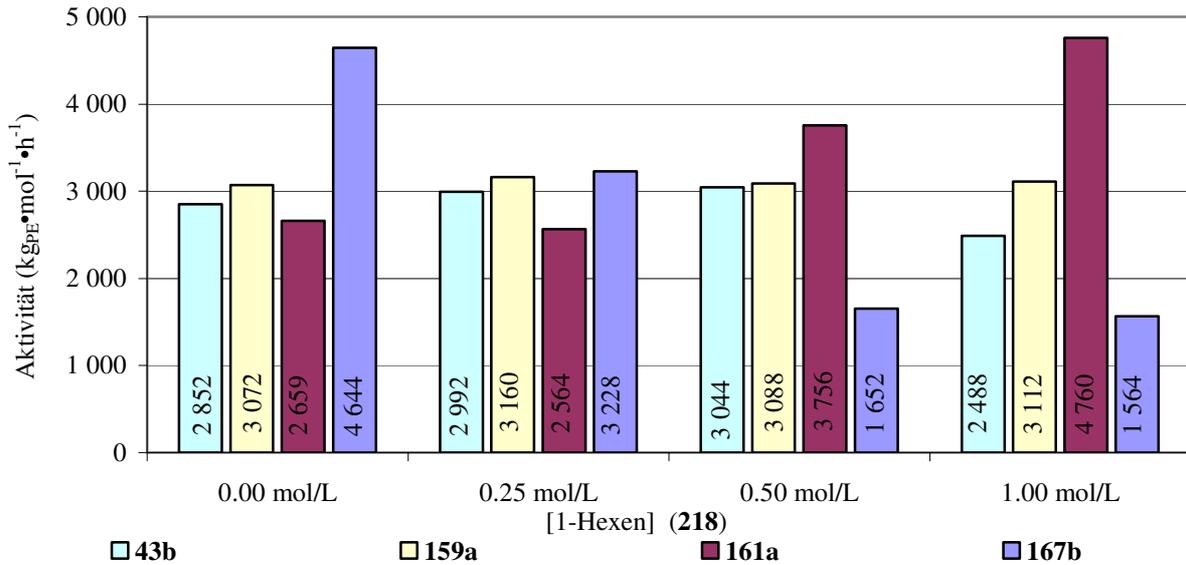


Abb. 79: Katalytische Aktivitäten  $[\frac{kg_{PE}}{mol_{Katal} \cdot h}]$  von **43b**, **159a**, **161a** und **167b**, in Abhängigkeit der 1-Hexen (**218**) Konzentration.

#### 4.5.1 Der „Comonomer-Effekt“

Die allgemeine Änderung der Aktivität von Ziegler-Natta-ähnlichen Katalysatoren bei Copolymerisationen, auch als sog. „Comonomer-Effekt“ bekannt, wurde bereits ausgiebig untersucht.<sup>[402-413]</sup> Folgende Gründe sind dafür verantwortlich:<sup>[403]</sup>

- Das Aufbrechen der Katalysatorpartikel gibt neue aktive Zentren frei
- Bessere Ethen-Anlagerung durch Verringerung von Diffusionseffekten aufgrund der besseren Löslichkeit der Polymere
- Aktivierung von sonst inaktiven Stellen
- Andere aktive Zentren mit koordiniertem Olefin statt Ethen
- Bessere Insertion von Ethen durch elektronische Effekte
- Dirigierende Wirkung von koordinierten Comonomeren

Neuere Forschungen deuten darauf hin, dass die vorliegenden Gründe aber sowohl vom Katalysator als auch vom Comonomer abhängen und von Fall zu Fall unterschiedlich sind.<sup>[414]</sup> Bei  $\alpha$ -Olefinen ist dieser Effekt in den meisten Fällen positiv (Aktivitätssteigerung), für bestimmte Fälle (z.B.  $Cp_2ZrCl_2$  (**86**)/MAO (**85**) in der Ethen (**87**)/1-Hexen (**218**) Copolymerisation<sup>[403]</sup>) kann er aber auch negativ (Verringerung der Aktivität) sein.

Die erhaltenen Polymere unterscheiden sich auch haptisch deutlich von reinen Homopolyethylenen, welche nach Aufarbeitung als weißes Pulver erhalten werden. Die

Polymere, bei denen viel **218** eingebaut wurde, erhalten Gummielastizität und sind deutlich weicher.<sup>[415]</sup>

#### 4.5.2 Eigenschaften der Copolymere

Eine zunehmende Anzahl von eingebauten 1-Hexeneinheiten führt zu einer geringeren Kristallinität der Polymere.<sup>[401;415-417]</sup> Eine zunehmende Anzahl von zufällig eingebauten Butyl-Ketten am Polymergerüst führt dazu, dass ein geringerer Anteil der Polymerkette kristallisieren kann.<sup>[392]</sup> Röntgenkristallographische Untersuchungen zeigen einen fast linearen Abfall der Kristallinität bei zunehmendem  $\alpha$ -Olefin Einbau.<sup>[417]</sup> Wie Abbildung 80 zeigt, fällt die Kristallinität (berechnet auf 100% kristallines Homopolymer) der mit **167<sub>b</sub>** und **161<sub>a</sub>** erzeugten Polymere sehr viel stärker als bei dem mit **159<sub>a</sub>** erzeugtem. Bei **43<sub>b</sub>** als Katalysator fällt die Kristallinität bei 0.25 mol/L stark ab, was auf einen verhältnismäßig guten Einbau schließen lässt. Bei höheren Konzentrationen ist aber der Abfall im Vergleich nicht mehr so groß. Diese Beobachtungen sind neben der nahezu gleichbleibenden Aktivität ein weiterer Hinweis, dass **43<sub>b</sub>** und **159<sub>a</sub>** deutlich schlechter **218** in die Polymerkette einbauen können, als die beiden anderen Katalysatoren.

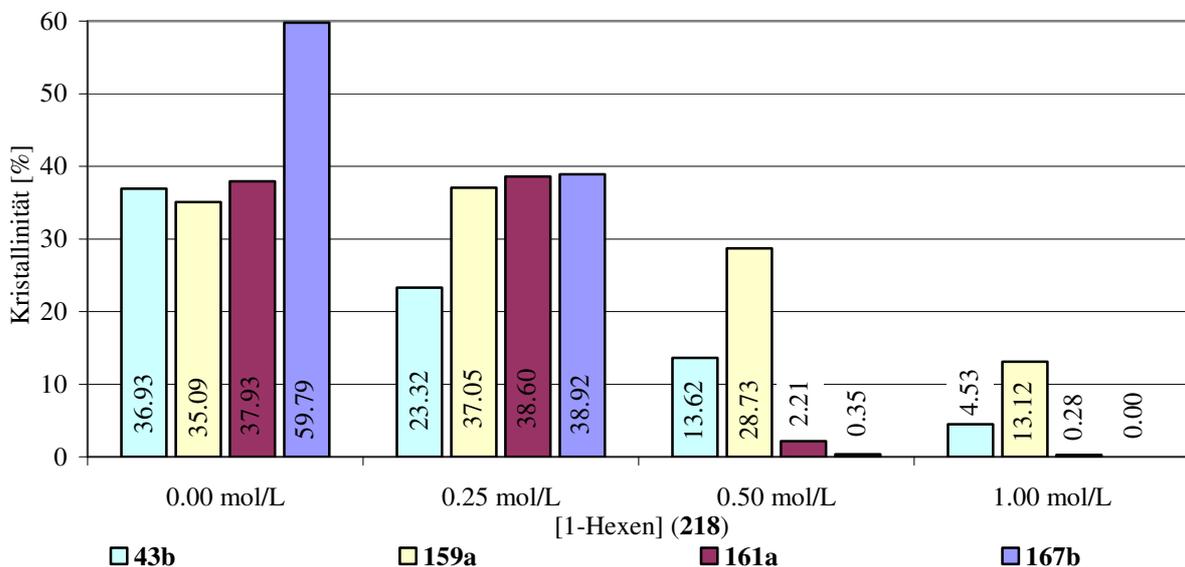


Abb. 80: Kristallinität der Polymere (60 °C, 2.00 bar, 4 578 Äq. MAO (**85**), 15 min, zweite Messung).

Der Schmelzpunkt von Copolymeren ist zusätzlich abhängig von der Menge der Verteilung an eingebauten Comonomer.<sup>[392]</sup> Für viele Copolymere wie z.B. Ethen/ $\alpha$ -Olefine oder Ethen (**87**)/Vinyl-Acetat (**227**) findet sich bei zunehmendem Comonomergehalt eine

linear fallende Schmelztemperatur.<sup>[392]</sup> Die Schmelztemperaturen für die hier untersuchten Polymere sind in Abbildung 81 gezeigt. Sie sinken deutlich mit höherem 1-Hexengehalt (**218**), bis schließlich mittels DSC keine diskreten Schmelzpunkte mehr detektiert werden können, sondern es eher zu einem langsamen, stetigen Erweichen der Proben kommt. Ansonsten bestätigen die Ergebnisse der Schmelzpunktuntersuchungen die bei der Kristallinität gewonnenen Ergebnisse.

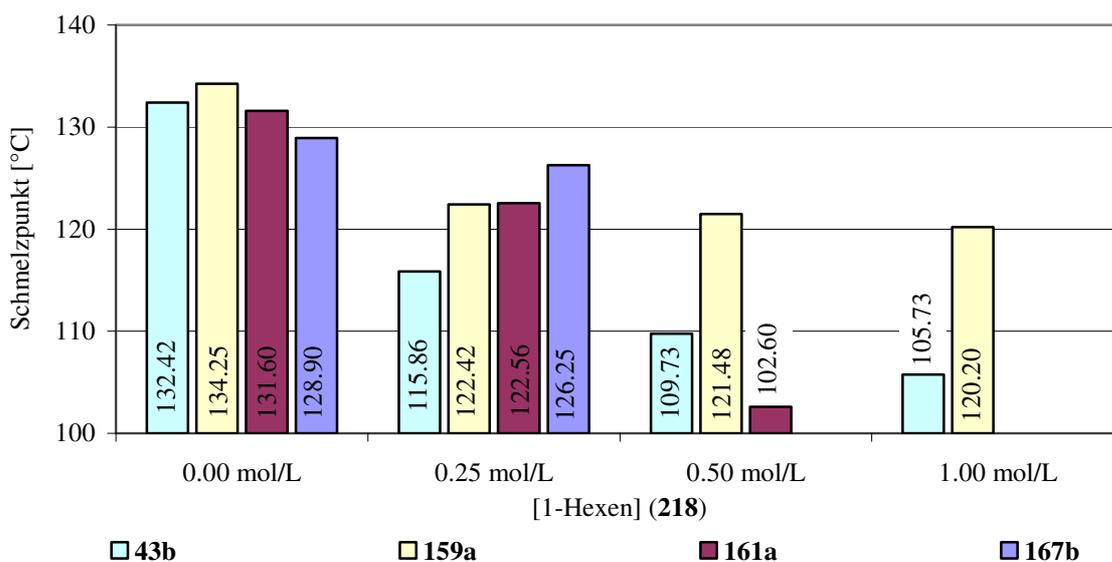
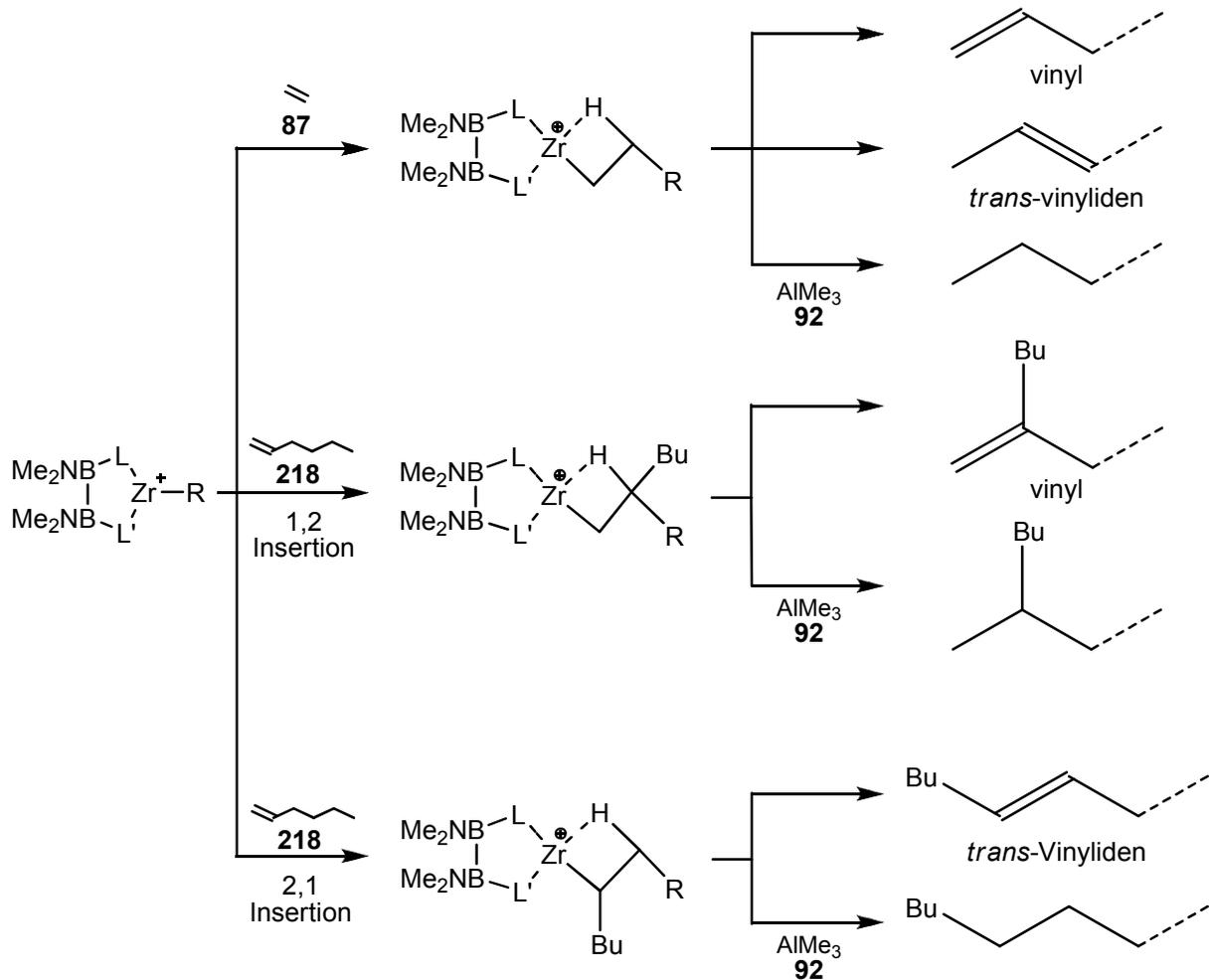


Abb. 81: Schmelzpunkte der Polymere (60 °C, 2,00 bar, 4.578 Äq. MAO, 15 min, zweite Messung).

#### 4.5.2.1 Molekulargewichtsverteilungen

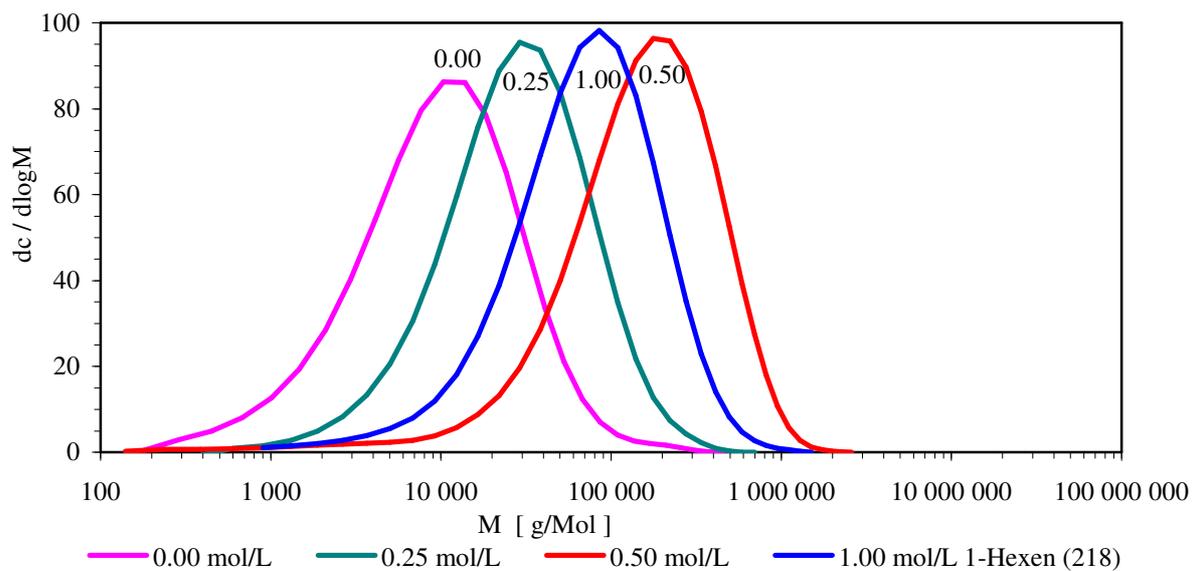
Von großer Wichtigkeit ist die Molmassenverteilung von Ethen (**87**)/1-Hexen (**218**) Copolymeren. Durch den Zusatz von **218** stehen der wachsenden Polymerkette mehrere neue Abbruchmöglichkeiten zur Verfügung (Schema 20). Wird **87** als letztes Monomer eingebaut, so kommt es entweder zu  $\beta$ -H-Eliminierung bzw.  $\beta$ -H-Transfer und es entsteht ein Polymer mit vinylischer Endgruppe, welches durch eine Isomerisierung gefolgt von Terminierung in ein *trans*-Vinyliden umlagern kann.<sup>[418]</sup> Wird **218** in 1,2-Stellung eingebaut, so erhält man ein Polymer mit einer Vinyl-Einheit, beim 1,4-Einbau jedoch ein Polymer mit *trans*-Vinyliden-Einheit. Für manche Katalysatoren ist ebenfalls der Kettentransfer auf  $\text{AlMe}_3$  (**92**) eine wichtige Abbruchreaktion, die nach wässriger Aufarbeitung in vollständig gesättigten Polymerketten endet.<sup>[367;418]</sup>



Schema 20: Verschiedene Abbruchreaktionen während der Ethen (**85**)/1-Hexen (**218**) Copolymerisation (vgl. <sup>[400]</sup>).

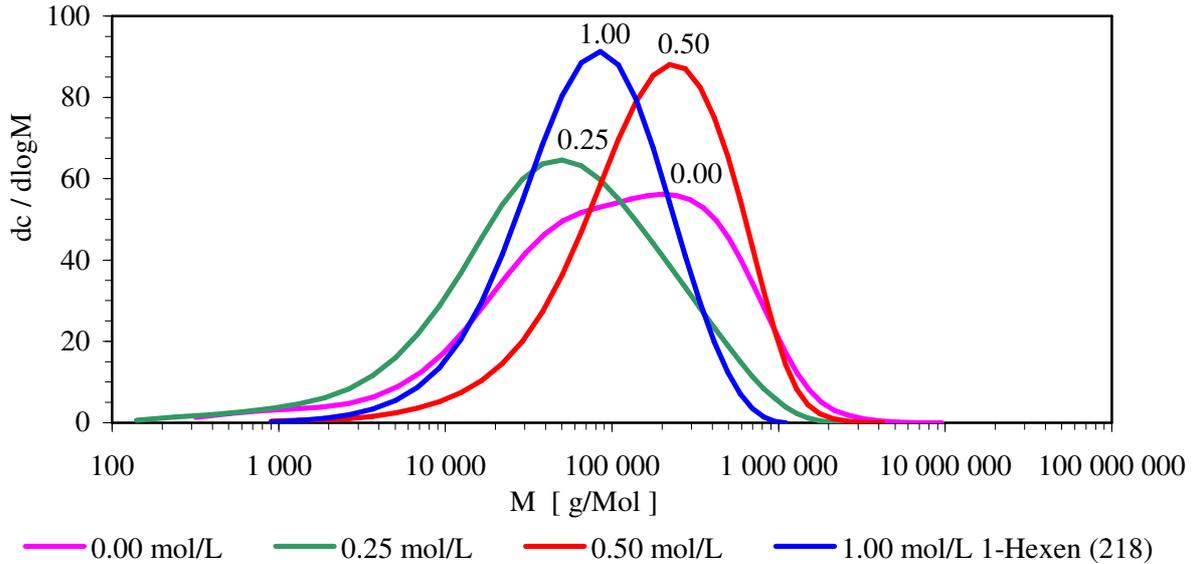
Untersuchungen haben gezeigt, dass der Kettenabbruch nach einem 1,2-Einbau von 1-Hexen (**218**) ca. 100 mal wahrscheinlicher ist als nach einem Etheneinbau<sup>[400]</sup>, da es sich beim  $\beta$ -Atom um ein tertiäres Kohlenstoffatom handelt.<sup>[419]</sup> Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass Copolymere im Vergleich zu den Homopolymeren typischerweise geringere mittlere Molekulargewichte aufweisen.<sup>[400;404;419]</sup>

Betrachtet man die Molekularmassen (Abbildung 82 und 83) der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Copolymere sieht man ein tendenzielles Zunehmen des Molekulargewichtes mit einem Maximum bei einer 1-Hexenkonzentration von 0.50 mol/L. Bei noch höheren Konzentrationen von **218** scheinen die Abbruchprozesse zuzunehmen. Interessant ist auch die immer geringer werdende Molgewichtsverteilung, vor allem bei **161<sub>a</sub>**. Bei 1.00 mol/L **218** beträgt der PDI des Copolymers nur noch 2.93.



c(218) [mol/L]	0.00	0.25	0.50	1.00
Versuchs-Nr.	AOePE16-02	AOePE19-03	AOePE19-02	AOePE19-01
$M_w$ [g/mol]	18 356	47 517	243 888	116 210
$M_n$	4 755	15 487	26 056	35 452
PDI	3.86	3.07	9.36	3.28
Kristallinität [%]	59.79	38.92	0.35	n.d.
$T_{pm}$ [°C]	128.90	126.25	n.d.	n.d.

Abb. 82: GPC-Messungen der Copolymere aus 1-Hexen (218) und Ethen (87) von 167<sub>b</sub>.



c( <b>218</b> ) [mol/L]	0.00	0.25	0.50	1.00
Versuchs-Nr.	AOePE11-03	AOePE18-03	AOePE18-02	AOePE18-01
$M_w$ [g/mol]	260 569	124 223	295 919	122 220
$M_n$	18 979	10 544	74 306	41 759
PDI	13.73	11.78	3.98	2.93
Kristallinität [%]	37.93	38.60	2.21	0.28
$T_{pm}$ [°C]	131.60	122.56	102.60	n.d.

Abb. 83: GPC-Messungen der Copolymere aus 1-Hexen (**218**) und Ethen (**87**) Ethen von **161<sub>a</sub>**.

#### 4.5.2.2 IR-Untersuchungen

Mittels IR-Spektroskopie sind Aussagen über die Zusammensetzung des Polymers und damit über den prozentualen 1-Hexengehalt (**218**) im Polymer möglich. Bei langkettigen Polyethylenen dominieren in der Regel Valenzschwingungen ( $2\,960 - 2\,850\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{CH}_2$  bzw.  $\text{CH}_3$ ) und Deformationsschwingungen ( $1\,470 - 1\,430\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{CH}$  bzw.  $\approx 720\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{CH}_2$ -„Rocking“) die IR-Spektren.<sup>[420]</sup>

Um den Einbau von **218** in die Polymerkette zu untersuchen, haben verschiedene Arbeitsgruppen Verfahren entwickelt, welche auf der Analyse von speziellen Schwingungen der Butylseitengruppen basieren. Vor allem die Methyl-Deformationsschwingung bei  $1\,378\text{ cm}^{-1}$  wurde sehr ausgiebig für Messungen herangezogen, da sie im Gegensatz zu den Banden bei  $1\,365$  und  $1\,350\text{ cm}^{-1}$  (die prinzipiell auch möglich wären) nur von der Temperatur und nicht von der Kristallinität der Probe abhängig ist. Die Extinktion der Bande ist direkt proportional zum Methylgruppengehalt im Polymer.<sup>[392;421;422]</sup> Nowlin *et al.* erweiterten dieses Konzept. Sie verwendeten statt dieser Bande alleine die Verhältnisse der

1 380/1 368 und der 1 380/722  $\text{cm}^{-1}$  Banden<sup>[423]</sup>, ebenfalls charakteristische Banden für  $\text{CH}_2$ -Seitengruppen mit definierter Länge.<sup>[424]</sup>

Untersucht wurde auch die axiale Deformationsschwingung bei 1 645  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{RHC}=\text{CH}_2$ )<sup>[424;425]</sup> und die Schwingungen bei 964, 908 und 888  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[422]</sup>, denn über sie lassen sich Aussagen über Doppelbindungen in der Kette und damit über Art und Umfang von Abbruchreaktionen machen.

Alle Verfahren haben gemeinsam, dass mittels hochaufgelöster Spektren von Polymeren mit definiertem 1-Hexengehalt (**218**) Eichgeraden erstellt wurden, mit deren Hilfe dann der Einbau von **218** abgeschätzt wurde. Nachdem dies in unserem Fall nicht möglich war, bleibt nur eine rein quantitative Betrachtung der IR-Spektren. Die Spektren wurden mittels der ATR-Technik mit einer Auflösung von zwei Wellenzahlen mit 24 Scans aufgenommen.

Betrachtet man die Spektren, so sieht man bei niedrigen 1-Hexenkonzentrationen nur die erwarteten zwei Valenzschwingungen (2 913, 2 847  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{CH}_2$  bzw.  $\text{CH}_3$ ) und jeweils zwei Deformationsschwingungen (1 471, 1 462  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{CH}$  bzw. 730, 717  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{CH}_2$ -„Rocking“).<sup>[420]</sup> Bei größeren Mengen an eingebautem **218** sieht man vor allem bei den Polymeren von **167<sub>b</sub>** und **161<sub>a</sub>**, wie sich die Spektren schrittweise verändern (Abbildung 84). Die zwei Signale der Deformationsschwingungen fallen zu einem breiteren Signal zusammen und das charakteristische Seitengruppensignal bei 1 368  $\text{cm}^{-1}$  wird größer. Bei 2 595  $\text{cm}^{-1}$  tritt ebenfalls ein neues Signal als Schulter der Valenzschwingungen auf. Es treten auch zusätzlich neue Signale im Bereich von Alkenen (1 680 – 1 600  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[420]</sup> auf, die durch ungesättigte Abschnitte der Kette aus Kettenabbruchreaktionen hervorgerufen werden (Schema 20). Die Einbaurrate steigt zunehmend und ist bei beiden Katalysatoren bei  $c(\mathbf{218}) = 1.00 \text{ mol/L}$  am höchsten. Die Spektren der Polymere von **43<sub>b</sub>** und **159<sub>a</sub>** ändern sich hingegen über den ganzen Konzentrationsbereich von **218** nur wenig, so dass hier ebenfalls davon ausgegangen werden kann, dass kaum **218** in die Kette eingebaut wird. Die IR-Spektren bestätigen hier für alle Polymere die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen.

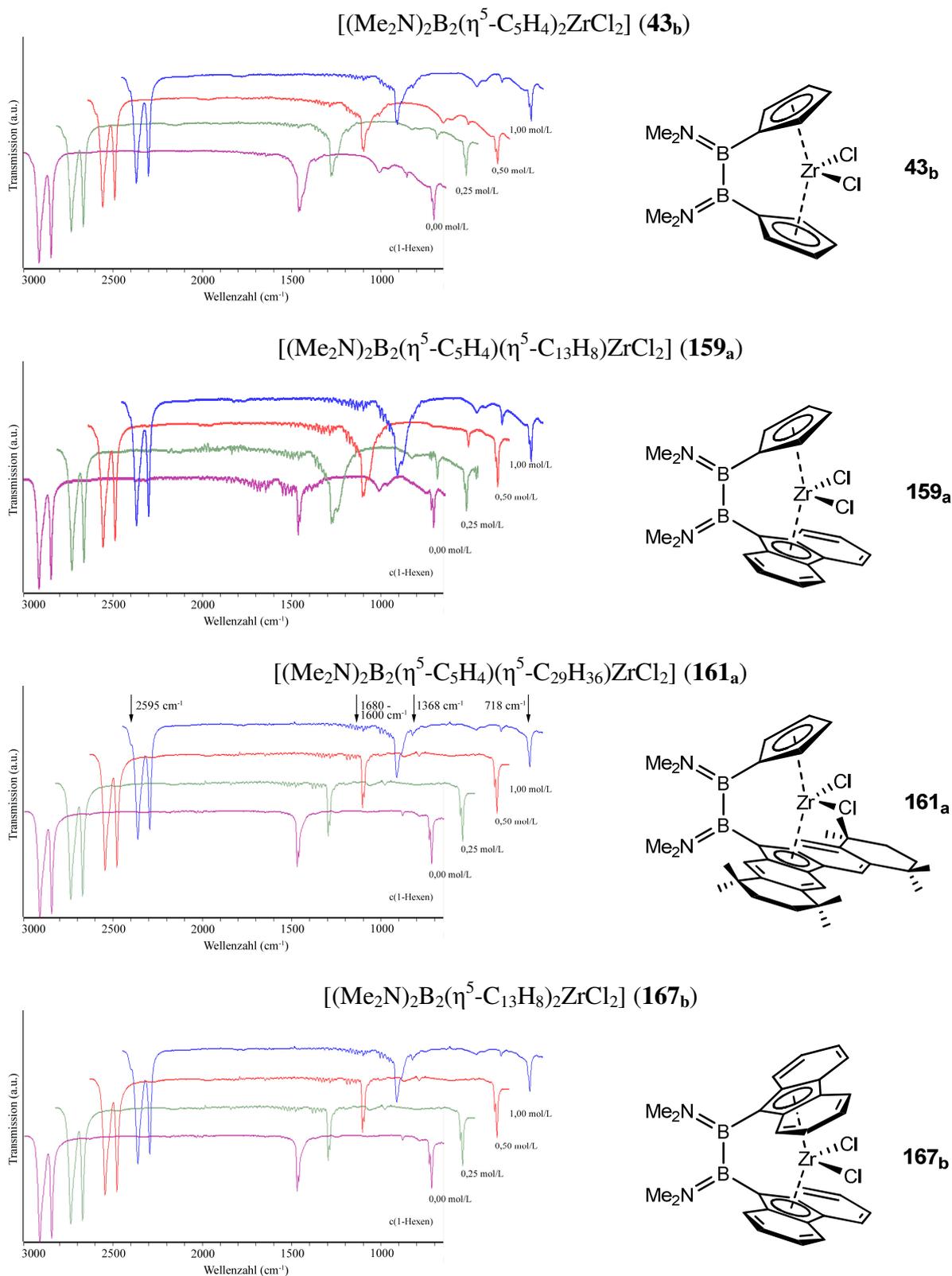


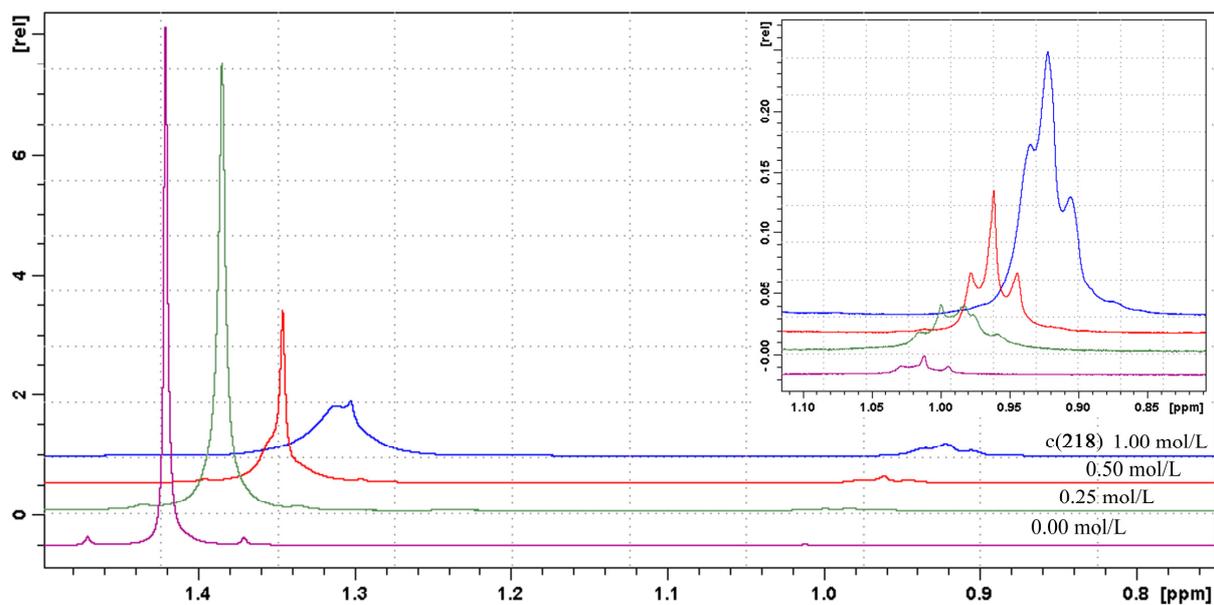
Abb. 84: IR-Spektren der Copolymere aus 1-Hexen (**218**) und Ethen (**87**) von **43<sub>b</sub>**, **159<sub>a</sub>**, **161<sub>a</sub>** und **167<sub>b</sub>**.

#### 4.5.2.3 NMR-Untersuchungen

Eine weitere Untersuchungsmethode für Polymere ist die Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR). Vor allem  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren haben sich zur Analyse von Polymeren bewährt. Sie eignet sich insbesondere zur Bestimmung der Häufigkeit und Sequenz von Comonomeren, Struktur und Verteilung von Seitenketten und Analyse von unreaktiven Endgruppen. *Randall* untersuchte die Copolymere von 1-Hexen (**218**) und Ethen (**87**) und erarbeitete eine Methode zur Interpretation der Spektren.<sup>[426]</sup> Auf diesen Arbeiten aufbauend, haben viele weitere Gruppen die Analyse ihrer Polymere durchgeführt.<sup>[398;401;405;419;423;426-429]</sup>

Solche Untersuchungen sind aber wegen der geringen Löslichkeit von Polymeren limitiert. Meistens arbeitet man in hochsiedenden Lösungsmitteln, wie zwei- oder dreifach chlorierten Benzolderivaten oder 1,1,2,2-Tetrachlorethan (**228**). Die Polymere werden ca. 3 – 7 Tage bei ca. 135°C im entsprechenden Lösungsmittel erhitzt und das NMR-Experiment wird bei 113°C<sup>[401]</sup>, 120°C<sup>[427]</sup>, 125°C<sup>[419;426]</sup> bzw. 137°C<sup>[398]</sup> durchgeführt. Hierfür braucht es spezielle Hochtemperatur-Probenköpfe, die uns leider nicht zur Verfügung standen. Um den Probenkopf keiner zu hohen Belastung auszusetzen, wurden je 15.00 mg Polymer in 0.60 mL 1,2,4-Trichlorbenzol (**229**) und 0.20 mL 1,1,2,2-Tetrachlorethan-D<sub>2</sub> (**228**) über 3 – 5 Tage bei 130°C erhitzt und dann bei 110°C vermessen. Um eine möglichst kurze Messdauer zur Schonung des Probenkopfes zu erreichen, wurden nur jeweils  $^1\text{H}$ -NMR Spektren aufgenommen, die zumindest eine qualitative Betrachtung der Zusammensetzung der Copolymere ermöglicht. Problematisch hierbei war jedoch, dass sich jeweils nicht das ganze Polymer in Lösung befand. Es ist also nicht auszuschließen, dass nur die kurzen Polymerketten aus dem Polymer herausgelöst wurden.

Wie man an den NMR Spektren sieht, nimmt das Verhältnis der CH<sub>2</sub>-Gruppen in Bezug auf die CH<sub>3</sub>-Gruppen bei zunehmender 1-Hexenkonzentration (**218**) deutlich ab. Aus dem Verhältnis von ca. 18:6 kann jedoch leider nicht auf die genaue Zusammensetzung des Polymers, insbesondere auf die Verteilung der Butylseitenketten, geschlossen werden. Aus den Spektren kann aber abgeleitet werden, dass im Falle von dem beispielhaft untersuchten **161<sub>a</sub>** umso mehr **218** in die Kette eingebaut wird, je mehr zugegeben wird. Dies bestätigt wiederum die Ergebnisse der vorherigen Untersuchungen.



c( <b>218</b> ) [mol/L]	0.00	0.25	0.50	1.00
∫(CH <sub>2</sub> -Gruppen): δ = 1.43 ppm.	345.7	130.9	40.8	17.96
∫(CH <sub>3</sub> -Gruppen): δ = 1.05 ppm.	3	3	3	3

Abb. 85: Relevante Bereiche der <sup>1</sup>H-NMR Spektren der Copolymere aus 1-Hexen (**218**) und Ethen (**87**) (Katalysator: **161<sub>a</sub>**, 15 mg Polymer in 0.60 mL C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> (**229**) und 0.20 mL C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (**228**)).

## C Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnten, basierend auf der von *Kraft* ausgearbeiteten Syntheseroute für [2]Borametallophenane, eine Reihe monoarylsubstituierter Bisdimethylamino-1-bromo-2-aryldiborane(4) dargestellt werden.<sup>[146]</sup> Die Verbindungen wurden als farblose bis leicht gelbe Öle in guten Ausbeuten erhalten und mittels Multikern-NMR Spektroskopie und, in ausgewählten Fällen, mittels GC-MS Spektroskopie analysiert. Die NMR Spektren sind auf Grund von mehreren möglichen Isomeren sehr komplex, so dass eine Zuordnung aller Signale nicht immer zweifelsfrei gelingt. Abbildung 86 zeigt eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und untersuchten Diborane(4).

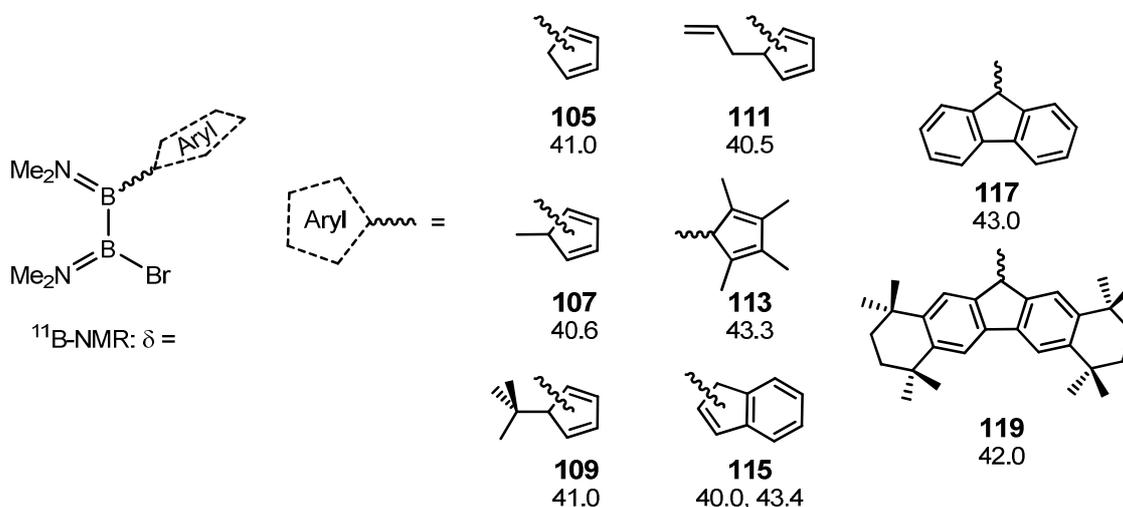


Abb. 86: Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte monosubstituierte Diborane(4).

Sowohl die Umsetzung der monoarylsubstituierten Ligandenvorstufen mit einem weiteren Äquivalent Lithium- oder Natriumaryl in einem Ether/Toluol-Gemisch als auch die Umsetzung von 1,2-Dibrom-bis(dimethylamino)diboran(4) (**103**) mit einem mehrfachen Überschuss Lithium- oder Natriumaryl führte zur Bildung von diarylsubstituierten Diboranen(4) (Abbildung 87). Es konnte gezeigt werden, dass bei asymmetrisch substituierten Verbindungen die Reihenfolge des Einbaus prinzipiell unerheblich ist, obwohl meist eine der beiden Möglichkeiten höhere Ausbeuten liefert. Durch die zweifache Substitution erhöht sich die Anzahl möglicher Isomere, so dass auch bei diesen Verbindungen komplexe NMR Spektren erhalten wurden. Die Konstitution von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)_2$  (**141**) im Festkörper konnte mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden.

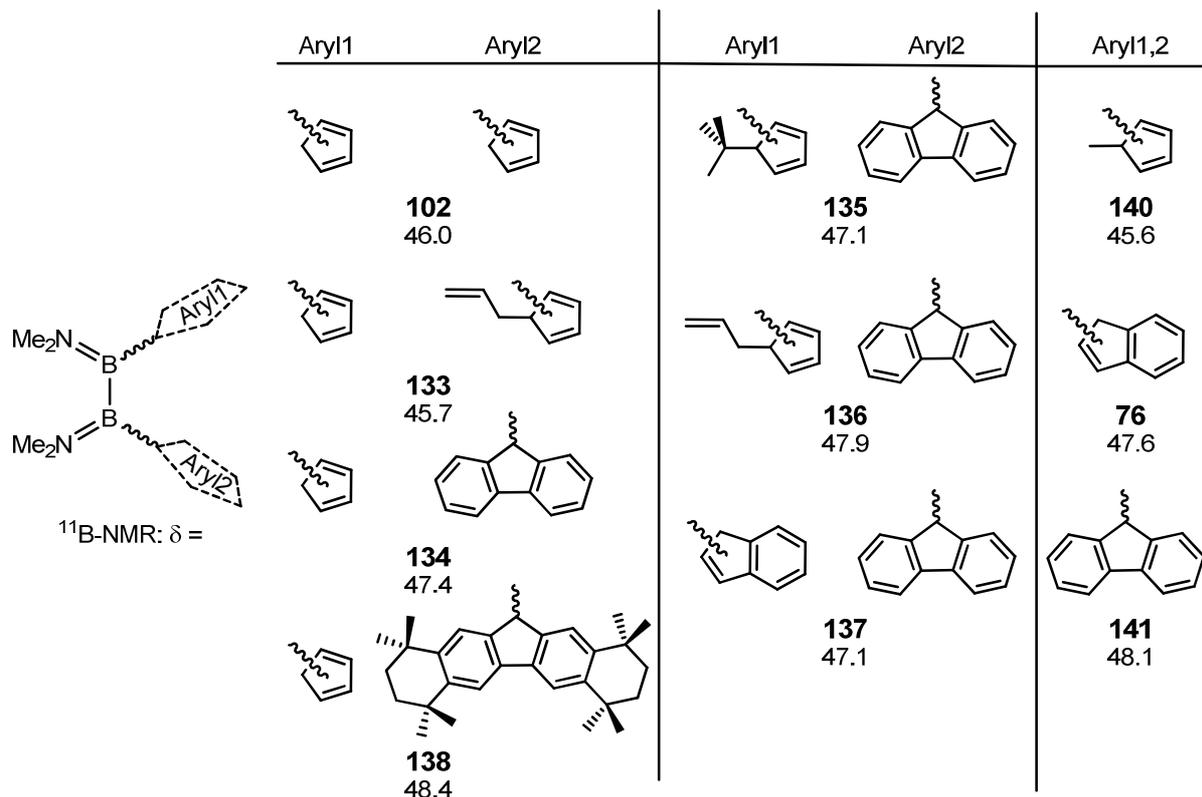


Abb. 87: Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte disubstituierte Diborane(4).

Umsetzung der Ligandenvorstufen mit Lithiumorganyle, wie beispielsweise  $\text{Li}[\text{CH}_3]$  (**121**) oder  $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$  (**30**) führt zu doppelt deprotonierten Verbindungen. Eine Reihe der stark pyrophoren Substanzen konnte isoliert und NMR spektroskopisch charakterisiert werden (Abbildung 88).

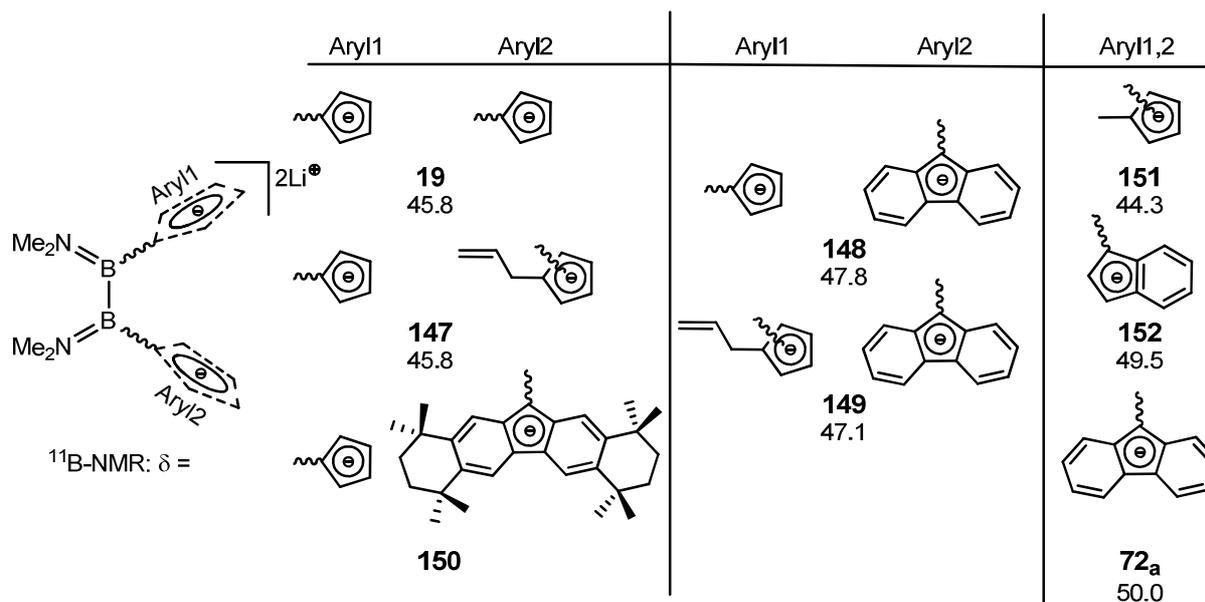


Abb. 88: Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte dilithiierte Diborane(4).

Werden die dilithiierten Verbindungen mit Metallhalogeniden der Gruppe 4 in einem Toluol/Ether-Gemisch umgesetzt, können [2]Borametalloenophane erhalten werden. Die Farbe der Verbindungen variiert von gelb bis rot. Als Rohprodukt werden die Verbindungen allesamt in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten, beim Isolieren der Verbindung sinkt die Ausbeute deutlich. Insgesamt ist die Reinigung, in der Regel die Abtrennung der protonierten Ligandenvorstufen, insbesondere OctafluH ( $C_{29}H_{38}$ , **131**), der problematischste Schritt der Reaktion. Viele Reinigungsmethoden (Destillieren, Sublimieren, Säulenchromatographie) führen aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindungen zur Zersetzung oder führten nicht zu einer Verbesserung der Reinheit des Produktes. In mehreren Fällen sind die Löslichkeiten von Produkt und Ligand derart ähnlich, dass das Herauswaschen von Nebenprodukten, beispielweise mit Aliphaten wie Hexan, nur unter sehr großen Ausbeuteverlusten durchzuführen ist. In diesem Fall ist die fraktionierende Kristallisation die Methode der Wahl. Abbildung 89 zeigt eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten [2]Borametalloenophane. Die Verbindungen zeigen in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht, welches durch die Flexibilität der B–B–Brücke ermöglicht wird. Dieses konnte mittels NMR Spektroskopie untersucht werden.

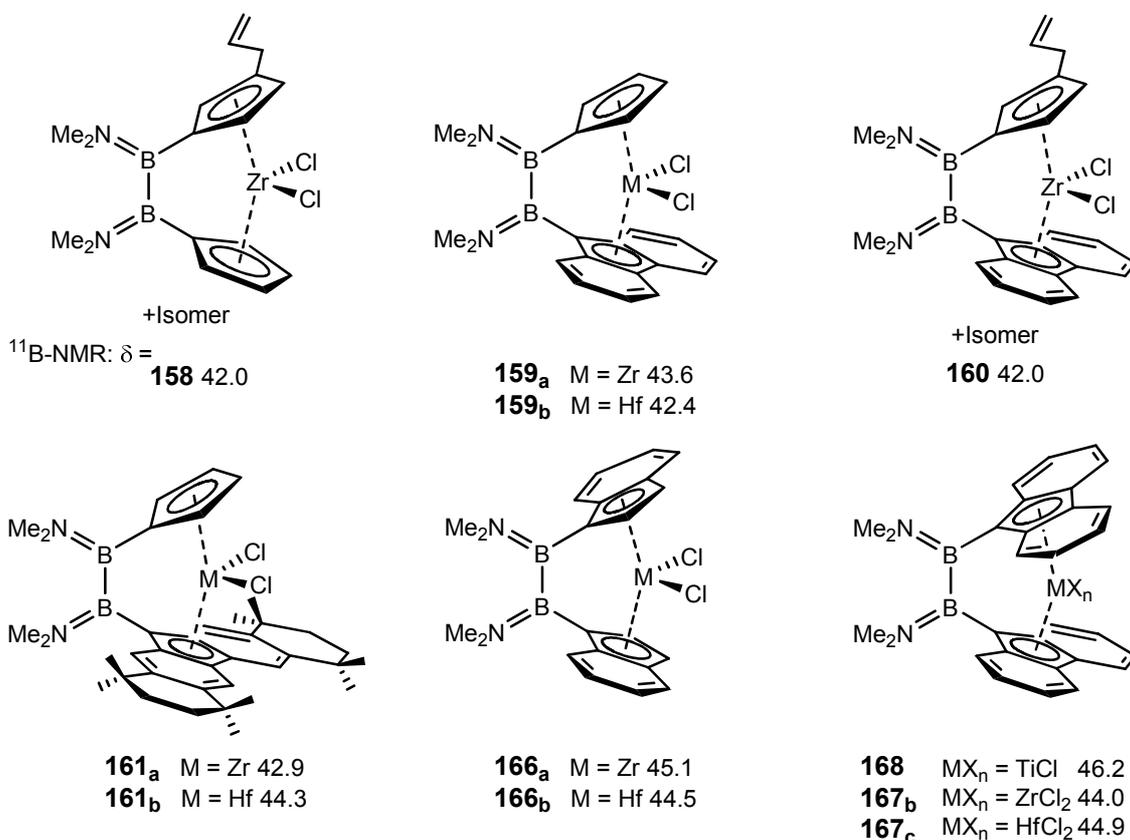


Abb. 89: Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte [2]Borametalloenophane.

Von einigen der Verbindungen konnte die Struktur im Festkörper mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden (Beispiele siehe Abbildung 90).

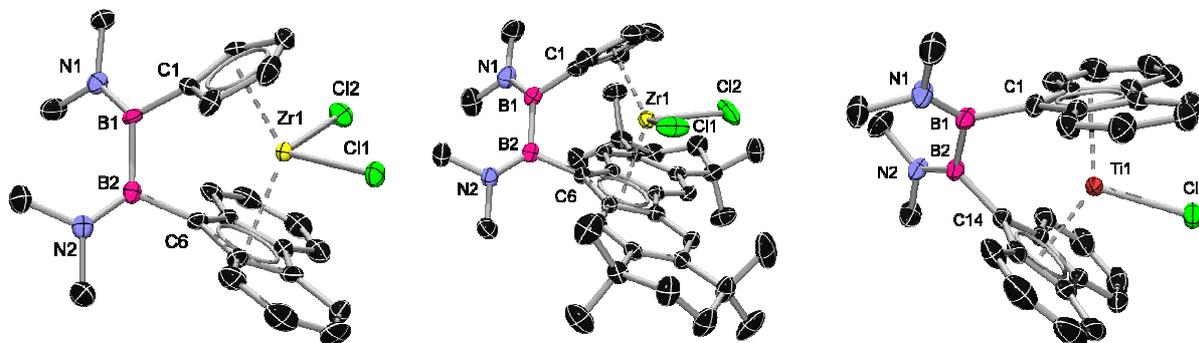


Abb. 90: Struktur von **159<sub>a</sub>**, **161<sub>a</sub>** und **168** im Festkörper.

Herauszuheben ist hier die Struktur von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{TiCl}]$  (**168**). Es handelt sich hierbei um eine der seltenen Kristallstrukturen von Titan(III)-Chloriden. Die Unterschiede in den einzelnen Strukturen sind auf den unterschiedlichen Raumbedarf der Arylringe und die unterschiedliche Größe der Zentralmetalle zurückzuführen. Tabelle 12 zeigt eine Übersicht der wichtigsten strukturellen Parameter der im Festkörper charakterisierten [2]Borametallophenandichloride der Gruppe 4.

	<b>159<sub>a</sub></b>	<b>159<sub>b</sub></b>	<b>161<sub>a</sub></b>	<b>161<sub>b</sub></b>	<b>168</b>	<b>167<sub>b</sub></b>	<b>167<sub>c</sub></b>
Kippwinkel $\alpha$	56.6	56.0	53.8	55.1	46.4	58.7	60.7
Torsion $\gamma$ C1-B1-B2-C6	47.0	46.9	42.1	42.0	42.1	40.2	40.0
Aryl <sup>c</sup> -M- Aryl <sup>c</sup> ( $\delta$ )	132.5	132.9	130.6	131.1	141.0	140.0	134.8
Cl1-M-Cl2	96.83(6)	96.28	94.53(2)	92.09(7)		95.141(14)	94.86(3)
C1-B1-B2	108.5(4)	108.7(4)	111.05(10)	110.7(5)	110.1(2)	109.9(12)	110.3(2)
C14-B2-B1	112.0(4)	110.9(4)	110.05(11)	109.8(5)	109.36(19)	110.83(12)	110.2(2)
M-Cl1	2.4336(16)	2.4046(11)	2.4504(4)	2.4685(15)	2.3362(8)	2.4214(4)	2.3840(8)
M-Cl2	2.4222(2)	2.4048(12)	2.4419(4)	2.4535(14)		2.4116(16)	2.3938(7)
M-Aryl <sup>c</sup> 1	2.195	2.173	2.188	2.175	2.073	2.279	2.251
M-Aryl <sup>c</sup> 2	2.294	2.278	2.276	2.265	2.081	2.264	2.270
B1-C1	1.588(8)	1.579(7)	1.583(2)	1.582(9)	1.578(4)	1.583(2)	1.576(4)
B2-C6	1.582(7)	1.573(6)	1.573(2)	1.573(8)	1.581(3)	1.581(2)	1.577(4)
B1-B2	1.698(8)	1.696(7)	1.713(2)	1.716(9)	1.698(4)	1.711(2)	1.716(5)
B1-N1	1.396(7)	1.393(6)	1.387(2)	1.376(8)	1.390(3)	1.389(2)	1.396(4)
B2-N2	1.392(7)	1.381(6)	1.389(2)	1.393(8)	1.397(3)	1.396(2)	1.397(4)

Tab. 12: Vergleich der Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) und -längen ( $\text{\AA}$ ) der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten [2]Borametallophenandichloride der Gruppe 4.

Auch die Reaktivität der Verbindungen wurde untersucht. Versuche zur oxidativen Addition von Platin(0) in die B–B-Bindung, wie sie bereits für ähnliche Systeme beschrieben waren, scheiterten. Ebenfalls nicht erfolgreich war der versuchte Austausch der Dimethylaminogruppen an den Bor-Atomen.

Di(flourenyl)substituierte [2]Borametallophenane zeigen in der Reihe der dargestellten Verbindungen ein einzigartiges Verhalten. Wird die dilithiierte Liganden-Vorstufe (**72<sub>a</sub>**) bei der Umsetzung mit den Metallhalogeniden der Gruppe 4 Licht ausgesetzt, so lagert sie zum 1,3-Diboretan **195** um. Auch oxidativ kann diese Umlagerung ausgelöst werden. Das Umlagerungsprodukt **195** war von anderen Reaktionen bereits bekannt, konnte im Rahmen dieser Arbeit aber erstmals strukturell charakterisiert werden.

Die Dichloroverbindungen der [2]Borametalloccenophane können mittels Li[CH<sub>3</sub>] (**121**) in die entsprechenden Dimethylkomplexe **198** und **199** überführt werden. Damit besteht die Möglichkeit, die Verbindungen nicht nur mit MAO (**85**), sondern auch mit alternativen Co-Katalysatoren, wie beispielsweise Tris-(pentafluorphenyl)boran (**94**) für die Olefinpolymerisation zu aktivieren. Als Modellreaktion für die alternative Aktivierung wurde **161<sub>a</sub>** mit K[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (**101**) umgesetzt und mittels Halogenidabstraktion ein Ionenpaar (**205**) erhalten. Dieses konnte vollständig NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert werden.

Die Aktivierung mittels MAO (**85**) wurde sowohl mittels NMR- als auch mittels UV/Vis-Spektroskopie bei verschiedenen [Al]/[Zr] Verhältnissen untersucht (Abbildung 91).

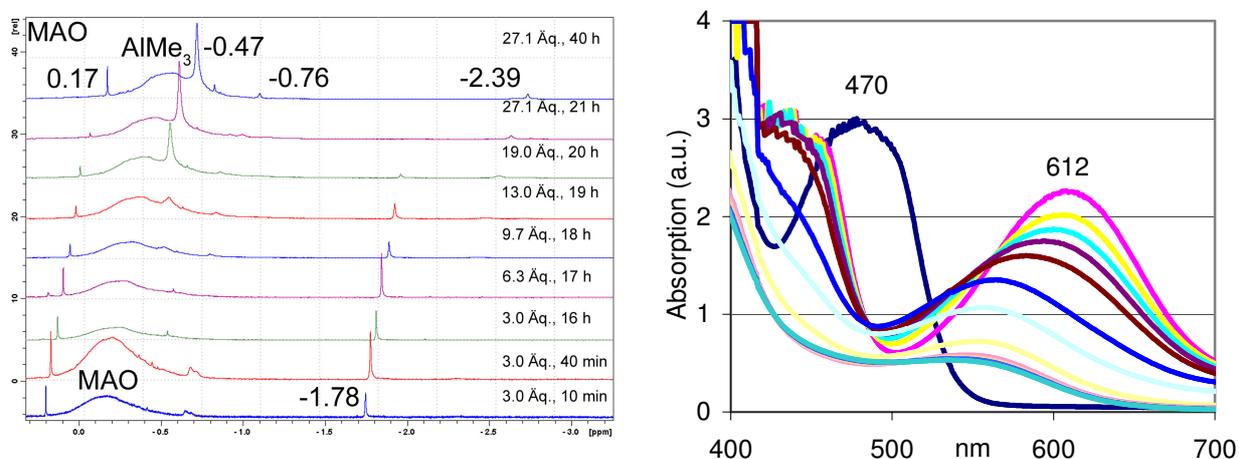


Abb. 91: Links: Ausschnitt aus den <sup>1</sup>H-NMR Spektren bei der Umsetzung von **167<sub>b</sub>** mit MAO (**85**) und AlMe<sub>3</sub> (**92**); Rechts: Zeitabhängiges UV/Vis-Spektrum von **161<sub>a</sub>** ([Al]/[Zr] : 500).

Dabei zeigte sich in den NMR Spektren, dass bei geringen Überschüssen von **85** eine Reihe von verschiedenen Verbindungen entsteht und die methylierten Spezies auch über längere Zeit stabil bleiben. Bei höheren Überschüssen MAO (**85**, > 500) kommt es zu einer Zersetzung der Verbindungen, was an Hand der Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum verfolgt werden kann (Abbildung 91, rechte Seite). Außerdem zeigen die Verbindungen nach längerer Kontaktzeit keinerlei Aktivität in der Olefinpolymerisation mehr. Versuche zur Stabilisierung der aktiven Spezies mittels  $\pi$ -koordinierender Substanzen blieben erfolglos. Die Halbwertszeiten änderten sich nur marginal. Die größte Stabilität gegenüber **85** besitzen die Di(fluorenyl)[2]borametalloccenophane **167<sub>b</sub>** und **167<sub>c</sub>**. Vermutlich führt die große sterische Abschirmung zu einer Stabilisierung der aktiven Spezies.

Neben den [2]Borametalloccenonphanen konnte mit Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{37})_2\text{ZrCl}_2]$  (**217**) das erste Metallocen mit dem neuen Octafluor-Liganden (**127**) und zwei

koordinierenden Arylgruppen dargestellt werden. Die Verbindung konnte sowohl NMR spektroskopisch, als auch strukturell vollständig charakterisiert werden (Abbildung 92).

Um die Polymerisationseigenschaften der Verbindungen zu untersuchen wurde ein neuer Versuchsaufbau entworfen. Zur Überwachung der Polymerisationen wurde ein Programm entwickelt, was in der Lage war, verbrauchte Gasmenge und Temperatur im Reaktor aufzuzeichnen.

Hier wurden die katalytischen Eigenschaften einer Serie von [2]Borametalocenophanen und des dargestellten Metallocens **217** in der Ethen-Homopolymerisation untersucht. Diese Polymere wurden mittels DSC auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht. Ausgewählte Polymere wurden in Zusammenarbeit mit der LyondellBasell Industries, Basell Polyolefine GmbH, Frankfurt mittels GPC auf ihr mittleres Molekulargewicht und dessen Verteilung hin untersucht. Alle Daten wurden mit denen von industriell verwendeten Katalysatoren und den von *Kraft* bekannten [1]Borametalocenophanen verglichen.<sup>[146]</sup>

Dabei zeigte sich, dass der Einsatz einer [2]Borabrücke, im Vergleich zu den [1]Borametalocenophanen, tendenziell zu geringeren Aktivitäten führt, jedoch die Polymere deutlich höhere Molekulargewichte aufweisen (Abbildung 93).

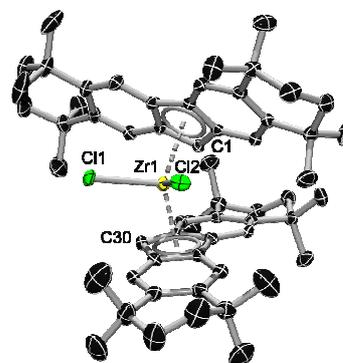


Abb. 92: Struktur von **217** im Festkörper.

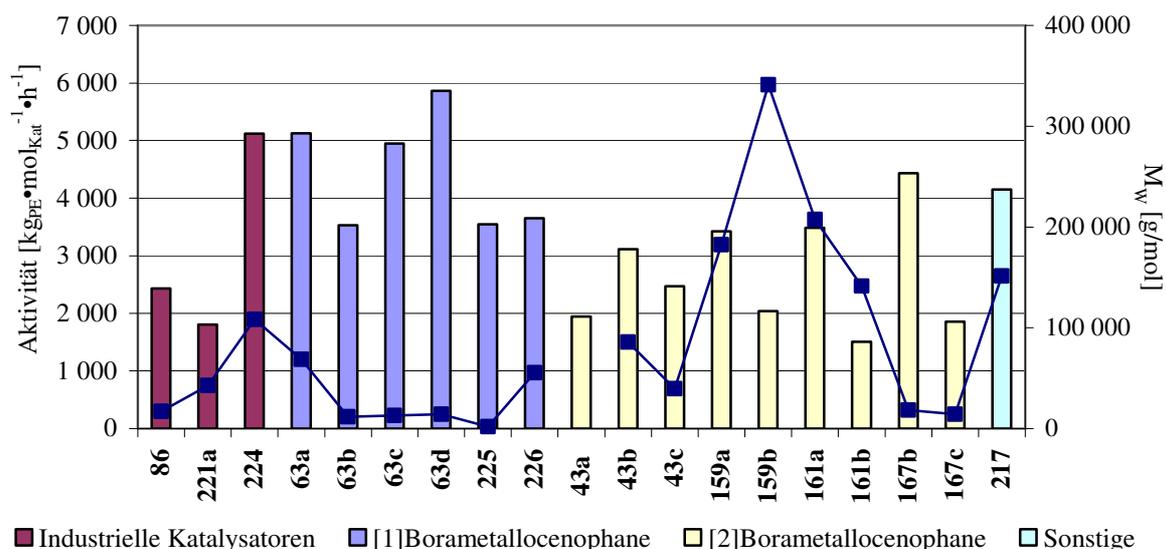


Abb. 93: Aktivitäten der Katalysatoren (Balken) und M<sub>w</sub> (Linie) der erhaltenen Polymere.

Deutliche Unterschiede bei den Polymeren sind auch an den mittels DSC gewonnenen Daten wie Schmelzpunkt und -bereich sowie Kristallinität des Polymeren zu erkennen (Abbildung 94). Die Schmelzpunkte der Polymeren, die mit [2]Borametallophenanen und dem unverbrückten Metallophenan (**217**) hergestellt wurden, sind deutlich höher als die der Vergleichsverbindungen. Sie liegen mit 135 °C sehr hoch für Polyethylen.

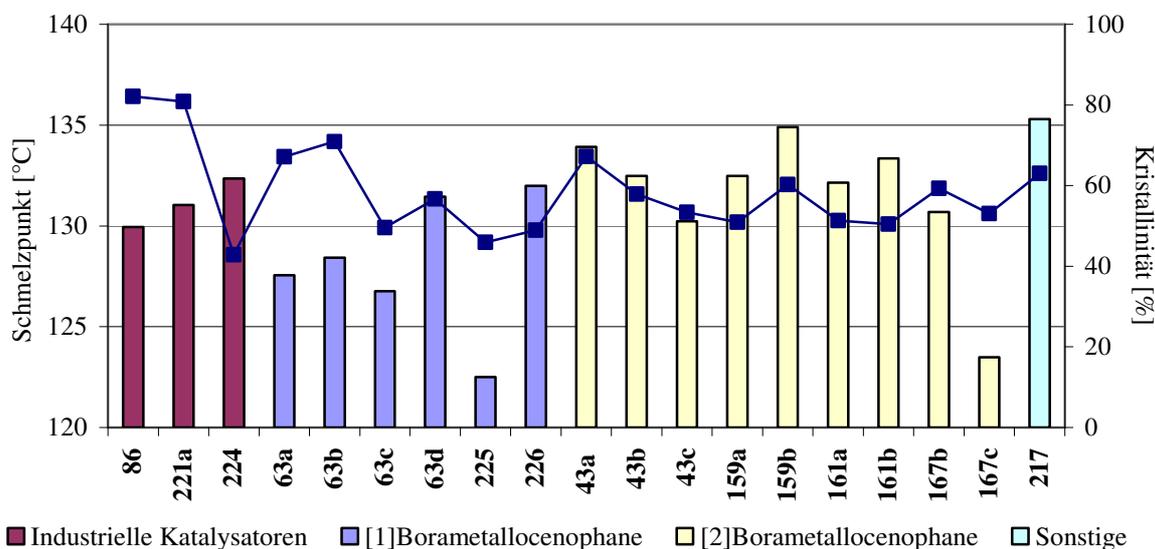


Abb. 94: Schmelzpunkte (Balken) und Kristallinitäten (Linie) der erhaltenen Polymeren.

In weiteren Untersuchungen wurde überprüft, in wie weit die Polymerisationsbedingungen wie beispielsweise das [Al]/[Zr]-Verhältnis, die Temperatur oder der Druck Auswirkungen auf die Eigenschaften des Polymeren haben. Es konnte gezeigt werden, dass alle diese Faktoren sich auf Kennwerte wie den Schmelzpunkt auswirken.

Eine Reihe von Komplexen wurde überdies in der Ethen (**87**)/[1]Hexen (**218**)-Copolymerisation untersucht. Die erhaltenen Copolymeren wurden mittels DSC-, GPC-, IR- und NMR-Spektroskopie untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die Katalysatoren in Abhängigkeit zur Co-Monomerkonzentration zum Teil deutliche Unterschiede in ihrem Polymerisationsverhalten zeigen. Einige der Komplexe bauen **218** bei steigender Aktivität sehr gut in die Kette ein, wobei bei anderen Katalysatoren die Aktivitäten bei Zusatz von 1-Hexen (**218**) sehr stark sinken und kaum Comonomer in die Kette eingebaut wird (Abbildung 95).

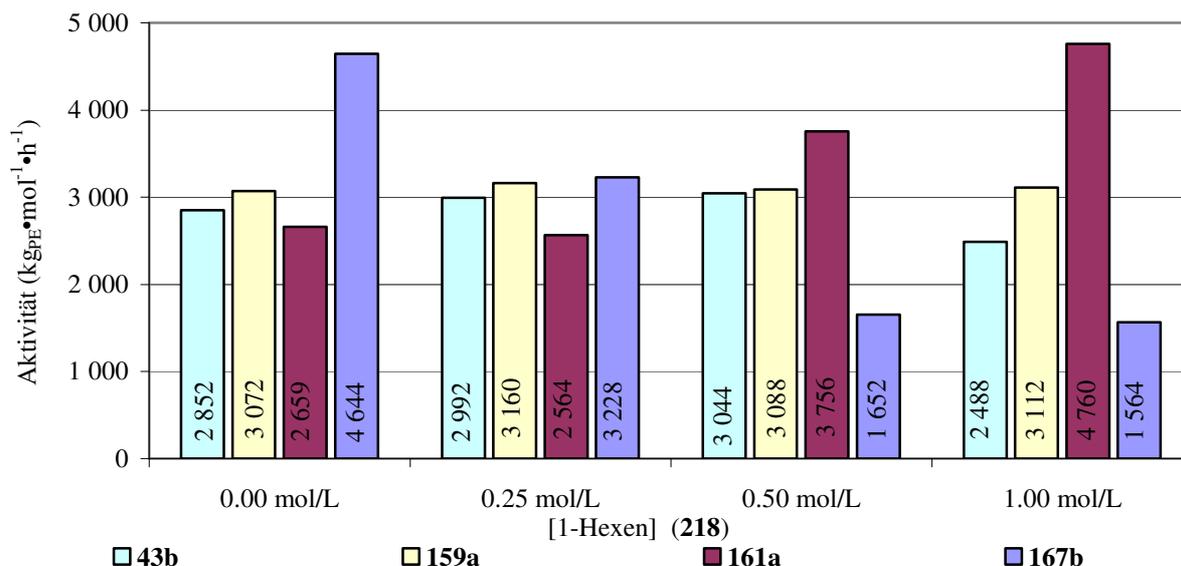


Abb. 95: Katalytische Aktivitäten  $\left[\frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{Katal} \cdot \text{h}}\right]$  von **43b**, **159a**, **161a** und **167b**, in Abhängigkeit der 1-Hexen (**218**) Konzentration.

Die Einbaurrate wurde mittels IR- und NMR-Spektroskopie abgeschätzt. Mit steigender Einbaurrate kommt es zu einer deutlichen Verringerung der Kristallinität und dem Schmelzpunkt der untersuchten Polymere.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine Reihe neuer Verbindungen dargestellt und charakterisiert werden konnte, wobei insbesondere der neuartige Ligand OctafluH ( $\text{C}_{29}\text{H}_{38}$ , **131**) eingesetzt wurde. Die dargestellten [2]Borametalloenophane sind aktive Katalysatoren in der *Ziegler-Natta* ähnlichen Olefinpolymerisation. Die dargestellten Polymere wurden mittels verschiedener Methoden untersucht. Es zeigte sich, dass [2]Borametalloenophane langkettige Polyolefine und Ethen(**87**)/1-Hexen (**218**) Copolymere liefern können.

Die Ergebnisse bilden eine Grundlage für weitere Experimente mit [n]Borametalloenophanen. Besonders **131** als Ligand an [1]Borametalloenophanen oder die Darstellung von [3]Borametalloenophanen erscheint hier aussichtsreich.

## D Summary

Based on *Krafts* work on [1]borametallophenanes, a various number of monoarylsubstituted bisdimethylamino-1-bromo-2-aryldiboranes(4) were synthesized in the present work.<sup>[146]</sup> All compounds were obtained as colourless to light yellow oils in moderate to good yields. The constitution of the substances was established *via* multinuclear NMR spectroscopy, and in selected examples, *via* GC-MS. Due to a various number of constitutional isomers, the NMR spectra are complex, so that a clear assignment was not possible in all cases. Figure 1 shows all synthesized diboranes(4).

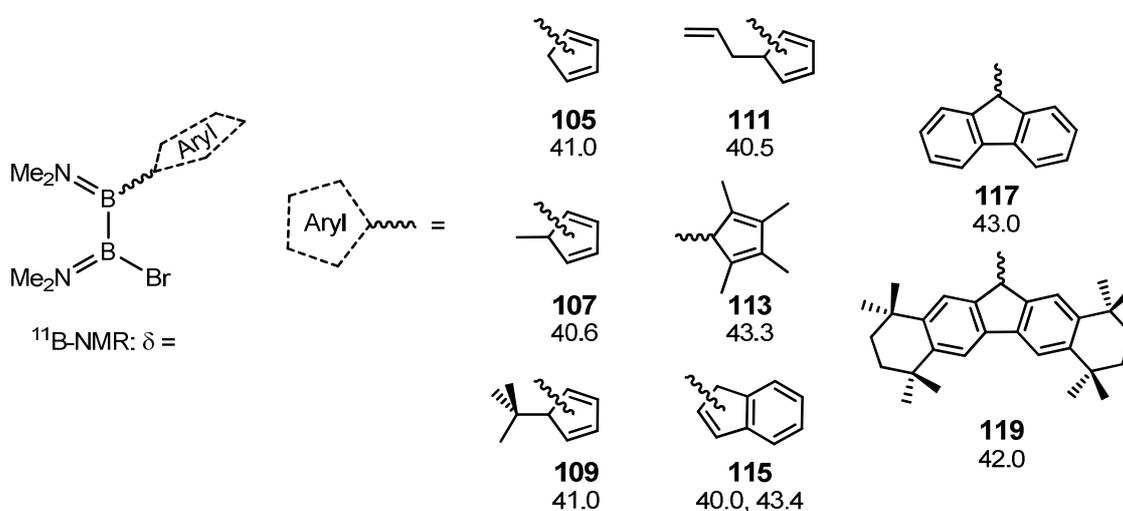


Figure 1: New monoarylsubstituted bisdimethylamino-1-bromo-2-aryldiboranes(4).

Either the reaction of these monoarylsubstituted compounds with one equivalent of a lithiumaryl in toluene/ether or direct reaction of 1,2-dibromo-bis(dimethylamino)diborane(4) (**103**) with a large excess of the lithiumaryl leads to the formation of diaryl substituted diboranes(4) (Figure 2). It could be shown that in the case of asymmetrically substituted compounds, the sequence of the insertion is rather insignificant, but in most cases one of the two possibilities is preferred due to higher yields. Disubstitution enhances the number of possible isomers. Due to this, the NMR spectra are rather complex. The constitution of  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)_2$  (**141**) in the solid state was examined *via* X-Ray diffraction.

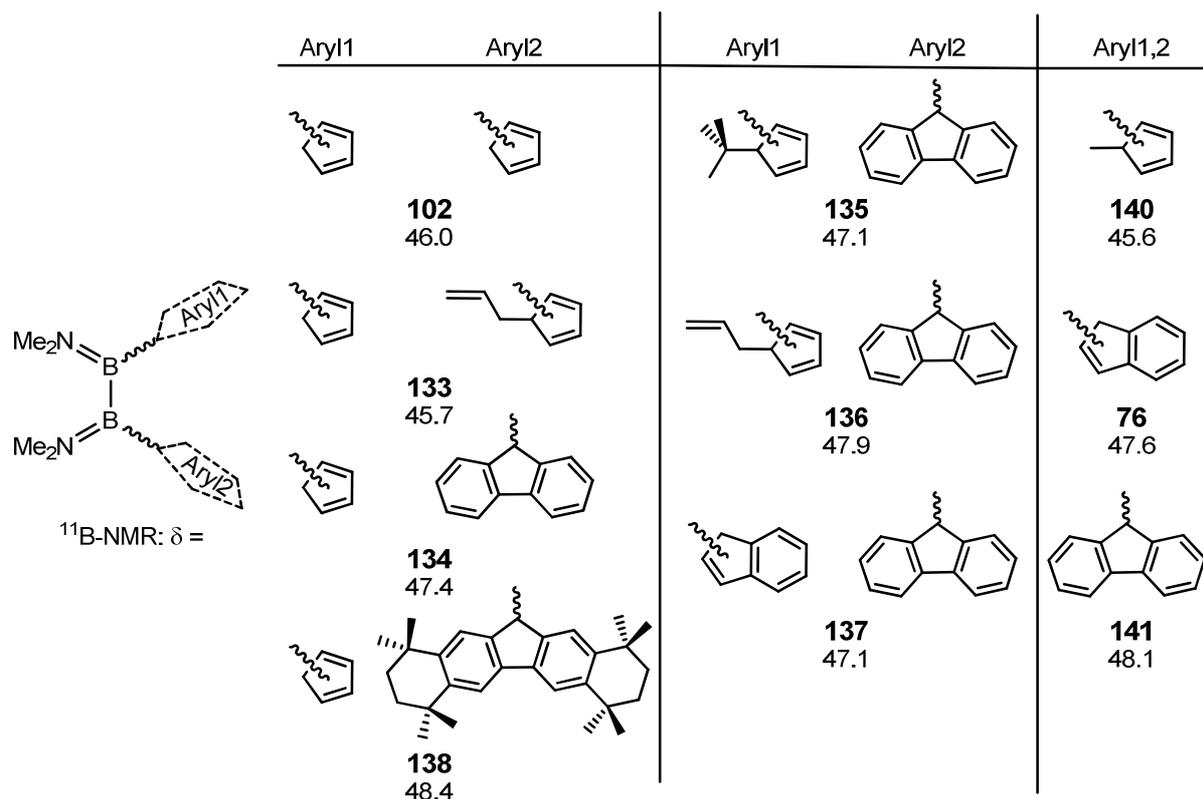


Figure 2: New diaryl substituted diboranes(4).

Reaction of the ligand precursors with lithium organyls, e.g.  $\text{Li}[\text{CH}_3]$  (**121**) or  $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$  (**30**) leads to double deprotonation. Some of the highly pyrophoric compounds could be isolated and characterised *via* NMR spectroscopy (Figure 3).

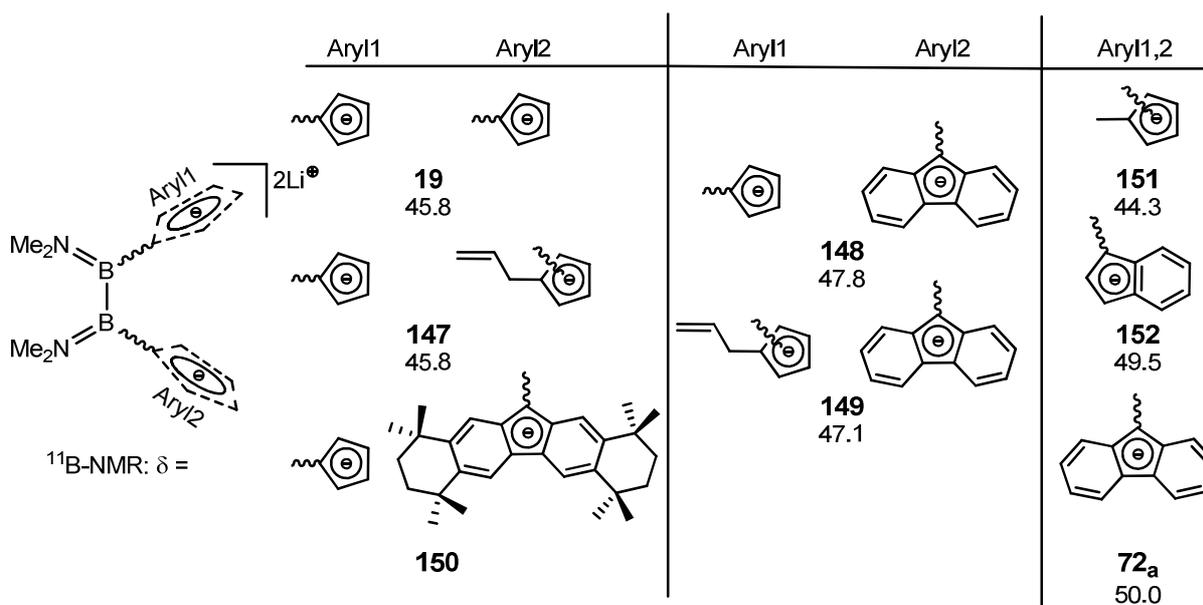


Figure 3: New dilithiated diboranes(4).

[2]Borametalloenophanes are accessible *via* reaction of the dilithiated species with metal halides of Group 4 in toluene/ether. The colour of the solid compounds varies from yellow to red. High yields of crude material can be achieved. During the isolation process, however, the yield drops significantly. Overall, isolation, typically removal of protonated ligand (especially OctafluH C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>, **131**) is the most problematic step of the reaction. A number of common techniques (distillation, sublimation, column chromatography) failed due to the sensitivity of the complexes or had no effect on the purity of the products. In most cases, the solubility of the product and the by-product are so similar, that washing, e.g. with aliphatic solvents, is only possible with high product loss. In these cases, crystallisation is the method of choice. Figure 4 shows the new [2]borametalloenophanedichlorides of group 4. Due to the flexibility of the B–B-bridge, these complexes show dynamic behaviour in solution, which can be monitored by NMR spectroscopy.

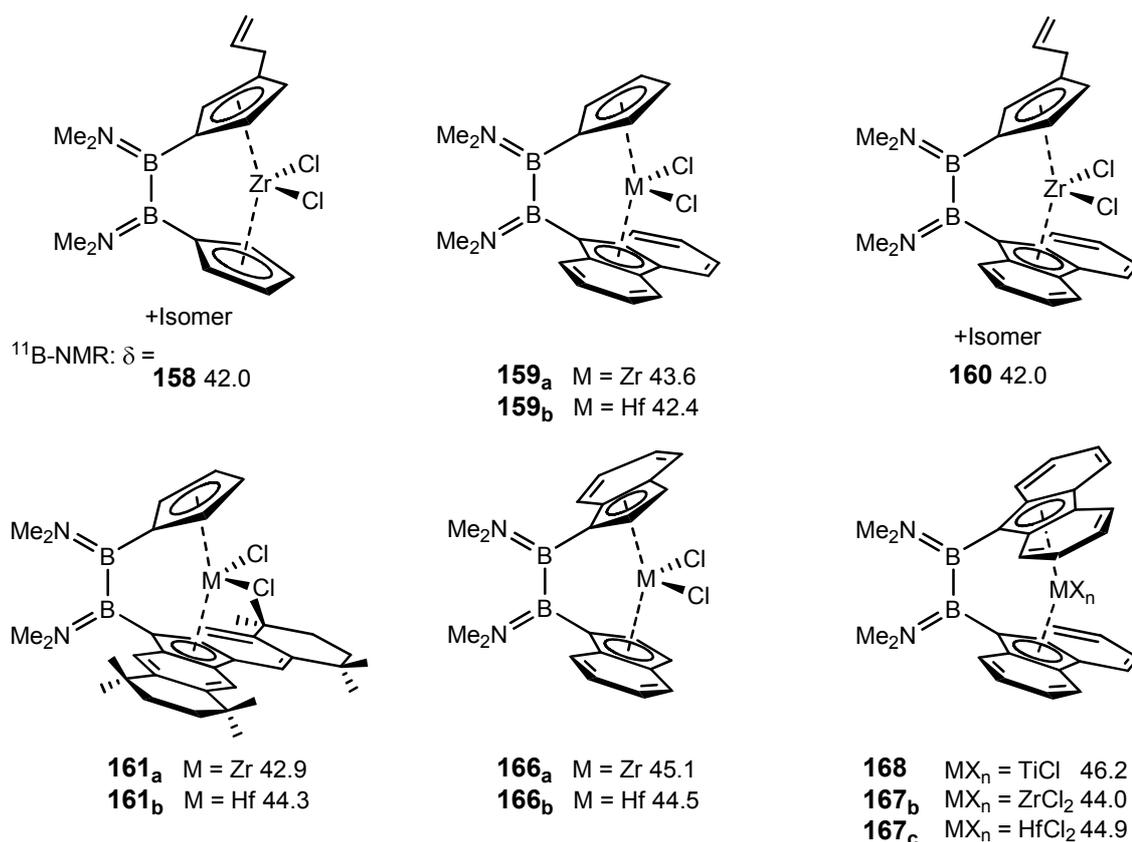


Figure 4: New [2]borametalloenophanes.

The solid state structure of some of these complexes could be examined by X-Ray diffraction. For examples see Figure 5.

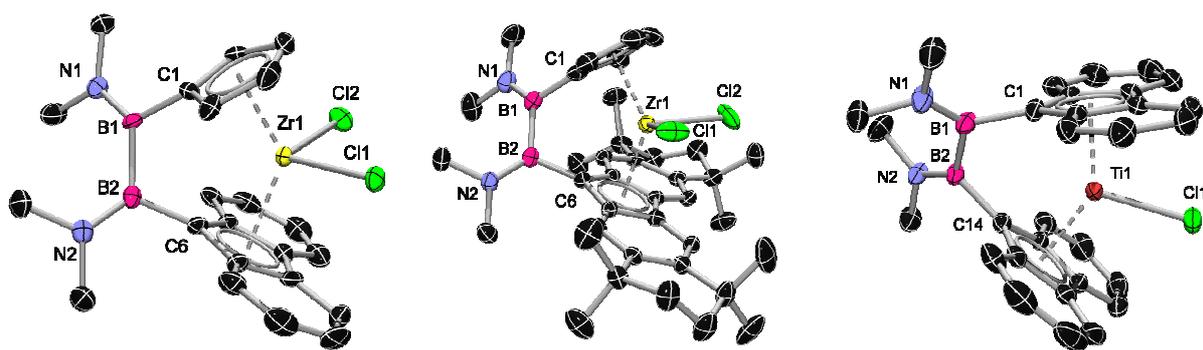


Figure 5: Structure of **159<sub>a</sub>**, **161<sub>a</sub>** and **168** in the solid state.

The structure of  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{TiCl}]$  (**168**) deserves comment. It is one of the rare crystal structures of a titanium(III)chloride complex. All differences in the structures are due to the various sizes of the aryl systems and of the central metals. Table 1 shows a comparison of the most important structural parameters of the characterized [2]borametallophenes of Group 4.

	<b>159<sub>a</sub></b>	<b>159<sub>b</sub></b>	<b>161<sub>a</sub></b>	<b>161<sub>b</sub></b>	<b>168</b>	<b>167<sub>b</sub></b>	<b>167<sub>c</sub></b>
tilt angle $\alpha$	56.6	56.0	53.8	55.1	46.4	58.7	60.7
torsion $\gamma$ C1-B1-B2-C6	47.0	46.9	42.1	42.0	42.1	40.2	40.0
Aryl <sup>c</sup> -M- Aryl <sup>c</sup> ( $\delta$ )	132.5	132.9	130.6	131.1	141.0	140.0	134.8
Cl1-M-Cl2	96.83(6)	96.28	94.53(2)	92.09(7)		95.141(14)	94.86(3)
C1-B1-B2	108.5(4)	108.7(4)	111.05(10)	110.7(5)	110.1(2)	109.9(12)	110.3(2)
C14-B2-B1	112.0(4)	110.9(4)	110.05(11)	109.8(5)	109.36(19)	110.83(12)	110.2(2)
M-Cl1	2.4336(16)	2.4046(11)	2.4504(4)	2.4685(15)	2.3362(8)	2.4214(4)	2.3840(8)
M-Cl2	2.4222(2)	2.4048(12)	2.4419(4)	2.4535(14)		2.4116(16)	2.3938(7)
M-Aryl <sup>c</sup> 1	2.195	2.173	2.188	2.175	2.073	2.279	2.251
M-Aryl <sup>c</sup> 2	2.294	2.278	2.276	2.265	2.081	2.264	2.270
B1-C1	1.588(8)	1.579(7)	1.583(2)	1.582(9)	1.578(4)	1.583(2)	1.576(4)
B2-C6	1.582(7)	1.573(6)	1.573(2)	1.573(8)	1.581(3)	1.581(2)	1.577(4)
B1-B2	1.698(8)	1.696(7)	1.713(2)	1.716(9)	1.698(4)	1.711(2)	1.716(5)
B1-N1	1.396(7)	1.393(6)	1.387(2)	1.376(8)	1.390(3)	1.389(2)	1.396(4)
B2-N2	1.392(7)	1.381(6)	1.389(2)	1.393(8)	1.397(3)	1.396(2)	1.397(4)

Table 1: Selected bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] of the new [2]borametallophenanedichlorides of group 4.

The reactivity of the new [2]borametallophenanes also was reviewed. An oxidative addition reaction of platinum(0) was published for similar systems, but failed in this case. Neither was it possible to substitute the bisdimethylamino-groups bound to the boron-atoms.

The prepared di(flourenyl)substituted [2]borametallophenanes show a unique feature. If the dilithiated precursor **72<sub>a</sub>** is exposed to visible or UV light during reaction with metal halides of group 4, these complexes rearrange to the 1,3-diboretane **195**. This rearrangement also can be performed oxidatively. Compound **195** has been previously characterized in solution by multinuclear NMR spectroscopy; its structure in the solid state is now reported for the first time.

The [2]borametallophenanedichlorides can be reacted with  $\text{Li}[\text{CH}_3]$  (**121**), resulting in the corresponding dimethyl complexes **198** and **199**. This allows for an alternative activation of the complexes with co-catalysts like tris(pentafluorophenyl)borane (**94**), in

addition to the common activation with MAO (**85**). A model reaction for this alternative activation was performed using  $K[B(C_6F_5)_4]$  (**101**) and **161<sub>a</sub>** to obtain the ion pair **205** via chlorine abstraction. The product was fully characterized using multinuclear NMR and mass spectroscopy.

The common activation of the metal complexes using MAO (**85**) was monitored either by NMR- or by UV/Vis-spectroscopy at various [Al]/[Zr] ratios (Figure 6).

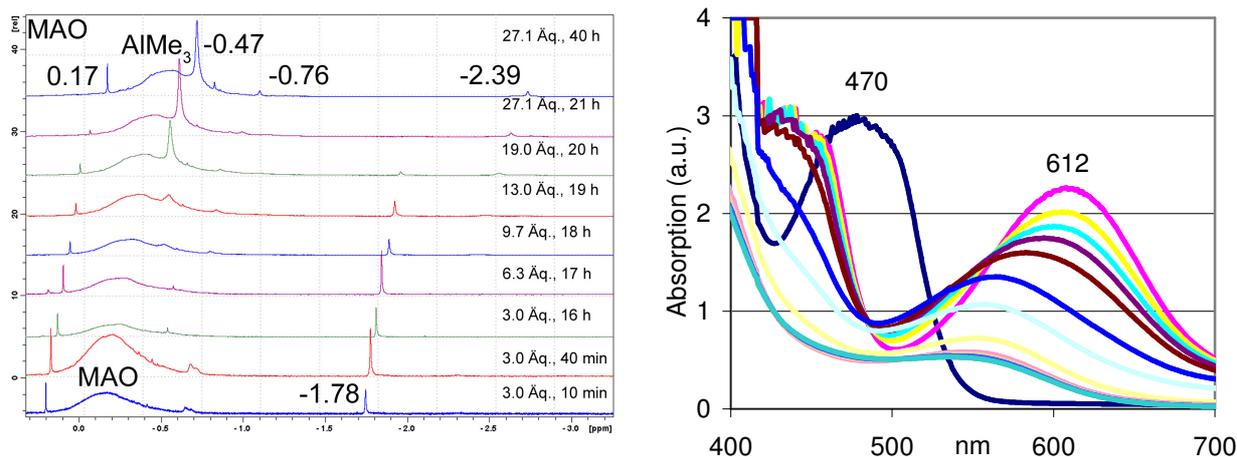


Figure 6: Left: Characteristic part of the  $^1H$ -NMR spectrum of the reaction of **167<sub>b</sub>** with MAO (**85**) and  $AlMe_3$  (**92**); Right: Time dependent UV/Vis-spectrum of **161<sub>a</sub>** ([Al]/[Zr]:500).

The NMR spectra revealed that at low excess of **85** a mixture of different products is formed and the methylated species is stable for a longer time. The compounds decompose with a higher excess of MAO (**85**, >500), which can be monitored by UV/Vis-spectroscopy. Stabilization of the active species with  $\pi$ -coordinating substances failed. The half-lives are only marginally longer. Di(fluorenyl)diboranes(4) **167<sub>b</sub>** and **167<sub>c</sub>** show the highest stability towards MAO (**85**), most probably due to a stabilisation of the active species by enhanced serical shielding through the fluorenyl rings.

In addition to the [2]borametalocenophanes,  $[(\eta^5-C_{29}H_{37})_2ZrCl_2]$  (**217**) could be prepared. It is the first metallocene with two aryl groups of the new octafluH-ligand ( $C_{29}H_{38}$ , **127**). The compound was characterized by NMR and X-Ray analysis (Figure 7).

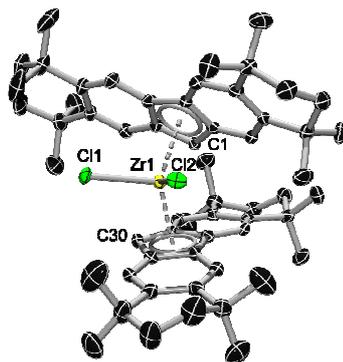


Figure 7: Structure of **217** in the solid state.

To analyse the activity of the compounds in olefin polymerization processes, a new experimental set-up was designed. To control the polymerisation reactions, a Software program was developed, which allowed us to record gas-consumption and temperature in the reactor simultaneously.

The catalytic behaviour of a whole series of [2]borametallophenanes and of compound **217** was studied in ethene homopolymerization. The thermal properties of all produced polymers were analyzed by DSC. The molecular weight distribution of selected examples was studied in cooperation with LyondellBasell Industries, Basell Polyolefine GmbH with GPC analyses. All data were directly compared to reference catalysts and to the [1]borametallophenanes made by *Kraft*.

The data show, that [2]borametallophenanes have lower activities than [1]borametallophenanes, but produce polymers of significantly higher average molecular weight (Figure 8).

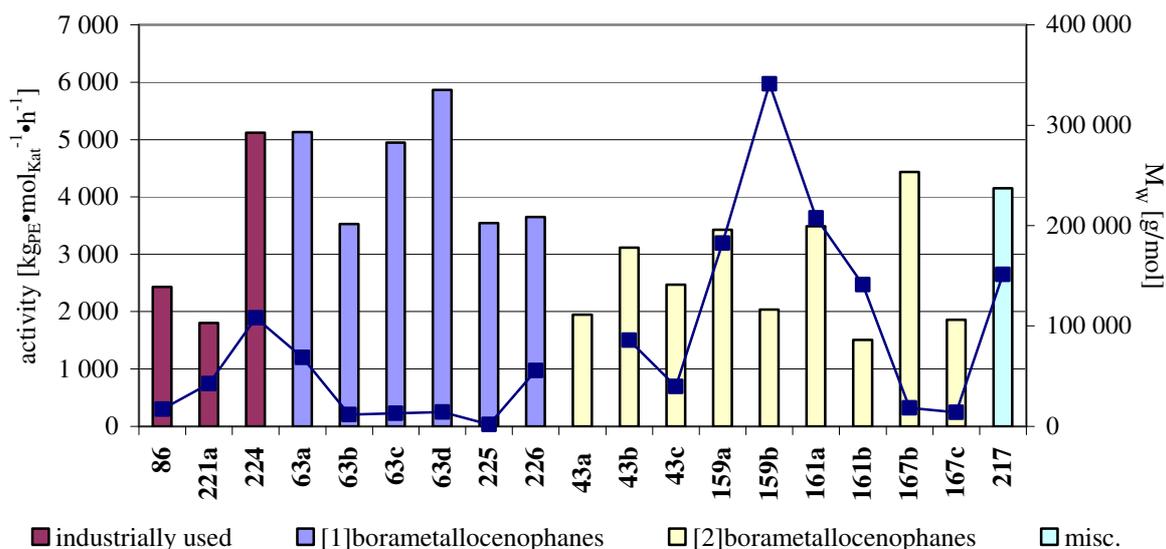


Figure 8: Catalytic activity of the catalysts (bar) and  $M_w$  (line) of the produced polymers.

One can see clear differences throughout the data of the DSC measurements, for instance in the melting point and melting range, or crystallinity of the polymer. The melting points of the polymers obtained from [2]borametallocenophanes and compound **217** are significantly higher than those of the reference catalysts. With a value of up to 135 °C, they are very high for polyethylene.

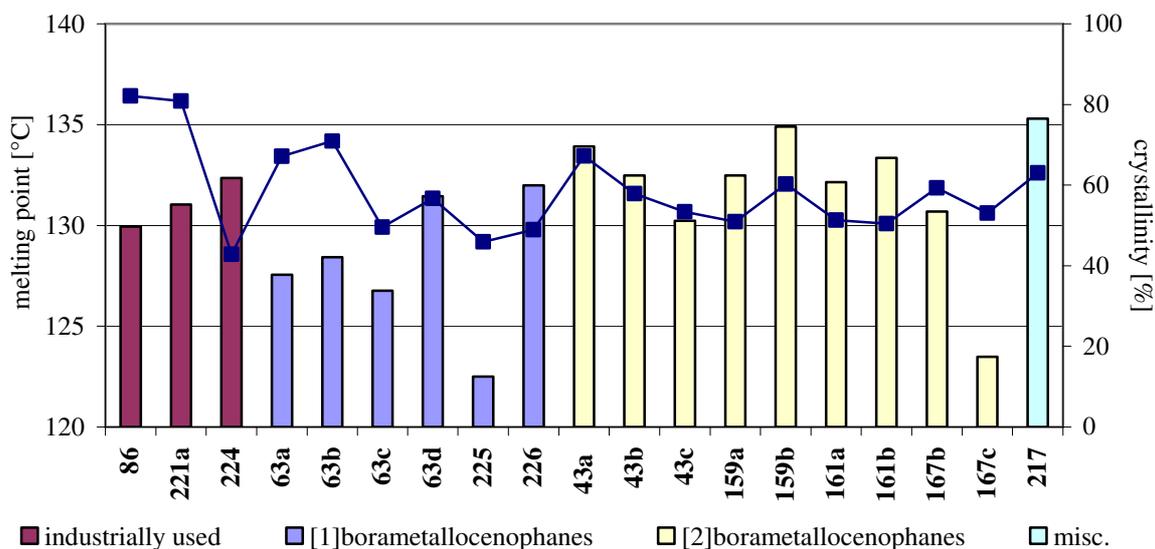


Figure 9: Melting points (bar) and crystallinity (line) of the produced polymers.

Additional experiments gave some insight into the relationship between polymerization conditions, e.g. the [Al]/[Zr] ratio, temperature or pressure and the key

features of the polymers. It was shown that all these parameters influence the melting point and other specific values of the polymer.

Additionally, selected examples were tested in the ethene (**87**)/1-hexene (**218**) copolymerization. The copolymers have been analyzed using DSC, GPC, IR and NMR spectroscopy. The complexes show remarkable differences in their behaviour with different concentrations of the co monomer. Some catalysts incorporate **218** very well into the growing chain with increasing activities, while the activity of others drops significantly when 1-hexene is added.

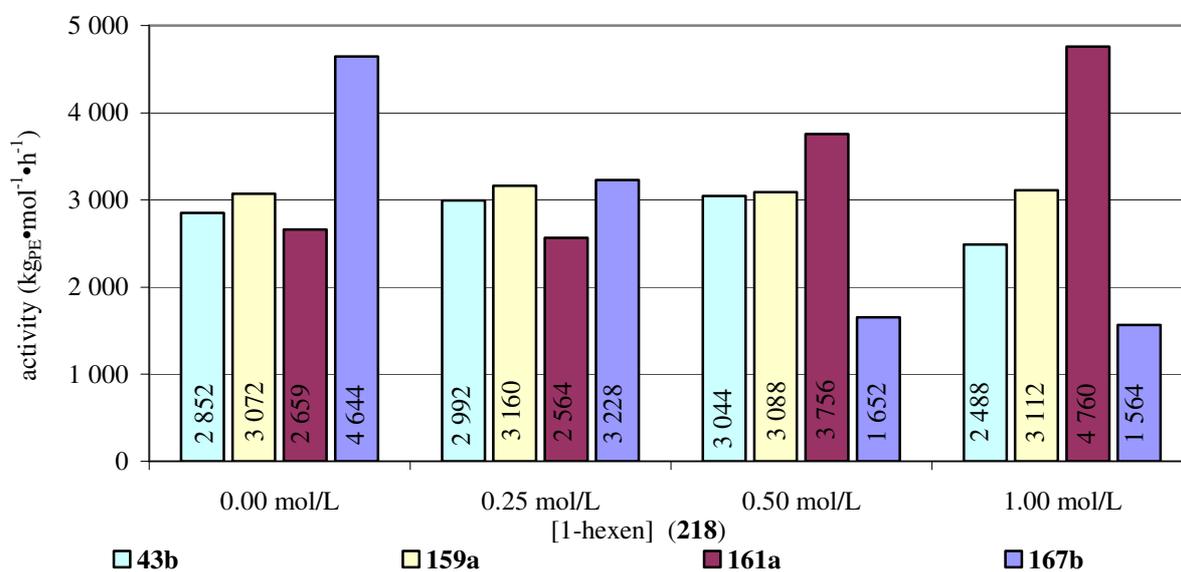


Figure 10: Catalytic activity of **43b**, **159a**, **161a** and **167b**, showing dependence on the 1-hexene (**218**) concentration.

The incorporation rate was estimated using IR and NMR spectroscopy. With higher incorporation, the crystallinity and the melting points of the copolymers decrease very strongly.

In conclusion, some new products were prepared and analyzed, in many cases with OctafluH (C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>, **131**) as a substituent. All [2]borametalocenophanes are active catalysts in *Ziegler-Natta* type olefin polymerization processes. Analyses of the produced polymers revealed that [2]borametalocenophanes can produce long-chain polyethylene and ethene (**85**)/1-hexene (**218**) copolymers.

These results are the basis for further investigation of [n]borametallophenes. Application of **131** as a ligand in [1]borametallophenes, or [3]borametallophenes in general, appear to be promising synthetic approaches.

## E Experimenteller Teil

### 1 Allgemeines

#### 1.1 Arbeitstechnik

**Reaktionen:** Alle Reaktionen wurden aufgrund der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit der eingesetzten Verbindungen unter einer Argonatmosphäre in trockenen, entgasten Lösemitteln unter Verwendung der üblichen Schlenktechnik oder in einer Glovebox durchgeführt. Die Lösemittel wurden entweder nach Standardmethoden absolutiert und entgast [Toluol (Natrium), Benzol (Kalium), Hexan, Pentan, Tetrahydrofuran und Diethylether (Natrium-Kalium-Legierung)] oder direkt aus einem Lösungsmittel-Trocknungssystem (SPS) der Firma M. Braun verwendet.

**Deuterte Lösemittel:** Deuterte Lösemittel wurden kurzwegdestilliert und über Molekularsieb (4 Å) gelagert.

**NMR Experimente:** NMR Experimente wurden an Bruker Avance 200 ( $^1\text{H}$ : 200.13 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 64.29 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 81.01 MHz), AMX-400 ( $^1\text{H}$ : 400.13 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.61 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 161.96 MHz), DRX 300 ( $^1\text{H}$ : 300.13 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 96.29 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75.47 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 121.49 MHz) und Avance 500 ( $^1\text{H}$ : 500.13 MHz,  $^7\text{Li}$ : 194.37 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 160.46 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125.76 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 202.6 MHz) Spektrometern durchgeführt. Alle Heterokern-Spektren ( $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) wurden  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelt aufgenommen, als Standard für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Messungen wurde das Restprotonensignal des Lösemittels ( $^1\text{H}$ ) oder das Lösemittelsignal selbst ( $^{13}\text{C}$ ) gewählt. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm und bezieht sich auf TMS ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ), LiCl ( $^7\text{Li}$ ),  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ( $^{11}\text{B}$ ) oder 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ) als externen Standard.

**Massenspektren:** Massenspektren wurden auf einem Thermo Finnigan Trio 1000-GCMS/LCMS (EI, CI), einem Agilent GCD-GCMS oder einem Bruker micrOTOF focus (ESI) bestimmt. Die MALDI-Massenspektren wurden auf einem Bruker Daltonics autoflex II Massenspektrometer mit einem MidiNitrogen laser MNL (LTB Lasertechnik, Berlin) 337 nm durchgeführt. Kalibriert wurden die Spektren extern mit 1.00  $\mu\text{L}$  einer Lösung von 10.0 mg/mL PEG1000 (Lancaster) in Methanol, einer gesättigten Lösung von 2,5-Dihydroxybenzoesäure (Bruker Daltonics) in Methanol und NaI (1.00 mg/mL in Methanol) 10:10:1. 1.00  $\mu\text{L}$  der Probe (2.00 mM in THF) und 2.00  $\mu\text{L}$  einer 100 mg/mL Matrix-Lösung (2-[(2E)-3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene]malononitril (DCTB; Fluka) in THF wurden vermischt und 0.50 – 1.00  $\mu\text{L}$  wurden auf einen Träger getropft (MTP 384

*massive target T*; Bruker Daltonics #26755). Auf Grund der Isotopenverteilung über eine breite *m/z*-Region durch die Isotope von Chlor und den Gruppe 4 Metallen, konnte das Signal der Monoisotopischen Verbindungen nicht für die Bestimmung einer exakten Masse verwendet werden. Deshalb wurde das intensivste Signal (*X+n*) für den Vergleich mit den berechneten Werten benutzt. Zur Berechnung der theoretischen Isotopenverteilung wurde die Programme "Bruker Daltonics IsotopePattern"<sup>[430]</sup> und „Molecular Weight Calculator“<sup>[431]</sup> benutzt.

**Bestrahlungsexperimente:** Bestrahlungsexperimente wurden mit einer Hg/Xe-Bogenlampe als Strahlungsquelle (400 – 500 W) und vorgeschalteten IR-Filtern in Quarzglas-NMR-Röhrchen durchgeführt.

**Elementar-Analysen:** Elementar-Analysen wurden auf einem Leco CHNS-932 oder einem Elementar vario MICRO cube Gerät bestimmt.

**UV/Vis:** Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Shimadzu (UV-Mini 1240 UV/Vis-Spektrometer) unter Verwendung spezieller Quarz-Küvetten (10 mm) durchgeführt. Diese wurden wahlweise mit Teflon-Kappen oder mit Septen verschlossen.

**DSC:** Die DSC-Untersuchungen wurden mit einem Kalorimeter der Firma Mettler-Toledo GmbH (Modell DSC823E/200, Messfühler DDK FRS5, Intra-Cooler FT400, Software-Paket "Routine" V9) unter Schutzgas (Stickstoff) durchgeführt. Die gewaschenen Polymerproben wurden in verschließbare Aluminiumtiegel präpariert und mit einem speziellen Polymerprogramm (HDPE-Test, Heizrate 10 K/min in einem Bereich von 20 – 170°C) jeweils zweimal direkt hintereinander gemessen.

### 1.2 Ausgangsverbindungen

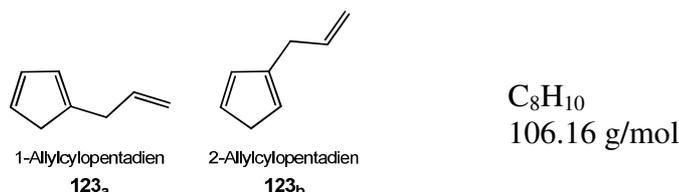
Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt: Dimethylfulven (**120**)<sup>[270]</sup>, [ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] (**156**)<sup>[432]</sup>, [TiCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (**154**)<sup>[432]</sup>, Li[C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>] (**116**)<sup>[433]</sup>, Li[C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>] (**114**)<sup>[434]</sup>, Na[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] (**104**)<sup>[435]</sup>, Na[C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>] (**106**)<sup>[435]</sup>, (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (**103**)<sup>[436]</sup>, (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Br (**105**)<sup>[114]</sup>, (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**102**)<sup>[114]</sup>, 2,5-Dichlor-2,5-dimethylhexan (**129**)<sup>[138]</sup>, [P(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**174**)<sup>[437;438]</sup>, K[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (**101**)<sup>[439]</sup>.

Die Ausgangsstoffe Allylbromid (**124**), Inden (**230**), Fluoren (**128**), Bleidichlorid (**155**), Hafniumtetrachlorid (**157**), NEt<sub>3</sub> (**139**), Alkylolithiumlösungen (Li[CH<sub>3</sub>] (**121**), Li[C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>] (**30**), Li[C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**146**)), Ethen (**87**), 1-Hexen (**218**), BBr<sub>3</sub> (**185**), BCl<sub>3</sub> (**186**), HCl

(187), C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (193), KH (216) sowie das verwendete Methylaluminiumoxan (85, MAO, 10% Gew.% der Fa. Crompton) wurden in käuflicher Qualität verwendet.

### 1.3 Darstellung der Ligandenvorstufen

#### 1.3.1 1- und 2-Allylcyclopentadien (123<sub>a,b</sub>)



4.58 g Na[C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>] (104, 52.1 mmol) werden in 100 mL Et<sub>2</sub>O suspendiert und bei RT mit 2.20 Äq. Allylbromid (124, 13.9 g, 144 mmol) versetzt. Nach 45 min wird abfiltriert und das Filtrat drei Mal mit je 45.0 mL Wasser extrahiert. Die gesammelten wässrigen Phasen werden mit 40.0 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und der Ether bei 100 mbar<sup>-1</sup> entfernt. Zurück bleibt ein gelbes Öl, welches mittels Kurzwegdestillation gereinigt wird. Es werden 1.73 g eines Gemisches aus 1- und 2-Allylcyclopentadienyl (123<sub>a,b</sub>, 1:1.3, 16.3 mmol, 32%) als hellgelbes Öl erhalten.

##### 1-Allylcyclopentadienyl (123<sub>a</sub>)

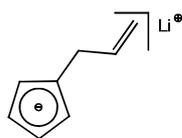
<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K):  $\delta$  = 2.65 – 2.66 (m, 2 H, H-5), 2.97 – 2.99 (m, 2 H, H-6), 4.94 – 5.01 (m, 2 H, H-8), 5.77 – 5.85 (m, 1 H, H-7), 6.14 – 6.16 (m, 1 H, H-2), 6.18 – 6.20 (m, 1 H, H-4), 6.40 – 6.42 ppm (m, 1 H, H-3).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K):  $\delta$  = 35.53 (C-6), 43.37 (C-5), 115.41 (C-8), 127.78 (C-2), 131.21 (C-4), 132.83 (C-3), 137.36 (C-7), 147.22 ppm (C-1).

##### 2-Allylcyclopentadienyl (123<sub>b</sub>)

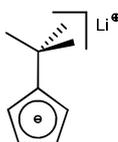
<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K):  $\delta$  = 2.74 – 2.76 (m, 2 H, H-5), 3.00 – 3.03 (m, 2 H, H-6), 5.01 – 5.06 (m, 2 H, H-8), 5.85 – 5.93 (m, 1 H, H-7), 5.94 – 5.96 (m, 1 H, H-1), 6.29 – 6.31 (m, 1 H, H-4), 6.42 – 6.43 ppm (m, 1 H, H-3).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K):  $\delta$  = 34.73 (C-6), 41.50 (C-5), 115.74 (C-8), 127.07 (C-1), 133.90 (C-4), 134.92 (C-3), 136.76 (C-7), 145.13 ppm (C-2).

1.3.2 Li[C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>] (116)

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>Li  
112.09 g/mol

1.73 g 1- und 2-Allylcyclopentadienyl (**123**<sub>a,b</sub>, 16.3 mmol) werden in 60.0 mL Hexan vorgelegt und bei -78 °C mit 1.05 Äq. Li[C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>] (**30**, 10.70 mL, 1.60 M) deprotoniert. Nach Auftauen auf RT wird der weiße Feststoff abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im HV getrocknet. Die Umsetzung erfolgte quantitativ. Es erfolgte keine weitere Charakterisierung.

1.3.3 Li[C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>] (108)

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Li  
128.14 g/mol

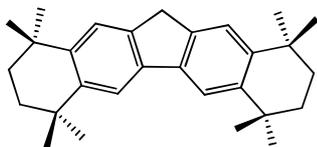
Darstellung in Anlehnung an *Sullivan*<sup>[440]</sup> und *Howie*<sup>[271]</sup>. 2.35 g Dimethylfulven (**120**, 22.2 mmol) werden in 20.0 mL Diethylether vorgelegt und bei 0 °C innerhalb von 30 min mit 13.1 mL Li[CH<sub>3</sub>] (**121**, 21.0 mmol, 1.60 M in Ether) versetzt. Nach Auftauen auf RT wird über Nacht gerührt. Anschließend wird auf ca. die Hälfte eingengt und der weiße Feststoff abfiltriert. Nach Trocknen im HV werden 2.55 g Li[C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>] (**108**, 19.9 mmol, 90%) erhalten. Die NMR Spektren entsprechen der Literatur.<sup>[208]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, d<sup>8</sup>-THF, 297 K): δ = 1.21 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 5.44, 5.51 ppm (pt, 4 H, CH<sub>Cp</sub>).

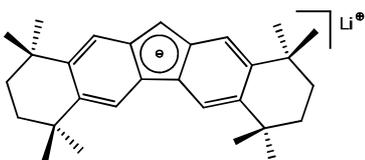
<sup>7</sup>Li-NMR (116.64 MHz, d<sup>8</sup>-THF, 297 K): δ = -7.9 ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, d<sup>8</sup>-THF, 297 K): δ = 32.93 (C<sub>q-CH<sub>3</sub></sub>), 33.93 (CH<sub>3</sub>), 100.34, 101.88 (CH<sub>Cp</sub>), 131.15 ppm (C<sub>q-Cp</sub>).

## 1.3.4 1,1,4,4,7,7,10,10-Octamethyl-2,3,4,7,8,9,10,12-octahydro-1H-dibenzofluoren

(C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>, 131)C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>  
386.61 g/mol

Darstellung in Anlehnung an *Miller et al.*<sup>[138]</sup> 30.0 g Fluoren (**128**, 180.5 mmol) und 66.1 g 2,5-Dichlor-2,5-dimethyl-hexan (**129**, 361.0 mmol) werden in 500.0 mL Nitromethan suspendiert und auf 15 °C vorgekühlt. 31.5 g Aluminiumtrichlorid (**130**, 23.6 mmol), gelöst in 100.0 mL Nitromethan werden innerhalb von 20 Minuten unter kräftigem Rühren eingetragen. Die Lösung verfärbt sich nach einer kurzen Induktionsphase tintenblau. Im Anschluss wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktionsmischung auf 300 g Eis geschüttet und der resultierende schmutzigweiße Niederschlag abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit 150.0 mL eiskalten Ethanol gewaschen und danach aus 4.00 L siedendem Aceton umkristallisiert. Es werden 47.13 g C<sub>29</sub>H<sub>38</sub> (**131**, 121.9 mmol, 68%) in Form farbloser Nadeln erhalten. Die NMR Spektren entsprechen der Literatur.<sup>[138]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 297 K):
 $\delta = 1.34$  (s, 12 H, CH<sub>3</sub>),  $1.40$  (s, 12 H, CH<sub>3</sub>),  $1.74$  (s, 8 H, CH<sub>2</sub>),  $3.78$  (s, 2 H, CH<sub>2</sub>-Cp),  $7.45, 7.67$  ppm (s, 4 H, CH<sub>arom</sub>).
1.3.5 Li[C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>] (**118**)C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>Li  
392.55 g/mol

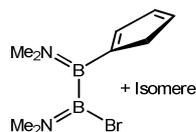
Synthese in Analogie zur Literatur.<sup>[441]</sup> 12.02 g C<sub>29</sub>H<sub>38</sub> (**131**, 31.1 mmol) werden in 200 mL Hexan/Ether (1:1) vorgelegt und bei 0 °C über einen Zeitraum von 45 min mit 20.4 mL Li[C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>] (**30**, 32.6 mmol, 1.6 M) versetzt. Die Lösung wird auf RT aufgetaut und 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird auf ca. die Hälfte eingengt und das Produkt als Ether Addukt in Form eines gelben Feststoffs abfiltriert. Zur Entfernung des koordinierten Ethers wird das Produkt in 120 mL Benzol kurz zum Sieden gebracht. Das Produkt fällt als

himbeerroter Feststoff aus. Es werden 8.55 g  $C_{29}H_{37}Li$  (**118**, 21.8 mmol, 70%) erhalten. Das Spektrum enthält noch ca. 20%  $C_{29}H_{38}$  (**131**).

$^1H$ -NMR (500.13 MHz, $d^8$ -THF, 297 K):	$\delta = 1.34, 1.38$ (s, je 12 H, $CH_{3\_Octaflu}$ ), 1.73 (s, 8 H, $CH_{2\_Octaflu}$ ), 5.42 (s, 1 H, $CH_{Cp\_Octaflu}$ ), 7.20, 7.88 ppm (s, je 2 H, $CH_{arom\_Octaflu}$ ).
$^7Li$ -NMR (116.64 MHz, $d^8$ -THF, 297 K):	$\delta = -2.2$ ppm.
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.77 MHz, $d^8$ -THF, 297 K):	$\delta = 33.89, 34.15$ ( $CH_3$ ), 35.15, 35.46 ( $C_qCH_3$ ), 37.79, 37.81 ( $CH_2$ ), 71.86 ( $CH_{Cp}$ ), 112.95, 116.52 ( $CH_{arom\_Octaflu}$ ), 124.58, 126.20, 136.79, 140.80 ppm ( $C_q\_Octaflu$ ).

## 1.4 Monosubstituierte Diborane

### 1.4.1 $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_5H_5)Br$ (**105**)



$C_9H_{17}B_2BrN_2$   
254.70 g/mol

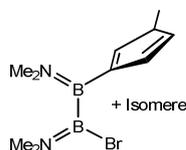
1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibromodiboran(4) (**103**, 1.35 g, 5.00 mmol) wird langsam bei RT zu einer Suspension von  $Na[C_5H_5]$  (**104**, 0.44 g, 50.00 mmol) in Toluol (20.0 mL) gegeben. Nach 12 h werden alle leichtflüchtigen Bestandteile im HV entfernt, das Produkt in 40.0 mL Hexan aufgenommen und unlösliche Bestandteile mittels Zentrifugieren entfernt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 1.27 g **105** als hellgelbes Öl in quantitativer Ausbeute. Wird sehr hohe Reinheit benötigt, wird im Ultrahochvakuum destilliert ( $10^{-6}$  bar, Übergangstemperatur 41 °C). Es werden 0.65 g  $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_5H_5)Br$  (**105**, 2.55 mmol, 51%) als farbloses Öl erhalten. Die NMR Spektren zeigen erwartungsgemäß zwei Isomere.

Hauptisomer:

$^1H$ -NMR (500.13 MHz, $C_6D_6$ , 297 K):	$\delta = 2.15, 2.64, 2.70, 2.78$ (s, 18 H, $N(CH_3)_2$ ), 3.11 (m, 2 H, $CH_{2\_Cp}$ ), 6.56, 6.64, 6.89 ppm (m, 3 H, $CH_{Cp}$ ).
$^{11}B$ -NMR (160.46 MHz, $C_6D_6$ , 297 K):	$\delta = 41.0$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):  $\delta = 40.10, 40.40, 42.67, 44.85$  ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ );  
43.38 ( $\text{CH}_{2\text{-Cp}}$ ), 132.48, 136.90, 139.78 ppm ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ).

#### 1.4.2 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Br}$ (**107**)



$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{B}_2\text{BrN}_2$   
268.80 g/mol

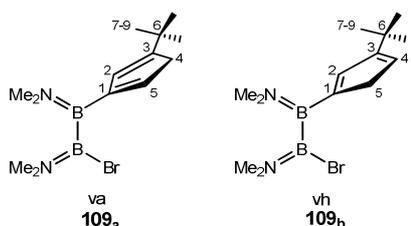
1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibromodiboran(4) (**103**, 1.94 g, 7.22 mmol) wird langsam bei RT zu einer Suspension von  $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_7]$  (**106**, 0.81 g, 7.94 mmol) in 30.0 mL Toluol gegeben. Nach 1 d werden 10.0 mL Ether, nach 6 d Rühren weiteres **106** (1.00 g, 9.80 mmol) zugegeben. Nach weiteren 6 d Rühren werden die Lösungsmittel im HV entfernt, der Rückstand in 10.0 mL Toluol suspendiert und filtriert. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt. Es wird 1.00 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Br}$  (**107**, 3.72 mmol, 52%) als hellgelbes Öl erhalten. Die komplexen NMR Spektren zeigen das Vorliegen mindestens zweier Isomere, die nicht genauer zugeordnet werden können.

$^1\text{H}$ -NMR (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 297 K):  $\delta = 1.99 - 2.10$  (kb, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.90, 2.99 (s, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.01 – 3.02 (m, 2 H,  $\text{CH}_{2\text{-Cp}}$ ), 6.15 – 6.77 ppm (kb, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ).

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 297 K):  $\delta = 40.6$  ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 297 K):  $\delta = 14.95, 16.26$  ( $\text{CH}_3$ ), 40.54, 40.59, 43.04, 43.08 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 46.41, 49.99 ( $\text{CH}_{2\text{Cp}}$ ), 128.75, 131.12, 137.13, 143.12, 144.42, 145.94 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 149.99 ppm ( $\text{C}_{\text{q-Cp}}$ ).

#### 1.4.3 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_{13})\text{Br}$ (**109**)



$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{BrN}_2$   
310.88 g/mol

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibromodiboran(4) (**103**, 1.40 g, 5.20 mmol) wird langsam bei 0 °C zu einer Suspension von Li[C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>] (**108**, 0.70 g, 5.46 mmol) in Hexan/Ether (1:1, 40.0 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 4 d gerührt, kurz zum Sieden erhitzt und anschließend weitere 3 d gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt, der Rückstand in 30.0 mL Toluol suspendiert und abfiltriert. Nach Entfernung der leichtflüchtigen Bestandteile im Hochvakuum werden 0.98 g (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>)Br (**109**, 3.15 mmol, 61%) als hellgelbes Öl erhalten.

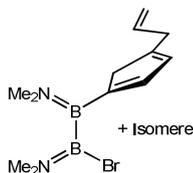
*va*- Isomer (**109<sub>a</sub>**):

<sup>1</sup> H-NMR (500.13 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 297 K):	δ = 1.20 (s, 9 H, H-7,8,9), 2.88, 2.89, 2.98 3.04 (je s, 3 H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.12 – 3.13 (m, 2 H, H-4), 6.24 – 6.25 (m, 1H, H-5), 6.70 – 6.71 ppm (m, 1 H, H-2).
<sup>11</sup> B-NMR (160.46 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 297 K):	δ = 40.5 ppm.
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-MR (125.77 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 297 K):	δ = 30.91 (C-7,8,9), 33.3 (C-6), 45.0, 43.0, 40.6, 40.2 (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 44.8 (C-4), 124.8 (C-5), 144.1 (C-2), 146.9 (C-1), 164.4 ppm (C-3).

*vh*-Isomer (**109<sub>b</sub>**):

<sup>1</sup> H-NMR (500.13 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 297 K):	δ = 1.19 (s, 9 H, H-7,8,9), 2.89, 2.89, 2.95, 3.03 (je s, 3 H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.10 – 3.11 (m, 2 H, H-5), 6.14 – 6.15 (m, 1 H, H-4), 6.80 – 6.81 ppm (m, 1 H, H-2).
<sup>11</sup> B-NMR (160.46 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 297 K):	δ = 40.5 ppm.
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (125.77 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 297 K):	δ = 29.9 (C-7,8,9), 31.9 (C-6), 44.9, 42.9, 40.5, 40.2 (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 45.8 (C-5), 126.5 (C-4), 142.15 (C-2), 150.3 (C-1), 157.8 ppm (C-3).

#### 1.4.4 (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)Br (**111**)



292.83 g/mol

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibromodiboran(4) (**103**, 0.80 g, 3.00 mmol) wird langsam bei –78 °C zu einer Suspension von Li[C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>] (**116**, 0.35 g, 3.00 mmol) in Toluol

(20.0 mL) gegeben. Nach Auftauen auf RT wird 16 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und alle leichtflüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Es werden 0.65 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)\text{Br}$  (**111**, 2.22 mmol, 74%) als hellgelbes Öl erhalten.

Hauptisomer:

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):  $\delta = 2.54, 2.67, 2.70, 2.80$  (s, je 3 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.07 - 3.10 (m, 2 H  $\text{CH}_2_{\text{Allyl}}$ ), 3.16 - 3.19 (m, 2 H,  $\text{CH}_2_{\text{Cp}}$ ), 4.96 - 5.17 (m, 2 H,  $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 5.81 - 5.89 (m, 1 H,  $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 6.21 - 6.23 (m, 1H,  $\text{CpH}$ ), 6.85 - 6.86 ppm (m, 1 H,  $\text{CpH}$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.46 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):  $\delta = 41.0$  ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):  $\delta = 34.45$  ( $\text{CH}_2_{\text{Allyl}}$ ), 46.59 ( $\text{CH}_2_{\text{Cp}}$ ), 40.01, 40.37, 42.61, 44.89, ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 115.44 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 131.27 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 137.23 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 144.39 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ); 128.51, 145.99, 152.01 ppm ( $\text{C}_q$ , beide Isomere).

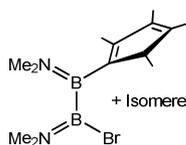
Nebenisomer:

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):  $\delta = 2.52, 2.65, 2.72, 2.78$  (s, je 3 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.04 - 3.07 (m, 2 H,  $\text{CH}_2_{\text{Cp}}$ ), 3.07 - 3.10 (m, 2 H,  $\text{CH}_2_{\text{Allyl}}$ ), 4.96 - 5.17 (m, 2 H,  $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 5.81 - 5.89 (m, 1 H,  $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 6.31 - 6.33 (m, 1 H,  $\text{CpH}$ ), 6.89 - 6.90 ppm (m, 1 H,  $\text{CpH}$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.46 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):  $\delta = 41.0$  ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):  $\delta = 35.58$  ( $\text{CH}_2_{\text{Cp}}$ ), 40.04, 40.31, 42.59, 44.74 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 48.51 ( $\text{CH}_2_{\text{Allyl}}$ ), 115.59 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 128.98 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 136.94 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 144.12 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ); 128.51, 145.99, 152.01 ppm ( $\text{C}_q$ , beide Isomere).

#### 1.4.5 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_{25})\text{Br}$ (**113**)



$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{BrN}_2$   
310.88 g/mol

Zu einer Suspension von  $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_{13}]$  (**112**, 0.41 g, 3.18 mmol) in 30.0 mL Toluol/Diethylether (2:1) wird 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibromodiboran(4) (**103**, 0.82 g, 3.03 mmol) bei RT gegeben. Nach 5 d werden weitere 20.0 mL Ether hinzugegeben und die

Reaktionsmischung für 3 d refluxiert und anschließend für weitere 3 d bei RT gerührt. Die Lösungsmittel werden im HV entfernt, der Rückstand in 20.0 mL Toluol suspendiert und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 0.73 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_{25})\text{Br}$  (**113**, 2.35 mmol, 74%) als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (200.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 297 K):

$\delta = 1.24, 1.27, 1.78 - 1.89$  (12 H,  $\text{CH}_{3\text{-Cp}}$ ),  
2.44, 2.53, 2.58, 2.62, 2.70, 2.72, 2.76 (s,  
12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.03 – 3.16 (kb, 1 H,  
 $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ) ppm.

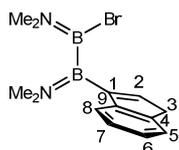
$^{11}\text{B-NMR}$  (64.21 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):

$\delta = 43.3$  ppm.

Masse (GC-MS):

$m/z = 175$  (100%,  $\text{M}^+ - \text{Me}_4\text{Cp} - \text{Me}$ ), 189  
(51%,  $\text{M}^+ - \text{Me}_4\text{Cp}$ ), 231 (3%,  $\text{M}^+ - \text{Br}$ ), 310  
(8%,  $\text{M}^+$ ).

#### 1.4.6 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Br}$ (**115**)



$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{B}_2\text{BrN}_2$   
304.83 g/mol

Zu einer Suspension von 3.02 g  $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_7]$  (**112**, 24.75 mmol) in 50.0 mL Toluol wird 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibromodiboran(4) (**103**, 6.69 g, 24.75 mmol) bei  $-78^\circ\text{C}$  gegeben. Nach 5 d wird Unlösliches abfiltriert und die Lösungsmittel im HV entfernt. Anschließend wird 10 h bei  $80^\circ\text{C}$  im HV erhitzt und überschüssiges Edukt zu entfernen. Es werden 6.56 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Br}$  (**115**, 21.52 mmol, 87%) als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):

$\delta = 2.52, 2.53, 2.67, 2.73$  (s, 12 H,  
 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.21 (d, 2 H,  $^3\text{J} = 2.10$  Hz,  
 $H-3$ ), 6.64 (t, 1 H,  $H-2$ ), 7.16 (t, 1 H,  $^3\text{J} =$   
7.50 Hz,  $H-6$ , überlagert mit  
Restprotonen von  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), 7.31 (t, 1 H,  
 $^3\text{J} = 7.43$  Hz,  $H-7$ ), 7.38 (1 H,  $^3\text{J} = 7.30$   
Hz,  $H-5$ ), 7.53 ppm (d, 1 H,  $^3\text{J} = 7.60$  Hz,  
 $H-8$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.46 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):

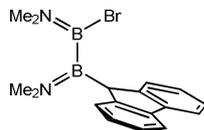
$\delta = 40.0, 43.4$  ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):

$\delta = 40.78$  (C-3), 40.04, 41.24, 42.75,  
44.01 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 122.46 (C-8), 124.08  
(C-5), 124.53 (C-6), 126.45 (C-7), 137.57  
(C-2), 144.88 (C-4), 148.41 ppm (C-9).  
C-1 n.d.

Masse (GC-MS):

$m/z = 169$  (100%,  $M^+ - H - (NMe_2)_2BBr$ ),  
 $189$  (11%,  $M^+ - Ind$ ),  $225$  (14%,  $M^+ - Br$ ),  
 $304$  (9%,  $M^+$ ).

1.4.7  $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_{13}H_9)Br$  (**117**)

$C_{17}H_{21}B_2BrN_2$   
 $354.89$  g/mol

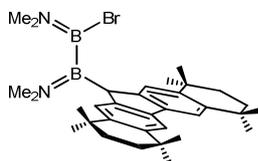
1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibromodiboran(4) (**103**, 0.74 g, 2.74 mmol) wird langsam bei RT zu einer Suspension von  $Li[C_{13}H_9]$  (**116**, 0.47 g, 2.74 mmol) in Toluol (20.0 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h gerührt und anschließend filtriert. Nach Entfernung der leichtflüchtigen Bestandteile im Hochvakuum werden 0.78 g  $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_{13}H_9)Br$  (**117**, 2.20 mmol, 80%) als hellgelbes Öl erhalten.

 $^1H$ -NMR (500.13 MHz,  $C_6D_6$ , 297 K):

$\delta = 2.03, 2.36, 2.53, 2.56$  (s, 12 H,  $N(CH_3)_2$ ),  
 $4.19$  (bs, 1 H, BCH),  $7.21$  (m, 1 H,  $CH_{Flu}$ ),  
 $7.25 - 7.35$  (kB, 4 H,  $CH_{Flu}$ ),  $7.49, 7.70, 7.77$   
 ppm (je m, 1 H,  $CH_{Flu}$ ).

 $^{11}B$ -NMR (160.46 MHz,  $C_6D_6$ , 297 K): $\delta = 43.0$  ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.77 MHz,  $C_6D_6$ , 297 K):

$\delta = 42.88, 40.42, 40.06, 45.21$  ( $N(CH_3)_2$ ),  
 $45.59$  (BCH);  $120.48, 120.74, 125.52,$   
 $126.45, 126.53, 126.85, 126.89, 127.25$   
 ( $CH_{Flu}$ ),  $141.97, 142.90, 148.03, 148.92$  ppm  
 ( $C_q$ ).

1.4.8  $(Me_2N)_2B_2(\eta^1-C_{29}H_{37})Br$  (**119**)

$C_{33}H_{49}B_2BrN_2$   
 $575.28$  g/mol

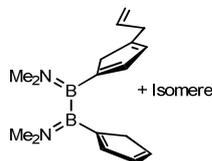
1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibromodiboran(4) (**103**, 1.39 g, 5.17 mmol) wird langsam bei  $-78$  °C zu einer Suspension von  $Li[C_{29}H_{37}]$  (**118**, 0.47 g, 2.74 mmol) in Toluol (20.0 mL) und Ether (5.00 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und für 3 d gerührt. Die Lösungsmittel werden im HV entfernt und das Produkt mit 20.0 mL

Toluol extrahiert. Nach Enternen des Lösungsmittels werden 2.17 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{29}\text{H}_{37})\text{Br}$  (**119**, 3.77 mmol, 73%) als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):	$\delta = 1.31 - 1.40$ (m, 24 H, $\text{CH}_3_{\text{Octaflu}}$ ), 1.67 – 1.76 (m, 8 H, $\text{CH}_2_{\text{Octaflu}}$ ), 2.01, 2.31, 2.68, 2.75 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.27 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Cp-Octaflu}}$ ), 7.53, 7.82, 8.02, 8.04 ppm (s, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom-Octaflu}}$ ).
$^{11}\text{B-NMR}$ (63.21 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):	$\delta = 42.0$ ppm.
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.77 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):	$\delta = 32.44, 32.47, 32.49, 32.57, 32.60, 32.63, 32.68, 32.70$ ( $\text{CH}_3_{\text{Octaflu}}$ ), 34.65, 34.69, 34.73, 34.81 ( $\text{C}_{\text{q-Octaflu}}$ ), 35.78, 35.90, 35.95 ( $\text{CH}_2_{\text{Octaflu}}$ ), 39.81, 40.03, 42.18, 44.76 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 44.40 ( $\text{CH}_{\text{Octaflu}}$ ) 117.31, 117.51, 123.00, 124.80 ( $\text{CH}_{\text{arom-Octaflu}}$ ), 139.952, 140.77, 142.31, 142.60, 142.69, 143.12, 144.81, 146.22 ppm ( $\text{C}_{\text{q-Octaflu}}$ ).

## 1.5 Disubstituierte Diborane

### 1.5.1 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)$ (**133**)



$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_2$   
280.02 g/mol

Zu einer Suspension von 1.49 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)\text{Br}$  (**111**, 5.07 mmol) in 30.0 mL Toluol/Ether (1:1) wird bei RT eine Suspension von 1.40 g (15.9 mmol)  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$  (**104**) in 10.0 ml Toluol und 15.0 ml Ether gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h gerührt und alle leichtflüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der Rückstand wird in Toluol suspendiert, filtriert und das Lösungsmittel vom Filtrat entfernt. Es werden 0.91 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)$  (**133**, 3.25 mmol, 64%) als gelbes Öl erhalten. Die komplexen NMR Spektren zeigen das Vorliegen mehrerer Isomere.

Isomerengemisch (*va/va*, *va/vh* und *vh/vh*):

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 297 K):	$\delta = 2.75 - 2.83$ (kB, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.06 – 3.22 (m, 6 H, $\text{CH}_2_{\text{Cp,Allyl}}$ ), 4.95 – 5.15 (m, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.84 – 6.03 (m, 1 H,
---	---

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 297 K):

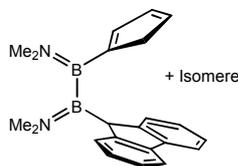
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 297 K):

$\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.22 – 6.91 ppm (kb, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ).

$\delta = 45.7$  ppm.

$\delta = 34.60, 35.75$  ( $\text{CH}_2_{\text{Allyl}}$ ), 40.27, 40.28, 40.34, 44.95, 45.00, 45.05, 45.09 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 46.58, 46.80, 46.86, 48.91 ( $\text{CH}_2_{\text{Cp}}$ ), 115.23, 115.45 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 129.28, 130.33, 132.04, 132.87, 133.68, 136.19, 139.73, 139.86, 141.72, 141.79 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 137.20, 137.53 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 146.07, 150.76 ppm ( $\text{C}_{\text{q}_{\text{Cp}}}$ ).

### 1.5.2 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)$ (**134**)



$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_2$   
340.08 g/mol

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibromodiboran(4) (**103**, 0.74 g, 2.74 mmol) wird langsam bei RT zu einer Suspension von  $\text{Li}[\text{C}_{13}\text{H}_9]$  (**116**, 0.47 g, 2.74 mmol) in Toluol (20.0 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h gerührt und anschließend werden die Feststoffe mittels Zentrifugation entfernt. Das Filtrat wird bei RT zu einer Lösung von  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$  (**104**, 0.25 g, 2.75 mmol) in Ether (20.0 mL) gegeben, für weitere 24 h gerührt und anschließend filtriert. Nach Entfernung der leichtflüchtigen Bestandteile im HV werden 0.73 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)$  (**134**, 2.15 mmol, 79%) als hellgelbes Öl erhalten. Die NMR-Daten zeigen das Vorliegen von zwei Isomeren im Verhältnis von 2:1.

Hauptisomer:

$^1\text{H}$ -NMR (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):

$\delta = 2.36, 2.40, 2.71, 2.74$  (s, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.60 (m, 2 H,  $\text{CH}_2_{\text{Cp}}$ ), 4.15 (s, 1 H, BCH); 6.23, 6.45, 6.55 (m, 3 H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 7.20 – 7.60 ppm (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Flu}}$ ).

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.46 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):

$\delta = 47.40$  ppm.

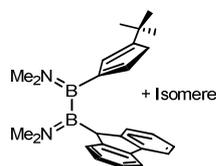
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MR (125.77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):

$\delta = 40.10, 40.45, 45.39, 45.62$  ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 45.83 ( $\text{CH}_2_{\text{Cp}}$ ), 46.70 (b, BCH), 120.35, 125.53, 126.60, 126.63 ( $\text{CH}_{\text{Flu}}$ ), 133.69, 135.95, 138.65 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 142.33, 149.85 ppm ( $\text{C}_{\text{q}_{\text{Flu}}}$ ).

Nebenisomer:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (500.13 MHz, <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>, 297 K):</b>	$\delta = 2.37, 2.42, 2.70, 2.78$ (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.70 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Cp}$ ), 4.16 (s, 1 H, $\text{BCH}$ ), 5.87, 6.22, 6.28 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 7.20 – 7.60 ppm (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Flu}}$ ).
<b><math>^{11}\text{B-NMR}</math> (160.46 MHz, <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>, 297 K):</b>	$\delta = 47.4$ ppm.
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math> (125.77 MHz, <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>, 297 K):</b>	$\delta = 40.04, 40.39, 40.95, 45.07$ ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 43.42 ( $\text{CH}_2\text{-Cp}$ ), 46.70 (b, $\text{BCH}$ ), 120.50, 124.83, 125.35, 125.75 ( $\text{CH}_{\text{Flu}}$ ), 131.44, 137.24, 137.36 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ); 142.65, 149.25 ppm ( $\text{C}_{\text{q-Flu}}$ ).

### 1.5.3 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_{13})(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)$ (**135**)

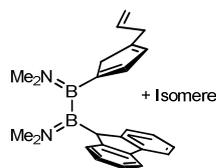


$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{N}_2$   
396.18 g/mol

Zu einer Suspension von 0.89 g  $\text{Li}[\text{C}_{13}\text{H}_9]$  (**116**, 5.22 mmol) in 20.0 mL Ether wird eine Lösung von 1.35 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_{13})\text{Br}$  (**109**, 4.35 mmol) in 20.0 mL Toluol gegeben. Die Lösung wird kurz zum Sieden erhitzt und anschließend 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt, der Rückstand in 20.0 mL Toluol suspendiert und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 1.23 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_{13})(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)$  (**135**, 3.10 mmol, 71%) als gelbes Öl erhalten. Die NMR Spektren zeigen ein Isomerengemisch, dessen Isomere nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können. Der Versuch der Isomerisierung mit  $\text{NEt}_3$  (**139**) bringt keine Veränderung.

Isomerengemisch:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (200.13 MHz, <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>, 297 K):</b>	$\delta = 1.14, 1.23$ (s, 18 H, $\text{CH}_3$ ), 2.41, 2.42, 2.449, 2.453, 2.460, 2.50, 2.72, 2.73, 2.78 (s, 28 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , $\text{CH}_2\text{-Cp}$ ), 4.14 (s, 2 H, $\text{BCH}_{\text{Flu}}$ ), 5.68 – 5.81, 5.98 – 6.00, 6.13 – 6.18, 6.23 – 6.25, (kb, 6 H, $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 7.15 – 7.79 ppm (kb, 16 H, $\text{CH}_{\text{Flu}}$ ).
<b><math>^{11}\text{B-NMR}</math> (64.21 MHz, <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>, 297 K):</b>	$\delta = 47.1$ ppm.

1.5.4 (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)(η<sup>1</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>) (136)

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>  
380.14 g/mol

Zu einer Lösung von 1.46 g (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)Br (**111**, 5.00 mmol) in 30.0 mL Toluol/Ether (1:1) wird 1.05 g Li[C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>] (**116**, 6.10 mmol) bei -78 °C gegeben. Nach Auftauen auf RT wird die Reaktionsmischung für weitere 3 d gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt, der Rückstand in 15.0 mL Toluol suspendiert und über Celite filtriert. Es wird zweimal mit je 5.00 mL Toluol nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 1.83 g (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)(η<sup>1</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>) (**136**, 4.81 mmol, 96%) als hellgelbes Öl erhalten. Die NMR Spektren zeigen ein Isomerengemisch, dessen Isomere jedoch nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können.

Isomerengemisch:

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K):

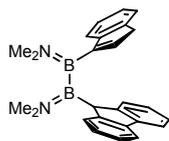
δ = 2.38, 2.40, 2.44, 2.72, 2.741, 2.743, 2.76 (s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.58 – 2.69 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Cp), 3.03 – 3.05 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Allyl), 4.15 – 4.16 (m, 1 H, BCH<sub>Flu</sub>), 4.97 – 5.16 (m, 2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.86 – 6.01 (m, 1 H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.73 – 5.75, 6.01 – 6.18 (kb, 3 H, CH<sub>Cp</sub>), 7.17 – 7.76 ppm (kb, 8 H, CH<sub>Flu</sub>).

<sup>11</sup>B-NMR (160.46 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K):

δ = 47.9 ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K):

δ = 34.67, 35.79 (CH<sub>2</sub>-Allyl), 39.68, 39.71, 40.02, 40.06, 44.95, 45.05, 45.12, 45.14, 45.18, 47.21 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 44.58, 44.61 (CH<sub>2</sub>-Cp), 46.38 (BCH<sub>Flu</sub>), 115.07, 115.31 (CH=CH<sub>2</sub>), 120.04, 120.24, 124.98, 125.31, 125.63, 1256.16, 126.98, 127.08 (CH<sub>Flu</sub>), 128.60, 129.53 (CH<sub>Cp</sub>), 137.45, 137.85 (CH=CH<sub>2</sub>), 139.44, 140.67 (CH<sub>Cp</sub>), 142.24, 143.57, 145.58, 150.01 ppm (C<sub>q</sub>-Cp/Flu).

1.5.5  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)$  (**137**)

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_2$   
390.14 g/mol

a) Eine Lösung von 1.06 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Br}$  (**117**, 3.00 mmol) in 10.0 mL Toluol wird mit 0.48 g  $\text{Li}[\text{C}_9\text{H}_7]$  (**114**, 3.90 mmol) und 10.0 mL Diethylether versetzt. Nach 16 h Rühren färbt sich die Lösung rötlich und ein Niederschlag entsteht. Die Lösemittel werden entfernt, der Rückstand in 10.0 ml Toluol suspendiert und filtriert. Nach Entfernen des Toluols wird das orange Öl mit Hexan versetzt, von unlöslichen Bestandteilen getrennt und das Lösungsmittel entfernt. Zurück bleibt  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)$  (**137**) als gelbliches Öl.

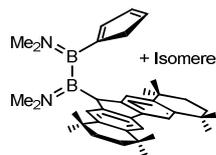
b) 0.34 g  $\text{Li}[\text{C}_{13}\text{H}_9]$  (**116**, 2.00 mmol) in 10.0 mL Toluol und 9.00 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert werden bei RT zu 0.61 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Br}$  (**115**, 2.00 mmol) in 10.0 mL Toluol gegeben. Nach weiteren 16 h Rühren wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 10.0 mL Toluol gelöst und der Niederschlag entfernt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, in 10.0 mL Hexan gelöst, die unlöslichen Bestandteile und das Lösungsmittel entfernt. Es werden 0.35 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)$  (**137**, 0.89 mmol, 45%) als gelbes Öl erhalten.

Hauptsomer:  $\nu$

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 297 K):  $\delta = 2.46, 2.76, 3.08, 3.11$  (s, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.98 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-Ind}$ ), 4.12 (s, 1 H,  $\text{BCH}_{\text{Flu}}$ ), 5.59 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Cp-Ind}}$ ), 6.52 – 7.81 ppm (kb, 12 H,  $\text{CH}_{\text{arom-Ind, Flu}}$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 297 K):  $\delta = 47.1$  ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 297 K):  $\delta = 39.80, 41.15, 44.48, 45.36$  ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 40.02 ( $\text{CH}_2\text{-Ind}$ ), 45.59 ( $\text{BCH}_{\text{Flu}}$ ), 119.46, 119.80, 119.86, 122.14, 122.4, 122.67, 122.98, 123.95, 125.02, 125.18, 126.67, 126.70 ppm ( $\text{CH}_{\text{Ind, Flu}}$ ), 136.17 ( $\text{CH}_{\text{Cp-Ind}}$ ), 128.22, 129.03, 143.18, 144.03, 147.75, 149.54 ppm ( $\text{C}_{\text{q-Ind, Flu}}$ ).

1.5.6  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_{29}\text{H}_{37})$  (**138**)

$\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{N}_2$   
560.47 g/mol

3.08 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Br}$  (**105**, 12.0 mmol) werden in je 20.0 mL Toluol und Diethylether gelöst. 4.68 g  $\text{Li}[\text{C}_{29}\text{H}_{37}]$  (**118**, 12.1 mmol) werden in einer Portion hinzugeben und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 40.0 mL Hexan suspendiert und von ausgefallenen Salzen abfiltriert. Der Filterkuchen wird noch drei Mal mit je 15.0 mL Hexan nachgewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum auf ca. 1/3 eingengt und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Es werden 4.50 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_{29}\text{H}_{37})$  (**138**, 8.03 mmol, 67%) als weißer mikrokristalliner Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):

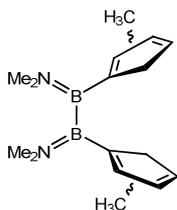
$\delta = 1.33 - 1.41$  (m, 24 H,  $\text{CH}_3_{\text{Octaflu}}$ ),  $1.70 - 1.71$  (s, 8 H,  $\text{CH}_2_{\text{Octaflu}}$ ), 2.42, 2.61, 2.79, 2.92 (s, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.65 – 2.78 (m, 2 H,  $\text{CH}_2_{\text{Cp}}$ ) 4.10 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Cp-Octaflu}}$ ), 6.00 – 6.01, 6.35 – 6.36, 6.45 – 6.47 (m, 3 H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 7.40, 7.41, 7.82, 7.86 ppm (s, 4 H,  $\text{CH}_{\text{arom-Octaflu}}$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.46 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):

$\delta = 48.4$  ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):

$\delta = 30.92, 31.00, 31.07, 31.12, 31.17, 31.29, 31.32, 31.34$  ( $\text{CH}_3_{\text{Octaflu}}$ ), 33.19, 33.21, 33.26, 33.32 ( $\text{C}_{\text{q-Octaflu}}$ ), 34.29, 34.35, 34.44, 34.54 ( $\text{CH}_2_{\text{Octaflu}}$ ), 38.54, 38.70, 43.41, 43.71 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 41.43 ( $\text{CH}_2_{\text{Cp}}$ ), 43.73 ( $\text{CH}_{\text{Octaflu}}$ ) 115.63, 115.91, 121.22, 121.28 ( $\text{CH}_{\text{arom-Octaflu}}$ ), 131.68, 133.76, 136.10 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 124.71, 125.05, 125.65, 128.92, 138.69, 138.85, 140.24, 140.32, 140.77, 140.98, 144.66, 145.46 ppm ( $\text{C}_{\text{q-Octaflu}}$ ).

1.5.7 (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (140)

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>  
268.01 g/mol

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibromodiboran(4) (**103**, 4.03 g, 15.0 mmol) wird langsam bei 0 °C zu einer Suspension von 3.40 g Na[C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>] (**106**, 33.3 mmol) in 60.0 mL Toluol/Ether (1:1) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 d gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel im HV entfernt, der Rückstand in 40.0 mL Toluol suspendiert und filtriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das zurückbleibende gelbe, ölige Rohprodukt (2.24 g, 8.36 mmol, 56%) mittels Kurzwegdestillation (Ölbad 145 °C) im HV gereinigt. Es werden 0.70 g (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (**140**, 2.61 mmol, 17%) als hellgelbes Öl erhalten. Die komplexen NMR Spektren zeigen das Vorliegen mehrerer Isomere, die nicht genauer zugeordnet werden können. Lediglich das Vorliegen von *aa* Isomeren kann auf Grund der Signalaufspaltung ausgeschlossen werden.

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K):

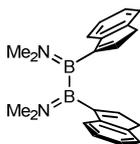
δ = 1.95 – 2.04 (kb, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.77 – 2.92 (kB, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.99 – 3.22 (m, 2 H, CH<sub>2\_Cp</sub>), 6.09 – 6.87 ppm (kb, 2 H, CH<sub>Cp</sub>).

<sup>11</sup>B-NMR (160.46 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K):

δ = 45.6 ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K):

δ = 15.13, 15.14, 16.25 (CH<sub>3</sub>), 40.37, 40.38, 40.41, 40.43, 45.13, 45.14, 45.27 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 46.88, 47.12, 50.30, 50.38 (CH<sub>2\_Cp</sub>), 129.44, 135.10, 135.13, 137.48, 137.51, 142.09, 142.40, 143.30, 143.31, 143.46, 143.65 (CH<sub>Cp</sub>), 148.32, 148.42 (C<sub>q\_Cp</sub>), 150.88, 154.12 ppm (bs, BC<sub>q\_Cp</sub>).

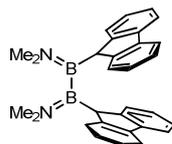
1.5.8 (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (76)

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>  
340.08 g/mol

Darstellung in Abwandlung der Literatur.<sup>[158]</sup> 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibromodiboran(4) (**103**, 1.49 g, 5.51 mmol) wird bei RT zu einer Suspension von Li[C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>] (**114**, 1.48 g, 12.1 mmol) in 30.0 mL Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Anschließend werden 20.0 mL Ether zugegeben und weitere 3 d gerührt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das Produkt wird mit Toluol (15.0 mL) extrahiert. Zur Isomerisierung werden 3.00 mL NEt<sub>3</sub> (**139**) zugegeben und 2 d gerührt. Alle leichtflüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Es werden 1.12 g (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (**76**, 3.29 mmol, 60%) erhalten. Die NMR Spektren entsprechen der Literatur.<sup>[158]</sup>

<sup>11</sup>B-NMR (64.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K): δ = 47.6 ppm.

### 1.5.9 (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (**141**)



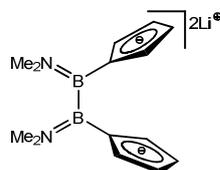
C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>  
440.19 g/mol

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibromodiboran(4) (**103**, 3.75g, 13.9 mmol) wird innerhalb von 20 min bei 0 °C zu einer Suspension von 6.57 g Li[C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>] (**116**, 38.2 mmol) in Toluol/Ether (90.0 mL, 2:1) gegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich beim Auftauen auf RT gelb. Die Reaktionsmischung wird 48 h gerührt und anschließend werden die leichtflüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Das Produkt wird mit Toluol (20.0 mL) extrahiert und drei Mal mit je 20.0 mL Hexan gewaschen. Es werden 4.40 g (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (**141**, 10.0 mmol, 72%) als farbloser Feststoff erhalten. Die NMR Spektren entsprechen der Literatur.<sup>[159]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K): δ = 2.34, 2.86 (s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.90 (s, 2 H, BCH), 7.06 – 7.52 ppm (m, 16 H, CH<sub>Flu</sub>).

<sup>11</sup>B-NMR (64.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K): δ = 48.1 ppm.

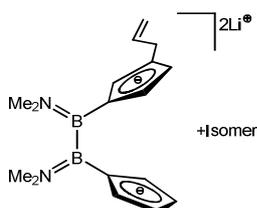
## 1.6 Lithiierung der Liganden

1.6.1  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)_2]$  (**19**)

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{Li}_2\text{N}_2$   
251.83 g/mol

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)_2$  (**102**, 1.09 g, 4.56 mmol) wird in einer 1:1 Mischung aus je 30.0 mL Toluol und Ether auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von  $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$  (**30**, 5.70 mL, 1.60 M in Hexan) wird die Reaktionsmischung auf RT aufgetaut und für weitere 16 h gerührt. Die Lösung wird abfiltriert und der farblose Feststoff zwei Mal mit je 10.0 mL Pentan gewaschen. Nach Trocknen im HV werden 1.06 g  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)_2]$  (**19**, 4.21 mmol, 92%) als cremfarbendes Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $d^8\text{-THF}$ , 297 K):  $\delta = 3.01, 3.18$  (s, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.76, 6.01 ppm (pt, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ).  
 $^7\text{Li-NMR}$  (116.64 MHz,  $d^8\text{-THF}$ , 297 K):  $\delta = -5.75$  ppm.  
 $^{11}\text{B-NMR}$  (160.46 MHz,  $d^8\text{-THF}$ , 297 K):  $\delta = 45.8$  ppm.  
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.77 MHz,  $d^8\text{-THF}$ , 297 K):  $\delta = 41.15, 46.71$  ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 106.11, 113.78 ppm ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ).

1.6.2  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)]$  (**147**)

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_2\text{Li}_2$   
291.89 g/mol

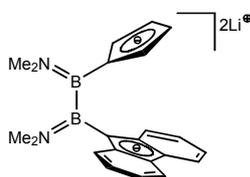
Eine Suspension von 0.91 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)$  (**133**, 3.24 mmol) in 17.0 mL Toluol und 4.00 mL Ether wird bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  über 20 min mit 4.32 mL  $\text{Li}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  (**146**, 6.48 mmol, 1.50 mol/L in Hexan) versetzt. Beim Auftauen auf RT färbt sich die Lösung gelb. Leichtflüchtige Bestandteile werden im HV entfernt, der Rückstand in Toluol suspendiert und filtriert. Der Feststoff wird viermal mit je 10.0 mL Hexan gewaschen und anschließend im

HV getrocknet. Es werden 0.89 g  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)]$  (**147**, 3.05 mmol, 94%) als weißes Pulver erhalten.

Hauptisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $\text{d}^8\text{-THF}$ , 297 K):	$\delta = 3.00, 3.01, 3.17, 3.18$ (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.23 (d, 2 H, $^3\text{J} = 6.85$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Allyl}$ ), 4.70 – 4.97 (m, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.56 (pt, 1 H, $\text{CH}_{\text{AllylCp}}$ ), 5.75 (pt, 2H, $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 5.82 (pt, 1 H, $\text{CH}_{\text{AllylCp}}$ ), 5.86 (pt, 1 H, $\text{CH}_{\text{AllylCp}}$ ), 5.91 – 6.00 (m, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 6.00 ppm (pt, 2 H, $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ).
$^7\text{Li-NMR}$ (116.64 MHz, $\text{d}^8\text{-THF}$ , 297 K):	$\delta = -7.55$ ppm.
$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, $\text{d}^8\text{-THF}$ , 297 K):	$\delta = 45.8$ ppm.
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.77 MHz, $\text{d}^8\text{-THF}$ , 297 K):	$\delta = 36.32$ ( $\text{CH}_2\text{-Allyl}$ ), 41.16, 41.20, 46.76, 46.79 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 106.30 ( $\text{CH}_{\text{AllylCp}}$ ), 106.78 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 111.36 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 112.24 ( $\text{CH}_{\text{AllylCp}}$ ), 113.77 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 114.82 ( $\text{CH}_{\text{CpAllyl}}$ ), 120.15 ( $\text{C}_{\text{q-Cp}}$ ), 142.77 ppm ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

### 1.6.3 $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)]$ (**148**)



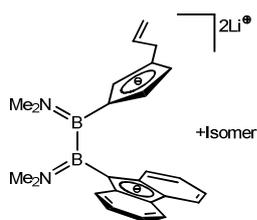
351.94 g/mol

Der Ligand  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)$  (**134**, 1.09 g, 4.56 mmol) wird in einer 1:1 Mischung aus je 30.0 mL Toluol und Ether auf  $-78$  °C gekühlt. Nach der Zugabe von  $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$  (**30**, 5.70 mL, 1.60 M in Hexan) wird die Reaktionsmischung auf RT aufgetaut und für weitere 16 h gerührt. Die Lösung wird abfiltriert und der farblose Feststoff zwei Mal mit je 10.0 mL Pentan gewaschen. Nach Trocknen im HV werden 0.72 g  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)]$  (**148**, 2.05 mmol, 45%) als pyrophores, oranges Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $\text{d}^8\text{-THF}$ , 297 K):	$\delta = 3.01, 3.22, 3.33, 3.34$ (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.68, 6.04 (pt, 4 H, $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 6.47, 6.86, 7.55, 7.81 ppm (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Flu}}$ ).
---	--

$^7\text{Li}$ -NMR (116.64 MHz, $d^8$ -THF, 297 K):	$\delta = -5.36$ ppm.
$^{11}\text{B}$ -NMR (160.46 MHz, $d^8$ -THF, 297 K):	$\delta = 47.8$ ppm.
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, $d^8$ -THF, 297 K):	$\delta = 41.25, 43.62, 45.27, 46.00$ N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 107.56, 110.20 (CH <sub>Cp</sub> ), 113.20, 118.46, 119.61, 120.12 (CH <sub>Flu</sub> ), 127.26, 142.30 ppm (C <sub>q-Flu</sub> ).

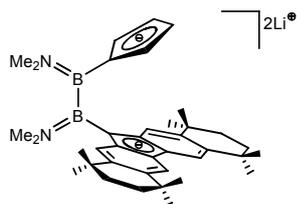
#### 1.6.4 Li<sub>2</sub>[(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>( $\eta^1$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)( $\eta^1$ -C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)] (149)



C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>  
392.01 g/mol

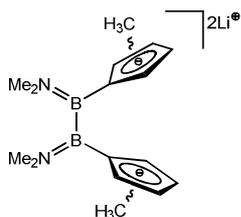
Ligand (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>( $\eta^1$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)( $\eta^1$ -C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>) (**136**, 1.14 g, 3.00 mmol) wird in einer 1:1 Mischung aus je 10.0 mL Toluol und Ether auf  $-78$  °C gekühlt. Nach der Zugabe von Li[CH<sub>3</sub>] (**121**, 3.94 mL, 1.60 M in Ether) wird die Reaktionsmischung auf RT aufgetaut und für weitere 16 h gerührt. Leichtflüchtige Bestandteile werden im HV entfernt. Der rote Feststoff wird zweimal mit je 10.0 mL Hexan gewaschen. Li<sub>2</sub>[(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>( $\eta^1$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)( $\eta^1$ -C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)] (**149**) wird als gelber, pyrophorer Feststoff erhalten. Die Umsetzung erfolgte quantitativ.

$^1\text{H}$ -NMR (500.13 MHz, $d^8$ -THF, 297 K):	$\delta = 2.90, 3.15, 3.24, 3.25$ (s, 12 H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.02 – 3.04 (m, 2 H, CH <sub>2</sub> -Allyl), 4.62 – 4.91 (m, 2 H, CH=CH <sub>2</sub> ), 5.21 – 5.96 (kB, 3 H, CH <sub>Cp</sub> ), 5.72 – 5.81 (m, 1 H, HC=CH <sub>2</sub> ), 6.33 – 6.36, 6.38 – 6.43, 6.71 – 6.74, 6.78 – 6.81 (m, 4 H, CH <sub>Flu</sub> ), 7.22 (d, 1 H, $^3J = 8.00$ Hz, CH <sub>Flu</sub> ), 7.48 (d, 1 H, $^3J = 8.00$ Hz, CH <sub>Flu</sub> ), 7.54 (d, 1 H, $^3J = 7.74$ Hz, CH <sub>Flu</sub> ), 7.83 ppm (d, 1 H, $^3J = 8.00$ Hz, CH <sub>Flu</sub> ).
$^{11}\text{B}$ -NMR (160.46 MHz, $d^8$ -THF, 297 K):	$\delta = 47.1$ ppm.
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, $d^8$ -THF, 297 K):	$\delta = 35.95$ (CH <sub>2</sub> -Allyl), 41.23, 43.48, 45.34, 45.95 (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 107.71 (CH <sub>Cp</sub> ), 107.72, 111.25 (CH <sub>Cp</sub> ), 111.37 (CH=CH <sub>2</sub> ), 113.44 (CH <sub>Cp</sub> ), 108.32, 110.62, 116.50, 118.43, 118.97, 119.36, 119.57, 120.12, (CH <sub>Flu</sub> ), 123.51, 127.17, 138.13 (C <sub>q-Cp/Flu</sub> ), 142.15 ppm (CH=CH <sub>2</sub> ).

1.6.5  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{19}\text{H}_{37})]$  (**150**)

$\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{Li}_2\text{N}_2$   
572.34 g/mol

2.39 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{19}\text{H}_{37})$  (**138**, 4.28 mmol) wird in in 40.0 mL Toluol und 4.00 mL Ether auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von  $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_9]$  (**30**, 4.70 mL, 1.60 M in Hexan) innerhalb von 10 min wird die Reaktionsmischung auf RT aufgetaut und für weitere 16 h gerührt.  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{19}\text{H}_{37})]$  wird als rötliche Suspension erhalten, die ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt wird.

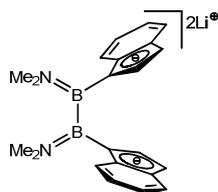
1.6.6  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (**151**)

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Li}_2\text{N}_2$   
279.88 g/mol

Ligand  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_6)_2$  (**140**, 0.65 g, 2.44 mmol) wird in einer 1:1 Mischung aus je 15.0 mL Toluol und Ether auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von  $\text{Li}[\text{CH}_3]$  (**121**, 3.20 mL, 1.60 M in Ether) wird die Reaktionsmischung auf RT aufgetaut und für weitere 16 h gerührt. Die Lösung wird abfiltriert und nach Trocknen im HV werden 0.66 g  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (**151**, 2.37 mmol, 97%) als gelber Feststoff erhalten. Das Spektrum zeigt das Vorhandensein von mehreren Isomeren und Spuren der protonierten Spezies.

## Hauptisomer

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, $d^8\text{-THF}$ , 297 K):	$\delta = 2.04$ (s, 3 H, $\text{CH}_3$ ), 2.97, 3.13 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.49, 5.71, 5.78 ppm (pt, 3 H, $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ).
$^7\text{Li-NMR}$ (116.64 MHz, $d^8\text{-THF}$ , 297 K):	$\delta = -7.59$ ppm.
$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, $d^8\text{-THF}$ , 297 K):	$\delta = 44.3$ ppm.
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.77 MHz, $d^8\text{-THF}$ , 297 K):	$\delta = 15.60$ ( $\text{CH}_3$ ), 41.39, 47.02 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 107.58, 113.86, 116.94 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 129.10 ppm ( $\text{C}_{\text{q-Cp}}$ ).

1.6.7  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_6)_2]$  (**152**)

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_2\text{Li}_2$   
351.94 g/mol

0.97 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)_2$  (**152**, 2.76 mmol) werden in 20 mL Toluol/Ether (2:1) vorgelegt und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit 3.65 ml  $\text{Li}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  (**146**, 5.52 mmol, 1.50 mol/L in Hexan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf RT erwärmt und 20 h gerührt.  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_6)_2]$  wird als amorpher, ockerfarbener Feststoff in einer 3:2 Produkt/Ether-Mischung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{d}^8\text{-THF}$ , 297 K):

$\delta = 3.25, 3.29$  (s, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.02, 6.86 (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Ind},5\text{-Ring}}$ ); 6.34, 6.45, 7.11, 7.71 ppm (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Ind},6\text{-Ring}}$ ).

$^7\text{Li-NMR}$  (116.64 MHz,  $\text{d}^8\text{-THF}$ , 297 K):

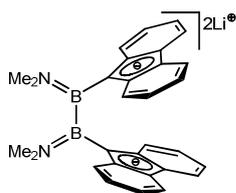
$\delta = -3.91$  ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (64.22 MHz,  $\text{d}^8\text{-THF}$ , 297 K):

$\delta = 49.5$  ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.77 MHz,  $\text{d}^8\text{-THF}$ , 297 K):

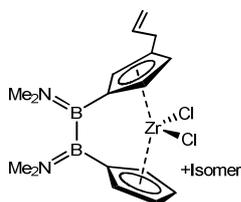
$\delta = 42.29, 45.66$  ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 99.76, 126.52 ( $\text{CH}_{\text{Ind},5\text{-Ring}}$ ); 113.96, 114.60, 118.71, 120.89 ( $\text{CH}_{\text{Ind},6\text{-Ring}}$ ); 134.91, 135.15 ppm ( $\text{C}_q$ ).

1.6.8  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2]$  (**72a**)

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{Li}_2\text{N}_2$   
452.06 g/mol

Die Synthese erfolge in Anlehnung an den von *Littger* beschriebenen Zugang.<sup>[159]</sup> 1.54 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2$  (**141**, 3.44 mmol) wird in einem Braunglaskolben in 40.0 mL Toluol und 5.00 mL Ether auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach der Zugabe von  $\text{Li}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  (**146**, 4.70 mL, 1.50 M in Hexan) wird die Reaktionsmischung auf RT aufgetaut und für weitere 16 h gerührt.  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2]$  (**72a**) wird als gelbe Suspension erhalten, die ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt wurde. Für NMR-Daten siehe Originalvorschrift.<sup>[155]</sup>

## 1.7 Darstellung der [2]Borametallophenane

1.7.1  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$  (**158**)

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Zr}$   
440.14 g/mol

$[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (**156**, 1.21 g, 3.28 mmol) wird bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 0.87 g  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)]$  (**147**, 2.98 mmol) wird 10.0 mL Toluol und 7.00 mL Ether gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf RT aufgetaut und weitere 3 d gerührt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und das Produkt mit Toluol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 0.92 g  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$  (**158**, 2.09 mmol, 70%) als gelb/oranger Feststoff erhalten.

Hauptisomer

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 297 K):

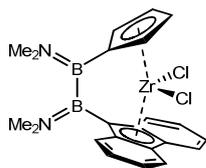
$\delta = 2.97, 2.98, 3.11, 3.12$  (s, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $3.37 - 3.49$  (m, 2 H,  $\text{CH}_2_{\text{Allyl}}$ ),  $5.02 - 5.04$  (m, 2 H,  $\text{HC}=\text{CH}_2$ ),  $5.06 - 5.08$  (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ),  $5.93 - 6.00$  (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ;  $\text{HC}=\text{CH}_2$ ),  $6.04 - 6.06$  (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ),  $6.44 - 6.45$  (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ),  $6.70 - 6.84$  (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.46 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 297 K):

$\delta = 42.0$  ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.77 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 297 K):

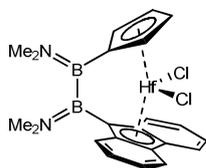
$\delta = 34.55$  ( $\text{CH}_2_{\text{Allyl}}$ ), 40.53, 40.61, 45.18, 45.26 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 115.51 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 115.96 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 116.48, 116.54, 117.38, 124.50, 125.32, 125.50 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 129.23 ( $\text{C}_{\text{q-Cp}}$ ) 137.14 ppm ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).  $\text{C}_{\text{ipso}}$  n.d.

1.7.2 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)ZrCl<sub>2</sub>] (159<sub>a</sub>)

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zr  
500.19 g/mol

[ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] (**156**, 0.74 g, 2.00 mmol) wird bei –80 °C zu einer Suspension von 0.70 g Li<sub>2</sub>[(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>1</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)] (**148**, 2.00 mmol) in 30.0 mL Toluol/Diethylether (1:1) gegeben. Beim Erwärmen auf RT färbt sich die Reaktionsmischung orange. Nach 16 h Rühren werden alle leichtflüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das Produkt mit 20.0 mL Toluol vom farblosen Rückstand extrahiert. Die Mutterlauge wird auf ca. 10.0 mL eingengt und bei RT gelagert. Nach einigen Tagen können 0.78 g [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)ZrCl<sub>2</sub>] (**159<sub>a</sub>**, 1.56 mmol, 78%) als gelbes, kristallines Material erhalten werden.

<sup>1</sup> H-NMR (500.13 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 223 K):	δ = 2.85, 3.03, 3.30, 3.31 (s, 12 H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 5.90, 6.02, 6.21, 6.37 (m, 4 H, CH <sub>Cp</sub> ), 7.24, 7.31, 7.38, 7.52, 7.58, 8.04 ppm (m, 8 H, CH <sub>Flu</sub> );
<sup>11</sup> B-NMR (160.46 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 223 K):	δ = 43.6 ppm.
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (125.77 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 223 K):	δ = 39.66, 40.93, 44.17, 44.24 (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 112.45, 115.41, 119.98, 127.10 (CH <sub>Cp</sub> ), 123.82, 124.30, 124.58, 124.69, 125.39, 125.58, 127.81, 128.09 (CH <sub>Flu</sub> ), 125.98, 126.80, 126.90, 128.75 ppm (C <sub>q-Flu</sub> ).
EA (%):	ber.: C 52.83, H 4.84, N 5.60; gef.: C 52.64, H 4.97, N 5.34.

1.7.3 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)HfCl<sub>2</sub>] (159<sub>b</sub>)

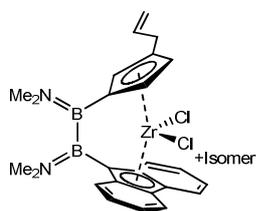
C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Hf  
587.46 g/mol

HfCl<sub>4</sub> (**157**, 0.70 g, 2.19 mol) wird bei –80 °C zu einer Suspension von 0.77 g Li<sub>2</sub>[(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>1</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)] (**148**, 2.19 mmol) in 30.0 mL Toluol/Diethylether (1:1) gegeben. Beim Erwärmen auf RT färbt sich die Reaktionsmischung orange. Nach 16 h Rühren werden alle leichtflüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das Produkt mit

20.0 mL Toluol vom farblosen Rückstand extrahiert. Die Mutterlauge wird auf ca. 10.0 mL eingengt und bei RT gelagert. Nach einigen Tagen können 1.05 g  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)\text{HfCl}_2]$  (**159b**, 1.79 mmol, 82%) als gelbes, kristallines Material erhalten werden.

<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (500.13 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, 223 K):</b>	$\delta = 2.83, 3.03, 3.30$ (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.78, 5.95, 6.12, 6.28 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 7.12 – 7.24, 7.38, 7.49, 7.53, 8.10 ppm (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Flu}}$ ).
<b><math>^{11}\text{B-NMR}</math> (160.46 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, 223 K):</b>	$\delta = 42.4$ ppm.
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math> (125.77 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, 223 K):</b>	$\delta = 40.39, 41.66, 44.79, 44.86$ ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 110.56, 114.13, 117.99, 125.70 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 118.83, 124.10, 124.19, 124.40, 125.03, 127.77, 127.86 ( $\text{CH}_{\text{Flu}}$ ), 125.48, 125.77, 125.89, 127.98 ppm ( $\text{C}_{\text{q-Flu}}$ ).
<b>EA (%)</b> :	ber.: C 44.98, H 4.12, N 4.77; gef.: C 43.83, H 4.20, N 4.53.

#### 1.7.4 $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_{13})\text{ZrCl}_2]$ (**160**)



$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Zr}$   
540.26 g/mol

$[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (**156**, 1.10 g, 3.08 mmol) wird bei  $-80^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 0.87 g  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)]$  (**149**, 2.98 mmol) in 14.0 mL Toluol und 10.0 mL Ether gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf RT aufgetaut und weitere 16 h gerührt, wobei sie sich rot färbt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und das Produkt in Toluol suspendiert und über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 1.07 g  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)]$  (**160**, 1.98 mmol, 66%) als rot/oranger Feststoff erhalten. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum zeigt verbreiterte Signale für den Cp-Bereich, im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum bei RT sind keine Signale für die Protonen-tragenden Cp-Kohlenstoffatome zu finden.

<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (500.13 MHz, <math>\text{C}_6\text{D}_6</math>, 297 K):</b>	$\delta = 2.55, 2.60, 2.86, 2.92$ (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.50 (s, 2 H, $\text{CH}_2_{\text{Allyl}}$ ), 4.88 – 4.96 (m, 2 H, $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 5.79 – 5.90 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ; $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 6.01, 6.16 (bs, 1 H,
--	---

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.46 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):

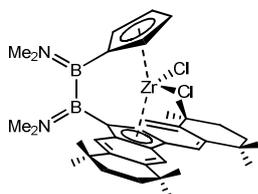
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 297 K):

$\text{CH}_{\text{Cp}}$ , 7.17 – 7.29 (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Flu}}$ ), 7.63 – 7.65 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Flu}}$ ), 7.98 – 8.01 ppm (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Flu}}$ ).

$\delta = 42.0$  ppm.

$\delta = 37.41$  ( $\text{CH}_2_{\text{Allyl}}$ ), 40.62, 42.06, 45.06, 45.20 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 115.90 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 120.24, 124.38, 125.33, 125.97, 126.98, 127.07, 128.54 ( $\text{CH}_{\text{Flu}}$ ), 137.36 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 142.21, 143.59 ppm ( $\text{C}_{\text{q-Flu}}$ );  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$  n.d.

### 1.7.5 $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2]$ (**161a**)



$\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Zr}$   
720.58 g/mol

2.23 g  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^1\text{-C}_{19}\text{H}_{37})]$  (**150**, 3.89 mmol) werden mit 30.0 mL Hexan gewaschen. Anschließend wird in 40.0 mL Toluol/Diethylether (1:1) suspendiert und 1.54 g  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (**156**, 4.08 mmol) bei  $-78$  °C zugegeben. Nach Auftauen auf RT wird 16 h gerührt und anschließend im HV alle leichtflüchtigen Bestandteile entfernt. Der entstandene Feststoff wird aus heißem Benzol umkristallisiert und anschließend drei Mal mit je 5.00 mL Hexan (0 °C) gewaschen. Es werden 0.35 g  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2]$  (**161a**, 0.49 mmol, 13%) als orangener Feststoff erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (500.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):

$\delta = 1.13, 1.15, 1.35, 1.38, 1.41, 1.49, 1.50$  (s, 24 H,  $\text{CH}_3_{\text{Octaflu}}$ ), 1.64 – 1.77 (m, 8 H,  $\text{CH}_2_{\text{Octaflu}}$ ), 2.88, 3.07, 3.31, 3.55 (s, je 3 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.74, 5.90, 6.20, 6.32 (m, je 1 H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 7.14, 7.17, 7.946, 7.954 (s, je 1 H,  $\text{CH}_{\text{arom-Octaflu}}$ ).

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.46 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):

$\delta = 42.9$  ppm.

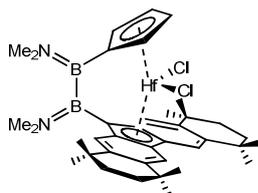
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 223 K):

$\delta = 31.39, 31.82, 32.06, 32.23, 32.25, 33.34, 33.39$  ( $\text{CH}_3_{\text{Octaflu}}$ ), 34.19, 34.34 ( $\text{CH}_2_{\text{Octaflu}}$ ), 34.42, 34.58 ( $\text{C}_{\text{q-Octaflu}}$ ), 34.65, 34.66 ( $\text{CH}_2_{\text{Octaflu}}$ ), 40.36, 41.51, 44.85, 44.87 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 111.48, 114.49, 118.80 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 120.40, 121.47, 121.67, 121.81 ( $\text{CH}_{\text{arom-Octaflu}}$ ), 124.71, 125.05, 125.65 ( $\text{C}_{\text{q-Octaflu}}$ ), 126.34 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 128.92, 146.34,

Masse (MALDI-TOF):

146.38, 146.42, 146.49 ppm ( $C_{q\_Octaflu}$ ).

Schmelzpunkt (DSC):

m/z = 371 (100%, Octaflu-CH<sub>3</sub>), 386 (55%, Octaflu), 720 (46%, M).  
284 °C.1.7.6 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>)ZrCl<sub>2</sub>] (161<sub>b</sub>)C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>HfN<sub>2</sub>  
807.85 g/mol

1.26 g Li<sub>2</sub>[(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>1</sup>-C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>)] (**150**, 2.20 mmol) werden mit 30.0 mL Hexan gewaschen und anschließend in 40.0 mL Toluol/Diethylether (1:1) suspendiert. 0.70 g HfCl<sub>4</sub> (**157**, 2.16 mmol) werden bei -78 °C zugegeben. Nach Auftauen auf RT wird 16 h gerührt und anschließend im HV alle leichtflüchtigen Bestandteile entfernt. Der entstandene Feststoff wird aus heißem Benzol umkristallisiert und anschließend drei Mal mit je 5.00 mL Hexan (0 °C) gewaschen. Es werden 0.39 g [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>)ZrCl<sub>2</sub>] (**161<sub>b</sub>**, 0.48 mmol, 22%) als gelber Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):

δ = 1.13, 1.15, 1.34, 1.35, 1.37, 1.39, 1.47, 1.48 (s, 24 H, CH<sub>3</sub><sub>Octaflu</sub>), 1.63 – 1.74 (m, 8 H, CH<sub>2</sub><sub>Octaflu</sub>), 2.86, 3.07, 3.30, 3.34 (s, je 3 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.64, 5.84, 6.11, 6.25 (m, je 1 H, CH<sub>Cp</sub>), 7.13, 7.18, 7.917, 7.923 ppm (s, je 1 H, CH<sub>arom</sub><sub>Octaflu</sub>).

<sup>11</sup>B-NMR (160.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):

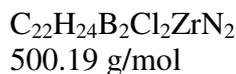
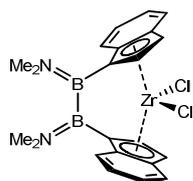
δ = 44.30 ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):

δ = 31.39, 31.82, 32.06, 32.23, 32.25, 33.34, 33.39 (CH<sub>3</sub><sub>Octaflu</sub>), 34.19, 34.35 (CH<sub>2</sub><sub>Octaflu</sub>), 34.42, 34.58 (C<sub>q</sub><sub>Octaflu</sub>), 34.63, 34.65 (CH<sub>2</sub><sub>Octaflu</sub>), 40.41, 41.57, 44.80, 44.83 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 109.64, 113.21, 116.88 (CH<sub>Cp</sub>), 120.10, 121.10, 121.31, 121.62 (CH<sub>arom</sub><sub>Octaflu</sub>), 124.01, 124.20, 124.73 (C<sub>q</sub><sub>Octaflu</sub>), 125.18 (CH<sub>Cp</sub>), 125.91, 145.68, 145.82, 145.98, 146.13 ppm (C<sub>q</sub><sub>Octaflu</sub>), C<sub>ipso</sub><sub>Cp, Octaflu</sub> n.d.

Masse (MALDI-TOF):

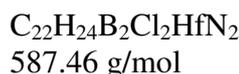
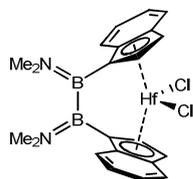
m/z = 550.33 (100%), 773.02 (M-Cl, 22%).

1.7.7 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] (166<sub>a</sub>)

1.60 g Li<sub>2</sub>[(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] (**152**, 4.74 mmol) werden in 20.0 mL Toluol suspendiert, auf -78 °C abgekühlt, mit 1.79 g [ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] (**156**, 4.74 mmol) versetzt und langsam auf RT aufgetaut. Nach 20 h Rühren wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Hexan gewaschen und das Lösungsmittel erneut entfernt. Die Verbindung konnte nicht isoliert werden, spektroskopische Daten bestehen aber.

**<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 297 K):** δ = 2.56, 2.85 (s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.98, 6.70 (m, 4 H, CH<sub>Ind,5</sub>-Ring), 7.00 – 7.20 (kb, 4 H, CH<sub>Ind,6</sub>-Ring), 7.42, 7.58 ppm (m, 4 H, CH<sub>Ind,6</sub>-Ring).

**<sup>11</sup>B-NMR (160.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 297 K):** δ = 45.1 ppm.

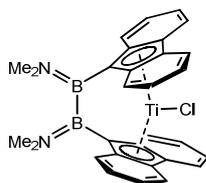
1.7.8 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>] (166<sub>b</sub>)

1.85 g Li<sub>2</sub>[(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] (**152**, 5.50 mmol) werden in 20.0 mL Toluol suspendiert, auf -78 °C abgekühlt, mit 1.76 g HfCl<sub>4</sub> (**157**, 5.50 mmol) versetzt und langsam auf RT erwärmt. Nach 20 h Rühren wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Hexan gewaschen und das Lösungsmittel erneut entfernt. Die Verbindung wurde anschließend aus einem Toluol/Hexan-Gemisch (3:1) ausgefällt. Es werden 2.04 g [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>] (**166<sub>b</sub>**, 3.47 mmol, 64%) als fahlgelber Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 297 K):** δ = 3.01, 3.37 (s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.94, 6.45 (s, 4 H, CH<sub>Ind,5</sub>-Ring), 7.12, 7.23, 7.47, 7.55 ppm (m, 8 H, CH<sub>Ind,6</sub>-Ring).

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.46 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 297 K):	$\delta = 44.5$ ppm.
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 297 K):	$\delta = 40.91, 45.11$ ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 111.29, 121.67 ( $\text{CH}_{\text{Ind}5\text{-Ring}}$ ), 114.39 ( $\text{C}_{\text{q}5\text{-Ring}}$ ), 125.08, 125.56, 125.97, 126.51 ( $\text{CH}_{\text{Ind}6\text{-Ring}}$ ), 126.40, 130.75 ppm ( $\text{C}_{\text{q}6\text{-Ring}}$ ).
EA (%):	ber.: C 44.98, H 4.12, N 4.77; gef.: C 44.48, H 4.22, N 4.62.

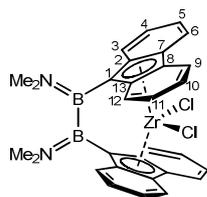
### 1.7.9 $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{TiCl}]$ (**168**)



$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{ClN}_2\text{Ti}$   
521.50 g/mol

$\text{Li}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  (**146**, 3.32 mL, 4.98 mmol, 1.50 mol/L in Hexan) wird innerhalb von ca. 10 min bei  $-78$  °C zu einer Suspension von 1.07 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_9)_2$  (**141**, 2.43 mmol) in Toluol/Diethylether (25.0 mL, 4:1) gegeben. Die Suspension wird langsam auf RT erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Weitere 36.0 mL Diethylether werden zugesetzt und es werden 0.90 g  $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$  (**154**, 2.43 mmol) zugesetzt. Die Reaktionslösung färbt sich beim Auftauen dunkelrot bis schwarz. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt, der Rückstand mit 10.0 mL warmen Toluol extrahiert.  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{TiCl}]$  (**168**) wird als dunkelbraunes Pulver erhalten. Kristalle, die sich für eine Einkristallstrukturanalyse eignen, werden durch Umkristallisation aus Benzol gewonnen.

$^{11}\text{B}$ -NMR (64.22 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 297 K):	$\delta = 46.2$ ppm.
Masse (MALDI-TOF, nicht kallibriert); gef.(ber.):	$m/z = \text{M}^+(\text{x}+4)$ : 521.382 (522.179); $m/z = 521.38$ (85%, $\text{M}^+$ ), 486.44 (100%, $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ), 439.452 (11%, $\text{M}^+ - \text{TiCl}$ ).

1.7.10 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] (**167<sub>b</sub>**)

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zr  
600.31 g/mol

Li[C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**146**, 2.98 mL, 4.47 mmol, 1.50 mol/L in Hexan) wird innerhalb von ca. 10 min bei -78 °C zu einer Suspension von (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (**141**, 0.96 g, 2.18 mmol) in Toluol/Diethylether (44.0 mL, 10:1) gegeben. Die Suspension wird langsam auf RT erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Weitere 36.0 mL Diethylether werden zugesetzt und es wird [ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] (**156**, 0.86 g, 2.28 mmol) bei -78 °C in einer Portion zugegeben. Nach 16 h Rühren bei RT werden alle leichtflüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das Produkt mit warmen Toluol (30.0 mL, 60 °C) extrahiert. Das Rohprodukt wird vier Mal mit je 20.0 mL kaltem (-60 °C) Hexan gewaschen. Nach Trocknen im HV werden 0.13 g [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] (**167<sub>b</sub>**, 0.22 mmol, 10%) als ziegelroter Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):

δ = 2.99, 3.51 (s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.03 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H11,H12</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H11,H10</sub> = 7.5 Hz, 2 H, H-11), 7.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H12,H11</sub> = 8.5 Hz, 2 H, H-12), 7.19 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H4,H3</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H4,H3</sub> = 7.7 Hz, 2 H, H-4), 7.24 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H10,H9</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H10,H9</sub> = 7.5 Hz, 2 H, H-10), 7.33 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H5,H6</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H5,H4</sub> = 7.7 Hz, 2 H, H-5), 7.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H3,H4</sub> = 8.5 Hz, 2 H, H-3), 7.73 (d, <sup>3</sup>J<sub>H9,H10</sub> = 8.4 Hz, 2 H, H-9), 7.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H6,H5</sub> = 8.3 Hz, 2 H, H-6) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):

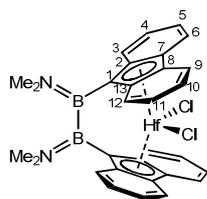
δ = 44.0 ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):

δ = 42.1, 45.2 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 123.2 (C-3), 123.6 (C-9), 124.3 (C-2,13), 124.7 (C-6), 125.15 (C-5), 125.18 (C-10), 127.4 (C-2,13), 127.49, 127.56, 127.62 (C-4,11,12), 128.80, 129.40 ppm (C-7,8).

Masse (MALDI-TOF); gef.(ber.):

m/z = M<sup>+</sup>(x+4) = 600.093 (600.086).

1.7.11 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>] (**167c**)

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>HfN<sub>2</sub>  
687.57 g/mol

Li[C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**146**, 3.28 mL, 4.91 mmol, 1.50 mol/L in Hexan) wird innerhalb von ca. 10 min bei -78 °C zu einer Suspension von (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (**141**, 1.03 g, 2.34 mmol) in Toluol/Diethylether (44.0 mL, 10:1) gegeben. Die Suspension wird langsam auf RT aufgetaut und für weitere 16 h gerührt. Weitere 36.0 mL Diethylether werden zugesetzt und es werden 0.79 g HfCl<sub>4</sub> (**157**, 2.46 mmol) bei -78 °C zugegeben. Nach 16 h Rühren bei RT werden alle leichtflüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das Produkt mit 60 °C warmem Toluol (30.0 mL) extrahiert. Das Rohprodukt wird vier Mal mit je 20.0 mL kaltem (-60 °C) Hexan gewaschen. Nach Trocknen im HV werden 0.15 g [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>] (**167c**, 0.22 mmol, 9%) als oranger Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):

δ = 2.99, 3.52 (s, 12 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.00 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H11,H12</sub> = 8,5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H11,H10</sub> = 7,7 Hz, 2 H, H-11), 7.17 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H4,H3</sub> = 8,5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H4,H5</sub> = 7,2 Hz, 2 H, H-4), 7.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>H12,H11</sub> = 8,5 Hz, 2 H, H-12), 7.22 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H10,H9</sub> = 8,4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H10,H11</sub> = 7,4 Hz, 2 H, H-10), 7.30 (pt, <sup>3</sup>J<sub>H5,H6</sub> = 8,4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H5,H4</sub> = 7,2 Hz, 2 H, H-5), 7.68 (d, <sup>3</sup>J<sub>H3,H4</sub> = 8,5 Hz, 2 H, H-3), 7.73 (d, <sup>3</sup>J<sub>H9,H10</sub> = 8,4 Hz, 2 H, H-9), 7.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H6,H5</sub> = 8,4 Hz, 2 H, H-6) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 297K):

δ = 44.9 ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):

δ = 42.15, 44.60 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 123.10 (C-3), 123.30 (C-2,13), 123.40 (C-9), 124.50 (C-6), 124.80 (C-10), 125.0 (C-5), 126.9 (C-2,13), 127.10 (C-7,8) 127.20, 127.38 (C-4,12), 127.43 (C-11), 128.80 ppm (C-7,8).

## 1.8 Reaktivität von [2]Borametalloenophanen

### 1.8.1 Synthese der Platininsertionsprodukte

In einem NMR-Rohr werden 14.80 mg (22.00  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4$  20 min bei 60 °C im Vakuum erhitzt, wobei aus einem gelblichen Feststoff ein rotes Öl entsteht. Ein Äquivalent des Ligands (**102**, **134** oder **137**) bzw. des [2]Borametalloenophans (**43<sub>b</sub>**, **43<sub>c</sub>**, **159<sub>a</sub>** oder **159<sub>b</sub>**) wird in 1.00 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und zum Ansatz hinzu gegeben.

Isoliert aus dem Ansatz mit **43<sub>b</sub>**:



$\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{ClPt}_2$

467.85 g/mol

Die NMR-Daten entsprechen der Literatur.<sup>[296]</sup>

### 1.8.2 Substitution der $\text{NMe}_2$ -Gruppen:

#### a) Mit HCl (**186**)

0.25 mmol des Liganden oder [2]Borametalloenophans wird in Toluol in einem NMR-Röhrchen vorgelegt und auf  $-78$  °C gekühlt. Man gibt die gewünschte Menge HCl-Maßlösung (**186**, 0.60 M in Toluol; Standard: 0.21 mL, 0.13 mmol) dazu. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum weist keine Veränderung zum Edukt auf [**102** (mit 1 Äq.), **134**, **137**], oder zeigt Zersetzung [**102** (mit 6 Äq.), **43<sub>b</sub>**].

#### b) Mit $\text{BCl}_3$ (**187**)

0.25 mmol des Liganden oder [2]Borametalloenophans wird in Toluol in einem NMR-Rohr vorgelegt und auf  $-78$  °C gekühlt. Nach Zutropfen von 0.10 mL  $\text{BCl}_3$ -Maßlösung (**186**, 0.25 mmol, 2.53 M in Toluol) färbt sich die Lösung sofort gelb-braun. Durch NMR-Untersuchungen konnte nur Zersetzung festgestellt werden.

### 1.8.3 Umlagerung: 1',3'-Bis(dimethylamino)dispiro[fluoren-9,2'-([1,3]-diboretan)-4',9''-fluoren] (**195**)

#### a) Photolytisch/Thermisch

20.0 mg  $\text{Li}[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{ML}_x]$  (**72a**) oder  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{MCl}_2]$  (M = Zr **167b**; Hf **167c**) werden in 0.60 ml  $d^8$ -Toluol oder  $d^8$ -THF in einem Quartzglas-NMR-Rohr vorgelegt und 3 h im UV-Licht oder 3 d im Sonnenlicht bestrahlt. Die NMR Spektren zeigen keinerlei Veränderung.

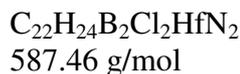
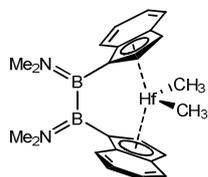
**b) Thermisch**

$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{ZrCl}_2]$  (**167b**) wird in 0.60 ml  $d^8$ -Toluol in einem NMR-Rohr vorgelegt und 16 h auf 80 °C erhitzt. Die NMR Spektren zeigten kaum Veränderung. Lediglich Spuren des Umlagerungsproduktes sind nach weiteren 24 h Erhitzen zu erkennen.

**c) Oxidativ**

20.0 mg (0.04 mmol)  $\text{Li}[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2]$  (**72a**) werden in 0.60  $d^8$ -THF in einem NMR-Rohr vorgelegt und es werden 10.4 mg (0.04 mmol)  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (**193**) hinzugegeben. Die Lösung färbt sich sofort dunkler gelb. Die NMR Spektren lassen auf Bildung des Umlagerungsproduktes (**195**) schließen. Sie entsprechen der Literatur.<sup>[294]</sup>

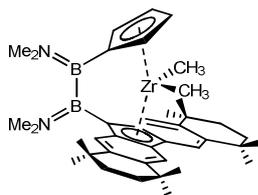
**1.8.4  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2]$  (**198**)**



0.31 g  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{HfCl}_2]$  (**166b**, 0.53 mmol) werden in 1.00 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  suspendiert, auf  $-78$  °C abgekühlt, mit 0.02 g  $\text{Li}[\text{CH}_3]$  (**121**, 1.06 mmol) versetzt und langsam auf RT erwärmt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag. Die Umsetzung erfolgte quantitativ.

**$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 297 K):**  $\delta = -0.91$  (bs, 6 H,  $\text{HfCH}_3$ ); 2.71, 2.87 (s, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.72, 6.54 (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Ind},5\text{-Ring}}$ ), 6.90 – 7.20 ppm (kB, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Ind},6\text{-Ring}}$ ).

**$^{11}\text{B-NMR}$  (64.29 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 297 K):**  $\delta = 46.0$  ppm.

1.8.5 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>)Zr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**199**)

C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zr  
679.75 g/mol

In ein J-Young-NMR-Rohr wird 0.033 g [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>)ZrCl<sub>2</sub>] (**161<sub>a</sub>**, 0.046 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.60 mL) vorgelegt und 0.002 g Li[CH<sub>3</sub>] (**121**, 0.109 mmol) bei RT zugegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkler gelb. Nach 4 d Reaktionszeit wird die Reaktion durch Zugabe von weiteren 0.002 g Li[CH<sub>3</sub>] (**121**, 0.109 mmol) vervollständigt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt. Kristalle von [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>)Zr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**199**), die sich für eine röntgenographische Untersuchung eignen, werden durch Umkristallisation aus einem Gemisch aus C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und Hexan durch langsames Verdampfen des Lösemittels erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):**

δ = -1.85, -1.82 (s, je 3 H, Zr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.09, 1.10, 1.32, 1.36, 1.37, 1.391, 1.394, 1.41 (s, je 3 H, CH<sub>3</sub><sub>Octaflu</sub>), 1.62 – 1.74 (m, 8 H, CH<sub>2</sub><sub>Octaflu</sub>), 2.87, 3.03, 3.16, 3.23 (s, je 3 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.39, 5.60, 6.14, 6.18 (m, je 1 H, CH<sub>cp</sub>), 6.97, 7.00, 8.01, 8.02 ppm (s, je 1 H, CH<sub>arom</sub><sub>Octaflu</sub>).

**<sup>11</sup>B-NMR (160.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):**

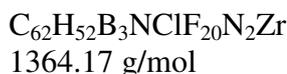
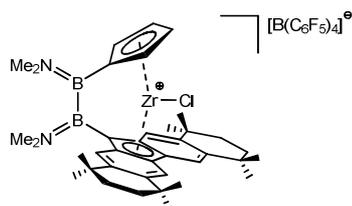
δ = 44.1 ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):**

δ = 31.56, 31.69 (Zr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.77, 32.20, 32.22, 32.51, 32.55, 33.51 (CH<sub>3</sub><sub>Octaflu</sub>), 34.46, 34.48, 34.51 (C<sub>q</sub><sub>Octaflu</sub>), 34.57 (CH<sub>2</sub><sub>Octaflu</sub>), 34.1 (C<sub>q</sub><sub>Octaflu</sub>), 34.67, 34.87, 34.90 (CH<sub>2</sub><sub>Octaflu</sub>), 40.16, 41.58, 44.57, 44.76 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 110.86, 113.54, 114.17, 118.20 (CH<sub>cp</sub>), 119.66, 120.92, 121.04 (CH<sub>arom</sub><sub>Octaflu</sub>), 121.04 (CH<sub>arom</sub><sub>Octaflu</sub>), 121.13 (CH<sub>arom</sub><sub>Octaflu</sub>), 121.67, 126.23, 129.00, 141.50, 141.84, 144.10, 144.28 ppm (C<sub>q</sub><sub>Octaflu</sub>).

**Masse (MALDI-TOF):**

m/z = 647.07 (56%, M-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 663.08 (100%, M-CH<sub>3</sub>).

1.8.6 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>)ZrCl][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (**205**)

In ein J-Young-NMR-Röhrchen werden 0.013 g (0.018 mmol) **161<sub>a</sub>** und 0.013 g (0.018 mmol) K[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (**101**) vorgelegt und CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.60 mL) bei RT zugegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich sofort himbeer-rot. Nach ca. 1 h fällt ein weißer Feststoff (KCl) aus. Der Feststoff wird abfiltriert. Multinukleare NMR-Spektroskopie lässt die vollständige Umsetzung der Edukte zu dem gewünschten Produkt [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>)ZrCl][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (**205**) erkennen.

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):

δ = 1.08, 1.09, 1.31, 1.33, 138, 1.39 (s, 24 H, CH<sub>3</sub>\_Octaflu), 1.61 – 1.73 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>\_Octaflu), 2.87, 3.05, 3.20, 3.34 (s, je 3 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.62, 5.94, 6.08, 6.20 (m, je 1 H, CH<sub>Cp</sub>), 7.11, 7.16, 7.84, 7.85 ppm (s, je 1 H, CH<sub>arom</sub>\_Octaflu).

<sup>11</sup>B-NMR (160.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 297 K):

δ = -17.6 (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>), 42.7 ppm (B–B).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.77 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):

δ = 31.41, 31.83, 32.02, 32.14, 33.51, 33.59 CH<sub>3</sub>\_Octaflu), 34.64, 34.72, 34.78, 34.80 (C<sub>q</sub>\_Octaflu), 34.04, 34.20, 34.45, 34.48 (CH<sub>2</sub>\_Octaflu), 40.98, 41.56, 44.96, 44.97 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 112.81, 114.75, 119.17 (CH<sub>Cp</sub>), 120.75, 121.75, 121.99, 122.06 (CH<sub>arom</sub>\_Octaflu), 124.61, 125.24, 125.94 (C<sub>q</sub>\_Octaflu), 126.36 (CH<sub>Cp</sub>), 136.02 (br d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 238 Hz, *o/m*-C<sub>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]</sub>), 137.92 (br d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 238 Hz, *o/m*-C<sub>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]</sub>), 126.08, 147.02, 147.05, 147.48, 147.62 (C<sub>q</sub>\_Octaflu), 147.68 ppm (br d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 238 Hz, *p*-C<sub>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]</sub>);

C<sub>ipso</sub>\_[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], Cp, Octaflu n.d.

Masse (MALDI-TOF, Positiv):

m/z = 683.3 (96%, M-[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), 720.3 (100%, M-[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> + Cl).

Masse (MALDI-TOF, Negativ):

m/z = 678.9 (100%, [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>).

### 1.8.7 Reaktion mit MAO (85)

15.6 mg  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{ZrCl}_2]$  (**167b**, 0.03 mmol) werden in einem J-Young-NMR-Rohr in  $d^8$ -Toluol vorgelegt und festes MAO (**85**, insg. 40.9 mg, 0.70 mmol) werden portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort nach Zugabe dunkelgrün und dann tiefrot bis braun.

NMR-Daten siehe Hauptteil Kap. 2.5.1.6

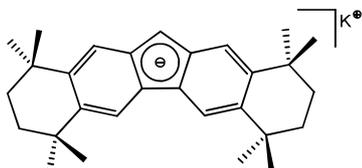
### 1.8.8 Reaktion mit $\text{AlMe}_3$ (92)

7.00 mg  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{ZrCl}_2]$  (**167b**, 0.01 mmol) werden in einem J-Young-NMR-Rohr in  $d^8$ -Toluol vorgelegt und eine Lösung von  $\text{AlMe}_3$  (**92**) in  $d^8$ -Toluol (insg. 2.53 mg, 0.04 mmol) wird portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort nach Zugabe dunkel.

NMR-Daten siehe Hauptteil Kap. 2.5.1.6

## 1.9 Verwandte Verbindungen

### 1.9.1 Synthese von $\text{K}[\text{C}_{29}\text{H}_{37}]\cdot(\text{dme})$ (**214**)



$\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{K}$   
424.70 g/mol

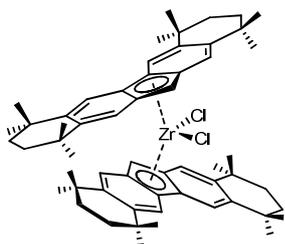
1.74 g  $\text{C}_{29}\text{H}_{38}$  (**127**, 4.50 mmol) werden in 40.0 mL 1,2-Dimethoxyethan (DME) vorgelegt. 0.28 g paraffinfrei gewaschenes Kaliumhydrid (**216**, 6.75 mmol), suspendiert in 15.0 mL DME werden innerhalb von fünf Minuten bei Raumtemperatur hinzu gegeben. Nach 16 h Rühren wird die tiefrote Lösung von überschüssigem Kaliumhydrid (**216**) abfiltriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der gelb orangefarbige Feststoff wird in 30.0 mL einer Lösung aus 1:1 Benzol/Hexan suspendiert und abfiltriert. Es werden 0.85 g  $\text{K}[\text{C}_{29}\text{H}_{37}]\cdot(\text{dme})$  (**214**, 0.72 mmol, 16%) eines ziegelroten Feststoffs isoliert, welcher laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen noch ca. 20% protoniertes  $\text{C}_{29}\text{H}_{38}$  (**127**) enthält.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $d^8$ -THF, 297 K):  $\delta = 1.61, 1.63$  (s, 24 H,  $\text{CH}_3_{\text{Octaflu}}$ ), 1.99 (s, 8 H,  $\text{CH}_2_{\text{Octaflu}}$ ), 3.52 (s, 6 H,

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz,  $d^8$ -THF, 297 K):

$\text{CH}_3_{\text{DME}}$ , 3.67 (s, 4 H,  $\text{CH}_2_{\text{DME}}$ ), 6.01 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Cp\_Octaflu}}$ ), 7.53, 8.17 ppm (s, je 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom\_Octaflu}}$ ).  
 $\delta = 33.97, 34.19$  ( $\text{CH}_3$ ), 35.30, 35.50 ( $\text{C}_q\text{CH}_3$ ), 37.78, 37.84 ( $\text{CH}_2$ ), 59.09 ( $\text{CH}_3_{\text{DME}}$ ), 72.94 ( $\text{CH}_2_{\text{DME}}$ ), 79.69 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 112.84, 116.63 ( $\text{CH}_{\text{arom\_Octaflu}}$ ), 121.66, 125.31, 137.01, 137.83 ppm ( $\text{C}_q_{\text{Octaflu}}$ ).

### 1.9.2 Synthese von $[(\text{C}_{29}\text{H}_{37})_2\text{ZrCl}_2]$ (**217**)



$\text{C}_{58}\text{H}_{74}\text{ZrCl}_2$   
933.34 g/mol

0.84 g  $\text{K}[\text{C}_{29}\text{H}_{37}]$ -(dme) (**214**, 1.29 mmol) werden unter Inertgasbedingungen in 10.0 mL Dimethoxyethan suspendiert und auf 0 °C vorgekühlt. Innerhalb von 10 Minuten werden 0.24 g  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (**156**, 0.63 mmol), suspendiert in 5.00 mL Dimethoxyethan hinzugegeben. Man erwärmt innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur und rührt die rot-orangefarbene Lösung für 16 h. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20.0 mL Toluol suspendiert und von ausgefallenen Salzen abfiltriert. Der Filterkuchen wird noch drei Mal mit je 10.0 mL Toluol extrahiert. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Feststoff wird bei -30 °C aus Hexan umkristallisiert. Es werden 0.12 g  $[(\text{C}_{29}\text{H}_{37})_2\text{ZrCl}_2]$  (**217**, 0.13 mmol, 10%) als rot-orangefarbener mikrokristalliner Feststoff erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (500.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 297 K):

$\delta = 1.29, 1.37, 1.51, 1.54$  (s, 24 H,  $\text{CH}_3_{\text{Octaflu}}$ ), 1.56 – 1.73 (m, 8 H,  $\text{CH}_2_{\text{Octaflu}}$ ), 4.66 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Cp\_Octaflu}}$ ), 7.56 – 7.61, 8.02 – 8.04 ppm (m, je 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom\_Octaflu}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 297 K):

$\delta = 14.70, 23.10$  ( $\text{C}_q\text{CH}_3$ ), 32.83, 32.89, 32.96, 33.83 ( $\text{CH}_3$ ), 35.34, 35.56, 35.79 ( $\text{CH}_2$ ), 87.74 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 122.71, 122.51, 121.62 ( $\text{CH}_{\text{arom\_Octaflu}}$ ), 122.50, 126.13, 145.32 ppm ( $\text{C}_q_{\text{Octaflu}}$ ).

## 2 Polymerisationen

Die Polymerisationen werden hinter einem Schutzschild in einem Autoklaven der Firma Büchi (500 mL Glasautoklav oder 100 mL Stahlautoklav) durchgeführt, der zu Beginn für 10 min mit Argon gespült wird. Die gewünschte Menge Toluol und MAO (**85**) Lösung werden in das Reaktionsgefäß gefüllt; der in Toluol gelöste Katalysator (typischerweise 1.00 bzw. 10.0  $\mu\text{mol}$ ) wird in den druckfesten Tropftrichter gegeben. Das Toluol/MAO Gemisch wird mittels Thermostaten erwärmt und gleichzeitig wird der gewünschte Ethen-Druck angelegt, bis die Lösung an Ethen (**87**) gesättigt ist. Unter magnetischem Rühren wird durch Öffnen des Tropftrichters die Polymerisation gestartet. Die Polymerisationen werden durch Einspritzen von 5.00 mL acidifiziertem Methanol (10 Vol.% HCl, **186**) nach 5 bis 60 min abgebrochen.

Nach Abkühlen wird die Mischung aus dem Reaktor in 100 mL (1.00  $\mu\text{mol}$  Kat.) bzw. 800 mL (10.0  $\mu\text{mol}$  Kat.) Methanol eingerührt, über Nacht zur vollständigen Fällung des Polymers weitergerührt. Anschließend wird filtriert, mit 200 mL Methanol gewaschen und bei 70 °C für mindestens 24 h getrocknet. Für die DSC-Proben wird 1.00 g Polyethylen fein gemörsert und mit 2 N Natronlauge über Nacht gewaschen. Anschließend wird über einen Glasfildertiegel (Nr. 4) abfiltriert, mit dest. Wasser nachgewaschen und über Nacht bei 70 °C getrocknet.

Die Molgewichtsverteilung der Polymere ( $M_w$  und  $M_n$ ) wurden bei LyondellBasell Industries, Basell Polyolefine GmbH (Industriepark Höchst, 65926 Frankfurt) durch Hochtemperatur-GPC bestimmt. Dazu wurden die Polymerproben in Trichlorbenzol bei 100 °C gelöst. Die Analysen der molaren Massen der Polymere, die unter Verwendung der [2]Borametallophenane erhalten wurden, wurden viskosimetrisch bestimmt ( $M_v$ ).

## F Anhang

## 1 Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	159 <sub>a</sub>	159 <sub>b</sub>
Projekt	AOe017	AOe003
CCDC-Nummer	688158	688160
Empirische Formel	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zr	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> HfN <sub>2</sub>
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	500.17	587.44
Temperatur [K]	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)	P2(1)
a [Å]	12.205(7)	12.1775(9)
b [Å]	9.705(5)	9.6626(7)
c [Å]	19.294(11)	19.3330(14)
α [°]	90	90
β [°]	102.838(10)	102.7990(10)
γ [°]	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2228(2)	2218.3(3)
Z	4	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.491	1.759
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.744	4.954
F(000)	1016	1144
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.35 x 0.09 x 0.06	0.26 x 0.12 x 0.08
Beugungsbereich	1.08 ≤ θ ≤ 26.13°	1.08 ≤ θ ≤ 28.34°
Gemessene Reflexe	24850	38332
Unabhängige Reflexe	8754	10228
GOF	1.238	1.089
R-Wert [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0480, wR <sub>2</sub> = 0.0979	R <sub>1</sub> = 0.0260, wR <sub>2</sub> = 0.0543
R-Wert [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0514, wR <sub>2</sub> = 0.0991	R <sub>1</sub> = 0.0291, wR <sub>2</sub> = 0.0555
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.859 / -0.810	1.344 / -0.463
Diffraktometer	APEX 1	APEX 1

Verbindung	168	167 <sub>b</sub>	167 <sub>c</sub>
Projekt	AOe050	Cu036	AOe040
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C <sub>36</sub> H <sub>34</sub> B <sub>2</sub> ClN <sub>2</sub> Ti	C <sub>39</sub> H <sub>37</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zr	C <sub>42</sub> H <sub>40</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> HfN <sub>2</sub>
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	599.62	717.45	843.77
Temperatur [K]	173(2)	100(2) K	166(2)
Wellenlänge [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)	P-1	P-1
<i>a</i> [Å]	9.1933(12)	10.6094(3)	10.6088(7)
<i>b</i> [Å]	11.1511(14)	11.0459(3)	11.1434(8)
<i>c</i> [Å]	29.482(4)	15.7270(4)	15.7972(11)
$\alpha$ [°]	90.00	101.1170(10)	100.8700(10)
$\beta$ [°]	90.00	94.1700(10)	94.5160(10)
$\gamma$ [°]	90.00	111.0310(10)	110.9910(10)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3022.3(7)	1667.61(8)	1690.4(2)
<i>Z</i>	4	2	2
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.318	1.429	1.658
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.400	0.522	3.279
F(000)	1252	738	844
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.40 x 0.20 x 0.20	0.20 x 0.09 x 0.04	0.08 x 0.02 x 0.02
Beugungsbereich	1.95 ≤ $\theta$ ≤ 28.53°	1.34 ≤ $\theta$ ≤ 26.07°	1.33 ≤ $\theta$ ≤ 28.36°
Gemessene Reflexe	74418	67358	19609
Unabhängige Reflexe	7642	6560	8353
GOF	1.147	1.044	0.876
R-Wert [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0502, wR <sup>2</sup> = 0.1296	R <sub>1</sub> = 0.0230, wR <sub>2</sub> = 0.0575	R <sub>1</sub> = 0.0295, wR <sup>2</sup> = 0.0732
R-Wert [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0528, wR <sup>2</sup> = 0.1313	R <sub>1</sub> = 0.0253, wR <sub>2</sub> = 0.0591	R <sub>1</sub> = 0.0317, wR <sup>2</sup> = 0.0753
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.743 / -0.438	0.459 / -0.407	1.989 / -0.596
Diffraktometer	APEX 1	APEX D8	APEX 1

F Anhang

Verbindung	141	195	217
Projekt	Cu021	AOe022	AOe047
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>58</sub> H <sub>74</sub> Cl <sub>2</sub> Zr
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	440.18	438.16	933.29
Temperatur [K]	100(2) K	173(2)	167(2)
Wellenlänge [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	P-1	Fdd2	P2(1)/c
a [Å]	9.8868(7)	8.9253(16)	13.895(2)
b [Å]	14.8990(10)	37.307(7)	15.751(2)
c [Å]	18.4885(19)	14.342(3)	23.633(4)
α [°]	107.272(4)	90.00	90.00
β [°]	93.201(4)	90.00	100.785(3)
γ [°]	106.556(3)	90.00	90.00
V [Å <sup>3</sup> ]	2463.3(3)	4775.6(16)	5080.7(14)
Z	4	8	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.187	1.219	1.220
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.068	0.070	0.357
F(000)	936	1856	1984
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.23 x 0.11 x 0.05	0.15 x 0.15 x 0.15	0.25 x 0.16 x 0.04
Beugungsbereich	1.58 ≤ θ ≤ 26.04°	2.74 ≤ θ ≤ 26.09°	1.56 ≤ θ ≤ 26.08°
Gemessene Reflexe	37144	19769	76691
Unabhängige Reflexe	9593	2368	10017
GOF	1.026	1.238	1.254
R-Wert [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0585, wR <sub>2</sub> = 0.1449	R <sub>1</sub> = 0.0478, wR <sub>2</sub> = 0.1089	R <sub>1</sub> = 0.0662, wR <sub>2</sub> = 0.1438
R-Wert [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0850, wR <sub>2</sub> = 0.1607	R <sub>1</sub> = 0.0500, wR <sub>2</sub> = 0.1098	R <sub>1</sub> = 0.0765, wR <sub>2</sub> = 0.1484
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.473 / -0.375	0.257 / -0.180	0.807 / -0.801
Diffraktometer	APEX D8	APEX 1	APEX 1

F Anhang

Verbindung	161 <sub>a</sub>	161 <sub>b</sub>	199
Projekt	AOe028	AOe037	AOe038
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C <sub>38</sub> H <sub>52</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zr	C <sub>38</sub> H <sub>52</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> HfN <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>58</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zr
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	720.56	807.83	679.72
Temperatur [K]	273(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	P2(1)/c	P2(1)/c	P2(1)/c
a [Å]	12.8032(12)	12.820(3)	12.911(2)
b [Å]	19.9424(18)	19.953(4)	19.953(3)
c [Å]	14.2383(13)	14.264(3)	14.426(2)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	97.746(2)	97.799(4)	98.395(3)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
V [Å <sup>3</sup> ]	3602.2(6)	3615.1(12)	3676.6(10)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.329	1.484	1.228
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.483	3.062	0.328
F(000)	1512	1640	1448
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.30 x 0.30 x 0.25	0.15 x 0.05 x 0.05	0.20 x 0.20 x 0.20
Beugungsbereich	1.77 ≤ θ ≤ 26.22°	1.77 ≤ θ ≤ 26.50°	1.89 ≤ θ ≤ 26.45°
Gemessene Reflexe	61589	63143	78581
Unabhängige Reflexe	7211	7476	7578
GOF	1.075	1.133	1.091
R-Wert [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0356, wR <sup>2</sup> = 0.0917	R <sub>1</sub> = 0.0456, wR <sup>2</sup> = 0.1133	R <sub>1</sub> = 0.0365, wR <sup>2</sup> = 0.0945
R-Wert [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0429, wR <sup>2</sup> = 0.0958	R <sub>1</sub> = 0.0527, wR <sup>2</sup> = 0.1171	R <sub>1</sub> = 0.0431, wR <sup>2</sup> = 0.0990
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.067 / -0.298	2.060 / -0.874	0.533 / -0.346
Diffraktometer	APEX 1	APEX 1	APEX 1

## 2 Anhang Polymerisationen

### 2.1 Polymerisationsergebnisse

Standardbedingungen:

Reaktor:	Büchi Glas, 500 mL
Volumen Toluol	200 mL
Stoffmenge Katalysator	10.0 $\mu\text{mol}$
Temperatur	60.0 °C
Druck	2.00 bar
Überschuss MAO (85)	4 578 (30.0 mL 10% in Toluol)

#### 2.1.1 $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2]$ (43<sub>a</sub>)

Versuchsdaten:

Nr.	Versuchsnummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [ $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]
1	AOePE26-05	5	3.35	4 020
2	AOePE26-08	5	3.49	4 188
3	AOePE26-04	10	2.90	1 740
4	AOePE26-07	10	3.13	1 848
5	AOePE26-03	15	3.41	1 364
6	AOePE26-06	15	3.18	1 272
7	AOePE26-01	60	5.80	580
8	AOePE26-02	60	5.25	525

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [ $\text{Jg}^{-1}$ ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	85.89	-249.08	123.36	7.82	130.76	132.46	9.17	-
2	52.66	-152.73	123.90	7.54	130.77	131.58	6.94	+
3	76.92	-223.07	124.35	9.54	132.02	132.74	7.74	-
4	61.47	-178.27	124.94	9.15	131.21	131.85	6.89	+
5	61.42	-178.11	125.20	8.25	131.75	132.09	6.70	+
6	71.99	-208.76	125.95	9.60	132.15	133.06	7.12	-
7	57.40	-166.46	125.28	8.26	133.57	134.05	7.50	-
8	65.23	-189.18	125.87	10.22	131.51	132.43	5.90	-

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg-1]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	87.14	-252.71	123.91	7.23	134.78	135.47	9.2	-
2	51.71	-149.96	123.92	6.77	132.14	133.06	7.32	-
3	75.57	-219.15	124.32	8.13	132.92	134.34	8.44	-
4	64.52	-187.12	124.44	7.71	132.60	133.39	7.72	-
5	60.20	-174.59	124.63	6.76	132.81	133.54	7.50	+
6	70.72	-205.09	124.71	7.64	133.07	134.05	8.03	-
7	67.16	-194.77	126.56	11.35	133.27	133.92	7.27	-
8	64.96	-188.38	126.10	9.11	132.55	133.17	5.89	-

2.1.2 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] (43<sub>b</sub>)

Versuchsdaten:

Nr.	Versuchsnummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg <sub>PE</sub> •mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> •h <sup>-1</sup> ]
1	MKPE14-01	5	4.50	5 400
2	MKPE24-01	5	4.74	5 688
3	MKPE24-02	10	5.66	3 396
4	AOePE24-01	10	4.89	2 934
5	MKPE24-03	15	7.00	2 800
6	MKPE24-04	15	7.13	2 852
7	MKPE24-05	60	8.45	845
8	MKPE24-06	60	9.98	998

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	32.87	-95.32	125.64	8.72	131.20	131.87	5.59	-
2	(*)							
3	(*)							
4	65.59	-190.22	127.23	14.36	133.12	134.32	7.82	-
5	(*)							
6	33.37	-96.78	125.28	7.93	130.73	131.29	5.35	-
7	49.00	-142.11	124.09	12.83	130.68	131.57	6.80	-
8	59.71	-173.17	124.86	13.33	130.66	131.72	6.20	+

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	35.80	-103.83	126.44	7.46	132.76	133.30	6.00	-
2	(*)							
3	(*)							
4	57.91	-167.94	126.23	11.47	133.92	134.76	7.59	-
5	(*)							
6	36.93	-107.09	126.63	7.39	132.42	132.88	5.41	-
7	49.79	-144.38	125.73	12.15	132.38	133.09	6.59	-
8	57.86	-167.79	126.22	12.95	131.85	132.47	5.71	+

(\*) Polymere nicht mehr vorhanden

2.1.3 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>] (43c)

## 2.1.3.1 Polymerisation unter Standardbedingungen

Versuchsdaten:

Nr.	Versuchsnummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg <sub>PE</sub> •mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> •h <sup>-1</sup> ]
1	MKPE31-01	5	4.54	5 448
2	MKPE31-07	5	3.56	4 272
3	AOePE24-02	10	4.41	2 646
4	MKPE31-02	10	4.85	2 910
5	MKPE31-03	15	4.31	1 724
6	MKPE31-04	15	4.07	1 628
7	MKPE31-05	60	4.72	472
8	MKPE31-06	60	4.10	410

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	34.71	-100.66	121.41	5.62	128.00	128.25	6.37	-
2	43.92	-127.36	127.18	8.10	134.07	134.65	6.13	-
3	52.52	-152.32	121.32	6.56	128.81	129.36	6.89	+
4	64.51	-187.07	128.80	8.07	136.76	137.89	7.99	-
5	58.07	-168.40	122.25	8.92	128.88	129.48	6.03	+
6	22.46	-65.14	122.88	4.92	129.53	129.88	6.23	-
7	47.49	-137.73	122.69	8.18	129.57	130.10	6.78	-
8	64.63	-187.44	126.89	13.03	134.02	134.80	7.67	-

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	33.86	-98.19	122.55	6.12	129.33	129.73	6.30	-
2	34.61	-100.37	125.15	4.98	132.88	133.54	6.65	-
3	7.09	-165.57	122.44	7.03	130.13	130.63	6.89	+
4	52.55	-152.39	126.67	5.41	136.21	137.27	8.54	-
5	65.17	-189.01	122.97	9.81	129.68	130.27	6.03	-
6	23.26	-67.45	23.37	5.32	130.37	130.90	6.11	-
7	53.34	-154.70	123.18	8.50	130.23	130.48	6.99	+
8	56.33	-163.37	125.14	9.25	133.69	134.44	8.05	-

**2.1.3.2 Polymerisationen unter besonderen Bedingungen**

Versuchsdaten:

Reaktor:	Büchi Glas, 500 mL
Volumen Toluol	200 mL
Stoffmenge Katalysator	variabel
Temperatur	variabel
Druck	2.00 bar
Überschuss MAO (85)	4 578 (10% in Toluol)

Nr.	besondere Bedingungen	Versuchsnummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg <sub>PE</sub> •mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> •h <sup>-1</sup> ]
9		MKPE31-08	5	3.73	4 476
10	4.00 µmol Kat.	MKPE31-09	5	3.35	4 020
11	1.00 h Standzeit	MKPE31-10	60	4.60	460
12	Start bei 25 °C, dann 60 °C	MKPE31-11	60	3.59	359

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
9	49.81	-144.45	121.38	6.33	128.32	128.90	6.44	-
10	45.47	-131.88	122.10	5.22	130.04	130.46	7.91	-
11	30.56	-88.61	123.28	5.27	129.54	129.87	5.07	-
12	14.18	-41.13	122.89	3.97	128.91	129.30	5.05	-

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
9	53.65	-155.58	122.30	6.73	129.64	130.32	6.57	+
10	47.74	-138.46	122.80	5.47	10.54	131.38	7.58	-
11	32.66	-94.72	123.72	4.66	130.41	130.98	5.87	-
12	19.57	-56.74	122.80	3.84	129.77	130.40	6.02	-

2.1.4 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>)ZrCl<sub>2</sub>] (159<sub>a</sub>)

2.1.4.1 Polymerisation unter Standardbedingungen

Versuchsdaten:

Nr.	Versuchsnummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg <sub>PE</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
1	AOePE04-01	5	6.83	8 196
2	AOePE04-02	5	4.70	5 640
3	AOePE17-03	10	7.68	3 336
4	AOePE17-04	10	7.32	3 096
5	AOePE17-01	15	5.56	3 072
6	AOePE17-02	15	5.16	2 928
7	AOePE02-01	60	7.30	730
8	AOePE06-01	60	2.43	243

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	60.48	-17.40	125.26	12.47	131.89	132.93	7.58	+
2	58.73	-170.33	125.73	7.99	132.58	133.54	7.21	+
3	33.81	-98.06	126.37	5.86	133.51	134.07	6.24	-
4	58.84	-170.64	126.99	10.82	134.12	135.07	7.74	-
5	49.17	-142.60	124.89	11.74	132.73	133.78	8.16	-
6	49.48	-143.48	125.17	6.86	132.31	132.73	6.36	-
7	61.73	-179.01	123.80	9.17	130.37	130.84	6.02	+
8	64.63	-187.44	126.89	13.03	134.02	134.80	7.67	-

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	54.46	-157.94	124.48	9.81	133.01	133.85	7.88	+
2	52.81	-153.14	124.48	5.69	133.51	134.56	8.02	-
3	35.09	-101.76	126.26	4.37	134.25	134.77	6.59	-
4	51.35	-148.90	125.72	7.81	134.59	135.64	8.19	-
5	46.49	-134.83	125.95	9.88	133.98	134.91	8.18	-
6	46.74	-135.55	126.52	5.67	133.53	133.94	6.44	-
7	57.48	-166.69	125.00	7.85	131.76	132.32	6.19	+
8	56.33	-163.37	125.14	9.25	133.69	134.44	8.05	-

**2.1.4.2 Polymerisationen unter besonderen Bedingungen**

2.1.4.2.1 Verschiedene MAO-Konzentrationen (85):

Versuchsdaten:

Reaktor:	Büchi Glas, 500 mL
Volumen Toluol	200 mL
Stoffmenge Katalysator	10.0 $\mu\text{mol}$
Temperatur	60.0 °C
Druck	2.00 bar
Überschuss MAO (85)	Variabel (als 10%ige Lösung in Toluol)

Nr.	Überschuss MAO (85)	Versuchsnummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [ $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]
9	10 Äq. MAO	AOePE21-07	15	0.004	2
10	500 Äq. MAO	AOePE21-01	15	2.72	1 088
11	1 000 Äq. MAO	AOePE21-02	15	4.11	1 644
12	2 000 Äq. MAO	AOePE21-06	15	6.68	2 672
13	3 000 Äq. MAO	AOePE21-04	15	5.57	2 228
14	4 000 Äq. MAO	AOePE21-05	15	6.11	2 444

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [ $\text{Jg}^{-1}$ ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
9	n.d.							
10	74.4	-215.79	126.85	12.52	134.73	135.81	7.66	-
11	61.88	-179.46	125.31	10.47	132.95	133.31	8.16	+
12	67.47	-195.66	126.93	11.36	133.12	133.53	6.54	-
13	52.86	-153.28	125.89	9.46	132.70	133.58	6.44	+
14	60.02	-174.06	125.86	10.79	133.27	134.00	7.42	+

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [ $\text{Jg}^{-1}$ ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
9	n.d.							
10	63.09	-182.97	126.17	8.55	135.07	136.06	8.5	-
11	53.55	-155.30	125.10	8.27	133.56	134.18	8.41	-
12	60.76	-176.20	126.48	8.81	134.23	135.05	6.96	-
13	48.48	-140.59	126.52	7.46	134.12	134.69	6.66	-
14	53.43	-154.95	125.98	8.21	134.39	134.98	7.71	-

2.1.4.2.2 Polymerisation unter hohem Druck

Versuchsdaten:

Reaktor:	Büchi Miniclave, 100 mL, Stahlreaktor
Volumen Toluol	40.0 mL
Stoffmenge Katalysator	variabel
Temperatur	60.0 °C
Druck	7.00 bar
Überschuss MAO (85)	4 578 (10% in Toluol)

Nr.	Stoffmenge	Versuchs- nummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität
	Katalysator				[kg <sub>PE</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
15	2.00 µmol	AOePE26-01	60	12.08	6 040
16	1.00 µmol	AOePE26-02	60	5.43	5 430
17	0.50 µmol	AOePE26-04	60	4.56	9 120
18	0.20 µmol	AOePE26-03	60	0.02	100

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität	Integra. Norm.	Onset	Peakhöhe	Peak	Extrapol . Peak	Peak-Breite	HDPE ?
	[%]	[Jg <sup>-1</sup> ]	[°C]	[mW]	[°C]	[°C]	[°C]	
15	75.94	-220.23	124.85	9.86	132.68	132.84	7.72	-
16	76.33	-221.35	126.99	13.04	134.85	135.93	8.63	-
17	56.81	-164.76	125.09	8.66	134.69	135.79	10.05	-
18	62.96	-182.58	130.25	10.72	138.43	139.79	8.59	-

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität	Integra. Norm.	Onset	Peakhöhe	Peak	Extrapol . Peak	Peak-Breite	HDPE ?
	[%]	[Jg <sup>-1</sup> ]	[°C]	[mW]	[°C]	[°C]	[°C]	
15	63.29	-183.55	125.38	7.58	132.94	133.56	7.70	-
16	58.91	-170.85	125.24	8.42	134.05	135.32	9.17	-
17	49.16	-142.56	128.56	12.95	136.10	136.35	7.68	-
18	54.96	-159.39	125.81	6.11	136.99	138.34	10.05	-

2.1.4.2.3 Co-Polymerisation mit 1-Hexen (**218**)

Versuchsdaten:

Reaktor:	Büchi Glas, 500 mL
Volumen Toluol/1-Hexen	200 mL
Stoffmenge Katalysator	10 $\mu$ mol
Temperatur	60.0 °C
Druck	2.00 bar
Überschuss MAO ( <b>85</b> )	4 578 (10% in Toluol)
[1-Hexen] ( <b>218</b> )	variabel

Nr.	[1-Hexen] ( <b>218</b> )	Versuchsnummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [ $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]
19	0.25 mol/L	AOePE20-03	15	7.90	3 160
20	0.50 mol/L	AOePE20-02	15	7.72	3 088
21	1.00 mol/L	AOePE20-01	15	7.78	3 112

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [ $\text{Jg}^{-1}$ ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
19	53.02	-153.76	111.98	6.50	121.50	122.51	8.70	-
20	44.14	-127.99	110.01	4.11	118.45	120.96	10.03	-
21	25.41	-73.68	110.28	2.04	119.35	120.85	9.38	-

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [ $\text{Jg}^{-1}$ ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
19	37.05	-107.45	115.71	4.45	122.42	122.89	6.79	-
20	28.73	-83.33	114.26	3.01	121.48	121.88	6.68	-
21	13.12	-38.06	110.79	1.63	120.20	120.75	7.89	-

2.1.4.2.4 Polymerisation bei verschiedenen Temperaturen

Versuchsdaten:

Reaktor:	Büchi Miniclave, 100 mL, Stahlreaktor
Volumen Toluol	40 mL
Stoffmenge Katalysator	1.00 $\mu\text{mol}$
Temperatur	variabel
Druck	7.00 bar
Überschuss MAO (85)	4 578 (10% in Toluol)

Nr.	Temperatur	Versuchs- nummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [ $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]
22	20 °C	AOePE28-03	15	1.58	6 320
23	30 °C	AOePE28-10	15	1.63	6 520
24	40 °C	AOePE28-02	15	2.45	9 800
25	50 °C	AOePE28-07	15	1.74	6 960
26	60 °C	AOePE28-01	15	2.82	11 280
27	70 °C	AOePE28-09	15	0.99	3 960
28	80 °C	AOePE28-05	15	3.25	13 000

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [ $\text{Jg}^{-1}$ ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
22	51.27	-148.69	132.09	8.16	138.40	138.99	7.00	-
23	86.08	-249.64	131.25	11.61	144.06	145.71	12.45	-
24	43.15	-125.14	131.66	7.67	138.68	139.90	8.24	-
25	70.27	-205.09	130.96	8.73	138.07	138.91	9.13	-
26	72.52	-210.32	129.77	10.21	137.32	138.34	8.11	-
27	60.04	-174.12	133.55	10.06	143.24	142.28	12.69	-
28	71.83	-208.30	125.35	9.15	134.02	134.47	7.91	-

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [ $\text{Jg}^{-1}$ ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
22	35.16	-101.96	126.95	4.06	134.26	135.00	7.43	-
23	57.31	-166.19	125.75	6.78	139.11	140.64	11.90	-
24	49.73	-144.22	126.13	4.93	135.69	136.73	9.16	-
25	51.77	-150.13	126.05	5.16	135.56	136.66	9.54	-
26	56.15	-162.83	125.75	5.89	135.18	136.19	9.04	-
27	40.95	-118.75	126.24	7.10	138.08	139.25	10.10	-
28	60.21	-174.62	125.22	6.69	135.47	136.76	8.99	-

2.1.4.2.5 Sonstige Polymerisationen

Versuchsdaten:

Reaktor:	Büchi Glas, 500 mL
Volumen Toluol/1-Hexen	200 mL
Stoffmenge Katalysator	variabel
Temperatur	variabel
Druck	2.00 bar
Überschuss MAO ( <b>85</b> )	4 578 (10% in Toluol)

Nr.	besondere Bedingungen	Versuchsnummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [ $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]
29	2.00 $\mu\text{mol}$ Kat.	AOePE05-01	60	4.84	2 420
30	Start bei 25 °C, dann 60 °C	AOePE07-01	60	5.60	560
31	Geträgert auf Membrana PP-Träger	AOePE08-01	60	0.50	248

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [ $\text{Jg}^{-1}$ ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
29	67.95	-197.04	127.52	12.95	134.50	135.87	8.61	-
30	43.92	-127.36	127.18	8.10	134.07	134.65	6.13	-
31	65.50	-189.94	128.76	10.12	134.67	135.24	5.75	-

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [ $\text{Jg}^{-1}$ ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
29	54.39	-157.72	125.05	8.79	134.19	135.30	8.88	-
30	34.61	-100.37	125.15	4.98	132.88	133.54	6.65	-
31	47.52	-137.81	125.81	5.57	133.37	133.91	6.83	-

2.1.5 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>)HfCl<sub>2</sub>] (159<sub>b</sub>)

Versuchsdaten:

Nr.	Versuchs- nummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg <sub>PE</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
1	AOePE10-3	5	3.05	3 660
2	AOePE10-7	5	3.11	3 732
3	AOePE10-4	10	3.44	2 063
4	AOePE10-6	10	3.37	2 022
5	AOePE10-2	15	4.94	1 976
6	AOePE10-5	15	3.47	1 388
7	AOePE10-1	60	4.39	439
8	AOePE09-1	60	3.73	373

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	58.03	-168.29	125.60	7.71	133.44	134.49	7.71	-
2	83.74	-204.85	126.59	9.48	133.35	134.05	7.62	+
3	72.01	-208.82	126.48	9.31	132.70	132.75	7.70	-
4	66.35	-192.43	126.32	8.22	133.24	134.15	7.69	-
5	78.75	-228.38	124.65	8.05	132.56	134.06	8.35	-
6	72.01	-208.84	126.49	8.80	133.39	133.99	7.75	-
7	12.08	-35.03	126.77	3.25	133.29	133.60	5.92	-
8	74.95	-217.36	126.77	8.03	134.42	135.71	8.23	-

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	53.64	-155.55	125.71	5.65	135.53	136.34	8.49	-
2	77.40	-224.46	125.46	7.01	134.46	135.70	8.73	-
3	66.31	-192.31	125.76	7.21	133.79	134.06	8.45	-
4	60.62	-175.79	125.46	6.39	133.99	135.08	8.14	-
5	75.61	-219.28	125.10	6.96	134.11	135.47	8.60	-
6	64.79	-187.88	125.39	6.64	134.15	135.14	8.39	-
7	18.00	-52.20	128.19	4.66	133.35	133.56	5.94	-
8	59.69	-173.11	125.73	5.42	134.70	135.91	8.49	-

2.1.6 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>)ZrCl<sub>2</sub>] (161<sub>a</sub>)

2.1.6.1 Polymerisation unter Standardbedingungen

Versuchsdaten:

Nr.	Versuchsnummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg <sub>PE</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
1	AOePE11-4	5	5.02	7 530
2	AOePE11-6	5	5.65	6 780
3	AOePE11-7	10	5.65	3 390
4	AOePE11-8	10	5.56	3 336
5	AOePE11-3	15	6.65	2 659
6	AOePE11-5	15	6.26	2 504
7	AOePE11-1	60	7.62	762
8	AOePE11-2	60	9.42	942

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	57.04	-165.41	127.83	10.88	134.12	134.54	6.74	-
2	61.82	-179.28	127.74	8.62	135.22	136.12	7.91	-
3	63.82	-185.08	129.92	8.23	137.77	138.55	7.25	-
4	47.33	-137.26	129.55	8.29	137.43	137.86	8.45	-
5	45.24	-131.20	124.94	7.96	132.57	132.86	6.81	-
6	36.83	-106.81	126.44	8.34	134.89	135.61	7.47	-
7	64.32	-186.54	124.51	6.80	131.76	132.06	6.97	-
8	55.36	-160.54	124.93	10.02	132.67	132.98	7.46	+

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	48.75	-141.37	125.50	7.57	133.10	133.71	6.98	+
2	51.35	-148.92	126.17	5.81	134.85	136.23	8.51	-
3	46.56	-135.01	127.29	4.90	135.92	136.65	7.53	-
4	38.74	-112.35	126.82	5.27	135.91	136.33	8.94	-
5	37.93	-109.96	125.04	7.32	131.60	132.09	5.81	-
6	32.63	-94.62	125.45	5.97	134.00	134.68	7.45	-
7	56.50	-163.84	124.84	6.15	131.50	131.74	6.25	+
8	51.27	-148.67	125.43	9.79	132.15	132.49	6.42	-

**2.1.6.2 Polymerisationen unter besonderen Bedingungen**

Co-Polymerisation mit 1-Hexen (**218**):

Versuchsdaten:

Reaktor:	Büchi Glas, 500 mL
Volumen Toluol/1-Hexen	200 mL
Stoffmenge Katalysator	10 $\mu\text{mol}$
Temperatur	60.0 °C
Druck	2.00 bar
Überschuss MAO ( <b>85</b> )	4 578 (10% in Toluol)
[1-Hexen] ( <b>218</b> )	variabel

Nr.	[1-Hexen] ( <b>218</b> )	Versuchs- nummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [ $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]
9	0.25 mol/L	AOePE18-3	15	11.9	4 760
10	0.50 mol/L	AOePE18-2	15	9.39	3 756
11	1.00 mol/L	AOePE18-1	15	6.41	2 564

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [ $\text{Jg}^{-1}$ ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
9	54.74	-158.74	114.65	7.86	122.11	122.73	6.68	-
10	6.99	-20.26	94.42	0.60	97.07	99.11	21.21	-
11	4.40	4.40	79.92	0,00	111.95	88.62	28.80	-

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [ $\text{Jg}^{-1}$ ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
9	38.60	-111.94	116.49	5.24	122.56	122.89	5.85	-
10	2.21	6.16	94.90	0.14	102.60	100.36	33.58	-
11	0.28	0.80	79.92	0.01	n.d	n.d	n.d	-

2.1.7 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>)HfCl<sub>2</sub>] (161<sub>b</sub>)

Versuchsdaten:

Nr.	Versuchsnummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg <sub>PE</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
1		5	n.d. <sup>(*)</sup>	n.d.
2		5	n.d. <sup>(*)</sup>	n.d.
3	AOePE12-5	10	3.73	2 235
4	AOePE12-6 <sup>(**)</sup>	10	3.49	2 618
5	AOePE12-3	15	3.61	1 443
6	AOePE12-4	15	4.03	1 612
7	AOePE12-1	60	5.82	582
8	AOePE12-2	60	5.52	552

(\*) = Aktivierungszeit > 5 min

(\*\*) = 8.00 μmol

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1								
2								
3	19.74	-57.25	126.20	4.86	133.08	133.43	6.18	-
4	10.26	-29.74	126.26	3.54	133.13	133.44	6.44	-
5	67.00	-194.31	124.90	9.79	132.51	133.50	7.73	-
6	67.00	-194.31	124.90	9.79	132.51	133.50	7.73	-
7	42.11	-122.13	124.73	7.58	131.59	132.05	6.44	-
8	53.50	-155.16	124.51	9.48	131.52	132.01	6.25	+

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1								
2								
3	25.29	-73.33	126.14	3.93	133.62	134.18	6.61	-
4	16.41	-47.59	123.93	2.99	133.00	133.59	7.50	-
5	64.15	-186.03	125.61	8.22	134.08	134.92	7.96	-
6	69.41	-201.30	126.14	7.59	134.07	135.43	8.31	-
7	42.13	-354.31	-122.18	6.51	132.98	133.52	6.54	-
8	50.43	-146.24	126.13	8.27	132.74	133.35	6.15	-

2.1.8 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] (167<sub>b</sub>)

## 2.1.8.1 Polymerisation unter Standardbedingungen

Versuchsdaten:

Nr.	Versuchsnummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg <sub>PE</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
1	AOePE16-3	5	6.25	7 500
2	AOePE16-6	5	5.85	7 020
3	AOePE16-7	10	6.52	4 347
4	AOePE16-8	10	6.83	4 098
5	AOePE16-2	15	11.61	4 644
6	AOePE16-5	15	11.29	4 516
7	AOePE16-1	60	13.91	1 391
8	AOePE16-4	60	19.29	1 929

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	78.87	-228.71	12.71	10.8	127.96	128.42	5.1	-
2	56.79	-164.69	122.50	9.68	128.36	128.95	5.35	+
3	46.29	-134.23	122.40	10.78	128.03	128.67	5.39	-
4	59.96	-173.88	123.30	12.17	128.58	129.26	5.53	+
5	57.29	-166.13	122.22	12.81	127.88	128.29	5.89	+
6	48.26	-139.95	122.61	8.91	128.04	128.37	5.58	-
7	55.82	-161.88	123.62	16.74	129.52	130.08	6.18	+
8	54.91	-159.25	122.93	9.51	128.71	129.19	5.96	+

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	80.91	-234.65	122.6	9.89	128.84	129.34	5.78	-
2	60.38	-175.11	123.33	9.12	129.56	130.24	5.80	+
3	50.72	-147.09	123.40	8.89	129.40	130.11	5.79	-
4	63.04	-182.82	123.66	11.43	129.94	130.44	5.94	-
5	59.79	-173.39	122.78	12.68	128.90	129.33	6.01	+
6	53.67	-155.64	123.72	9.01	129.06	129.54	5.67	+
7	58.47	-169.57	124.51	17.10	130.36	131.07	6.16	+
8	59.28	-171.90	124.35	9.36	130.21	130.69	6.08	+

## 2.1.8.2 Polymerisationen unter besonderen Bedingungen

## Co-Polymerisation mit 1-Hexen (218)

Versuchsdaten:

Reaktor:	Büchi Glas, 500 mL
Volumen Toluol/1-Hexen	200 mL
Stoffmenge Katalysator	10 $\mu\text{mol}$
Temperatur	60.0 °C
Druck	2.00 bar
Überschuss MAO (85)	4 578 (10% in Toluol)
[1-Hexen] (218)	variabel

Nr.	[1-Hexen] (218)	Versuchsnummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kgPE·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
9	0.25 mol/L	AOePE19-3	15	8.07	3 228
10	0.50 mol/L	AOePE19-2	15	4.13	1 652
11	1.00 mol/L	AOePE19-1	15	3.91	1 564

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
9	41.15	-119.34	118.81	5.21	125.55	126.16	6.14	-
10	1.37	3.97	76.27	0.38	79.11	78.99	3.54	-
11	0.39	1.14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
9	38.92	-112.87	121.05	4.86	126.25	126.77	5.07	-
10	0.35	1.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
11	0.00	n.d.	n.n	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-

2.1.9 [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>] (167c)

Versuchsdaten:

Nr.	Versuchs- nummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg <sub>PE</sub> ·mol <sub>Kat.</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
1	AOePE15-9	5	3.13	3 758
2	AOePE15-8	5	3.02	3 652
3	AOePE15-6	10	3.12	1 908
4	AOePE15-7	10	3.06	1 836
5	AOePE15-4	15	3.52	1 407
6	AOePE15-5	15	3.33	1 332
7	AOePE15-1	60	5.06	506
8	AOePE15-3	60	4.58	458

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	67.04	-195.46	122.96	8.93	127.4	127.62	4.48	-
2	70.26	-203.77	123.59	11.59	128.76	129.46	6.34	-
3	65.01	-188.53	123.28	8.39	127.89	128.32	4.85	-
4	69.39	-201.23	122.76	13.48	126.20	126.29	3.24	-
5	60.52	-175.52	123.15	8.65	130.18	130.93	7.19	+
6	74.98	-217.43	122.75	11.67	126.11	126.29	3.27	-
7	64.04	-185.78	116.66	9.76	122.36	122.61	4.88	-
8	85.70	-248.54	124.25	13.49	128.20	128.43	4.14	-

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	68.29	-198.05	120.21	8.04	127.6	128.07	5.69	-
2	71.44	-207.17	122.48	12.58	128.89	129.20	5.94	-
3	66.44	-192.67	120.99	7.77	128.42	128.87	5.66	-
4	66.79	-193.69	119.91	9.50	126.86	127.27	5.50	-
5	63.10	-182.98	122.83	8.90	130.67	130.91	6.59	-
6	70.88	-205.55	119.88	7.93	126.76	127.17	5.46	-
7	53.05	-153.84	117.18	6.87	123.15	123.48	4.69	-
8	81.42	-236.11	122.90	11.53	128.94	129.39	5.23	-

2.1.10  $[(\eta^5\text{-C}_{29}\text{H}_{36})_2\text{ZrCl}_2]$  (217)

Versuchsdaten:

Nr.	Versuchs- nummer	Dauer [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [kg <sub>PE</sub> ·mol <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
1	AOePE13-5	5	6.67	7 963
2	AOePE13-6	5	7.02	8 423
3	AOePE13-7	10	6.52	3 912
4	AOePE13-8	10	6.92	4 152
5	AOePE13-2	15	7.37	2 946
6	AOePE13-4	15	10.06	4 025
7	AOePE13-1	60	8.85	885
8	AOePE13-3	60	9.07	907

DSC:

Erste Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	43.90	-127.30	125.77	9.71	132.32	132.74	6.84	-
2	51.32	-148.83	125.78	7.38	131.97	132.53	6.00	-
3	63.66	-184.61	126.71	13.82	132.50	133.21	7.21	-
4	65.90	-191.12	126.10	13.48	132.48	133.22	6.94	-
5	59.85	-173.58	127.62	12.76	134.73	135.66	8.55	-
6	61.68	-178.88	124.89	8.02	131.59	131.88	6.13	+
7	64.83	-187.99	127.03	11.54	134.10	134.66	8.63	-
8	59.58	-172.77	124.79	14.86	132.45	133.26	8.15	+

Zweite Messung:

Nr.	Kristallinität [%]	Integra. Norm. [Jg <sup>-1</sup> ]	Onset [°C]	Peakhöhe [mW]	Peak [°C]	Extrapol. Peak [°C]	Peak-Breite [°C]	HDPE ?
1	44.27	-128.37	127.3	9.04	133.86	134.31	6.86	-
2	51.36	-148.94	126.94	6.50	133.02	133.52	6.03	-
3	59.77	-173.33	126.35	10.83	133.63	134.27	7.46	-
4	62.36	-180.83	126.97	11.90	133.39	134.14	6.67	-
5	63.46	-184.04	127.67	13.47	135.20	136.03	6.98	-
6	60.06	-174.18	126.80	7.77	132.61	132.91	5.73	+
7	63.02	-182.76	127.04	10.40	134.82	135.31	7.93	-
8	53.76	-155.91	125.80	12.98	133.35	134.15	7.57	-

## 2.1.11 MAO (85) Abbau

Nr.	Versuchsnummer	MAO [ml]	≡ Überschuss MAO	Ausbeute [g]
1	AOe22-03	10	1 526	0.15
2	AOe22-02	20	3 052	1.15
3	AOe22-03	30	4 578	3.43

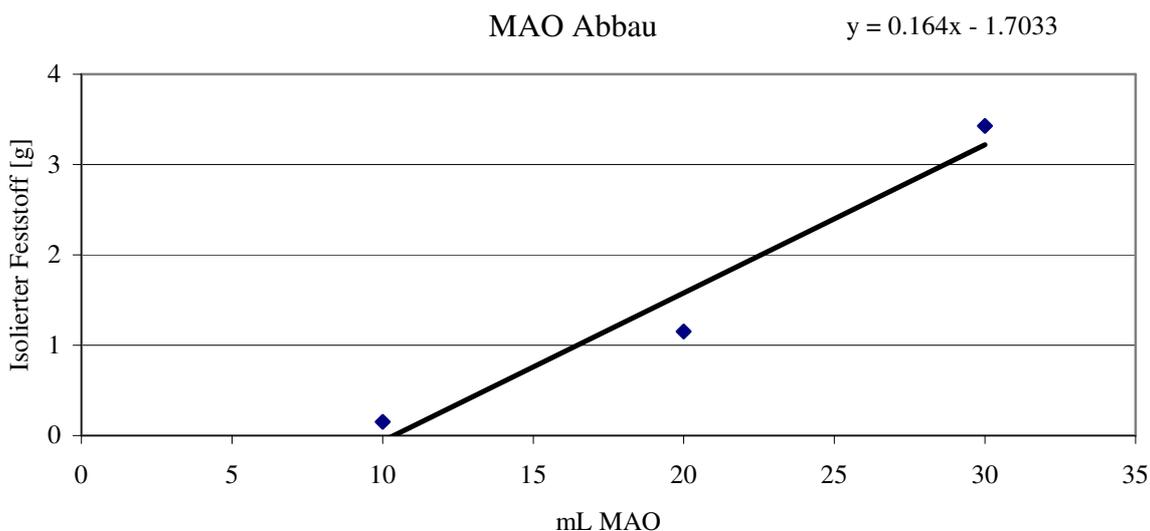


Abb. 96: Menge der Abbauprodukte in Abhängigkeit zur eingesetzten MAO-Menge (85).

Mengen kleiner als ca. 10 mL bleiben bei der Aufarbeitung in dem Lösungsmittelgemisch gelöst. Aus diesen Ergebnissen wurde eine Rezessionsgerade erstellt womit der Abbau-Anteil im erhaltenen Polymer bei gegebenem MAO (85) Überschuss berechnet werden kann.

# G Verzeichnisse

## 1 Abkürzungen

Abb.	AB	P	Polymerkette
a	Allyl	iPr	<i>iso</i> -Propyl
Å	Angström	IR	Infrarot
aa	allyl-allyl	<i>J</i>	Kopplungskonstante
Äq.	Äquivalent	kB	komplexer Bereich
Aryl <sup>c</sup>	Zentrum des zentralen Fünfrings einer Arylgruppe	L	Ligand
br	breit	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
bzw.	beziehungsweise	m	Multipllett
CGC	constrained geometry complex	M	Metall
CI	Chemische Ionisation	m/z	Masse zu Ladung
Cp	Cyclopentadienyl	MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation mit Time-of-flight mass spectrometer
Cp <sup>c</sup>	Zentrum des Cp-Rings	MAO	Methylaluminiumoxan
C <sub>q</sub>	Quartäres Kohlenstoffatom	Me	Methyl
D	Donorgruppe	min	Minute(n)
d	Dublett	M <sub>n</sub>	Zahlenmittel
d	Tage(e)	MO	Molekülorbital
dme	Dimethoxyethan	MS	Massenspektroskopie
DSC	Differential Scanning Calometry	M <sub>w</sub>	Massenmittel
E	Element	n.d.	Nicht detektiert
EI	Elektronen-Ionisation	NMR	kernmagnetische Resonanz
Et	Ethyl	Octaflu	1,1,4,4,7,7,10,10-Octamethyl-2,3,4,7,8,9,10,12-octahydro-1H-dibenzofluorenyl
Flu	Fluorenyl	PDI	Polydispersionsindex
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung	PE	Polyethylen
Gl.	Gleichung	Ph	Phenyl
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie	PP	Polypropylen
h	Stunde(n)	pt	pseudo-Triplett
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	q	Quartett
HV	Hochvakuum (5·10 <sup>-3</sup> mbar)	R	Rest
Ind	Indenyl	U	Uneinheitlichkeit
ROP	ringöffnende Polymerisation		

RT	Raumtemperatur (20 °C)	ÜM	Übergangsmetall
s	Singulett	UV	Ultraviolett
SALC	Symmetry Adapted Linear Combinations	v	vinyl
sept.	Septett	va	vinyl-allyl
t	Triplett	VE	Valenzelektronen
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl	vh	vinyl-homoallyl
thf	Tetrahydrofuran		

## 2 Abbildungen

Abb.	Seite	
[1.]	1	<i>E. O. Fischer</i> (1918 – 2007) und <i>G. Wilkinson</i> (1921 – 1996). <sup>[5]</sup>
[2.]	2	Anzahl der Veröffentlichungen und Patente zum Thema „Metallophen“ bis 2008.
[3.]	3	Strukturtypen von Metallocenen und CGCs.
[4.]	3	MO-Diagramm von D <sub>5d</sub> -Ferrocen <sup>[19]</sup> (links). Änderungen der realtiven Energie der Orbitale von Metallocenen beim Übergang von axialer zu gekippter Geometrie <sup>[19;20]</sup> (rechts).
[5.]	5	Deformationsparameter in Metallocenophanen.
[6.]	6	Unterschiedliche [n]Ferrocenophane.
[7.]	6	[4 <sub>s</sub> ](1,2,3,4,5)Ferrocenophan ( <b>16</b> ).
[8.]	9	Unterschiedliche Brücken in [1]Zirkonocenophanen.
[9.]	10	Beispiele für unterschiedliche Brücken in [2]Zirkonocenophanen.
[10.]	11	Ausgewählte [n]Zirkonocenophane.
[11.]	12	Ausgewählte [1]Borametallophenane.
[12.]	12	Ausgewählte Bor-verbrückte CGC-Komplexe.
[13.]	13	Bekannte [2]Borametallophenane der Gruppe 4-Metalle.
[14.]	13	Ausgewählte [2]Borametallophenane vom Bis(dimethylamino)diboran(4).
[15.]	14	Bekannte Metallsalze bzw. [2]Borametallophenane von Di(fluorenyl)diboran(4).
[16.]	14	Ausgewählte Di(Aryl)diborane(4).
[17.]	15	Produktion von Kunststoffen (linke Seite) und Verbrauch von Standardkunststoffen in Deutschland (rechte Seite). <sup>[161]</sup>
[18.]	16	<i>G. Natta</i> (1903 – 1979) und <i>K. Ziegler</i> (1898 – 1973). <sup>[219]</sup>
[19.]	22	Verschiedene Taktizitäten von Polypropylen.

- [20.] 23 Schematische Darstellung der am meisten verbreiteten Geometrien von Gruppe 4-Metallocen(ophan)-Katalysatoren (■ Raumbedarf der Liganden, □ Mögliche Koordinationsstellen für das Monomer, ..... Spiegelebene)
- [21.] 23 Die Auswirkungen von Änderungen im Ligandensystem auf die Taktizität des erhaltenen Polypropylens und das sog. „Quadranten-Modell“ nach den „Ewen's symmetry rules“ (**weiß**: ungehindert, **hellgrau**: Raum von Ligand beansprucht, Anlagerung ungünstig, **dunkelgrau**: Raum stark beansprucht, Anlagerung sehr unwahrscheinlich).
- [22.] 35 GC-MS Spektren von Verbindung **113**.
- [23.] 51 Struktur von **141** im Festkörper. Die restlichen Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. H1 und H14 wurden an idealer Position hinzugefügt und anisotrop verfeinert.
- [24.] 57 Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY-NMR Spektrum von  $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_6)_2]$  (**152**).
- [25.] 59 Struktur von **43<sub>b</sub>** im Festkörper.<sup>[146]</sup>
- [26.] 60 Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$  (**43<sub>b</sub>**) bei variablen Temperaturen.
- [27.] 63 Ausschnitte aus den NMR Spektren von **159<sub>a</sub>** bei 297 K und 223 K.
- [28.] 64 Struktur von **159<sub>a</sub>** und **159<sub>b</sub>** im Festkörper. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.
- [29.] 67 Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von **161<sub>a</sub>** und **161<sub>b</sub>** bei 297 K und 223 K.
- [30.] 68 Struktur von **161<sub>a</sub>** und **161<sub>b</sub>** im Festkörper. Wasserstoffatome und die Fehlordnung eines Cyclohexenrings in **161<sub>a</sub>** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.
- [31.] 69 Kalottenmodell von **161<sub>a</sub>** mit H–Cl Abständen [Å].
- [32.] 71 Tieftemperaturmessung vom [2]Borahafnocenophan **166<sub>b</sub>**.
- [33.] 72 Struktur von **168** im Festkörper. Wasserstoffatome und das Lösungsmittelmolekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.
- [34.] 75 Ausschnitte der NMR Spektren von **167<sub>b</sub>** und **167<sub>c</sub>** bei unterschiedlichen Temperaturen.
- [35.] 76 Struktur von **167<sub>b</sub>** und **167<sub>c</sub>** im Festkörper. Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.
- [36.] 82 Struktur von **195** im Festkörper. Die restlichen Wasserstoffatome sind aus

- Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.
- [37.] 86 Ausschnitt aus den  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **199** bei unterschiedlichen Temperaturen (oben) und im Vergleich mit **161<sub>a</sub>** (unten).
- [38.] 87 Überlagerung (C1–B1–B2–C6) der Strukturen von **161<sub>a</sub>** und **199**.
- [39.] 87 Struktur von **199** im Festkörper. Wasserstoffatome und die Fehlordnung eines Cyclohexenrings sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.
- [40.] 89 Ausschnitte aus dem Massenspektrum (MALDI-TOF; DCTB) von **205** bei positiver und negativer Polarisation.
- [41.] 90 Ausschnitt aus den  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **205** bei unterschiedlichen Temperaturen (links) und im Vergleich mit **161<sub>a</sub>** (rechts).
- [42.] 92 Ausschnitt aus den  $^1\text{H-NMR}$  Spektren bei der Umsetzung von **167<sub>b</sub>** mit MAO (**85**, links) und  $\text{AlMe}_3$  (**92**, rechts).
- [43.] 96 Struktur von **217** im Festkörper. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.
- [44.] 100 Zeitabhängiges UV/Vis-Spektrum von **161<sub>a</sub>** ( $[\text{Al}]/[\text{Zr}] : 500$ ).
- [45.] 101 Zeitabhängiges UV/Vis-Spektrum von **161<sub>a</sub>** ( $[\text{Al}]/[\text{Zr}] : 500$ ) bei Zusatz von 5 Äq. 1-Hexen (**218**).
- [46.] 102 Zeitabhängige Absorption von **161<sub>a</sub>** ( $[\text{Al}]/[\text{Zr}] : 500$ ) bei Zusatz der  $\pi$ -Donatoren **218** und **219**.
- [47.] 103 Zeitabhängiges UV/Vis-Spektrum von **161<sub>b</sub>** ( $[\text{Al}]/[\text{Hf}] : 500$ ).
- [48.] 104 Zeitabhängiges UV/Vis-Spektrum von **159<sub>a</sub>** ( $[\text{Al}]/[\text{Zr}] : 500$ ).
- [49.] 104 Zeitabhängiges UV/Vis-Spektrum von **159<sub>a</sub>** bei Zusatz von 5 Äq. Cyclohexen (**219**,  $[\text{Al}]/[\text{Zr}] : 500$ ).
- [50.] 105 UV/Vis-Spektrum von **167<sub>b</sub>** ( $[\text{Al}]/[\text{Zr}] : 500$ ).
- [51.] 108 Allgemeiner Aufbau Polymerisationsexperimente.
- [52.] 109 Allgemeiner Aufbau Büchi Glasreaktor (frei nach Büchi Katalog 2008, alle Angaben in mm).
- [53.] 110 Allgemeiner Aufbau Büchi Miniclave (frei nach Büchi Katalog 2008, alle Angaben in mm).
- [54.] 111 Standard Büchi Miniclave Aufsätze (frei nach Büchi Katalog 2008, alle Angaben in mm).
- [55.] 113 Selbst entwickeltes „ProfiLab-Expert 4.0<sup>®</sup>“ Programm zur Datenauswertung des Massedurchflussmessers/Innenthermometers<sup>[384]</sup>.
- [56.] 114 Benutzeroberfläche des Programms (Erläuterungen siehe Abb. 55).
- [57.] 115 Katalytische Aktivitäten  $[\frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}}]$  der untersuchten Verbindungen im Vergleich zu industriellen Katalysatoren<sup>[146]</sup> und

- [1]Borametalloenophanen.<sup>[146]</sup>
- [58.] 117 Unter Standardbedingungen getestete [2]Borametalloenophane und Referenzkatalysatoren.
- [59.] 118 Katalytische Aktivitäten  $[\frac{kg_{PE}}{mol_{Kat} \cdot h}]$  von **159<sub>a</sub>** in Abhängigkeit vom MAO-Überschuss (**85**).
- [60.] 119 Katalytische Aktivitäten  $[\frac{kg_{PE}}{mol_{Kat} \cdot h}]$  von **159<sub>a</sub>** in Abhängigkeit der eingesetzten Katalysatormenge.
- [61.] 120 Katalytische Aktivitäten  $[\frac{kg_{PE}}{mol_{Kat} \cdot h}]$  von **159<sub>a</sub>** in Abhängigkeit von der Polymerisations-Temperatur.
- [62.] 120 Temperatur und Gasfluss während der Polymerisation von Ethen mit **159<sub>a</sub>** (80 °C, 7.00 bar, 4 578 Äq. MAO (**85**), 15 min).
- [63.] 121 Mikrostruktur eines Accurel<sup>®</sup> MP100/PP Trägers (Mit freundlicher Genehmigung der Membrana<sup>®</sup> GmbH).
- [64.] 123  $M_w$  der Polymere (60 °C, 2 bar, 4 578 Äq. MAO (**85**), 60 min; **43<sub>b</sub>**, 5 min, höchste Ausbeute, zweite Messung).
- [65.] 125 Kristallinität der Polymere (60 °C, 2 bar, 4 578 Äq. MAO (**85**), 60 min, höchste Ausbeute, zweite Messung).
- [66.] 126 Dynamische Differenz-Wärmestrom-Kalometrie (DSC) einer Polymerprobe mit der entsprechenden Benennung laut DIN EN ISO 11357-1<sup>[393]</sup> mit den im Beispiel gezeigten Werten.
- [67.] 127 Schmelzpunkte der Polymere (60 °C, 2 bar, 4 578 Äq. MAO (**85**), 60 min, höchste Ausbeute, zweite Messung).
- [68.] 128 Abhängigkeit der Schmelz- ( $T_M$ ) und Siedetemperatur ( $T_{bp}$ ) von der Zahl (N) der Methylengruppen in Poly(methylen)en  $H(CH_2)_N H$ .<sup>[394]</sup>
- [69.] 129 Abhängigkeit der Schmelz- ( $T_M$ ) und Siedetemperatur ( $T_{bp}$ ) von der Zahl (N) der Methylengruppen in Poly(methylen)en  $H(CH_2)_N H$ .<sup>[389]</sup> Auftragung nach *Flory-Vrij*.
- [70.] 131 GPC-Messungen der Polymere von  $[(Me_2N)_2B_2(C_xH_y)(C_xH_y)ZrCl_2]$  (Polymerisation bei Standardbedingungen, **43<sub>b</sub>**, t = 5 min, **159<sub>a</sub>**, **161<sub>a</sub>**, **167<sub>b</sub>**, t = 60 min).
- [71.] 133 GPC-Messungen der Polymere von  $[(Me_2N)_2B_2(C_xH_y)(C_xH_y)(MCl_2)]$  (Polymerisation bei Standardbedingungen).
- [72.] 134 GPC-Messungen der Polymere von  $[(Me_2N)_2B_2(C_5H_4)(C_{29}H_{36})ZrCl_2]$  (**161<sub>a</sub>**) (Polymerisation bei Standardbedingungen).
- [73.] 135 GPC-Messungen verschiedener Polymere von  $[(Me_2N)_2B_2(C_5H_4)(C_{29}H_{36})ZrCl_2]$  (**161<sub>a</sub>**) (60 °C, 15 min A: 2.00 bar, 4 578 Äq. MAO (**85**); B: Durchleiten von Ethen bei Normaldruck, 500 Äq. MAO (**85**)).
- [74.] 136 DSC-Messungen verschiedener Polymere von  $[(Me_2N)_2B_2(C_5H_4)(C_{13}H_8)ZrCl_2]$  (**159<sub>a</sub>**) (60 °C, 60 min, 7.00 bar, 4 578

- Äq. MAO (**85**)).
- [75.] 137 DSC-Messungen verschiedener Polymere von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$  (**159<sub>a</sub>**) (60 °C, 15 min, 7.00 bar, 4 578 Äq. MAO (**85**)).
- [76.] 138 DSC-Messungen verschiedener Polymere von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2]$  (**159<sub>a</sub>**) (15 min, 7.00 bar, 4 578 Äq. MAO (**85**)).
- [77.] 139 GPC-Messungen der Polymere von  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2]$  (**161<sub>a</sub>**) und  $[(\text{C}_{29}\text{H}_{36})_2\text{ZrCl}_2]$  (**217**) (Polymerisation bei Standardbedingungen).
- [78.] 140 Müllsäcke aus dem Ethen/1-Hexen-Copolymer Luflexen<sup>®</sup> der Lyondell-Basell
- [79.] 141 Katalytische Aktivitäten  $[\frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}}]$  von **43<sub>b</sub>**, **159<sub>a</sub>**, **161<sub>a</sub>** und **167<sub>b</sub>** in Abhängigkeit der 1-Hexen (**218**) Konzentration.
- [80.] 142 Kristallinität der Polymere (60 °C, 2.00 bar, 4 578 Äq. MAO (**85**), 15 min, zweite Messung).
- [81.] 143 Schmelzpunkte der Polymere (60 °C, 2,00 bar, 4.578 Äq. MAO, 15 min, zweite Messung).
- [82.] 145 GPC-Messungen der Copolymere aus 1-Hexen (**218**) und Ethen (**87**) von **167<sub>b</sub>**.
- [83.] 146 GPC-Messungen der Copolymere aus 1-Hexen (**218**) und Ethen (**87**) Ethen von **161<sub>a</sub>**.
- [84.] 148 IR-Spektren der Copolymere aus 1-Hexen (**218**) und Ethen (**87**) von **43<sub>b</sub>**, **159<sub>a</sub>**, **161<sub>a</sub>** und **167<sub>b</sub>**.
- [85.] 150 Relevante Bereiche der <sup>1</sup>H-NMR Spektren der Copolymere aus 1-Hexen (**218**) und Ethen (**87**) (Katalysator: **161<sub>a</sub>**, 15 mg Polymer in 0.60 mL C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> (**229**) und 0.20 mL C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (**228**)).
- [86.] 151 Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte monosubstituierte Diborane(4).
- [87.] 152 Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte disubstituierte Diborane(4).
- [88.] 152 Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte dilithiierte Diborane(4).
- [89.] 153 Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte [2]Borametallophenane.
- [90.] 154 Struktur von **159<sub>a</sub>**, **161<sub>a</sub>** und **168** im Festkörper.
- [91.] 156 Links: Ausschnitt aus den <sup>1</sup>H-NMR Spektren bei der Umsetzung von **167<sub>b</sub>** mit MAO (**85**) und AlMe<sub>3</sub> (**92**); Rechts: Zeitabhängiges UV/Vis-Spektrum von **161<sub>a</sub>** ([Al]/[Zr] : 500).
- [92.] 157 Struktur von **217** im Festkörper.
- [93.] 157 Aktivitäten der Katalysatoren (Balken) und M<sub>w</sub> (Linie) der erhaltenen Polymere.
- [94.] 158 Schmelzpunkte (Balken) und Kristallinitäten (Linie) der erhaltenen Polymere.

- [95.] 159 Katalytische Aktivitäten [ $\frac{\text{kg}_{PE}}{\text{mol}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}}$ ] von **43<sub>b</sub>**, **159<sub>a</sub>**, **161<sub>a</sub>** und **167<sub>b</sub>** in Abhängigkeit der 1-Hexen (**218**) Konzentration.

### 3 Schemata

- | Schema | Seite |   |
|--------|-------|---|
| [1.]   | 7     | Unterschiedliche Darstellungsmöglichkeiten für das [2]Boraferrocenophan <b>17</b> .   |
| [2.]   | 8     | <i>ROP</i> von [1]Ferrocenophanen mittels unterschiedlicher Initiatoren.  |
| [3.]   | 17    | Allgemeiner Mechanismus der <i>Ziegler-Natta</i> -Olefinpolymerisation.   |
| [4.]   | 19    | Vorgeschlagene Mechanismen der <i>Ziegler-Natta</i> -Olefinpolymerisation.  |
| [5.]   | 21    | Ausgewählte Beispiele für Metallocenaktivierung.  |
| [6.]   | 24    | Schematische Darstellung der Indenyl-Torsionskonformationen in $[\text{C}_2\text{H}_4(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}_2]$ ( <b>99</b> ). Das Metallzentrum wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. |
| [7.]   | 24    | Oszillierende Katalysatoren von <i>Waymouth</i> . <sup>[258]</sup>  |
| [8.]   | 27    | Konstitutionsisomere in $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ER}_x$ . ( <i>a</i> : <u>allyl</u> isch, <i>v</i> : <u>vinyl</u> isch, <i>h</i> : <u>homoallyl</u> isch).   |
| [9.]   | 28    | Mögliche Isomere in $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cp}_2$ ( <b>102</b> ).  |
| [10.]  | 29    | Synthese der monosubstituierten Diborane(4) (jeweils nur 1 mögliches Isomer gezeigt).   |
| [11.]  | 33    | Einige mögliche Isomere für <b>111</b> .  |
| [12.]  | 40    | Synthese der disubstituierten Diborane(4) <b>102</b> , <b>133</b> , <b>134</b> , <b>135</b> , <b>136</b> , <b>137</b> und <b>138</b> (jeweils nur 1 mögliches Isomer gezeigt).  |
| [13.]  | 41    | Einige mögliche Isomere von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_8\text{H}_9)$ ( <b>133</b> ).   |
| [14.]  | 44    | Mögliche Isomere von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)$ ( <b>135</b> ).   |
| [15.]  | 45    | Einige mögliche Isomere von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^1\text{-C}_{13}\text{H}_9)$ ( <b>136</b> ).  |
| [16.]  | 48    | Synthese der symmetrisch substituierten Diborane(4) <b>140</b> , <b>76</b> und <b>141</b> (bei <b>140</b> und <b>76</b> jeweils nur ein mögliches Isomer gezeigt).  |
| [17.]  | 59    | Dynamische Prozesse von [2]Borametallocenophanen in Lösung.   |
| [18.]  | 91    | Aktivierung von Dimethylzirkonocen ( <b>86</b> ) mit MAO ( <b>85</b> ) nach <i>Babushkin</i> . <sup>[360]</sup>   |
| [19.]  | 99    | Mögliche Produkte bei der Umsetzung von [2]Borametallocenophanen mit MAO ( <b>85</b> ). <sup>[368]</sup>  |
| [20.]  | 144   | Verschiedene Abbruchreaktionen während der Ethen ( <b>85</b> )/1-Hexen ( <b>218</b> ) Copolymerisation (vgl. <sup>[400]</sup> ).  |

## 4 Tabellen

Tabelle	Seite	
[1.]	51	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von <b>141</b>
[2.]	65	Vergleich der relevanten Bindungswinkel (°) und -längen (Å) von <b>43b</b> , <b>43c</b> , <b>159a</b> und <b>159b</b> .
[3.]	69	Bindungswinkel (°) und -längen (Å) von <b>161a</b> und <b>161b</b> .
[4.]	77	Vergleich der Bindungswinkel (°) und -längen (Å) von <b>141</b> , <b>168</b> , <b>167b</b> und <b>167c</b> .
[5.]	83	Vergleich der relevanten Bindungswinkel (°) und -längen (Å) von <b>195</b> und <b>197</b> .
[6.]	87	Relevante Bindungswinkel (°) und -längen (Å) von <b>161a</b> und <b>199</b> .
[7.]	97	Bindungswinkel (°) und -längen (Å) von <b>217</b> und den Vergleichsverbindungen <b>86</b> , <b>218</b> und <b>215</b> .
[8.]	101	Absorption von <b>161a</b> bei MAO-Zugabe ( <b>85</b> , [Al]/[Hf] : 500).
[9.]	102	Lebenszeit von <b>161a</b> bei MAO-Zugabe ( <b>85</b> , [Al]/[Hf] : 500) bei Zusatz der $\pi$ -Donatoren <b>218</b> und <b>219</b> .
[10.]	103	Absorption und Lebenszeit von <b>161b</b> bei MAO-Zugabe ( <b>85</b> , [Al]/[Hf] : 500).
[11.]	115	Aktivitäten [ $\frac{kg_{PE}}{mol_{Katal} \cdot h}$ ] der untersuchten Katalysatoren.
[12.]	154	Vergleich der Bindungswinkel (°) und -längen (Å) der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten [2]Borametallophenandichloride der Gruppe 4.

## 5 Formeln

Formel	Seite	
[1.]	123	Berechnung wichtiger Parameter von Polymeren.
[2.]	128	Beziehung zwischen Schmelztemperatur und Kettenlänge. <sup>[389]</sup>
[3.]	129	<i>Flory-Vrij</i> -Gleichung zur Beziehung zwischen Schmelztemperatur und Kettenlänge. <sup>[389]</sup>

## 6 Figures

Figure	Seite	
[1.]	160	New monoarylsubstituted Bisdimethylamino-1-bromo-2-aryldiborane(4)s.
[2.]	161	New diary substituted diborane(4)s.
[3.]	161	New dilithiated diborane(4)s.

- [4.] 162 New [2]borametallocenophanes.
- [5.] 163 Structure of **159<sub>a</sub>**, **161<sub>a</sub>** and **168** in the solid state.
- [6.] 165 Left: Characteristic part of the <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the reaction of **167<sub>b</sub>** with MAO (**85**) and AlMe<sub>3</sub> (**92**); Right: Time dependent UV/Vis-spectrum of **161<sub>a</sub>** ([Al]/[Zr]:500).
- [7.] 166 Structure of **217** in the solid state.
- [8.] 167 Catalytic activity of the catalysts (bar) and M<sub>w</sub> (line) of the produced polymers.
- [9.] 167 Melting points (bar) and crystallinity (line) of the produced polymers.
- [10.] 168 Catalytic activity of **43<sub>b</sub>**, **159<sub>a</sub>**, **161<sub>a</sub>** and **167<sub>b</sub>** in dependency of the 1-hexen (**218**) concentration.

## 7 Tables

Table	Seite	
[1.]	164	Selected bond lengths [Å] and angles [°] of the new [2]borametallocenophanedichlorides of group 4.

## 8 Literatur

- [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.] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 377.
- [4.] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- [5.] *Nobel Lectures, Chemistry 1971-1980*, World Scientific Publishing Co., Singapore **1993**. Bildquelle:  
[http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1973/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1973/index.html)
- [6.] *SciFinder 2007*, Chemical Abstracts Service, Columbus, OH, USA **2007**.
- [7.] R. Togni, R. L. Haltermann, *Metallocenes*, Wiley-VCH, Weinheim **1995**.
- [8.] N. J. Long, *Metallocenes: An Introduction to Sandwich Complexes*, Blackwell Science, Oxford **2009**.
- [9.] A. Togni, *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis/Organic Synthesis/Materials Science*, Wiley-VCH, Weinheim **1995**.
- [10.] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 217.

- [11.] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 1.
- [12.] P. Jutzi, N. Burford, in *Metallocenes - Synthesis, Reactivity, Applications*, Vol. 1, Eds.: A. Togni, R. L. Halterman, Wiley-VCH, Weinheim **1990**.
- [13.] C. Evans, B. K. Nicholson, A. G. Oliver, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2001**, E57, m504-m505.
- [14.] J. H. Burns, *J. Organometal. Chem.* **1974**, 69, 225.
- [15.] E. Dubler, M. Textor, H. R. Oswald, G. B. Jameson, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1983**, B39, 607.
- [16.] M. J. Duer, N. A. Page, M. A. Paver, P. R. Raithby, M. A. Rennie, C. A. Russell, C. Stourton, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1141.
- [17.] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, 16, 3855.
- [18.] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867.
- [19.] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden **2008**.
- [20.] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729.
- [21.] J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 263.
- [22.] G. V. Loukova, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 353, 244.
- [23.] J. C. Green, *Struct. Bonding (Berlin)* **1981**, 43, 37.
- [24.] K. L. Rinehart, Jr., R. J. Curby, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3290.
- [25.] K. L. Rinehart, Jr., A. K. Frerichs, P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustafson, R. L. Pruett, J. E. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4111.
- [26.] T. H. Barr, W. E. Watts, *Tetrahedron* **1968**, 24, 6111.
- [27.] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, C27-C28.
- [28.] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Muller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2433; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 2338.
- [29.] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jaekle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5765.
- [30.] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Mueller, *Organometallics* **2005**, 24, 785.
- [31.] C. L. Lund, J. A. Schachner, J. W. Quail, J. Mueller, *Organometallics* **2006**, 25, 5817.

- 
- [32.] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Mueller, *Organometallics* **2005**, *24*, 4483.
- [33.] A. B. Fischer, J. B. Kinney, R. H. Staley, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6501.
- [34.] M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dementiev, K. H. Pannell, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1389.
- [35.] W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, *12*, 823.
- [36.] K. H. Pannell, V. V. Dementiev, H. Li, F. Cervantes-Lee, M. T. Nguyen, A. F. Diaz, *Organometallics* **1994**, *13*, 3644.
- [37.] M. J. MacLachlan, A. J. Lough, W. E. Geiger, I. Manners, *Organometallics* **1998**, *17*, 1873.
- [38.] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *181*, 425.
- [39.] D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 4959.
- [40.] S. Zurcher, V. Gramlich, A. Togni, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 355.
- [41.] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1929; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1805.
- [42.] F. Jakle, R. Rulkens, G. Zech, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2117.
- [43.] H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, J. S. Mahmoud, K. H. Pannell, *Organometallics* **1999**, *18*, 399.
- [44.] T. Baumgartner, F. Jaekle, R. Rulkens, G. Zech, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10062.
- [45.] D. Seyferth, H. P. Withers, Jr., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, C1-C5.
- [46.] D. Seyferth, H. P. Withers, Jr., *Organometallics* **1982**, *1*, 1275.
- [47.] H. P. Withers, Jr., D. Seyferth, J. D. Fellmann, P. E. Garrou, S. Martin, *Organometallics* **1982**, *1*, 1283.
- [48.] I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, S. J. Rettig, A. J. Willis, *Organometallics* **1983**, *2*, 128.
- [49.] C. H. Honeyman, D. A. Foucher, F. Y. Dahmen, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5503.
- [50.] M. Herberhold, F. Hertel, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 352.
-

- [51.] M. Herberhold, *Angewandte Chemie* **1995**, *107*, 1985; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1837.
- [52.] 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.
- [53.] 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.
- [54.] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1817.
- [55.] G. R. Whittell, B. M. Partridge, O. C. Presly, C. J. Adams, I. Manners, *Angew. Chem.* **2008**, *23*, 4426; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4354.
- [56.] H. Braunschweig, F. Seeler, R. Sigritz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2354.
- [57.] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117.
- [58.] M. B. Laing, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 373.
- [59.] H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 4343.
- [60.] J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035.
- [61.] J. M. Nelson, P. Nguyen, R. Petersen, H. Rengel, P. M. Macdonald, A. J. Lough, I. Manners, N. P. Raju, J. E. Greedan, S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 573.
- [62.] K. H. Pannell, H. K. Sharma, *Organometallics* **1997**, *16*, 3077.
- [63.] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1927; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1803.
- [64.] K. Mochida, N. Shibayama, M. Goto, *Chem. Lett.* **1998**, 339.
- [65.] H. R. Allcock, K. D. Lavin, G. H. Riding, P. R. Suszko, R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2337.
- [66.] R. A. Saraceno, G. H. Riding, H. R. Allcock, A. G. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 980.
- [67.] R. Resendes, J. M. Nelson, A. Fischer, F. Jakle, A. Bartole, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2116.
- [68.] A. Bartole-Scott, R. Resendes, F. Jaekle, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2004**, *23*, 6116.
- [69.] M. Hisatome, J. Watanabe, K. Yamakawa, Y. Iitaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1333.

- [70.] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1019; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 989.
- [71.] G. Erker, S. Wilker, C. Krueger, M. Nolte, *Organometallics* **1993**, *12*, 2140.
- [72.] M. Ogasawara, T. Nagano, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9068.
- [73.] G. E. Southard, M. D. Curtis, *Organometallics* **2001**, *20*, 508.
- [74.] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, L. Manners, *Science* **2000**, *287*, 1460.
- [75.] I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131.
- [76.] N. P. Reddy, H. Yamashita, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2263.
- [77.] T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi, *Organometallics* **2000**, *19*, 5005.
- [78.] E. Y.-X. Chen, A. Rodriguez-Delgado, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Vol. 4, Eds.: H. C. Robert, D. Michael, Elsevier, Oxford **2007**, 759.
- [79.] N. E. Grimmer, N. J. Coville, *S. Afr. J. Chem.* **2001**, *54*, 118.
- [80.] H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205.
- [81.] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- [82.] L. Resconi, J. C. Chadwick, L. Cavallo, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Vol. 4, Eds.: H. C. Robert, D. Michael, Elsevier, Oxford **2007**, 1005.
- [83.] T. Fujita, H. Makio, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Vol. 11, Eds.: H. C. Robert, D. Michael, Elsevier, Oxford **2007**, 691.
- [84.] A. Lüttringhaus, W. Kullick, *Makromol. Chem.* **1961**, *44-46*, 669.
- [85.] T. J. Katz, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2497.
- [86.] M. Hillman, A. J. Weiss, *J. Organometal. Chem.* **1972**, *42*, 123.
- [87.] H. Koepf, W. Kahl, *J. Organometal. Chem.* **1974**, *64*, C37-C40.
- [88.] J. A. Smith, J. Von Seyerl, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 175.
- [89.] Y. Wang, S. Xu, X. Zhou, R. Wang, X. Yao, *Huaxue Xuebao* **1988**, *46*, 674.
- [90.] H. Braunschweig, C. von Koblinski, M. Mamuti, U. Englert, R. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1899.
- [91.] D. S. Stelck, P. J. Shapiro, N. Basicckes, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 4546.

- [92.] C. T. Burns, D. S. Stelck, P. J. Shapiro, A. Vij, K. Kunz, G. Kehr, T. Concolino, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, *18*, 5432.
- [93.] M. T. Reetz, M. Willuhn, C. Psiorz, R. Goddard, *Chem. Commun.* **1999**, 1105.
- [94.] S. J. Lancaster, M. Bochmann, *Organometallics* **2001**, *20*, 2093.
- [95.] A. J. Ashe, III, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **1999**, *18*, 2288.
- [96.] H. Braunschweig, C. von Koblinski, R. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 69.
- [97.] 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.
- [98.] H. Gruber-Woelfler, M. Flock, J. Sassmannshausen, J. G. Khinast, *Organometallics* **2008**, *27*, 5196.
- [99.] R. Fierro, M. D. Rausch, G. S. Herrman, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 11.
- [100.] B. Y. Lee, Y. H. Kim, Y. C. Won, J. W. Han, W. H. Suh, I. S. Lee, Y. K. Chung, K. H. Song, *Organometallics* **2002**, *21*, 1500.
- [101.] E. S. Cho, U. G. Joung, B. Y. Lee, H. Lee, Y. W. Park, C. H. Lee, D. M. Shin, *Organometallics* **2004**, *23*, 4693.
- [102.] M. Huttenhofer, A. Weeber, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 58.
- [103.] J. Tian, S. k. Young, R. Metcalfe, Y. Feng, S. Collins, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3120.
- [104.] F. J. Fernandez, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, H. Jacobsen, H. Berke, *Organometallics* **1997**, *16*, 1553.
- [105.] K. Weiss, U. Neugebauer, S. Blau, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 171.
- [106.] S. Xu, X. Dai, B. Wang, X. Zhou, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 645, 262.
- [107.] C. Alonso-Moreno, A. Antinolo, I. Lopez-Solera, A. Otero, S. Prashar, A. M. Rodriguez, E. Villasenor, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656, 129.
- [108.] C. J. Schaverien, R. Ernst, W. Terlouw, P. Schut, O. Sudmeijer, P. H. M. Budzelaar, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 245.
- [109.] D. N. Kazul'kin, A. N. Ryabov, V. V. Izmer, A. V. Churakov, I. P. Beletskaya, C. J. Burns, A. Z. Voskoboynikov, *Organometallics* **2005**, *24*, 3024.
- [110.] G. K. Anderson, M. Lin, *Organometallics* **1988**, *7*, 2285.
- [111.] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, H. F. Herrmann, F. Kueber, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 509, 115.

- [112.] H. G. Alt (Phillips Petroleum Co.), U.S. 5631335, **1993**.
- [113.] K. Patsidis (Phillips Petroleum Co.), Eur. Pat. Appl. 628565, **1994**.
- [114.] H. Braunschweig, M. Gross, M. Kraft, M. O. Kristen, D. Leusser, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3282.
- [115.] J. A. Ewen, L. Haspelslach, J. L. Atwood, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6544.
- [116.] J. A. Smith, J. Von Seyerl, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 175.
- [117.] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233.
- [118.] S. Collins, Y. Hong, N. J. Taylor, *Organometallics* **1990**, *9*, 2695.
- [119.] K. H. Thiele, C. Schliessburg, K. Baumeister, K. Hassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1806.
- [120.] G. Tian, B. Wang, S. Xu, Y. Zhang, X. Zhou, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 24.
- [121.] C. E. Zachmanoglou, J. G. Melnick, B. M. Bridgewater, D. G. Churchill, G. Parkin, *Organometallics* **2005**, *24*, 603.
- [122.] A. Z. Voskoboynikov (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), U.S. Pat. Appl. Publ. 2005239981, **2005**.
- [123.] K. A. O. Starzewski, W. M. Kelly, A. Stumpf, D. Freitag, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2588 - 2592; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2439.
- [124.] K.-H. A. Ostoja Starzewski, W. M. Kelly, A. Stumpf (Bayer AG), PCT Int. Appl. 9801485, **1997**.
- [125.] K. A. O. Starzewski, B. S. Xin, N. Steinhauser, J. Schweer, J. Benet-Buchholz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1831; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1799.
- [126.] K.-H. A. Ostoja-Starzewski and B. S. Xin (Bayer AG), Ger. Offen. 10114345, **2001**.
- [127.] K. A. Ostoja-starzewski (Bayer AG), Eur. Pat. Appl. 1041086, **2000**.
- [128.] K.-H. A. Ostoja Starzewski, W. M. Kelly, A. Stumpf (Bayer AG), PCT Int. Appl. 9801487, **1997**.
- [129.] K.-H. A. Ostoja Starzewski and W. M. Kelly (Bayer AG), PCT Int. Appl. 9801486, **1997**.
- [130.] V. Cruz, J. Ramos, A. Munoz-Escalona, P. Lafuente, B. Pena, J. Martinez-Salazar, *Polymer* **2004**, *45*, 2061.
- [131.] R. L. Halterman, A. Tretyakov, M. A. Khan, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 41.

- 
- [132.] G. Erker, C. Mollenkopf, M. Grehl, R. Froehlich, C. Krueger, R. Noe, M. Riedel, *Organometallics* **1994**, *13*, 1950.
- [133.] P. J. Shapiro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 321.
- [134.] K. M. Kane, P. J. Shapiro, A. Vij, R. Cubbon, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 4567.
- [135.] G. M. Diamond, S. Rodewald, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 5.
- [136.] W. Kaminsky, O. Rabe, A. M. Schauwienold, G. U. Schupfner, J. Hanss, J. Kopf, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 181.
- [137.] Z. K. Sweeney, J. L. Salsman, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2429; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2339.
- [138.] S. A. Miller, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2004**, *23*, 1777.
- [139.] N. Schneider, M. E. Huttenloch, U. Stehling, R. Kirsten, F. Schaper, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1997**, *16*, 3413.
- [140.] J. A. Ewen, R. L. Jones, M. J. Elder, I. Camurati, H. Pritzkow, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 302.
- [141.] A. N. Ryabov, D. V. Gribkov, V. V. Izmer, A. Z. Voskoboynikov, *Organometallics* **2002**, *21*, 2842.
- [142.] A. J. Ashe, III, S. Al Ahmad, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **1998**, *17*, 3883.
- [143.] S. Mansel, U. Rief, M. H. Prosenc, R. Kirsten, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 225.
- [144.] H. Braunschweig, F. M. Breitling, E. Gullo, M. Kraft, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 31.
- [145.] D. S. Stelck, P. J. Shapiro, N. Basicckes, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 4546.
- [146.] M. Kraft, *Dissertation* Julius Maximilians Universität Würzburg **2005**.
- [147.] H. Braunschweig, F. M. Breitling, C. von Kobinski, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2004**, 938.
- [148.] H. Braunschweig, F. M. Breitling, K. Radacki, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5000.
- [149.] A. J. Ashe, III (The Dow Chemical Company), PCT Int. Appl. 2000020426, **2000**.
- [150.] D. D. Devore (The Dow Chemical Company), PCT Int. Appl. 2000020462, **1999**.
-

- 
- [151.] H. Braunschweig, M. Kaupp, C. J. Adams, T. Kupfer, K. Radacki, S. Schinzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11376.
- [152.] H. Braunschweig, F. M. Breitling, M. Homberger, C. von Koblinski, A. J. P. White, D. J. Williams, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2244.
- [153.] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1655-1658; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1630.
- [154.] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5792-5796; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647.
- [155.] R. Littger, N. Metzler, H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1901.
- [156.] B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659.
- [157.] R. Littger, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1571.
- [158.] J. Knizek, I. Krossing, H. Nöth, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 505.
- [159.] H. Noeth, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1963.
- [160.] H. Hommer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1519.
- [161.] *Geschäftsbericht 2007*, PlasticsEurope Deutschland e. V., Frankfurt am Main **2008**.
- [162.] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
- [163.] G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 213.
- [164.] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975.
- [165.] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072.
- [166.] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81.
- [167.] K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163.
- [168.] W. P. Long, D. S. Breslow, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.
- [169.] A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 689-690; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1976**, *15*, 630.
- [170.] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- [171.] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1980**, *19*, 390.
- [172.] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355.
-

- [173.] 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.
- [174.] R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325.
- [175.] P. C. Moehring, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1.
- [176.] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Muelhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255-1283; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143.
- [177.] W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *127*, 143.
- [178.] M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans: Inorg. Chem.* **1996**, 255.
- [179.] A. H. Hoveyda, J. P. Morken, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1378-1401; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1263.
- [180.] J. A. Ewen, *Sci. Am.* **1997**, *276*, 86.
- [181.] K. Mashima, Y. Nakayama, A. Nakamura, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *133*, 1.
- [182.] N. Tomotsu, N. Ishihara, T. H. Newman, M. T. Malanga, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 167.
- [183.] H. G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 323.
- [184.] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413.
- [185.] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587.
- [186.] W. E. Piers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 13.
- [187.] K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15.
- [188.] P. Jutzi, T. Redeker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 663.
- [189.] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 428.
- [190.] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.
- [191.] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
- [192.] G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347.
- [193.] G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1377.
- [194.] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- [195.] A. K. Rappe, W. M. Skiff, C. J. Casewit, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1435.

- [196.] K. Angermund, G. Fink, V. R. Jensen, R. Kleinschmidt, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1457.
- [197.] M. C. Baird, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1471.
- [198.] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1479.
- [199.] U. Siemeling, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1495.
- [200.] H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527.
- [201.] J. Zhang, X. Wang, G. X. Jin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 95.
- [202.] C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 66.
- [203.] J. Y. Dong, Y. Hu, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 47.
- [204.] G. Erker, G. Kehr, R. Froehlich, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 36.
- [205.] Z. Xie, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 259.
- [206.] B. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 242.
- [207.] I. Tritto, L. Boggioni, D. R. Ferro, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 212.
- [208.] H. G. Alt, E. H. Licht, A. I. Licht, K. J. Schneider, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2.
- [209.] C. Cobzaru, S. Hild, A. Boger, C. Troll, B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 189.
- [210.] P. C. Moehring, N. J. Coville, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 18.
- [211.] F. Focante, P. Mercandelli, A. Sironi, L. Resconi, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 170.
- [212.] A. Razavi, U. Thewalt, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 155.
- [213.] S. Prashar, A. Antinolo, A. Otero, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 133.
- [214.] M. J. Ferreira, A. M. Martins, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 118.
- [215.] W. Kaminsky, O. Sperber, R. Werner, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 110.
- [216.] H. G. Alt, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1.
- [217.] S. S. Ivanchev, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 617.
- [218.] V. Taberner, T. Cuenca, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 338.
- [219.] *Noble Lectures, Chemistry 1963-1970*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam **1972**. Bildquelle:  
[http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1963/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/index.html)

- [220.] C. Janiak, T. M. Klapötke, H. J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie (Hrsg: E. Riedel)*, Walter de Gruyter, Berlin **2009**.
- [221.] A. K. Zefirova, A. E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1961**, 136, 599.
- [222.] F. S. Dyachkovskii, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1967**, No. 16, 2333.
- [223.] C. Janiak, T. M. Klapötke, H. J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie (Hrsg: Erwin Riedel)*, Walter de Gruyter, Berlin **1999**.
- [224.] E. J. Arlman, *J. Catal.* **1964**, 3, 89.
- [225.] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
- [226.] P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 80.
- [227.] K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604.
- [228.] D. T. Laverty, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, 79, 869.
- [229.] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395.
- [230.] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1.
- [231.] L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3377.
- [232.] H. Krauledat, H. H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1459; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, 29, 1412.
- [233.] M. K. Leclerc, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1651.
- [234.] M. K. Leclerc, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9024.
- [235.] T. Yoshida, N. Koga, K. Morokuma, *Organometallics* **1995**, 14, 746.
- [236.] J. C. W. Lohrenz, T. K. Woo, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12793.
- [237.] R. F. Jordan, R. E. LaPointe, P. K. Bradley, N. Baenziger, *Organometallics* **1989**, 8, 2892.
- [238.] R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. C. Baenziger, R. E. LaPointe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1289.
- [239.] M. S. W. Chan, T. Ziegler, *Organometallics* **2000**, 19, 5182.
- [240.] Z. Xu, K. Vanka, T. Ziegler, *Organometallics* **2004**, 23, 104.
- [241.] P. G. Belelli, M. M. Branda, N. J. Castellani, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 192, 9.

- [242.] M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3982.
- [243.] E. Zurek, T. Ziegler, *Organometallics* **2002**, 21, 83.
- [244.] F. Song, R. D. Cannon, S. J. Lancaster, M. Bochmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 218, 21.
- [245.] M. S. W. Chan, K. Vanka, C. C. Pye, T. Ziegler, *Organometallics* **1999**, 18, 4624.
- [246.] P. G. Belelli, N. J. Castellani, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 253, 52.
- [247.] L. Negureanu, R. W. Hall, L. G. Butler, L. A. Simeral, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16816.
- [248.] G. Bier, *Makromol. Chem.* **1964**, 70, 44.
- [249.] L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules* **1990**, 23, 4489.
- [250.] E. Giannetti, G. M. Nicoletti, R. Mazzocchi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1985**, 23, 2117.
- [251.] M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4971.
- [252.] D. W. Imhoff, L. S. Simeral, S. A. Sangokoya, J. H. Peel, *Organometallics* **1998**, 17, 1941.
- [253.] E. Zurek, T. K. Woo, T. K. Firman, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 361.
- [254.] W. M. Tsai, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, 7, 71.
- [255.] L. Jia, X. Yang, A. Ishihara, T. J. Marks, *Organometallics* **1995**, 14, 3135.
- [256.] J. Carpentier, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6524; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2007**, 46, 6404.
- [257.] R. Kleinschmidt, M. Reffke, G. Fink, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 284.
- [258.] G. W. Coates, R. M. Waymouth, *Science* **1995**, 267, 217.
- [259.] H. Braunschweig, T. Kupfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4242.
- [260.] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8217; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 8048.
- [261.] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumloeffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* **2006**, 25, 4433.
- [262.] H. Braunschweig, M. Kraft, K. Radacki, S. Stellwag, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2858.

- [263.] H. Braunschweig, M. Kraft, K. Radacki, S. Stellwag, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2006**, *61*, 509.
- [264.] P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983.
- [265.] H. Grundke, P. I. Paetzold, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1136.
- [266.] K. Rufanov, E. Avtomonov, N. Kazennova, V. Kotov, A. Khvorost, D. Lemenovskii, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536/537*, 361.
- [267.] R. Duchateau, S. J. Lancaster, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **1997**, *16*, 4995.
- [268.] H. D. Johnson, T. W. Hartford, C. W. Spangler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 242.
- [269.] B. Wrackmeyer, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1979**, *12*, 227.
- [270.] K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1849.
- [271.] R. A. Howie, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, G. A. Lock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 213.
- [272.] H. G. Alt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans: Inorg. Chem.* **1999**, 1703.
- [273.] M. Stork, M. Koch, M. Klapper, K. Mullen, H. Gregorius, U. Rief, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 210.
- [274.] J. Zhang, G. X. Jin, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 683.
- [275.] G. Tang, G. X. Jin, L. Weng, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 678.
- [276.] U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, E. V. Gribanova, L. M. Khalilov, *Bull. Ac. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* **1985**, *11*, 2374.
- [277.] D. V. Avilov, M. G. Malusare, E. Arslançan, D. C. Dittmer, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2225.
- [278.] L. J. Irwin, J. H. Reibenspies, S. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16716.
- [279.] H. Braunschweig, C. von Koblinski, M. Neugebauer, U. Englert, X. Zheng, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 305.
- [280.] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans: Inorg. Chem.* **1992**, 2429.
- [281.] Broschüre: *Accurel® Systems*, Membrana GmbH, Wuppertal **2007**.
- [282.] H. Fußstetter, J. C. Huffman, H. Nöth, R. Schaeffer, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1976**, *31B*, 1441.
- [283.] K. Anton, H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2495.

- [284.] G. Ferguson, M. Parvez, R. P. Brint, C. M. Power, T. R. Spalding, D. R. Lloyd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans: Inorg. Chem.* **1986**, 2283.
- [285.] G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1909.
- [286.] D. Loderer, H. Nöth, H. Pommerening, W. Rattay, H. Schick, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1605.
- [287.] H. Friebolin, *One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [288.] M. H. Lee, J. W. Park, C. S. Hong, S. I. Woo, Y. Do, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 561, 37.
- [289.] J. W. Pattiasina, H. J. Heeres, F. Van Bolhuis, A. Meetsma, J. H. Teuben, A. L. Spek, *Organometallics* **1987**, 6, 1004.
- [290.] L. Lukesova, M. Horacek, P. Stepnicka, K. Fejfarova, R. Gyepes, I. Cisarova, J. Kubista, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 134.
- [291.] V. Varga, J. Hiller, R. Gyepes, M. Polasek, P. Sedmera, U. Thewalt, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 538, 63.
- [292.] M. Horacek, J. Pinkas, R. Gyepes, J. Kubista, K. Mach, *Organometallics* **2008**, 27, 2635.
- [293.] D. Thomas, N. Peulecke, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1495.
- [294.] R. Littger, H. Nöth, M. Thomann, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 275; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, 32, 295.
- [295.] H. G. Alt, W. Milius, S. J. Palackal, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 113.
- [296.] G. Alibrandi, L. Monsu Scolaro, D. Minniti, R. Romeo, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3467.
- [297.] H. Noeth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 401.
- [298.] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. v. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2589.
- [299.] P. Hornbach, M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1121; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1112.
- [300.] P. V. R. Schleyer, D. Cremer, E. Kraka, P. H. M. Budzelaar, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 374; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 370.
- [301.] A. Ziegler, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 387.
- [302.] M. Chiu, H. M. Hoyt, F. E. Michael, R. G. Bergman, H. van Halbeek, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6162; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 6073, S6073.

- [303.] P. Bazinet, T. D. Tilley, *Organometallics* **2008**, *27*, 1267.
- [304.] S. K. Kim, H. K. Kim, M. H. Lee, S. W. Yoon, Y. Do, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9107.
- [305.] S. K. Kim, H. K. Kim, M. H. Lee, S. W. Yoon, Y. Do, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6309; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6163.
- [306.] L. Chen, W. L. Nie, J. Paradies, G. Kehr, R. Froehlich, K. Wedeking, G. Erker, *Organometallics* **2006**, *25*, 5333.
- [307.] J. Sassmannshausen, J. C. Green, F. Stelzer, J. Baumgartner, *Organometallics* **2006**, *25*, 2796.
- [308.] C. A. Bradley, E. Lobkovsky, I. Keresztes, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6454.
- [309.] C. S. Lu, F. Zhang, Y. Mu, X. F. Li, *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, *27*, 375.
- [310.] M. H. Lee, S. K. Kim, Y. Do, *Organometallics* **2005**, *24*, 3618.
- [311.] G. Melillo, L. Izzo, R. Centore, A. Tuzi, A. Z. Voskoboynikov, L. Oliva, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *230*, 29.
- [312.] P. G. Merle, V. Cheron, H. Hagen, M. Lutz, A. L. Spek, B. J. Deelman, G. Van Koten, *Organometallics* **2005**, *24*, 1620.
- [313.] C. E. Zachmanoglou, J. G. Melnick, B. M. Bridgewater, D. G. Churchill, G. Parkin, *Organometallics* **2005**, *24*, 603.
- [314.] S. Knueppel, C. Wang, G. Kehr, R. Froehlich, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 14.
- [315.] C. Cornelissen, G. Erker, G. Kehr, R. Froehlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 214.
- [316.] G. Martinez, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4395.
- [317.] H. Lee, S. D. Hong, Y. W. Park, B. G. Jeong, D. W. Nam, H. Y. Jung, M. W. Jung, K. H. Song, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3402.
- [318.] E. J. Hawrelak, P. A. Deck, *Organometallics* **2004**, *23*, 9.
- [319.] E. J. Hawrelak, P. A. Deck, *Organometallics* **2003**, *22*, 3558.
- [320.] J. Cano, P. Gomez-Sal, G. Heinz, G. Martinez, P. Royo, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 15.
- [321.] D. Huerlander, N. Kleigrewer, G. Kehr, G. Erker, R. Froehlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2633.
- [322.] S. N. Paisner, G. G. Lavoie, R. G. Bergman, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *334*, 253.

- [323.] R. M. Bellabarba, G. P. Clancy, P. T. Gomes, A. M. Martins, L. H. Rees, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 640, 93.
- [324.] N. E. Grimmer, N. J. Coville, C. B. de Koning, J. M. Smith, L. M. Cook, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 616, 112.
- [325.] P. J. Chirik, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2001**, 20, 534.
- [326.] B. E. Bosch, I. Bruemmer, K. Kunz, G. Erker, R. Froehlich, S. Kotila, *Organometallics* **2000**, 19, 1255.
- [327.] M. A. F. Hernandez-Gruel, J. J. Perez-Torrente, M. A. Ciriano, J. A. Lopez, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2047.
- [328.] P. J. Chirik, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1999**, 18, 1873.
- [329.] M. Bochmann, M. L. H. Green, A. K. Powell, J. Sassmannshausen, M. U. Triller, S. Wocadlo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 43.
- [330.] B. Bosch, G. Erker, R. Froehlich, O. Meyer, *Organometallics* **1997**, 16, 5449.
- [331.] J. I. Amor, T. Cuenca, M. Galakhov, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 535, 155.
- [332.] M. Aulbach, B. Bachmann, F. Kueber, F. Osan, T. Weller, H.-F. Herrmann, G. Erker, C. Psiorz (Hoechst AG), Ger. Offen. 4343566, **1993**.
- [333.] R. E. Spence, W. E. Piers, *Organometallics* **1995**, 14, 4617.
- [334.] R. B. Grossman, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2321.
- [335.] A. R. Siedle, R. A. Newmark, W. M. Lamanna, J. N. Schroepfer, *Polyhedron* **1990**, 9, 301.
- [336.] Y. Wielstra, S. Gambarotta, A. L. Spek, W. J. J. Smeets, *Organometallics* **1990**, 9, 2142.
- [337.] P. Courtot, V. Labed, R. Pichon, J. Y. Salaun, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 359, C9-C13.
- [338.] F. D. Miller, R. D. Sanner, *Organometallics* **1988**, 7, 818.
- [339.] R. M. Waymouth, F. Bangerter, P. Pino, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 758.
- [340.] W. A. Herrmann, T. Cuenca, B. Menjon, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 687; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, 26, 697.
- [341.] P. Bazinet, T. D. Tilley, *Organometallics* **2008**, 27, 1267.
- [342.] G. Carta, G. Rossetto, S. Sitran, P. Zanella, L. Crociani, K. V. Zherikova, N. B. Morozova, N. V. Gelfond, P. P. Semyannikov, L. V. Yakovkina, T. P. Smirnova, I. K. Igumenov, *Proc. - Electrochem. Soc.* **2005**, 2005-09, 260.

- [343.] L. J. Irwin, P. D. Zeits, J. H. Reibenspies, S. A. Miller, *Organometallics* **2007**, *26*, 1129.
- [344.] G. Martinez, P. Royo, *Organometallics* **2005**, *24*, 4782.
- [345.] S. Knueppel, C. Wang, G. Kehr, R. Froehlich, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 14.
- [346.] G. Martinez, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4395.
- [347.] E. J. Hawrelak, P. A. Deck, *Organometallics* **2003**, *22*, 3558.
- [348.] S. Deisenhofer, T. Feifel, J. Kukral, M. Klinga, M. Leskelae, B. Rieger, *Organometallics* **2003**, *22*, 3495.
- [349.] G. Jany, T. Repo, M. Gustafsson, M. Klinga, A. S. Abu-Surrah, M. Leskela, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1897.
- [350.] D. O'Hare, V. Murphy, G. M. Diamond, P. Arnold, P. Mountford, *Organometallics* **1994**, *13*, 4689.
- [351.] L. E. Schock, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7701.
- [352.] K. C. Jantunen, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Alloys Compd.* **2007**, *444-445*, 363.
- [353.] J. J. Eisch, P. O. Otieno, J. N. Gitua, A. A. Adeosun, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4364.
- [354.] W. E. Hunter, D. C. Hrcir, R. V. Bynum, R. A. Penttila, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, *2*, 750.
- [355.] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4054; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979.
- [356.] P. N. Billinger, P. P. K. Claire, H. Collins, G. R. Willey, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *149*, 63.
- [357.] F. Wu, R. F. Jordan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2688.
- [358.] S. Doring, V. V. Kotov, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, O. Kataeva, R. Frohlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1599.
- [359.] K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, J. Brand, C. Alonso-Moreno, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 859.
- [360.] D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 558.
- [361.] K. P. Bryliakov, N. V. Semikolenova, D. V. Yudaev, V. A. Zakharov, H. H. Brintzinger, M. Ystenes, E. Rytter, E. P. Talsi, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 92.
- [362.] E. A. Kravtsov, K. P. Bryliakov, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, *Organometallics* **2007**, *26*, 4810.

- [363.] O. Y. Lyakin, K. P. Bryliakov, N. V. Semikolenova, A. Y. Lebedev, A. Z. Voskoboynikov, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, *Organometallics* **2007**, *26*, 1536.
- [364.] Z. Zhang, X. Duan, Y. Zheng, J. Wang, G. Tu, S. Hong, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 890.
- [365.] D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. N. Panchenko, A. P. Sobolen, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3845.
- [366.] D. W. Imhoff, L. S. Simeral, D. R. Blevins, W. R. Beard, *ACS Symp. Ser.* **2000**, *749*, 177.
- [367.] M. Ystenes, J. L. Eilertsen, J. Liu, M. Ott, E. Rytter, J. A. Stovngeng, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3106.
- [368.] D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1451.
- [369.] D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1459.
- [370.] K. P. Bryliakov, D. E. Babushkin, E. P. Talsi, A. Z. Voskoboynikov, H. Gritzko, L. Schroeder, H. R. Damrau, U. Wieser, F. Schaper, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **2005**, *24*, 894.
- [371.] N. I. Makela, H. R. Knuuttila, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 91.
- [372.] P. G. Belelli, D. E. Damiani, N. J. Castellani, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *401*, 515.
- [373.] C. Kowala, P. C. Wailes, H. Weigold, J. A. Wunderlich, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 993.
- [374.] C. Kowala, J. A. Wunderlich, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1976**, *B32*, 820.
- [375.] E. Samuel, R. Setton, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 156.
- [376.] E. Samuel, H. G. Alt, D. C. Hrncir, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 331.
- [377.] T. Repo, M. Klinga, I. Mutikainen, Y. Su, M. Leskela, M. Polamo, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 1116.
- [378.] C. J. Price, H. Y. Chen, L. M. Launer, S. A. Miller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 974; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 956.
- [379.] P. J. J. Pieters, J. A. M. van Beek, M. F. H. van Tol, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 463.
- [380.] F. G. Costa, E. A. Braga, S. T. Brandao, A. d. F. Espeleta, Z. Novais da Rocha, L. M. T. Simplicio, E. A. Sales, *Appl. Catal., A* **2005**, *290*, 221.
- [381.] J. N. Pedeutour, D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1215.

- [382.] N. I. Makela-Vaarne, D. G. Nicholson, A. L. Ramstad, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *200*, 323.
- [383.] C. von Koblinksi, *Dissertation RWTH Aachen* **2000**.
- [384.] *Profi Lab 4.0*, ABACOM Ingenieurbüro GbR, Wittekindstr. 2 A, 27777 Ganderkesee **2008**.
- [385.] *Smart DDE 1.2*, Brooks Instruments, 407 West Vine Street, Hatfield, PA 19440-0903 USA **2001**.
- [386.] F. M. Breitling, *Dissertation Imperial College London, UK* **2005**.
- [387.] P. Beagley, P. J. Davies, A. J. Blacker, C. White, *Organometallics* **2002**, *21*, 5852.
- [388.] Hoechst AG, H.-F. Hermann, B. Bachmann, B. Hierholzer, W. Spaleck , 0563917A1, **93 A.D.**
- [389.] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Band 2, 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2001**.
- [390.] *STARe Software 9.01*, Mettler-Toledo GmbH, Ockerweg 3, 35396 Giessen **1993-2006**.
- [391.] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München **2003**.
- [392.] R. Alamo, R. Domszy, L. Mandelkern, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 6587.
- [393.] ISO (International Organization for Standardization), *Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 1: General principles*, DIN EN ISO 11357-1, **1997**.
- [394.] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Band 1, 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **1999**.
- [395.] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans: Inorg. Chem.* **1998**, 1413.
- [396.] G. Jany, M. Gustafsson, T. Repo, E. Aitola, J. A. Dobado, M. Klinga, M. Leskela, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 173.
- [397.] M. W. Kim, E. Hong, T. K. Han, S. I. Woo, Y. Do, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *523*, 211.
- [398.] B. Kappler, A. Tuchbreiter, D. Faller, P. Liebetraut, W. Horbelt, J. Timmer, J. Honerkamp, R. Mulhaupt, *Polymer* **2003**, *44*, 6179.
- [399.] Broschüre: *Luflexen (engl.)*, LyondellBasell Industries, Rotterdam, NL **2001**.  
Bildquelle: [http://www.aectra.ro/fise\\_pdf/Luflexen.pdf](http://www.aectra.ro/fise_pdf/Luflexen.pdf)
- [400.] H. Wigum, L. Tangen, J. A. Stovng, E. Rytter, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3161.
- [401.] P. C. Moehring, N. J. Coville, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *96*, 181.

- [402.] J. Koivumaki, J. V. Seppala, *Macromolecules* **1993**, 26, 5535.
- [403.] J. C. W. Chien, T. Nozaki, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 227.
- [404.] O. Olabisi, M. Atiqullah, W. Kaminsky, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, C37, 519.
- [405.] N. Herfert, P. Montag, G. Fink, *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 3167.
- [406.] T. Uozumi, K. Soga, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 823.
- [407.] S. N. Gan, S. I. Chen, R. Ohnishi, K. Soga, *Polymer* **1987**, 28, 1391.
- [408.] J. Koivumaeki, G. Fink, J. V. Seppaelae, *Macromolecules* **1994**, 27, 6254.
- [409.] J. V. Seppala, J. Koivumaki, X. Liu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 3447.
- [410.] I. Kim, J. H. Kim, H. K. Choi, M. C. Chung, S. I. Woo, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 48, 721.
- [411.] F. J. Karol, S. C. Kao, K. J. Cann, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 2541.
- [412.] T. Tsutsui, N. Kashiwa, *Polym. Commun.* **1988**, 29, 180.
- [413.] M. Ystenes, *J. Catal.* **1991**, 129, 383.
- [414.] J. A. M. Awudza, P. J. T. Tait, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, 46, 267.
- [415.] W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1983**, 4, 417.
- [416.] W. Kaminsky, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, 25, 293.
- [417.] M. Heink, K. D. Haeberle, W. Wilke, *Colloid Polym. Sci.* **1991**, 269, 675.
- [418.] K. Thorshaug, J. A. Stovngeng, E. Rytter, M. Ystenes, *Macromolecules* **1998**, 31, 7149.
- [419.] P. Lehmus, O. Harkki, R. Leino, H. J. G. Luttikhedde, J. H. Nasman, J. V. Seppala, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1965.
- [420.] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart **2005**.
- [421.] A. H. Willbourn, *J. Polym. Sci.* **1959**, 34, 569.
- [422.] L. H. Cross, R. B. Richards, H. A. Willis, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 235.
- [423.] T. E. Nowlin, Y. V. Kissin, K. P. Wagner, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1988**, 26, 755.

- 
- [424.] H. L. McMurry, V. Thornton, *Anal. Chem.* **1952**, *24*, 318.
- [425.] R. Quijada, J. Dupont, M. S. L. Miranda, R. B. Scipioni, G. B. Galland, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3991.
- [426.] J. C. Randall, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1989**, *C29*, 201.
- [427.] W. Kaminsky, R. Spiehl, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 515.
- [428.] M. L. Britto, G. B. Galland, J. H. Z. dos Santos, M. C. Forte, *Polymer* **2001**, *42*, 6355.
- [429.] X. Yang, Y. Zhang, J. Huang, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 870.
- [430.] *Bruker Daltonics IsotopePattern (aus dem Paket: Compass 1.1)*, Bruker Daltonik GmbH, Fahrenheitstr. 4, 28359 Bremen **2007**.
- [431.] *Molecular Weight Calculator (V. 6.45 Build 229)*, M. Monroe, Washington State, USA. **2007**.
- [432.] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 135.
- [433.] H. P. S. Chauhan, H. Kawa, R. J. Lagow, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1632.
- [434.] H. Wang, H. Wang, H. W. Li, Z. Xie, *Organometallics* **2004**, *23*, 875.
- [435.] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877.
- [436.] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401.
- [437.] B. E. Mann, A. Musco, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 776.
- [438.] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 119.
- [439.] F. Castellanos, J. P. Fouassier, C. Priou, J. Cavezzan, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 705.
- [440.] N. F. Sullivan, W. F. Little, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 277.
- [441.] C. J. Price, P. D. Zeits, J. H. Reibenspies, S. A. Miller, *Organometallics* **2008**, *27*, 3722.