Von der hochaktiven Ethylendimerisierung zur selektiven Verzweigung von Olefinen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) an der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Thomas Dietel, M.Sc.

aus Weiden i. d. Opf.

Bayreuth, 2018

Die vorgelegte Arbeit wurde in der Zeit von April 2015 bis August 2018 in Bayreuth am Lehrstuhl Anorganischen Chemie II unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Rhett Kempe angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 04.10.2018

Zulassung durch die Promotionskommission: 15.10.2018

Wissenschaftliches Kolloquium: 12.06.2019

Amtlicher Dekan: Prof. Dr. Stefan Peiffer

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Rhett Kempe Prof. Dr. Andreas Greiner Prof. Dr. Jürgen Senker Prof. Dr. Georg Papastavrou

(Gutachter) (Gutachter) (Vorsitz)

"Persönlichkeiten werden nicht durch schöne Reden geformt, sondern durch Arbeit und eigene Leistung"

(Albert Einstein, dt. Wissenschaftler, 1879-1955)

Inhaltsverzeichnis

A	bkürz	ungsverzeichnis	III
1.	. Eir	nleitung	1
2.	. Zie	elsetzung	6
3. Sy		nthese neuartiger Titan-Komplexe	8
	3.1.	Einleitung	8
	3.1.1.	Verwendete Liganden	8
	3.1.2.	Stand der Forschung	12
	3.2.	Ergebnisse und Diskussion	. 19
	3.2.1.	Die erste Syntheseroute	19
	3.2.2.	Die zweite Syntheseroute	32
	3.2.3.	Die dritte Syntheseroute	36
	3.3.	Zusammenfassung	59
4.	. Di	merisierung von Ethylen	. 60
	4.1.	Einleitung	60
	4.1.1.	Einführung in die Ethylenoligomerisation	60
	4.1.2.	Stand der Forschung	67
	4.2.	Ergebnisse und Diskussion	. 72
	4.3.	Zusammenfassung	. 90
5.	. He	eterotrimerisierung von α-Olefinen	. 91
	5.1.	Einleitung	. 91
	5.1.1.	Einführung in die Heterotrimerisierung	91
	5.1.2.	Stand der Forschung	94
	5.2.	Ergebnisse und Diskussion	101
	5.3.	Zusammenfassung	116
6.	Zu	sammenfassung	117
7.	. Su	mmary	121
8	Fr	norimonteller Teil	124
0.	о 1	Matarial und Mathadar	124
	ð.l.		124
	8.2.	Synthesevorschriften	129
	8.2.1.	Liganden	129

Die erste Syntheseroute	133				
Die zweite Syntheseroute					
Die dritte Syntheseroute	139				
Heterotrimerisierungsprodukte	150				
atur	154				
10. Verzeichnis der Abbildungen, Schemata und Tabellen					
ung	173				
eigener Publikationen	221				
ksagung	222				
liche Versicherung und Erklärung	225				
	Die erste Syntheseroute Die zweite Syntheseroute Die dritte Syntheseroute Heterotrimerisierungsprodukte atur eichnis der Abbildungen, Schemata und Tabellen ung eigener Publikationen ksagung liche Versicherung und Erklärung				

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
acac	Acetylacetonat
Ар	Aminopyridin
Ar	Aryl
BF15	Tris(pentafluorophenyl)borat
bipy	Bipyridin
Bn	Benzyl
br	breit
BuLi	Buthyllithium
Ср	Cyclopentadien
Су	Cyclohexyl
d	Dublett
dba	Dibenzylidenaceton
dme	1,2-Dimethoxyethan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry)
eq	Äquivalente
EtOH	Ethanol
FI	Phenoxyimin
°C	Grad Celsius
g	Gram
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
Hz	Hertz
Ii	Imidazolidin-2-imin / Imidazolin-2-imin
ⁱ Pr	iso-Propyl
J	Kopplungskonstante (in Hz)
ККТР	Koordinierte Ketten Transfer Polymerisation
LAO	
	linear α-Olefin

m	Multiplett
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
min	Minute
mL	Milliliter
μmol	Mikromol
mmol	Millimol
Mn	Zahlenmittel
Mw	Gewichtsmittel
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
ppm	Anzahl pro Million (parts per million)
q	Quartett
Rpm	Umdrehungen pro Minute (rounds per minute)
S	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
^t Bu	tert-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TIBA	Triisobutylaluminium
UHMWPE	Ultrahochmolekulares-Polyethylen
wt%	Gewichtsprozent (weight percent)
δ	chemische Verschiebung (ppm)

1. Einleitung

Kunststoffe prägen wie kein anderer Werkstoff die materielle Kultur des 20. und 21. Jahrhunderts, weshalb die zweite Hälfte des vergangenen Jahrhunderts oft auch als das "Zeitalter der Kunststoffe" bezeichnet wird.^[1] Der Name "Kunststoffe" wurde bereits 1910 von Ernst Richard Escales, einem Münchner Chemiker, der Werkstoffgruppe der Polymere zugeordnet. Diese zeichnen sich vor allem durch ihre attraktive Kombination von einer flexiblen Rohstoffbasis, einem geringen Energiebedarf bei der Herstellung sowie Verarbeitung und dem damit verbundenen günstigen Preis-Leistungs-Verhältnis aus. Auch eine gute Ökobilanz und hohe Ökoeffizienz, leichte Formgebung und schnelle Serienfertigung sowie eine Vielfalt bei Eigenschaften, Anwendungen und Wiederverwertung sprechen für sich und werden von keiner anderen Stoffklasse übertroffen. Aus diesem Grund ersetzen Kunststoffe zunehmend traditionelle und bereits hoch entwickelte Materialien wie Glas oder Metall.^[2] Dies führt dazu, dass sie aus einer modernen Lebensweise nicht mehr wegzudenken und somit in nahezu allen Bereichen des Lebens anzutreffen sind (vgl. Abbildung 1).



Abbildung 1: Beispiele für Anwendungsbereiche von Kunststoffen, Bedarf nach den wichtigsten Marktsektoren.^[3]

Hier können neben alltäglichen Dingen wie Verpackung, welche die Hauptanwendung der Kunststoffe darstellt, auch Spezialanwendungen in Medizintechnik oder Sport genannt werden. Durch eine weit gefächerte Anwendungsvielfalt steigt ihr Bedarf von Jahr zu Jahr stetig an und betrug 2016 allein in Europa rund 50 Megatonnen. Abbildung 2 verdeutlicht dies und zeigt die Nachfrage nach Kunstoffen in den Jahren 2015 und 2016 anhand ihrer Polymertypen.^[3]



Abbildung 2: Bedarf an Polymeren in Europa für die Jahre 2015 und 2016 in Megatonnen.^[3]

Die am meisten benötigten Polymere, wie Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) in ihren verschiedenen Variationen, können der Klasse der Polyolefine, im Besonderen der verzweigten Polyolefine, zugeordnet werden. Diese basieren ausschließlich auf Wasserstoff und Kohlenstoff, weisen dadurch ein verhältnismäßig geringes Gewicht auf, sind zukunftsfähig und besitzen einen großen Anwendungsbereich (vgl. Abbildung 3).^[4]



Abbildung 3: Weitere Anwendungsbeispiele von Polymeren, unterteilt in die Nachfrage nach ihren Typen.^[3]

Für deren Herstellung werden leicht verfügbare, nicht toxische Monomere verwendet, die in industriellen Prozessen nahezu ohne Verluste und Nebenreaktionen umgesetzt werden. Nach ihrer Verwendung können Polyolefine außerdem wieder leicht durch Pyrolyse zu Öl und Gas, durch Umwandlung in Energie oder durch mechanische Prozesse zu einfachen Produkten recycelt werden, was durch jüngste Beispiele belegt wird.^[4-5]

Für die Herstellung von verzweigten Polyolefinen wie PP oder "linear low-density polyethylene" (LLDPE) spielen lineare α -Olefine (LAOs), wie Propen, 1-Buten oder 1-Hexen, eine wichtige Rolle. Sie können über verschiedene industrielle Prozesse gewonnen werden, die in den letzten Jahrzenten entwickelt wurden. 1953 erhielt Hermann Staudinger für seine theoretische, aber dennoch richtungsweisende Arbeit über Makromoleküle den Nobelpreis für Chemie, weshalb er auch als Vater der Polymerchemie bezeichnet wird. Diese bildete unter anderem die Grundlage für das rasante Wachstum der Kunststoffindustrie.^[2]

Bereits 1933 entdeckten Fawcett und Gibson das ICI Hochdruckverfahren, welches als das erste industriell nutzbare Verfahren zur Herstellung von PE gilt und bis heute industrielle Anwendung findet. Wie der Name bereits sagt, wird Ethylen unter extremen Bedingungen (170 °C, 1400 bar) polymerisiert.^[6] Hogan und Banks patentierten für Phillips Petroleum Company 1953 auf Silica geträgerte Chromium-Oxid-Katalysatoren, wordurch die Reaktionsbedingungen bereits gesenkt werden konnten.^[7] Aber erst durch die Entwicklung der heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren^[8] im selben Jahr gelang es, schon unter Normalbedingungen effektiv zu arbeiten. Diese Katalysatoren basierten auf Titanhalogenen sowie Aluminiumalkylen und revolutionierten die Polymerindustrie, wodurch man erstmals auf die katalysierte Ethylenpolymerisation aufmerksam wurde.^[9] Hierfür erhielten Ziegler und Natta 1963 ebenfalls den Nobelpreis für Chemie.^[4]

Wenig später wurden weitverbreitet die ersten Oligomerisations-Reaktionen im industriellen Maßstab eingesetzt, um die bereits vorhandenen Olefine aus verschiedenen etablierten Prozessen, wie Steamcracken oder dem Fischer-Tropsch-Verfahren, zu erweitern.^[10] Handelt es sich beim Fischer-Tropsch-Verfahren noch um einen recht unselektiven "gasverflüssigenden" Prozess, bei dem Synthesegas (CO / H₂) über einen heterogenen Kobalt-Katalysator zu geradzahligen und ungeradzahligen α -Olefinen umgesetzt wird, verwenden die Oligomerisations-Reaktionen grundsätzlich Ethylen als Ausgangsmaterial.^[11]

1966 startete mit dem Gulf-Prozess, entwickelt von der Gulf Oil Company (heute Chevron Phillips Chemicals), die erste kommerzielle Anlage zur Herstellung von LAOs über Ethylen.

Bei diesem Ein-Schritt-Verfahren handelt es sich um einen mit Aluminiumalkyl katalysierten Prozess, dessen Produkte sich nach einer Schulz-Flory-Verteilung anordnen. Der Ethyl-Prozess hingegen erlaubt eine bessere Kontrolle über die Kettenlänge der Olefine und ist in zwei Schritte unterteilt. Dieser generiert ebenfalls mit einer katalytischen Menge an Aluminiumalkyl eine Hauptfraktion von C₁₂ bis C₁₈ mit einer Poisson-Verteilung. Neben dem Gulf-Prozess stellt der "Shell Higher Olefin Process" (SHOP), mit einer weltweiten Kapazität von 1 251 Kt pro Jahr (2012), einen der größten Oligomerisations-Prozesse von Ethylen dar. Dieser wurde erstmals 1977 kommerziell genutzt und ist eine Kombination aus Oligomerisation, Isomerisierung und Olefinmetathese. Die Oligomerisation basiert auf einem Nickel-Komplex mit einem P,O-Liganden, der von Keim et al.^[12] entwickelt wurde. Der jüngste Prozess, der den Namen Alpha-Sablin trägt, wurde von Sabic und Linde 2004 eingeführt. Hierbei wird ein Ziegler-Natta-Katalysator verwendet, über dessen Zusammensetzung in einfacher Weise das Produktverhältnis selektiv im Bereich von C₄ bis C₂₀₊ gesteuert werden kann. Neben diesen sogenannten "full-range processes", bei welchen die Produkte meist eine breite Verteilung an Olefinen aufweisen, wurden auch Verfahren entwickelt, aus denen selektiv ein Olefin hervorgeht (vgl. Tabelle 1).^[10]

Verfahren	Unternehmen	Metall	Cokatalysator	Produkt ^a	Verteilung
Alphabutol	IFP	Ti	AlEt ₃	1-Buten	
DIMERSOL	IFP	Ni	EtAlCl ₂	1-Buten	
Phillips	Chevron/Phillips	Cr	EtAlCl ₂ /Et ₂ AlCl	1-Hexen	
Sasol	Sasol	Cr	MAO	1-Hexen/ 1-Octen	
Alphaselect	IFP	Zr	EtAlCl ₂ /Et ₂ AlCl	α -Olefine (C ₄ - C ₁₀)	SF (α=0,2 - 0,5)
Linear-1	UOP	Ni	NaBH ₄ (zweiphasig)	α -Olefine (C ₄ - C ₁₀)	SF (α=0,55 - 0,67)
Linealene	Idemitsu	Zr	EtAlCl ₂ /Et ₂ AlCl	α -Olefine (C ₄ - C ₂₄)	SF
	Chevron/Phillips	Al	EtAlCl ₂ /Et ₂ AlCl	α -Olefine (C ₄ - C ₃₀)	SF (α=0,5 - 0,75)
Alpha- Sablin	Sabic/Linde	Zr	EtAlCl ₂ /Et ₂ AlCl	α -Olefine (C ₄ - C ₃₀₊)	SF (α=0,4 - 0,8)
SHOP	Shell	Ni	ohne (zweiphasig)	α -Olefine (C ₄ - C ₃₀₊)	SF (α=0,75 - 0,8)
Ethyl	Ineos	Al	AlEt ₃	α -Olefine (C ₄ - C ₃₀)	Poisson

Tabelle 1: Überblick über die wichtigsten Oligomerisationsverfahren von Ethylen.^[10a, 13]

^aProduktverteilung vor Aufarbeitung, $\alpha = \alpha$ -Wert, SF= Schulz-Flory.

Bereits in den 1980er Jahren bestand die Herausforderung in der Entwicklung einer selektiven Dimerisierung von Ethylen zu 1-Buten, welches beispielsweise das meist verwendete Comonomer zur Herstellung von LLDPE ist.

Im selben Jahrzehnt entwickelten IFP und Sabic zusammen den Alphabutol-Prozess, das erste kommerzielle Dimerisierungsverfahren von Ethylen. Das katalytische System beruht auf einem homogenen Ziegler-Natta-Katalysator, der sich aus einem Titan-Präkursor und einem Aluminiumalkyl als Cokatalysator zusammensetzt. Da keine Isomerisierung stattfindet, wird 1-Buten in Selektivitäten von bis zu 93 % erhalten. Die Kapazität dieses Verfahrens liegt bei ca. 708 kt pro Jahr.

1991 verwendete die Phillips Chemical Company Pyrol-Liganden in Verbindung mit einem Chrom(III)-Präkursor und Aluminiumalkylen zur selektiven Trimerisierung von Ethylen zu 1-Hexen. Dieser Prozess erreicht Produktbildungsfrequenzen (TOF) von bis zu 2,3 10^6 h⁻¹ und Selektivitäten von ebenfalls 93 %. 2004 stellte Sasol mit einem Diphosphinoamin-Chromium-System aus Ethylen selektiv und mit guten Aktivitäten 1-Okten her. Um den Bedarf an kurzkettigen α -Olefinen zu decken, wurden in den vergangenen Jahren neue Anlagen für diese drei selektiven Prozesse mit immer größeren Kapazitäten errichtet.^[10]



Abbildung 4: Auswahl industrieller Herstellungsverfahren von Olefinen mit Reaktionsbedingungen und Hauptprodukten.^[10]

Aus der Übersicht ausgewählter industrieller Herstellungsverfahren in Abbildung 4 wird deutlich, dass diese meist unter enormen Bedingungen (270 bar, 300 °C) ablaufen. Die bis heute andauernde Entwicklung neuer effizienter Katalysatoren in Industrie und Akademie verdeutlicht die Notwendigkeit einer Weiterentwicklung dieser Prozesse hin zu milden Reaktionsbedingungen und immer komplexeren Produkten mit hoher Selektivität.

2. Zielsetzung

Der Vorstoß von Kunststoffen in immer komplexere Anwendungsbereiche und die damit verbundene stetig steigende Nachfrage nach dessen Polymeren führte in den letzten Jahrzehnten zu einer forcierten Weiterentwicklung neuer Verfahren und Anlagen zur Herstellung von Polymeren sowie Oligomeren. Um die mit dem Wachstum verbundenen Anforderungen stemmen zu können, zeigt sich ein klarer Trend hin zu sehr leistungsstarken, hoch effizienten industriellen Prozessen, wobei zur Steuerung der Produktverteilung der Bedarf an äußerst selektiven Katalysatoren zunimmt. Die Herausforderung besteht nun darin, kostengünstige Katalysatorsysteme zu entwickeln, die Effizienz, Selektivität sowie ein breites Anwendungsspektrum mit einer guten Umweltverträglichkeit vereinen und vor allem die Modifikation der Produkte gewährleisten.

In dieser Arbeit wird zunächst ein neues Katalysatorsystem entwickelt, welches auf dem günstigen, nicht toxischen Übergangsmetall Titan basiert.



Abbildung 5: Kombination eines Mono(aminopyridinato)titan-Komplexes^[14] (links) mit einem Imidazolidin-2-iminatotitandibenzyl-Komplex^[15] (rechts) zu einem neuen Titandibenzyl-Gemischtligandkomplexsystem (mitte).

Als Steuerliganden bietet sich eine Kombination aus den Klassen der Aminopyridine (Abbildung 5, grün) und Imidazolidin-2-imine (Abbildung 5, blau) an, welche bereits in zahlreichen stabilen und hoch aktiven Systemen erfolgreich waren. Anhand von ausgewählten Beispielen aus dem aktuellen Stand der Forschung werden zunächst die Vorteile dieser Liganden gezeigt und Besonderheiten erläutert. In der Arbeitsgruppe konnten bislang bereits Mischsysteme durch Alkaneliminierung für die Metalle Zirconium und Hafnium dargestellt werden. Für das homologe Titan, welches als Schlüssel-Metall für die Oligomerisierung gilt, ist das allerdings noch nicht gelungen. Somit besteht eine große Herausforderung in der Entwicklung einer geeigneten Syntheseroute für die neuen, auf Titan basierenden Verbindungen mit Aminopyridinato- und Imidazolidin-2-iminato-Liganden sowie deren vollständigen Charakterisierung.

Zunächst besteht das Interesse darin, verschiedene Titanalkyl-Verbindungen mit nur einem Steuerliganden darzustellen. Zur Untersuchung möglicher Einflüsse der hierbei eingesetzten Aminopyridinato- oder Imidazolidin-2-iminato-Liganden werden auch deren Substituenten variiert.

Anschließend kann durch Kombination der Liganden eine Komplexbibliothek aus verschiedenen Mischligandensystemen erstellt werden. Zum Verständnis der oben genannten Problematik besteht des Weiteren ein Interesse an der Untersuchung möglicher Nebenreaktionen.

Für die erhaltenen Verbindungen ist im nächsten Schritt der Einsatz als Präkatalysator in der Kettenwachstumsreaktion von Ethylen vorgesehen. Hierbei ist ebenfalls die Untersuchung des Einflusses verschiedener Substituenten bezüglich der Wachstumsprodukte sowie der Aktivitäten essentiell, wobei das größte Interesse daraufgelegt wird, das Potential der verschiedenen Katalysatoren zu ermitteln. Das Ziel besteht somit darin, durch geeignete Reaktionsbedingungen und Variation der Substituenten selektiv ein breites Spektrum an Produkten abzudecken und die Effizienz zu maximieren. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Untersuchung der Langzeitstabilität durchgeführt werden.

Im letzten Teil stellt sich die Frage, ob eine generelle Verlängerung von Olefinen möglich ist. Hierzu können zunächst ausgewählte Präkatalysatoren in Gegenwart von 1-Hexen untersucht werden. Voraussetzung für das Verständnis des zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus ist eine exakte Analyse und Charakterisierung der Produkte mittels Gaschromatographie / Massenspektroskopie, Gelpermeationschromatographie, dynamischer Differenzkalorimetrie und NMR-Spektroskopie. Ist dieser geklärt, kann auch hier auf die Einflüsse verschiedener Reaktionsbedingungen eingegangen werden, wobei die Variation der Olefine bezüglich ihrer Kettenlänge und ihres sterischen Anspruchs von großem Interesse ist.

Für den Einsatz der erhaltenen Produkte in einem möglichst breiten Anwendungsspektrum sind im Anschluss daran Untersuchungen zur Funktionalisierung erforderlich.

3. Synthese neuartiger Titan-Komplexe

3.1. Einleitung

3.1.1. Verwendete Liganden

In diesem Kapitel wird näher auf die in dieser Arbeit verwendeten Steuerliganden eingegangen. Hierbei entstammt der erste Steuerligand der Gruppe der Aminopyridine (Ap), die wie in Schema 1 gezeigt, synthetisiert werden.



Schema 1: Ausgewählte Syntheserouten der verwendeten Ap-Liganden über eine Grignardreaktion und eine (dme)NiBr₂/PCy₃ katalysierte C-C-Kupplungsreaktion mit anschließender Palladium C-N-Verknüpfung (**a**) oder einen Ni⁰/2,2'-Bipyridin Katalysator (**b**).^[16]

Ist der Rest am Pyridin ein Aryl, wird die Synthesevariante Schema 1a gewählt. Dabei wird zunächst ein Grignard aus dem entsprechenden Bromphenyl-Derivat hergestellt, der mit 2,6-Dibromopyridin, unter Verwendung einer katalytischen Menge von [(dme)NiBr₂] (dme = 1,2-Dimethoxyethan) und Tricyclohexylphosphan (PCy₃), zur Reaktion gebracht wird. Anschließend erfolgt über Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) mit 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan ([Pd₂(dba)₃]/dppp) und einem entsprechenden Anilinderivat eine Palladium-katalysierte Buchwald-Hartwig^[17] C-N-Kupplung zum fertigen Ap-Liganden (**A-D**).^[16b] Die Route in Schema 1b eignet sich speziell für Liganden mit einem Halogenidoder Alkyl-Rest in Position 6 am Pyridinring, weshalb diese für die Synthese des Liganden **E** gewählt wurde. Hierbei wird 2,6-Dichloropyridin mit 2,6-Diisopropylanilin durch einen Ni⁰/2,2^{*}-Bipyridin-Katalysator gekoppelt.^[16a, 16c] Durch die verschiedenen Substituenten kann der sterische Anspruch der Liganden von R¹⁻⁴ = H über Methyl (Me) bis hin zu Isopropyl (ⁱPr) gesteigert und variiert werden. Diese unsymmetrischen, sterisch anspruchsvollen N-Liganden haben den Vorteil, schnell und einfach an einen Metallprecursor zu koordinieren. Durch den Wasserstoff am Amin-Stickstoff geschieht dies entweder direkt mittels einer Alkan- oder Amineliminierung mit einem entsprechenden Alkan oder Amin am Metallprecursor oder mittels Salzmetathese. Bei dieser muss zuvor das Metallsalz (Li oder K) des Liganden hergestellt werden, bevor dieser durch Elimination des entsprechenden Metallhalogenids (LiCl bzw KCl) an einen Metallprecursor koordiniert werden kann. In beiden Fällen handelt es sich um einen zweizähnigen, einfach anionischen, sechs Elektronen $4\sigma 2\pi$ -Donorliganden, der über seinen Amin- und Pyridin-Stickstoff an das Metallzentrum bindet. Je nach Metallzentrum oder Rest am Ap-Grundgerüst kann es dabei zu einer Delokalisation des freien Elektronenpaars zwischen den beiden Stickstoffen kommen. Die dabei entstehende Verschiebung der negativen Ladung kann sich anschließend auf die Metall-Stickstoff-Bindungslängen auswirken.^[16c, 16d, 18]



Schema 2: Mesomere Grenzstrukturen des freien Elektronenpaares eines deprotonierten Ap-Liganden (R^1 und $R^2 = Alkyl$ - oder Arylrest).

Durch diese Elektronendonorfähigkeit, in Verbindung mit dem Chelateffekt und der η^2 -Bindung, können sowohl frühe als auch späte Übergangsmetalle selbst mit hohen Oxidationszahlen stabilisiert werden, wodurch ein wohl definiertes Reaktionszentrum entsteht.^[18a, 19] Liganden dieses Typs sind aber nicht nur dafür bekannt, einkernige Metallkomplexe zu bilden, sondern sie stabilisieren auch Mehrkern-Komplexe, kleinere Cluster bis hin zu Metall-Metall-Bindungen.^[18b]

Ein weiterer Vorteil ist die große Modifizierbarkeit des Liganden an seinen Resten (vgl. \mathbb{R}^1 und \mathbb{R}^2 in Schema 2) durch die Variation der Substituenten, wie in Schema 1 dargestellt. Beispiele hierfür zeigt die Abbildung 6. Unterstützt durch ihre verschiedenen Substituenten schirmen die perpendikular zum Pyridin stehenden Aromaten das Metallzentrum ab und schützen es somit vor Nebenreaktionen. Dadurch können nicht nur der sterische Anspruch, sondern auch teilweise die elektronischen Eigenschaften verändert werden^[18a, 20]. Durch diese Möglichkeit der Feineinstellung nimmt man leicht Einfluss auf die Selektivität, Stabilität und Löslichkeit des Katalysatorsystems. Indem das katalytische Zentrum beispielsweise mehr oder weniger abgeschirmt wird, kann die Produktverteilung während der Oligomerisation bzw. Polymerisation gezielt gesteuert werden.^[18]



Abbildung 6: Verwendete Variationsmöglichkeiten der Ap-Liganden.

Diese Eigenschaften verschaffen dem Ap-Liganden gegenüber anderen in der homogenen Polymerisation bekannten Liganden, wie zum Beispiel dem Cyclopentadienyl-Liganden (Cp), einen Vorteil. Deshalb entwickelte Kempe^[16d, 19, 21] und Mitarbeiter unter anderem das sogenannte "Ap für Cp Konzept". Abbildung 7 verdeutlicht nochmals den sterischen Anspruch und die Variationsmöglichkeiten des Ap-Liganden, wodurch dieser im Vergleich zum Cp-Ligand besser in der Lage ist, auch größere Metallionen zu schützen.



Abbildung 7: "Ap für Cp-Konzept". Atom-Atom-Abstand: LiAp* (links) a = 15 Å, b = 8 Å: Cp* (rechts) a = b = 6,2 Å.^[16d]

Für den zweiten Steuerliganden (Ii) wird die Klasse der Imidazolidin-2-iminato- (\mathbf{F} , \mathbf{G}) bzw. der Imidazolin-2-iminato-Liganden (\mathbf{H}) gewählt. Diese teilweise neuen Liganden können, wie in Schema 3 gezeigt, nach der Vorschrift von Toldy^[22], ausgehend von dem entsprechenden Bisamin und Cyanogenbromid, in Toluol hergestellt werden.



Schema 3: Synthese der Ii-Liganden F, G und H nach Toldy^[22].

Bei diesen Liganden handelt es sich um einzähnige, einfach anionische, basische $2\sigma 4\pi$ -Elektronendonorliganden, die ebenfalls über einen Stickstoff an das entsprechende Metallzentrum koordiniert werden. Genau auf dieser sehr starken und stabilen Metall-StickstoffBindung beruht auch deren Besonderheit. Diese wird durch eine zwitterionische Resonanzstruktur (vgl. Schema 4) begünstigt, welche die negative Ladung am bindenden Stickstoff und die π -Donorfähigkeit verstärkt. Die dadurch entstehende positive Ladung wird durch den Aufbau des Imidazolidin-2-iminringes stabilisiert, wodurch dieser stark basische Ligand ebenfalls frühe Übergangsmetalle oder Metalle mit hoher Oxidationszahl stabilisieren kann.^[15, 23]



Schema 4: Resonanzstruktur des Imidazolidin-2-iminato-Anions mit Zwitterion.^[15]

Der Ii-Ligand ist zum η⁵⁻Cp-Liganden isolobal und ähnelt diesem in Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefährer Energie und Form der Grenzorbitale sowie in der Anzahl der Elektronen.^[24] Jedoch benötigt er hierfür nur eine statt der drei Koordinationsstellen des Cp-Liganden. Ein weiterer Vorteil dieses Liganden ist die gute Modifizierbarkeit durch die Variation der Reste an den Imidazolidin-Stickstoffen. Somit können sowohl symmetrische (vgl. **F**, **H**, Abbildung 8) als auch unsymmetrische Liganden (vgl. **G**, Abbildung 8) synthetisiert werden.



Abbildung 8: Verwendete Imidazolidin-2-iminato- (**F**, **G**) und Imidazolin-2-iminato-Liganden (**H**).^[25] Neben den beiden Steuerliganden werden nun zwei weitere Liganden benötigt, um das Titan^{IV}-Metallzentrum zu stabilisieren. Diese Liganden sollten aber auch für die spätere Anwendung in der Ethylenoligomerisation, besonders für eine schnelle und kontrollierte Aktivierung, geeignet sein und diese nicht behindern. Aus diesem Grund wurden zwei Benzyl-Liganden (Bn) gewählt, über die der spätere Präkatalysator (Schema 5) aktiviert und in der Ethylenoligomerisation eingesetzt werden kann.



Schema 5: Schematischer Aufbau eines Präkatalysators, bestehend aus den verwendeten Liganden, (R^1 = Halogenid- bzw. Arylrest, R^2 - R^4 = Alkyl- bzw. Arylrest).

Schema 5 zeigt den Aufbau eines Präkatalysators, bestehend aus den beiden Steuerliganden der Ap- und Ii-Familie und den beiden Bn-Liganden. Die hohe Modifizierbarkeit der einzelnen Steuerliganden ermöglichen es, ein vielseitiges Komplexsystem zu generieren, dessen katalytische Eigenschaften gezielt gesteuert werden können.

3.1.2. Stand der Forschung

Lange Zeit spielte besonders die metallorganische Chemie mit ihren Metall-Kohlenstoff-Bindungen eine zentrale Rolle in der Komplexchemie. Hierbei kam es durch die Einführung von Coliganden, wie dem anionischen Cp-Liganden, zu einer regelrechten Blütezeit. Es wurde aber, unter anderem aus patentrechtlichen Gründen, auch nach Alternativen zu diesen klassischen Möglichkeiten zur Kontrolle der Reaktivität von Komplexen gesucht. Bereits in den 1960er und 1970er Jahren wurde der Grundstein für die Amidometallchemie gelegt, welche mit Namen wie Bürger, Wannagat, Bradley und Lappert verbunden ist.^[19]

Zu Beginn der 1990er Jahre wurde jedoch die Entwicklung neuer Liganden forciert. Hier zeigten sich besonders zur Stabilisierung elektronenarmer, früher Übergangsmetalle mit mittleren bis hohen Oxidationsstufen, neben den bereits etablierten Cp- auch Alkoxy- oder Amido-Liganden als sehr gut geeignet. Starkes Interesse weckten hierbei die Amido-Liganden, die durch ihre vielseitigeren Variationsmöglichkeiten am Donoratom großes Potential beim Designen neuer Liganden und Komplexe bieten. Des Weiteren ermöglicht die thermodynamisch stabile und kinetisch inerte Metall-Amido-Bindung die Bildung von klar definierten Reaktionszentren in Übergangsmetall-Komplexen. Somit kann die Reaktivität solcher Verbindungen spezifisch maßgeschneidert werden. Auf Grund ihrer Vielzahl an verschiedenen Bindungsmodi und der großen Variationsmöglichkeiten zählen Ap-Liganden zur wichtigsten Gruppe der Amido-Liganden und bieten eine gute Alternative gegenüber CpLiganden. Der erste η^2 -Ap-Komplex (Abbildung 9a) wurde 1984 von Cotton^[26] et al. und der erste frühe Übergangsmetall-Komplex, eine Vanadiumverbindung (Abbildung 9b), von Gambarotta^[27] et al. 1991 entwickelt. ^[19, 28]



Abbildung 9: Ausgewählte Beispiele für Ap-Komplexe mit unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten.

Die ersten beiden Komplexe zeigen die Stabilisierung eines Übergangsmetalls mit zwei η^2 -Ap-Liganden. Neben diesen lassen sich in der Literatur^[16d, 19, 29] zahlreiche weitere Beispiele finden, bei denen Metalle je nach Synthesemethode mit einem bis vier η^2 -Ap-Liganden stabilisiert werden und so in verschiedenen Bereichen, wie beispielsweise der Polymerisation von Ethylen, Anwendung finden. Scott et al.^[16d] zeigte unter anderem durch Variation der Temperatur den Wechsel von einem einkernigen Mono (η^2-Ap) Li-Komplex hin zu einem zweikernigen Bis(u₂-Ap)Li₂-Komplex, bei dem zwei Lithium-Atome über zwei Ap-Liganden verbrückt sind. Diesen Bindungsmodus als Brückenligand nutzt man auch für Metall-Metall-Bindungen. So gelang es Noor^[30] mit Hilfe zweier verbrückender Ap-Liganden, eine Cr-Cr-Fünffachbindung (Abbildung 9c) mit einer sehr kurzen Metall-Metall-Bindungslänge von 1,75 Å zu stabilisieren, die der formalen Sechsfachbindung des "transienten" Cr2-Moleküls sehr nahe kommt. Aber auch mehrkernige Multimetall-Verbindungen können durch Ap-Liganden stabilisiert werden, wodurch neben der Bildung von Metallketten auch die Bildung von Clustern ermöglicht wird. Dies beschrieb Cabeza et al.^[31] bereits 1988 anhand eines auf Ruthenium basierenden Clusters (Abbildung 9d), der über einen µ₃-Ap-Liganden stabilisiert und mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.

Für die Anwendung in der Polymerisation spielen allerdings η^2 -Ap-Komplexe, insbesondere solche mit Alkylsubstituenten,^[29a] die wichtigere Rolle, wie die folgenden Beispiele aus der Arbeitsgruppe um Kempe^[19, 32] zeigen.



Abbildung 10: Weitere ausgewählte Beispiele für η^2 -Ap-Komplexe mit Anwendung in der Polymerisation. So beschrieb Scott et al.^[33] 2005 wie sich der sterische Anspruch von Ap-Liganden auf die Synthese von Seltenerd-Komplexen mittels Salzmetathese auswirkt. Demnach bewirken kleine Änderungen, wie etwa eine Verringerung des sterischen Anspruchs der Reste des Ap-Liganden, einen Wechsel von Mono- zu Bis(Ap)-Ligandensystemen. Kretschmer et al.^[16b] zeigte ein Jahr später ein auf Yttrium basierendes Kation, das durch einen Ap-Liganden (Abbildung 10a) stabilisiert wird. Dies gelang, indem ein sterisch anspruchsvoller Ap-Ligand über eine Alkaneliminierung in den entsprechenden Trialkylyttrium-Komplex eingeführt und im Anschluss mittels Ammoniumborat eine Alkylfunktion abstrahiert wurde. Der darauffolgende Einsatz in der Koordinierten Kettentransfer Polymerisation (KKTP)^[34] zeigte eine sehr gute Aktivität, die auf den zunehmenden sterischen Anspruch des Ap-Liganden zurückzuführen ist.

Neben den Seltenerdmetallen spielen in der Polymerisation die Metalle der Gruppe IV, in Verbindung mit Ap-Liganden, eine wichtige Rolle. Kretschmer et al.^[18a] zeigte 2007 anhand von Bis(Ap)Zr-Komplexen (Abbildung 10b) den Unterschied zwischen deren halogenierter (x = Cl) und alkylierter (x = Me) Form. Hier zeigte die alkylierte Variante in der Aktivierung mit Ammoniumboraten einerseits eine höhere Aktivität in der lebenden Polymerisation, andererseits eine Alternative gegenüber der Aktivierung mit MAO, bei der eine Übertragung des Ap-Liganden auf das Aluminium (AlMe₃) erfolgen kann. Des Weiteren wurde das Rotieren der Ap-Liganden um seine Metall-Amido-Bindung postuliert.

2008 wiesen Talja et al.^[29b] anhand fluorierter Ap-Liganden nach, dass Mono(Ap)Ti-Komplexe bessere Aktivitäten in der Ethylenpolymerisation erzielen als Bis(Ap)Ti-Komplexe. Kurz darauf beschrieb Noor et al.^[20], dass durch die Verwendung eines auf Hafnium oder Zirconium basierenden Tetrabenzyl-Präkursors die Synthese der jeweiligen ApMBn₃-Komplexe (M = Hf oder Zr) (Abbildung 10c) über Alkaneliminierung mit hohen Ausbeuten sehr vielversprechend ist. Auch hier ermöglichte die Aktivierung mit Ammoniumboraten hohe Aktivitäten in der Ethylenpolymerisation und Copolymerisation, wohingegen die Aktivierung mit B(C₆F₅)₃ zu einer Blockierung des aktiven Zentrums führte. Hafeez et al.^[35] nutzte ebenfalls diese Syntheseroute für die Darstellung weiterer ApBn₃Hf-Komplexe mit sowohl kleineren (**E**) als auch größeren, elektronenreichen Ap-Liganden. Vergleichbare ApTiBn₃-Komplexe konnten zu dieser Zeit jedoch nicht über diesen Weg erhalten werden. So waren die ApTi-Komplexe auf die entsprechenden Chlorido-Derivate beschränkt, die entweder durch Abspaltung von HCl^[29c] oder über Amineliminierung mit (Me₂N)TiCl₃^[14], (Et₂N)TiCl₃^[16c] oder TiCl₄/Et₃N^[16c] als Vorstufen synthetisiert werden konnten und im Vergleich zu ihren Zr-Derivaten höhere Aktivitäten erzielten.^[19] Erst über den daraus resultierenden ApTiCl₃(HNMe₂)-Komplex (Abbildung 10d) gelang es Noor et al.^[14] 2011 mit anschließender Alkylierung über ein Benzylgrignard-Reagenz, Zugang zu einem ApTiBn₃-Komplex mit vergleichsweise geringen Ausbeuten zu erhalten.



Abbildung 11: Ausgewählte Beispiele für Kombinationen mit Ap-Liganden und deren Anwendung in der Polymerisation / Oligomerisation von Ethylen.

Ebenfalls 2011 kombinierte Haas^[36] Ap- mit Cp-Liganden über Alkaneliminierung an einem Hafniumalkyl-Komplex (Abbildung 11a), der in der KKTP einen hohen Anteil an Aluminium (TEAL) tolerierte und zu aluminiumendfunktionalisiertem PE führte. 2013 wurden durch die Arbeitsgruppe um Kempe^[37] weitere Kombinationen mit Ap-Liganden, basierend auf Zirconium und Hafnium, veröffentlicht. Neben einem Diphenylphenolat-Liganden (Abbildung 11b), der wenig Auswirkung auf die Polymerisation zeigte, wurden die Einflüsse der Phosphiniminato- (Abbildung 11c) und Imidazolidin-2-iminato-Liganden (Abbildung 11d) ausgiebig untersucht. Von diesen beiden letztgenannten Systemen erwiesen sich die Kombination der Ap- und Ii-Liganden als äußerst interessant, was unter anderem eigene Vorarbeiten^[38] bestätigen. Hier konnte neben einer enormen Erhöhung der Aktivität auch eine Erniedrigung der Kettenlänge hin zur Oligomerisation von Ethylen beobachtet werden. Daraus ergibt sich als ein weiteres, wichtiges Beispiel für N-Liganden die Klasse der Ii-Liganden. Bereits 1997 beschäftigte sich Kuhn et al.^[39] mit der Synthese von Ii-Komplexen des Titans. Dabei setzte dieser einen N-Silylierten 1,3-Dimethylimidazolin-2-iminato-Liganden (NSiMe₃-Ii) zunächst mit TiCl₄ um, wodurch ein Zweikern-Komplex entstand, der sich anschließend durch Zugabe von Acetonitril in den einkernigen Titan-Komplex (Abbildung 12a) spalten ließ. 2002 kombinierte Kretschmer et al.^[15] einen Ii-Liganden mit einem Cp-Liganden. Die Synthese dieser Verbindung (Abbildung 12b) erfolgte einerseits über eine Salzmetathese ausgehend von CpTiCl₃ mit dem Lithiumsalz des Imidazolidin-2-imins und anschließender Alkylierung, andererseits über Toluoleliminierung ausgehend von CpTiBn₃. Durch die Aktivierung mit Tris(pentafluorophenyl)borat (BF₁₅) gelang es Zugang zu Katalysatoren zu erhalten, die im Vergleich zu analogen Ketimiden, Phosphinimiden oder Iminoimidazolididen in der Olefinpolymerisation und Copolymerisation mit 1-Hexen höhere Aktivitäten zeigten.





Abbildung 12: Ausgewählte Beispiele für Imidazolidin-2-iminato- und Imidazolin-2-iminato-Komplexe. Es folgten weitere Arbeiten bis in das Jahr 2015 unter anderem von Tamm^[40] (Abbildung 12c) und Nomura^[23c, 41] (Abbildung 12d), die Variationen an den Cp-Liganden vornahmen und diese hauptsächlich mit verschiedenen Ii-Liganden kombinierten. Für die Synthese nutz-

ten sie hauptsächlich N-Silylierte oder lithiierte Ii-Liganden und die entsprechenden Metallhalogenide. Unter Einbezug verschiedener Kooperationen^[42] zeigten sich Halb-Titanocene in Kombination mit Ii-Liganden in der Homopolymerisation von Ethylen und Styrol, aber auch Copolymerisation von Ethylen mit beispielsweise 1-Hexen, Styrol oder Norbornen ebenfalls als sehr aktiv. Außerdem ergab der Vergleich verschiedener Präkatalysatoren in der Ethylenpolymerisation, dass durch die Erhöhung des sterischen Anspruchs am Ii-, aber auch am Cp-Liganden die Aktivität stark gesteigert werden kann.

2013 zeigte Shoken^[43] anhand von IiTiCl₃-Komplexen, dass diese selbst mit einem sehr geringen Ti / MAO Verhältnis aktive Katalysatoren in der Ethylenpolymerisation bilden können. Klosin^[44] kombinierte zeitgleich auf Zirconium und Hafnium basierende (Imino-Enamido)-Komplexe unter anderem mit Imidazolin-2-iminen (Abbildung 12e) über Alkaneliminierung. Die dabei erhaltenen Komplexe erwiesen sich in der Copolymerisationen von Ethylen mit α -Olefin bei hohen Temperauren (120 °C) als geeignet. Auch diese Arbeit bestätigt, wie bereits viele zuvor, dass es durch das Einführen eines zweiten Steuerliganden möglich ist, schnell auf eine Vielzahl neuer Präkatalysatoren zuzugreifen, die ein unterschiedliches Polymerisationsverhalten zeigen.

Die Arbeit von Haas^[45] verdeutlicht das nochmals. Neben einem Imidazolidin-2-iminato-Liganden wurden noch weitere Liganden aus der Klasse der Guanidine, Diphenylphenole und Amide durch Salzmetathese in einen TiCl₃-Präcursor eingebracht, der bereits einen Guadinato-Liganden (Gua) enthielt. Auch hier zeigte sich die größte Erhöhung der Aktivität und des Molekulargewichtes, bis hin zu Ultrahochmolekularem-Polyethylen (UHMWPE), nach der Aktivierung mit d-MAO in Kombination mit einem Ii-Liganden (Abbildung 12f). Dies steht im hochgradigen Gegensatz zur vorher erwähnten Kombination mit Ap-Liganden (Abbildung 12g), die neben Amidinato-Liganden ebenfalls in der Arbeitsgruppe um Kempe^[37b, 38] mit Ii-Liganden kombiniert wurden. Auch Klosin^[46] variierte verschiedene Iimit Amidinato-Liganden und Metallalkylen der Gruppe IV (Abbildung 12h) für den Einsatz in der Olefinpolymerisation. Außer diesen wurden weitere N-, P-, O- oder S-Liganden verwendet. Durch das Einbringen solcher Fremdatome in die Ii-Liganden gelang es ihm außerdem, diese über ein weiteres Atom an das Metall zu binden.

Bis heute finden Ii-Liganden, neben der Stabilisierung von Metallen der Gruppe IV, auch in Verbindungen mit weiteren Metallen, mitunter von höheren Oxidationszahlen, viele Anwendungen. Zudem sind neben der Copolymerisation von Ethylen und α -Olefinen, die Olefinmetathese, einschließlich Ring öffnenden und schließenden Reaktionen und die Synthese von Urea-Derivaten nur wenige Beispiele ihrer Anwendungsvielfalt.^[23b, 47]

In dieser Arbeit sollen nun die Vorteile der Kombination aus Ap- und Ii-Liganden in Verbindung mit dem sehr günstigen und nicht toxischen Metall Titan vereint werden. Auf die Synthese und Charakterisierung dieser neuen Komplexe wird im Folgenden eingegangen.

3.2. Ergebnisse und Diskussion

Um den gewünschten Katalysator zu bilden und so den Anforderungen in der Ethylenoligomerisation gerecht zu werden, ist die richtige Wahl des Präkursors ausschlaggebend. Beginnend mit dem Zentralmetall versucht man, dessen Größeneinflüsse und elektronischen Eigenschaften zu nutzen, um die Stabilität und Zugänglichkeit des aktiven Zentrums zu optimieren. Aus der Literatur^[36, 48], einem Patent der Arbeitsgruppe^[37b] und eigenen Arbeiten^[38] geht hervor, dass sich Metalle der Gruppe IV durch ihre Oxidationszahl gut für ein Vier-Liganden-System eignen. In dieser scheint Titan durch sein hohes Vorkommen in der Erdkruste^[49], in Verbindung mit seinem günstigen Preis und der geringen Toxizität^[50] am attraktivsten. Des Weiteren haben sich Titanverbindungen bereits in der Ethylenoligomerisation und -polymerisation (vgl. Kapitel 3.1.2) als sehr aktiv erwiesen.

3.2.1. Die erste Syntheseroute

Neben der guten Zugänglichkeit des Metallzentrums muss der Präkursor die Fähigkeit besitzen, einen Ligandenaustausch vorzunehmen, damit die gewählten Steuerliganden an das Metallzentrum koordiniert werden können. Da sich im Falle von Zirconium^[20] und Hafnium^[20, 35] der Weg der Alkaneliminierung als sehr effizient erwiesen hat und in der Oligomerisation Metallhalogenide nicht direkt aktiviert werden können, wird zunächst das entsprechende Metallalkyl, in Form von Tetrabenzyltitan **1**, eingesetzt. Dieses besitzt insgesamt vier Metall-Kohlenstoff-Bindungen. Zwei davon können für die Synthese des Präkatalysators verwendet werden und die beiden anderen zur Bildung des aktiven Zentrums in der anschließenden Oligomerisation.

Bei der Synthese dieser Verbindung sollte zu jeder Zeit die Temperatur von -30 °C nicht überschritten werden. Auch die Aufbewahrung sollte als Feststoff bei niedrigen Temperaturen erfolgen, da es sonst zu einer Zersetzung zum Ti^{III}-Derivat kommen kann.^[51]



Schema 6: Synthese von Tetrabenzyltitan 1 über ein Grignardreagenz (a) ausgehend von Tetrachloridotitan (b).^[51]

Für die Darstellung von **1** wird eine abgewandelte Form der Literaturvorschrift nach Zucchini^[51] verwendet. Hierzu wird zunächst das entsprechende Grignardreagenz in Form von Benzylmagnesiumchlorid bei 0 °C, bzw. Raumtemperatur in Ether synthetisiert (vgl. Schema 6a). Vier Äquivalente werden im Folgenden mit Tetrachloridotitan bei -30 °C in Hexan zur Reaktion gebracht (vgl. Schema 6b).

Der rotbraune Feststoff kann anschließend mit Hexan gewaschen und bei -27 °C zur Kristallisation gebracht werden. Aus den entstandenen Kristallen konnte, wie auch schon von Bassi^[52] und Davies^[53], mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse eine Molekülstruktur erhalten werden, die zur Vervollständigung der Analyse und zum Vergleich mit den nachfolgenden neuen Molekülstrukturen, in Abbildung 13 gezeigt ist.



Abbildung 13: Molekülstruktur (links) der Verbindung 1 mit Beschriftung (rechts). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle ausgeblendet.

Dabei kristallisiert Verbindung **1** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ und weist die in Tabelle 2 aufgelisteten relevanten Bindungslängen und Bindungswinkel auf.

Bindung	slängen	Bindungswinkel		
Ti-C ^A	2,11 (3)	C ^A -Ti-C ^C	120 (12)	
Ti-C ^B	2,61 (3)	C ^A -Ti-C ^G	115 (16)	
Ti-C ^C	2,12 (3)	C ^A -Ti-C ^E	103 (15)	
Ti-C ^D	3,10	C ^C -Ti-C ^G	104 (16)	
Ti-C ^E	2,09 (4)	C^{C} -Ti- C^{E}	103 (13)	
Ti-C ^F	2,83	C^{G} -Ti- C^{E}	109 (17)	
Ti-C ^G	2,10 (3)	Ti-C ^A -C ^B	91 (17)	
$Ti-C^H$	2,78	Ti-C ^C -C ^D	118 (18)	
		$Ti-C^G-C^H$	101 (2)	
		$Ti-C^E-C^F$	104 (2)	

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstruktur 1 im Kristall.

Das interessanteste Strukturmerkmal dieser Verbindung ist die scheinbare Existenz einer elektronischen Wechselwirkung zwischen dem Titan und den C^{β}-Atomen der Benzyle, was zu einer gewissen Abschirmung des Metallzentrums führt. Diese Wechselwirkung spiegelt sich in einem klar verkürzten Abstand von Titan zu C^B (2,61 Å), C^H (2,78 Å) und C^F (2,83 Å) wider. In Verbindung mit der Ausrichtung der Phenylringe und den Ti- C^{α} - C^{β} -Winkeln (91°, 101° und 104°), die klar unter denen eines idealen Tetraeders (109,5°)^[54] liegen, rückt die π -Elektronenwolke der C^{β}-Atome näher an das Metallzentrum heran. Dies deutet scheinbar zusammen mit den Diederwinkeln (79 ° - 91 °) zwischen den Phenylringen und den Ti- C^{α} - C^{β} -Ebenen darauf hin, dass es zu einer Überlappung der gefüllten π -Orbitale der C^{β} -Atome und der äußersten, leeren Schale des Titans kommt. Zudem führt das und eine gewisse sterische Abstoßung zu einer Abweichung des Tetraederwinkels der C^{α}-Ti-C^{α}-Werte. Die Elektronenverschiebung der C^{β}-Atome zum Titan wirkt sich auch auf die C^{α}-Atome aus. Sie können nun wiederum ihre Elektronen teilweise an die C^{β} -Atome weitergeben, was zu einer Tieffeld-Verschiebung der Protonenresonanz (2,81 ppm, Abbildung 14) der C^α-Atome im ¹H-NMR-Spektrum, gegenüber anderen Benzyl-Derivaten mit metallähnlichen Elektronegativitäten, führt.^[52]



Abbildung 14: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Verbindung 1 in Benzol-D₆.

Neben dem besagten Singulett der CH₂-Gruppen (1, 2,81 ppm), das im Gegensatz zur Molekülstruktur auf Äquivalents in Lösung hinweist, liegt weiter Tieffeld das Dublett für die ortho-Wasserstoffe der Benzylringe (3, 7, 6,62 ppm). Die restlichen Wasserstoffe des Aromaten spalten als Tripletts im Bereich von 6,92 - 7,11 ppm auf.

Das ApTiBn₃-System

Zu jeweils einem Äquivalent der Metallkomplexvorstufe 1 werden nun bei -20 °C äquimolar die Ap-Liganden A-E zugegeben. Die hierbei erhaltenen Komplexe 1A-1E werden in Schema 7 gezeigt.



Schema 7: Syntheseroute für Aminopyridinatotribenzyltitan-Komplexe 1A-1E über Toluoleliminierung bei -20 °C in Hexan.

Die entstehende rotbraune Lösung wird nach 24 h Reaktionszeit bei -20 °C auf Raumtemperatur erwärmt, filtriert und das Lösemittel entfernt. Die Produkte werden als dunkle Feststoffe, mit einer Ausbeute von ca. 95 % isoliert und mittels ¹H-, ¹³C-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Um geeignete Kristalle für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse zu erhalten, werden ca. 50 mg in 0,5 mL Toluol mit wenigen Tropfen Benzol gelöst, mit Hexan überschichtet und bei -27 °C gelagert. Die hieraus gewonnenen dunkelroten Kristalle können durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden. Die Verbindungen **1A-1E** sollten ebenfalls als Feststoff bei niedrigen Temperaturen gelagert werden, obwohl die Temperaturstabilität durch das Einbringen des Ap-Liganden erhöht wird.

Bei der Verwendung von **1** als Vorstufe und einer exakt stöchiometrischen Einsetzung des Liganden, kommt es hier zu keiner Mehrfachkoordination an das Metallzentrum, was auf die zuvor beschriebene Abschirmung des Titans durch die Bn-Liganden zurückzuführen ist. Auch die sehr guten Ausbeuten sprechen für die in Schema 7 gezeigte Syntheseroute. So zeigt die bereits postulierte Synthese^[14] von **1C**, ausgehend von (Me₂N)TiCl₃, nach der Reaktion mit **C** und der Alkylierung mit einem Benzyl-Grignard eine im Vergleich geringere Ausbeute von 55 %.

Dass es sich bei dem System hier um ein Mono-Ap-System handelt, geht klar aus dem ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **1A** in Abbildung 15 hervor.



Abbildung 15: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Verbindung 1A in Benzol-D₆.

Charakteristisch für die erfolgreiche Koordination des Liganden **A** ist neben den beiden Singuletts bei 2,22 ppm (8) und 2,25 ppm (7,9), den überlagerten Septetts bei 2,83 ppm (21,24,27) und den beiden Dubletts bei 5,74 ppm (11) und 6,29 ppm (13), das Ausbleiben der NH-Resonanz bei 5,79 ppm. Ebenso sind für die drei verbleibenden Benzyle am Titan das Singulett bei 3,16 ppm (CH₂-Bn) und das Dublett bei 6,51 ppm (ortho-CH-Bn) kennzeichnend. Liegen nun die Integrale der beiden Dubletts (11, 13) des Ap-Liganden jeweils im Verhältnis 1:6 zu den Integralen des Singuletts (CH₂-Bn) und des Dubletts (ortho-CH-Bn) der verbleibenden Benzyle, so ist davon auszugehen, dass nur ein Ap-Ligand koordiniert ist. Diese Argumentationsreihe lässt sich ebenso mit den charakteristischen Protonenresonanzen des jeweiligen Ap-Liganden auf die Verbindungen **1B-1E** anwenden. Als weiterer Beweis kann die Röntgeneinkristallstrukturanalyse der Verbindungen **1A-1E** in Abbildung 16 angeführt werden. Diese geben einen exakten Aufschluss über den Aufbau und die räumliche Anordnung der Verbindungen im Festkörper wieder.



Abbildung 16: Molekülstrukturen der Verbindungen **1A-1E**. Die Elemente sind wie folgt codiert: Titan (rot), Kohlenstoff (orange), Stickstoff (blau) und Chlor (grün). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit werden Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle ausgeblendet.

Hierzu werden zur genaueren Beschreibung die jeweiligen Bindungswinkel und -längen in Tabelle 3 aufgeführt.



Abbildung 17: Beschriftung der zu diskutierenden Molekülstrukturen für die Komplexe **1A-1E**. Die Position der Benzyle entspricht der Position in Abbildung 16.

	1A	1 B	1C	1D	1 E
Ti-N ^A	2,305(2)	2,331(2)	2,301(5)	2,294(2)	2,2879(16)
Ti-N ^B	1,986(2)	2,003(2)	1,994(4)	2,038(2)	2,0238(15)
Ti-C ^C	2,092(3)	2,130(3)	2,085(7)	2,118(3)	2,092(2)
Ti-C ^D	3,052	3,043	2,842	3,055	2,665
$Ti-C^E$	2,083(3)	2,103(3)	2,104(6)	2,116(3)	2,1418(18)
Ti-C ^F	3,125	2,653	3,011	2,688	3,009
Ti-C ^G	2,104(3)	2,132(3)	2,103(7)	2,137(3)	2,111(2)
$Ti-C^H$	3,183	3,090	3,075	3,136	3,058
N^{A} - C^{A}	1,356(3)	1,364(3)	1,369(7)	1,359(4)	1,369(2)
N^B - C^A	1,372(3)	1,358(3)	1,368(7)	1,353(4)	1,353(2)
N^{A} - C^{A} - N^{B}	109,1(2)	109,9(2)	109,9(4)	110,1(2)	109,48(15)
N ^A -Ti-N ^B	61,84(8)	61,35(8)	62,42(18)	61,38(8)	61,70(6)
N^{A} -Ti- C^{E}	86,03(9)	102,93(10)	93,6(2)	101,52(11)	90,94(6)
N ^A -Ti-C ^G	158,48(9)	145,59(10)	149,27(19)	145,06(10)	145,62(7)
N ^B -Ti-C ^C	117,00(11)	120,01(10)	120,8(2)	120,58(11)	108,21(7)
C^{C} -Ti- C^{E}	112,72(12)	122,60(11)	121,0(2)	117,16(13)	121,60(8)
C ^C -Ti-C ^G	98,39(11)	100,27(12)	98,9(3)	99,21(13)	100,75(8)
$Ti-C^C-C^D$	116,17(18)	113,58(19)	104,2(4)	115,6(2)	95,04(12)
$Ti-C^E-C^F$	121,87(18)	94,14(16)	113,2(4)	95,2(2)	111,06(12)
Ti-C ^G -C ^H	123,70(18)	116,17(18)	117,4(4)	119,2(2)	115,18(13)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstrukturen 1A-1E im Kristall.

Bei den Verbindungen aus Abbildung 16 handelt es sich um stark verzerrte, trigonal-bipyramidale Molekülgeometrien um das Metallzentrum, die bevorzugt in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ auskristallisieren, mit Ausnahme von **1A**, die in der monoklinen $P2_1/n$ Raumgruppe vorliegt. Diese Verzerrung resultiert einerseits aus einer gewissen Spannung in der η^2 -Koordination des Ap-Liganden mit einem sehr kleinen Bindungswinkel (N^A-Ti-N^B) von etwa 62 ° und andererseits aus der sterischen Abstoßung der Liganden um das Metallzentrum herum, die in diesem Fall stark von den Resten (R¹-R³, Abbildung 17) des Ap-Liganden abhängt. Die Spitzen der Bipyramide werden dabei von N^A und C^G gebildet. Diese weisen über das Titan auch den größten Winkel (N^A-Ti-C^G) von 145 ° - 158° auf, der sich durch die Verzerrung vom idealen 180 ° Winkel^[54] unterscheidet. Auch in den Winkeln (N^B-Ti-C^C und C^C-Ti-C^E) innerhalb des trigonalen Plateaus, das durch N^B, C^C und C^E aufgespannt wird, ist die Abweichung von einem idealen 120 ° Winkel^[54], vor allem bei **1A** und **1E**, durch die Verzerrung deutlich erkennbar. Werden nun die Winkel (N^A-Ti-C^E) und (C^C-Ti-C^G) zwischen dem trigonalen Plateau und den Spitzen der Bipyramide betrachtet, ist auch hier eine
Abweichung von einem idealen 90 ° Winkel^[54] hin zu größeren Winkeln zu ersehen. Es werden scheinbar die Bn-Liganden vom stärker bindenden Ap-Liganden weggedrückt und versuchen durch eine rotierende Anordnung wieder Platz am Metallzentrum zu gewinnen. Diese Annäherung zeigt sich besonders in den Ti- C^{β} -Atomabständen (Ti- $C^{D,F,H}$) der Verbindungen 1B, 1D und 1E. Jedes dieser drei Moleküle weist einen Atomabstand auf, der sich mit ca. 2,7 Å deutlich von den beiden anderen Abständen im Molekül (ca. 3,1 Å) unterscheidet. Aus dieser Verkürzung resultiert ein ebenso kleinerer Bindungswinkel (Ti- C^{α} - C^{β}) dieser Benzyle zum Titan. Dies deutet wie bei Verbindung 1 auf eine Überlappung der Orbitale hin.^[52] Bei den Verbindungen **1A** und **1C** hingegen ist dieser Effekt nicht zu erkennen, was auf eine bessere Abschirmung des Metallzentrums durch die Substituenten an den perpendikular zum Pyridin stehenden Aromaten des Ap-Liganden hinweist. Betrachtet man nun die Bindungslängen der Ap-Liganden zum Metall, unterscheiden sich die Verbindungen 1A-1E kaum. Der Titan-N^{Pyridin}-Abstand (Ti-N^A) von ca. 2,3 Å liegt für alle Komplexe nur leicht über dem zu erwartenden Wert von 2,247(7) Å^[18b]. Der Titan-N^{Amido}-Abstand (Ti-N^B) hingegen ist mit einer Länge von 1,986(2) Å - 2,038(2) Å mindestens 0,1 Å länger als der literarische Vergleichswert einer Ti-N^{Amido}-Bindung (1,889(2) Å)^[18b], jedoch mehr als 0,1 Å kürzer als eine Ti-N^{Amidinato}-Bindung (2,12(1) Å) mit einem delokalisierten Elektronenpaar.^[18b] Auch die Bindungen zwischen den beiden Stickstoffen N^A und N^B weisen eine Besonderheit auf. Die Abstände zwischen N^A-C^A und N^B-C^A in **1B**, **1D** und **1E** sind annähernd gleich, wobei die Bindungslänge N^B-C^A kürzer als der erwartete Wert einer vergleichbaren C^{Aromat}-NH₂ Bindung (1,375(25) Å)^[18b] ist. Nur in **1A** und **1C** entspricht N^B-C^A annähernd dieser Länge. Diese Erkenntnisse ergeben keinen Hinweis auf eine Delokalisation der freien Elektronenpaare, die sich auf die Bindungslängen zum Titan hin auswirken, sondern sie verbleiben lediglich im π -Elektronensystem des Liganden. Stattdessen besteht eine typische Titan-N^{Pyridin} und eine eher schwache Titan-N^{Amido} Bindung. Zum Bindungswinkel N^{A} - C^{A} - N^{B} ist noch zu sagen, dass sich dieser mit ca. 109 ° von den erwarteten 120 ° des sp²hybridisierten C^A-Kohlenstoffs unterscheidet, was nochmals auf die besagte Spannung im Liganden Bezug nimmt. Weiterhin weist der nach der Koordination sp²-hybridisierte N^A-Stickstoff eine dafür typische planare Geometrie auf.^[18b]

Folglich konnten die fünf Ap-Liganden gut in die Vorstufe **1** eingebracht und die daraus resultierenden Verbindungen vollständig charakterisiert werden. Im Folgenden wird nun versucht einen Ii-Liganden an die Vorstufe **1** zu koordinieren.

Das IiTiBn-System

Für die Durchführung wird ebenfalls die Toluoleliminierung gewählt. Hier kann durch das eingesetzte Verhältnis von Vorstufe **1** zum Ii-Liganden gesteuert werden, wie oft dieser an das Metallzentrum koordiniert. Wird beides stöchiometrisch im Verhältnis 1:1 eingesetzt, erhält man die Mono-Ii-Systeme **1F** und **1G** (vgl. Schema 8a). Setzt man allerdings den Liganden im doppelten Überschuss ein, führt das zu Komplex **1F**₂.



Schema 8: a) Allgemeine Syntheseroute für IiTiBn₃-Komplexe über Toluoleliminierung bei -20 °C. b) Ausgewählte Komplexe 1F, $1F_2$ und 1G.

Über die in Schema 8a gezeigte Syntheseroute werden die Verbindungen **1F** und **1G** als oranger bzw. **1F**₂ als gelber Feststoff, mit Ausbeuten größer 90 % erhalten. Um für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erlangen, wird der Feststoff in Toluol gelöst, mit Hexan überschichtet und bei -27 °C zur Kristallisation gebracht. Somit konnten die Verbindungen **1F**, **1F**₂ und **1G** vollständig mittels ¹H-, ¹³C-NMR-Spektroskopie und Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

Die dabei gewonnenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 18 gezeigt und liegen in einer triklinen $P\overline{1}$ (**1F**) und monoklinen $P2_1/c$ (**1G**) Raumgruppe vor.



Abbildung 18: Molekülstrukturen der Verbindungen **1F** und **1G**. Die Elemente sind wie folgt codiert: Titan (rot), Kohlenstoff (orange) und Stickstoff (blau). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome, Lösemittelmoleküle und Fehlordnungen ausgeblendet.



Abbildung 19: Beschriftung der zu diskutierenden Molekülstrukturen für die Komplexe **1F** und **1G**. Die Position der Benzyle entspricht der Position in Abbildung 18.

	1 F	1G
Ti-N ^C	1,769(9)	1,784(2)
Ti-C ^C	2,138(9)	2,139(3)
Ti-C ^D	2,657(9)	2,514(3)
Ti-C ^E	2,142(10)	2,154(3)
Ti-C ^F	3,117	3,047
Ti-C ^G	2,101(11)	2,111(3)
$Ti-C^H$	2,927	2,924
$C^{B}-N^{C}$	1,302(13)	1,293(4)
N ^C -Ti-C ^C	108,8(4)	107,25(12)
C ^C -Ti-C ^G	108,9(5)	104,96(13)
Ti-N ^C -C ^B	176,9(7)	178,2(2)
Ti-C ^C -C ^D	93,0(6)	86,74(18)
$Ti-C^E-C^F$	116,8(7)	112,8(2)
$Ti-C^G-C^H$	109,0(6)	108,1(2)

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Molekülstrukturen 1F und 1G im Kristall.

Die Bindungswinkel N^C-Ti-C^C und C^C-Ti-C^G aus Tabelle 4 weisen für **1F** eine annähernd ideale und für 1G eine leicht verzehrte Tetraeder-Geometrie um das Titan auf. Die Anordnung der Bn-Liganden, mit ihrer rotierenden Ausrichtung und einem verkürzten Ti-C^β-Bindungsabstand (Ti-C^D) sowie dem dazugehörigen kleineren Bindungswinkel (Ti-C^C-C^D), entspricht denen der ApTiBn₃-Verbindungen. Dabei weist 1G einen so kurzen Abstand (2,514 Å) und kleinen Winkel (87 °) auf, dass es zu einer klaren Annäherung des nun η^2 koordinierten Bn-Liganden an das Metallzentrum kommt. Auch bei den gebundenen Ii-Liganden lässt sich mit 1,769(9) Å (1F) und 1,784(2) Å (1G) ein kürzerer Bindungsabstand (Ti-N^C) als für eine gewöhnliche Ti-N-Einfachbindung feststellen, der nach Nomura^[41a] unter anderem von den Resten R¹ und R² (Abbildung 19) beeinflusst wird. Zusammen mit den annähernd linearen Bindungswinkeln (Ti-N^C-C^B) von 176.9(7) $^{\circ}$ (1F) und 178.2(2) $^{\circ}$ (1G), deutet dies auf die, bereits in Kapitel 3.1.1 angesprochene, starke π -Donorweirkung des Stickstoffs (N^C) zum Titan hin. Auch die erwähnte zwitterionische Resonanzstruktur (Schema 4) lässt sich über die ca. 0,1 Å kürzeren C^B-N^{D,E}-Abstände, im Vergleich zu den verbleibenden N-C-Bindungslängen im Imidazolidin-Ring und den nahezu planaren N^D- und N^E-Stickstoffen erkennen.^[55]

Diese zwitterionische Resonanzstruktur zeigt sich auch bei den beiden Liganden **F** in der Struktur **1F**₂ (Abbildung 20), welche ebenfalls in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ auskristallisiert.



Abbildung 20: Molekülstruktur (links) der Verbindung $1F_2$ mit zugehöriger Beschriftung (rechst). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. R¹, R² = 2,6-Me₂C₆H₃.

Bindungslängen		Bindun	gswinkel
Ti-N ^C	1,8256(18)	N ^C -Ti-C ^C	107,11(9)
Ti-N ^C '	1,8301(17)	N ^C -Ti-N ^C	116,62(9)
Ti-C ^C	2,141(2)	$N^{C^{*}}$ -Ti- C^{C}	112,68(9)
Ti-C ^D	3,099	$Ti-N^C-C^B$	167,98(17)
Ti-C ^E	2,131(3)	$Ti-N^{C^{*}}-C^{B^{*}}$	168,47(17)
Ti-C ^F	3,143	Ti-C ^C -C ^D	116,71(16)
$C^{B}-N^{C}$	1,279(3)	$Ti-C^E-C^F$	120,32(15)
$C^{B'}-N^{C'}$	1,368(3)		

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstruktur 1F2 im Kristall.

Anhand der Werte in Tabelle 5 wird der Einfluss eines zweiten Ii-Liganden ersichtlich. So zeigt **1F**₂, im Vergleich zu **1F**, längere Ti-N^C-Bindungsabstände (1,8256(18) Å, 1,8301(17) Å) und kleinere Ti-N^C-C^B-Bindungswinkel (167,98(17) °, 168,47(17) °). Des Weiteren sind die beiden Ii-Liganden durch ihren sterischen Anspruch, in Verbindung mit der verzerrten tetraedrischen Geometrie um das Metall gezwungen, sich um ca. 90 ° verdreht zueinander anzuordnen. Dies wirkt sich auch auf die Bn-Liganden aus und spiegelt sich in größeren Ti-C^{α}-C^{β}-Winkeln wider.

Vergleicht man nun die Bindungslängen zwischen Titan und den koordinierenden Stickstoffen der Ap-Liganden (Ti-N^A = ca. 2,3; Ti-N^B = ca. 2,0 Å) mit denen der Ii-Liganden (Ti-N^C = ca. 1,8 Å), weisen letztere einen deutlich kürzeren Abstand auf. Betrachtet man diesen allerdings genauer, wird deutlich, dass der sterische Anspruch sich nicht wie beim Ap-Liganden am koordinierenden Stickstoff befindet, sondern ein Kohlenstoff-Atom (C^B) weiter entfernt sitzt. Durch diese größere Entfernung (Ti-C^B, ca. 3,07 Å) des sterischen Anspruches kann der Ii-Ligand das Metallzentrum weniger Abschirmen, wodurch es zu der zuvor beschriebenen stärkeren Annäherung eines Bn-Liganden und der geringer verzerrten Geometrie kommt.

Nach dem erfolgreichen Einbringen eines Steuerliganden (A-I) an die Vorstufe 1 wird nun versucht, die Ap- mit den Ii-Steuerliganden zu kombinieren. Hierbei wird zunächst, von der Verbindungen 1A ausgehend, der Ii-Liganden F äquimolar zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von einem Tag bei RT wird die Reaktionslösung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert. Diese zeigt neben den möglichen Verschiebungen des gewünschten Produkts eine Vielzahl weiterer Signale. Unter anderem wird das NH-Signal des freien Ap-Liganden A klar erkennbar. Die Erkenntnisse aus der Analyse der Molekülstruktur 1A, die auf eine

schwache Bindung der Ap-Liganden hindeutet, lässt darauf schließen, dass der koordinierende Ligand **F** den bereits gebundenen Ap-Liganden verdrängt. Auch die Rückreaktion von **1F** mit **A** erwies sich als schwierig. Als weitere Nebenreaktion kann es bei Raumtemperatur zu einer CH-Aktivierung kommen. Die Durchführung bei niedrigen Temperaturen zeigte nach 3 Tagen ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg, da im Reaktionsgemisch überwiegend nur die Edukte und der freie Ap-Ligand nachweisbar waren. Diese Ligandaustauschreaktion erschwert die Synthese des Zielkomplexes erheblich, weshalb nach einer neuen Syntheseroute für die gewünschten Ap-Ii-Systeme gesucht werden musste.

3.2.2. Die zweite Syntheseroute

Um diesen Ligandenaustausch zu umgehen, wird die Syntheseroute nach Noor et al.^[14] in Betracht gezogen. Hierbei handelt es sich, wie bereits beschrieben, um eine Amineliminierungsreaktion, ausgehend von (Me₂N)TiCl₃ und dem Liganden C, mit anschließender Alkylierung zu Verbindung **1C**. Für die Einführung eines zweiten Liganden ebenfalls über Amineliminierung, wird von (Me₂N)₂TiCl₂ (**2**) ausgegangen, das über eine Komproportionierung von TiCl₄ und (Me₂N)₄Ti im Verhältnis 1:1 synthetisiert werden kann (Schema 9a). Zu **2** wird zunächst bei RT ein Äquivalent des Liganden C gegeben (Schema 9b), wodurch sich nach Abspaltung von Dimethylamin die Verbindung **2C** bildet.



Schema 9: Darstellung der Verbindung 2C über eine Amineliminierungsreaktion.

Nach entfernen des Lösemittels, weist das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **2**C in Abbildung 21 dessen spezifische Resonanzen auf.



Abbildung 21: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Verbindung 2C in Benzol-D₆.

Das Ausbleiben der N*H*-Resonanz des Liganden C bei 5,92 ppm kennzeichnet eine erfolgreiche Deprotonierung und Koordination an das Titan hin. Bestätigt wird dies durch das Auffinden eines Singuletts bei 1,78 ppm (35,36) mit einem Integral von 6 und dem breiten Signal bei 2,74 ppm ((Me₂)N*H*), was auf ein protoniertes Dimethylamin hindeutet. Das Singulett bei 3,44 ppm (33,34) mit ebenfalls einem Integral von 6 verweist dabei auf das verbleibende koordinierte Dimethylamin am Titan. Setzt man dieses Integral mit dem Integral des Dublett bei 5,69 ppm (14) ins Verhältnis (6:1), bestätigt dies ebenfalls das Vorliegen der Verbindung **2C**.

Das Einbringen des zweiten Steuerliganden \mathbf{F} soll anschließend mittels NMR-Experiment überprüft werden. Hierzu werden **2C** und \mathbf{F} äquimolar in Benzol-D₆ gelöst und für einen Tag bei RT zur Reaktion gebracht (vgl. Schema 10).



Schema 10: Reaktion von 2C mit F für einen Tag bei RT.

Abbildung 22 zeigt die ¹H-NMR-Spektren der Ausgangsverbindung **2**C (Abbildung 22a), den Reaktionsverlauf nach 15 Minuten (Abbildung 22b) und einen Tag (Abbildung 22c) sowie des freien Liganden **C** (Abbildung 22d).



Abbildung 22: ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, 23 °C) für die Reaktion von **2**C (**a**) mit **F** nach 15 min (**b**) und 1 Tag (**c**) im Vergleich mit dem freien Liganden C (**d**).

Bereits 15 Minuten nach Zugabe von **F** lassen sich Resonanzen des freien Liganden **C** (Pfeile) mit dem signifikanten N*H*-Signal bei (6,1 ppm) nachweisen. Nach einer Woche war eine Farbänderung von orange nach gelb zu beobachten, wobei sich unter anderem gelbe Kristalle bildeten. Diese konnten mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Hierbei handelt es sich um Dichloridobis(imidazolidin-2-iminato)titan (**2F**₂), das in der monoklinen Raumgruppe P2/c auskristallisiert. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 23 dargestellt.



Abbildung 23: Molekülstruktur (links) der Verbindung **2F**₂ mit zugehöriger Beschriftung (rechts). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet. R^1 , $R^2 = 2,6$ -Me₂C₆H₃.

Bindungslängen		Bindun	gswinkel
Ti-N ^C	1,7917(11)	N ^C -Ti-Cl	107,64(4)
Ti-N ^C '	1,7917(11)	N ^C -Ti-Cl [']	111,97(4)
Ti-Cl	2,2880(4)	N ^C -Ti-N ^C	110,59(7)
Ti-Cl [']	2,2880(4)	Cl-Ti-Cl [']	107,03(2)
$C^{B}-N^{C}$	1,2900(16)	$Ti-N^C-C^B$	170,03(10)
$C^{B`}\text{-}N^{C`}$	1,2900(16)		

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstruktur $2F_2$ im Kristall.

Aus den Bindungslängen und -winkeln der Tabelle 6 geht hervor, dass es sich auch bei **2F**₂ um eine verzerrte tetraedrische Geometrie handelt. Der in diesem Fall geringe Platzanspruch, in Verbindung mit der elektronenziehenden Eigenschaft der beiden Cl-Liganden, äußert sich in einem verkürzten Ti-N^C-Bindungsabstand (1,7917(11) Å) im Vergleich zu **1F**₂. Des Weiteren spiegelt dieser in Verbindung mit dem annähernd linearen Ti-N^C-C^B-Bindungswinkel von 170,03(10) ° die π -Donorwirkung des Liganden zum Titan hin wider. Neben der parallelen Anordnung der Ii-Liganden zeigen diese auch hier eine zwitterionische Resonanzstruktur, was durch die kürzeren C^B-N^{D,E}-Abstände (1,3615(16) Å) und die nahezu planaren N^Dund N^E-Stickstoffe mit einer Winkelsumme von 358,17 ° belegt wird.

Durch die oben genannten Experimente konnten neben dem freien Liganden C, 2F₂ als weiteres Nebenprodukt charakterisiert werden. Somit erscheint neben der Alkan- auch die Amineliminierung als Koordinationsmethode für den zweiten Steuerliganden als ungeeignet, was die Entwicklung einer gänzlich neuen Syntheseroute zwingend notwendig macht.

3.2.3. Die dritte Syntheseroute

Eine Möglichkeit ist die Modifikation der Vorstufe **1**, die eine weitere Art der Koordination bieten soll. Deshalb wird Tribenzyltitanchlorid (**3**) als neue Vorstufe gewählt. Diese besitzt neben drei Bn-Liganden, die zur Einführung des Ap-Liganden mit hohen Ausbeuten und zur späteren Verwendung in der Oligomerisation wichtig sind, einen Chlorido-Liganden (Cl). Über diesen wird nun versucht, den zweiten Steuerliganden mittels dessen Lithiumsalzes (LiIi) einzubringen. Diese Verbindung wurde ebenfalls von Giannini^[51] bereits publiziert, der TiBn₄ mit einem Äquivalent Hydrogenchlorid umsetzte. In der vorliegenden Arbeit wird allerdings eine Komproportionierung aus **1** und TiCl₄ im Verhältnis drei zu eins bei niedriger Temperatur gewählt (vgl. Schema 11). Besonders beim Umgang mit dieser Vorstufe besteht die Gefahr von radikalischen Nebenreaktionen und somit der Bildung von Ti^{III}. Deshalb sollte bei dieser Reaktion besonders auf die Einhaltung der Temperatur geachtet werden.^[51]



Schema 11: Synthese von Tribenzyltitanchlorid (**3**) über eine Komproportionierung von Tetrabenzyltitan und Tetrachloridotitan.

Durch die Verwendung von Hexan anstatt von Toluol bei -40 °C fällt das Produkt während der Synthese sofort aus, wodurch die Bildung eines Ti^{III}-Derivates weitestgehend verhindert wird. Der dunkelrote Feststoff wird mit wenig Hexan gewaschen. Nachdem das Lösemittel vollständig entfernt wurde, liegt Verbindung **3** mit einer Ausbeute von 85 % vor. Das ¹H-NMR-Spektrum des hierbei entstandenen rotenbraunen Reaktionsproduktes wird in Abbildung 24 dargestellt.



Abbildung 24: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Verbindungen 3 in Benzol-D₆.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt für die CH_2 -Gruppen (1) der Benzyle ein Singulett bei 3,13 ppm, was ebenfalls auf drei äquivalente Benzyle in Lösung hinweist und im Gegensatz zu den Resonanzen bei Verbindung **1** (2,81 ppm) weiter Tieffeld verschoben ist. Des Weiteren ist für die ortho- (3, 6,61 ppm) ein Dublett, für die para- (5, 6,93 ppm) und metha-CH-Gruppen (4, 7,04 ppm) jeweils ein Triplett zu erkennen. Um Vorstufe **3** genauer charakterisieren zu können, wird das rotbraune Pulver in Toluol gelöst, mit Hexan überschichtet und bei -20 °C zur Kristallisation gebracht. Die erhaltenen Kristalle werden mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht. Daraus entsteht die in Abbildung 25 gezeigte neue Molekülstruktur, die das Vorliegen der Verbindung **3**, welche in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ auskristallisiert, bestätigt.



Abbildung 25: Molekülstruktur (links) der Verbindung **3** mit Beschriftung (rechts). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet.

Bindungslängen		Bindun	gswinkel
Ti-Cl	2,2797(7)	C ^A -Ti-Cl	132,15(8)
Ti-C ^C	2,076(3)	C ^C -Ti-Cl	106,41(8)
$Ti-C^E$	2,078(3)	C ^C -Ti-C ^A	102,37(12)
Ti-C ^A	2,107(3)	C^{C} -Ti- C^{E}	98,50(13)
Ti-C ^D	2,896	C ^E -Ti-Cl	104,26(9)
Ti-C ^F	2,780	C ^E -Ti-C ^A	108,32(12)
Ti-C ^B	2,458(2)	$Ti-C^A-C^B$	85,02(15)
		Ti-C ^C -C ^D	107,68(19)
		$Ti-C^E-C^E$	101,38(18)

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstruktur 3 im Kristall.

Aus den ausgewählten Bindungswinkeln C^C-Ti-Cl (106,41(8) °), C^E-Ti-Cl (104,26(9) °) und C^E-Ti-C^A (108,32(12) °) in Tabelle 7 geht eine verzerrte, tetraedrische Molekülgeometrie um das Metallzentrum hervor. Dabei rotieren die Bn-Liganden nicht wie bei den zuvor besprochenen Verbindungen in eine Richtung, sondern zeigen zueinander. Bei dieser Anordnung wird die Annäherung der Liganden an das Metallzentrum begünstigt, was auch hier zu einer elektronischen Wechselwirkung zwischen dem Titan und dem C^β-Atomen führt. Diese Wechselwirkung spiegelt sich vor allem in einem klar verkürzten Ti-C^B-Abstand (2,458(2) Å) und einem kleineren Ti-C^A-C^B-Bindungswinkel (85,02(15) °) wider. Auch der Ti-Cl-Abstand ist mit 2,2797(7) Å etwas kürzer als der literarische Vergleichswert von 2,305 Å.^[56]

Das ApTiClBn₂-System

An die Vorstufe **3** kann nun analog zur ersten Syntheseroute ein Ap-Ligand mittels Alkaneliminierung koordiniert werden (vgl. Schema 12).



Schema 12: Syntheseroute für die ApTiClBn₂-Komplexe **3A-3E** über Toluoleliminierung bei -20 $^{\circ}$ C in einer Mischung aus Toluol und Hexan.

Hierzu wird zu einem Äquivalent der Verbindung 2 in Toluol jeweils ein Äquivalent der Liganden A-E in Hexan bei -20 °C zur Reaktion gebracht. Auch hier ergeben sich nach drei Tagen Reaktionszeit, mit anschließender Aufarbeitung des dunkelroten Feststoffes, Ausbeuten größer 95 %. Ebenso ist nach der Koordination des Ap-Liganden eine Verbesserung der Temperaturstabilität zu erkennen. Die Kristallisation erfolgt analog zu den Verbindungen **1A-1E** und ergibt rotbraune Kristalle. Analysiert man diese mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, zeigen sich für die Komplexe **3A-3E** charakteristische Verschiebungen. In Abbildung 26 ist hierzu das ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes **3A** beispielhaft abgebildet.



Abbildung 26: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Verbindung 3A in Benzol-D₆.

Die Verschiebungen des Ap-Liganden in Komplex **3A** unterscheiden sich nur geringfügig von **1A**. Es ergibt sich lediglich eine Hochfeld-Verschiebung der Protonenresonanz 7-9 zu 2,18 ppm und eine Vergrößerung des Abstandes zwischen den aromatischen Protonen *11* und *13*. Den größten Einfluss hat der Austausch eines Bn- durch einen Cl-Liganden allerdings auf die verbleibenden beiden Bn-Liganden. So kommt es im Vergleich mit dem Singulett der CH₂-Gruppen bei Komplex **1A**, hier bei **3A**, zu einer Aufspaltung in zwei Dubletts (3,16 ppm, 3,31 ppm), für die nun nicht mehr äquivalenten, diastereotopen Protonenpaare. Außerdem erfolgt eine Tieffeldverschiebung des Dubletts der *H*^{ortho}-Protonen (6,77 ppm).

Als weitere Charakterisierungsmethode kann auch hier die Röntgeneinkristallstrukturanalyse herangezogen werden. Aus dieser ergeben sich fünf neue Molekülstrukturen, die in Abbildung 27 abgebildet sind.



Abbildung 27: Molekülstrukturen der Verbindungen **3A-3E**. Die Elemente sind wie folgt codiert: Titan (rot), Kohlenstoff (orange), Stickstoff (blau) und Chlor (grün). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit werden Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle ausgeblendet.

Diese neuen Molekülstrukturen liegen überwiegend in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ vor, mit Ausnahme von **3A** und **3E**, die wie schon **1A**, in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ auskristallisierten. Betrachtet man für diese Strukturen die Bindungswinkel und -längen in Tabelle 8 genauer, sind auch hier gewisse Unterschiede zu den Verbindungen **1A-1E** erkennbar.



Abbildung 28: Beschriftung der zu diskutierenden Molekülstrukturen für die Komplexe **3A-3E**. Die Position der Benzyle entspricht der Position in Abbildung 27.

	3A	3B	3 C	3D	3 E
Ti-N ^A	2,244(2)	2,252(2)	2,255(5)	2,2347(19)	2,270(3)
Ti-N ^B	1,987(2)	1,978(2)	1,953(5)	1,9834(17)	2,001(3)
Ti-Cl ^A	2,2463(13)	2,2588	2,236(2)	2,2443(11)	2,2342(12)
Ti-C ^C	2,100(3)	2,113(2)	2,103(7)	2,105(2)	2,106(3)
Ti-C ^E	2,111(3)	2,124(2)	2,132(6)	2,117(2)	2,142(3)
Ti-C ^D	2,741	3,043	2,704(6)	2,651(2)	2,508(3)
Ti-C ^F	3,052	2,639(2)	2,949	3,033	2,947
N^{A} - C^{A}	1,365(3)	1,357(3)	1,363(8)	1,358(3)	1,360(4)
N^B - C^A	1,361(3)	1,363(3)	1,373(7)	1,359(3)	1,364(4)
N^{A} - C^{A} - N^{B}	109,7(2)	109,4(2)	107,9(5)	109,55(16)	109,7(2)
N ^A -Ti-N ^B	63,25(9)	62,91(8)	62,92(19)	63,18(6)	62,47(10)
N ^A -Ti-Cl ^A	156,35(7)	155,61(6)	159,54(14)	154,07(5)	156,37(8)
N^{A} -Ti- C^{E}	94,34(11)	96,62(9)	86,9(2)	92,51(8)	86,72(11)
N ^B -Ti-C ^C	119,04(12)	116,26(9)	112,4(2)	118,66(8)	105,42(12)
C ^C -Ti-Cl ^A	99,38(9)	98,90(7)	99,82(18)	98,31(7)	98,61(11)
C^{C} -Ti- C^{E}	116,89(12)	118,91(10)	121,1(3)	119,27(9)	125,00(13)
Ti-C ^C -C ^D	98,75(19)	114,45(16)	97,0(4)	94,08(14)	87,1(2)
$Ti-C^E-C^F$	115,06(19)	92,40(14)	108,3(4)	114,07(15)	107,3(2)

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstrukturen 3A-3E im Kristall.

So ändert sich zunächst auch hier, durch das Einbringen des η²-Ap-Liganden und somit einer weiteren Koordination am Titan, die Molekülgeometrie um das Metallzentrum von einem leicht verzerrten Tetraeder (**2**) zu einer stark verzerrten, trigonalen Bipyramide. Ihre axialen Spitzen bildet zum einen der Stickstoff des Pyridins (N^A) und zum anderen der Cl-Ligand (Cl^A). Die Verzerrung dieser Geometrie macht sich vor allem im N^A-Ti-Cl^A-Winkel bemerkbar. So weichen die hierfür erhaltenen Winkel zwischen 154,07(5) ° und 159,54(14) ° deutlich von einem idealen 180 °-Winkel^[54] ab und sind für **3B**-**3E** um ca. 10 ° größer als bei **1B**-**1E**. Wie bereits bei den Molekülstrukturen **1A**-**1E** erwähnt, weichen auch hier die Winkel innerhalb des trigonalen Plateaus (N^B-Ti-C^C und C^C-Ti-C^E), das durch die äquatorialen Atome N^B, C^C und C^C gebildet wird, von den Idealwerten^[54] ab. Ebenso verhalten sich die Winkel N^A-Ti-C^E und C^C-Ti-Cl^A. Im weiteren Vergleich sind in den Bindungslängen (N^A-C^A und N^B-C^A) und -winkeln (N^A-C^A-N^B und N^A-Ti-N^B) des Ap-Liganden kaum Unterschiede festzustellen. Lediglich die Ti-N^A-Bindungslängen (ca. 2,25 Å) sind im Vergleich zu **1A**-**1E** (2,30 Å) etwas kürzer, der Winkel N^A-C^A-N^B mit 107,9 ° speziell für **3C** etwas kleiner und der Winkel N^A-Ti-N^B (ca. 63 °) im Durchschnitt um 1 ° größer. Den größer

Einfluss hat der neue Cl-Ligand, wie auch bei Vorstufe **3**, auf die verbleibenden Bn-Liganden. Diese ordnen sich zwar wie bei **1A-1E** wieder in einer Richtung an, können sich aber durch den geringen Platzanspruch und durch die elektronischen Einflüsse des Cl-Li-ganden dem Metallzentrum stärker nähern. Dies spiegelt sich ebenso in ihren Bindungslängen und -winkeln wider. So sind die Ti-C^β-Abstände im Allgemeinen für die Strukturen **3A-3E** kürzer als für **1A-1E**, jedoch länger als für **3**. Derselbe Trend ist auch für die dazugehörigen Winkel Ti-C^α-C^β erkennbar. Besonders stark ist dies bei **3A** ausgeprägt. Hatten die Bn-Liganden in **1A** noch drei etwa gleich große Ti-C^β-Abstände von ca. 3,1 Å, so sticht bei **3A** der verkürzte Ti-C^D-Abstand mit 2,7 Å deutlich hervor. Vergleicht man schließlich noch die Ti-Cl^A-Bindungslängen, sind diese bei **3A-3E** etwas kürzer als bei **3**, jedoch nahezu um 0,1 Å kürzer als der durchschnittliche Literaturwert von 2,305 Å^[56].

Das ApIiTiBn₂-System

Über den Cl-Liganden (Cl^A) soll nun mittels Salzmetathese ein Ii-Ligand als zweiter Steuerligand eingeführt werden, wobei die Liganden **F-H** zuvor lithiiert werden.



Schema 13: Lithiierung der zweiten Steuerliganden F-H zu FLi-HLi.

In Schema 13a wird die allgemeine Syntheseroute für FLi bis HLi gezeigt. Dazu werden zu einem Äquivalent der Liganden F-H in Hexan bei 0 °C, jeweils 1,1 Äquivalente Buthyllithium (BuLi) gegeben. Nach ca. 2 h kann die Reaktionslösung filtriert und das Lösemittel entfernt werden. Nach dem Waschen mit etwas Hexan liegen die Lithiumsalze der Liganden FLi-HLi (vgl. Schema 13b) als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von ca. 85 % vor. Diese können anschließend äquimolar mit den Komplexen 3A-3E umgesetzt werden. In Schema 14 wird dies beispielhaft für Ligand FLi gezeigt.



Schema 14: Syntheseroute für ApIiTiBn₂-Komplexe **4AF-4EF** über Salzeliminierung bei -20 $^{\circ}$ C in einer Mischung aus Toluol und Hexan.

Zu einer gekühlten Toluol-Lösung der eingesetzten Titanverbindung (**3A-3E**) wird 1 Äquivalent des Liganden **FLi**, gelöst in Hexan, sehr langsam bei -20 °C zugetropft und für eine Stunde bei RT gerührt. Das dunkelrote Reaktionsprodukt wird zur Abtrennung von LiCl filtriert, das Lösemittel entfernt und der erhaltene Feststoff mit Hexan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösemittels liegt das Produkt (**4AF-4EF**) als dunkelroter Feststoffe mit einer Ausbeute von ca. 73 % vor und kann vollständig mittels ¹H-, ¹³C-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Geeignete Kristalle für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse können, aus einer konzentrierten Toluol-Lösung mit wenigen Tropfen Benzol und Überschichtung mit Hexan, bei -20 °C erhalten werden.

Durch die erfolgreiche Einführung des zweiten Steuerliganden kann die Stabilität des Systems stark erhöht werden, sodass es nun bei RT für einige Stunden selbst in Lösung stabil ist.

In Abbildung 29 wird beispielhaft das ¹H-NMR-Spektrum für Verbindung **4AF** in Brombenzol-D₅ gezeigt. Durch die Verwendung von Brombenzol-D₅ lässt sich die Aufspaltung der beiden diastereotopen Protonenpaare besser als in Benzol-D₆ darstellen. Liegt die nun weiter Hochfeld verschobene Resonanz der beiden CH_2 -Bn Gruppen in Benzol-D₆ unter der Methylresonanz (2,19 ppm) des Ii-Liganden, ist diese hier bei 2,22 ppm klar erkennbar. Als weiterer Unterschied lässt sich der Platzwechsel des Singuletts bei 3,61 ppm mit dem Septett bei 3,49 ppm feststellen.



Abbildung 29: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Verbindung 4AF in Brombenzol-D₅.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Protonenresonanzen dieser Verbindung (4AF) mit denen der Vorstufe (3A), werden im Folgenden die Verschiebungen in Benzol-D₆ gezeigt und diskutiert. Ein gutes Indiz für eine erfolgreiche Koordination des Liganden FLi an den Komplex **3A** ist das Vorhandensein des CH₂-Singuletts für die vier Protonen (31, 32) im Rückgrad des Ii-Liganden bei 3,04 ppm. Dieses ist durch die Koordination an das Titan ins Hochfeld verschoben und spaltet wegen der Rotation um die Ti-N^{Ii}-Bindung nicht auf. Ein weiteres Indiz ist das Auseinanderdriften der beiden metha-Protonensignale (11, 5,44 ppm und 13, 6,55 ppm) des Pyridins, in deren Mitte sich das stark hochfeldverschobene Dublett (H^{ortho}-Bn, 6,13 ppm) der beiden verbleibenden Bn-Liganden platziert. Zeigen nun die Integrale dieser Resonanzen ein Verhältnis von 4 (3,04 ppm) : 1 (5,44 ppm) : 4 (6,13 ppm) : 1 (6,55 ppm), kann davon ausgegangen werden, dass es sich um Komplex 4AF handelt. Ein weiterer Effekt, den der Einbau des Ii-Liganden mit sich bringt, ist zum einen die Aufspaltung der CH-Resonanz der drei ⁱPr-Substituenten (21, 24 und 27) am Ap-Liganden in zwei Septetts (2,88 ppm und 3,40 ppm) und zum anderen die Aufteilung des Methylsignals des Anilinrestes (7-9) in zwei Singuletts (1,56 ppm und 2,31 ppm). Der Dacheffekt der immer noch diastereotopen Protonenpaare (CH2-Bn, 2,60 ppm und 2,19 ppm) bleibt bestehen, wobei diese nun ebenfalls stark hochfeldverschoben sind.

Um die Zusammensetzung von **4AF-4EF** eindeutig zu klären, werden auch hier neue Molekülstrukturen mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse angefertigt. Diese werden in Abbildung 30 dargestellt und deren Bindungswinkel und -längen aus Tabelle 9 diskutiert.



Abbildung 30: Molekülstrukturen der Verbindungen **4AF-4EF**. Die Elemente sind wie folgt codiert: Titan (rot), Kohlenstoff (orange), Stickstoff (blau) und Chlor (grün). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit werden Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle ausgeblendet.



Abbildung 31: Beschriftung der zu diskutierenden Molekülstrukturen für die Komplexe **4AF-4EF**. Die Position der Bn-Liganden entspricht der Position in Abbildung 30. In Verbindung **4EF** bindet das nach vorne gerichtete Bn mit C^{C} und das nach hinten gerichtete mit C^{E} an das Titan.

	4AF	4BF	4CF	4DF	4EF
Ti-N ^A	2,3684(18)	2,452(3)	2,536(3)	2,4145(19)	2,230(4)
Ti-N ^B	2,0295(18)	2,002(3)	2,019(3)	2,0201(18)	2,103(4)
Ti-N ^C	1,8203(18)	1,808(3)	1,807(3)	1,8171(19)	1,798(4)
Ti-C ^C	2,121(2)	2,146(4)	2,149(3)	2,136(2)	2,126(5)
$Ti-C^E$	2,147(2)	2,159(3)	2,130(3)	2,153(2)	2,171(5)
Ti-C ^D	3,128	3,039	3,087	3,021	3,074
Ti-C ^F	2,997	2,921	3,111	3,050	3,129
N^{A} - C^{A}	1,351(3)	1,343(4)	1,354(4)	1,349(3)	1,367(6)
N^B - C^A	1,365(3)	1,376(4)	1,373(4)	1,370(3)	1,348(6)
$N^{C}-C^{B}$	1,292(3)	1,305(4)	1,299(4)	1,300(3)	1,306(6)
N^{A} - C^{A} - N^{B}	110,15(17)	111,8(3)	111,2(3)	111,45(18)	108,9(4)
N^{A} -Ti- N^{B}	60,26(7)	59,73(11)	57,91(9)	60,09(7)	61,20(14)
N ^A -Ti-N ^C	160,48(7)	166,12(12)	164,05(10)	169,26(7)	103,59(15)
N ^A -Ti-C ^C	89,26(7)	84,38(12)	88,19(11)	82,34(7)	91,21(18)
N^{A} -Ti- C^{E}	87,49(7)	89,06(12)	84,41(11)	85,27(8)	149,20(16)
N ^B -Ti-C ^C	111,98(8)	116,24(13)	120,02(11)	112,59(8)	124,75(18)
N ^C -Ti-C ^C	106,15(8)	102,61(13)	103,07(13)	102,98(8)	104,55(18)
C^{C} -Ti- C^{E}	104,70(9)	112,12(14)	106,24(12)	110,24(11)	95,5(2)
$Ti-N^C-C^B$	165,79(16)	161,0(3)	168,6(2)	172,91(17)	165,8(3)
$Ti-C^C-C^D$	119,47(14)	113,4(2)	115,2(2)	112,04(15)	116,2(3)
$Ti-C^E-C^F$	109,92(15)	105,5(2)	117,8(2)	114,66(16)	121,0(3)

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstrukturen **4AF-4EF** im Kristall.

Die Komplex **4AF** und **4CF** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$, Komplex **4BF** in der orthorhombischen Raumgruppe *Fdd*2 und die Komplex **4DF** und **4EF** in der monoklinen Raumgruppe *P*21/*n*. Die Geometrie um das Titan-Zentrum entspricht bei allen fünf Strukturen einer verzerrten trigonalen Bipyramide. Dabei werden die axialen Positionen in Struktur **4AF-4DF** jeweils von dem Stickstoff des Pyridins (N^A) und dem bindenden Stickstoff des Ii-Liganden (N^C) eingenommen, wohingegen in **4EF** diese Positionen durch N^A und den bindenden Kohlenstoff (C^E) eines Bn-Liganden besetzt werden. Die äquatorialen Positionen werden schließlich von den verbleibenden drei bindenden Atomen gebildet. Der Wechsel des Ii-Liganden von der axialen in die äquatoriale Ebene lässt sich durch die viel kleinere sterische Hinderung des Cl-Restes (R¹, Abbildung 31) in Komplex **4EF** leicht erklären. Die Verzerrung dieser trigonalen Bipyramiden kann auch hier durch den sehr kleinen Bindungswinkel N^A-Ti-N^B (57,9 ° - 61,2 °) des η^2 -Ap-Liganden begründet werden. Dieser wird stark von den sterischen Ansprüchen an den Ap-Resten (R¹-R³, Abbildung 31) beeinflusst und spiegelt sich in einem gespannten N^A-C^A-N^B-Winkel (108,9 ° - 111,8 °) wider. Auch die Winkel zwischen den beiden axialen Positionen (149,2 ° - 169,3 °) und den drei äquatorialen Positionen (102,61 ° - 120,02 °), mit Ausnahme von **4EF** (104,54 ° - 127,00 °), weisen durch diese Verzerrung meist kleinere Werte als in einer idealen trigonalen Bipyramide (axial: 180°, äquatorial: 120°)^[54] auf. Unterscheiden sich die Komplexe **4AF-4DF** in ihren allgemein längeren Bindungsabständen Ti-N^B, Ti-N^C, Ti-C^C und Ti-C^E kaum, offenbaren diese im Ti-N^A-Bindungsabstand große Unterschiede. Diese Längenänderung kann durch den sogenannten Transeffekt erklärt werden. Hierbei wird durch die Einführung des Ii-Liganden dem Metall Elektronendichte zugeführt, wodurch die Bindung in trans-Stellung des Ii-Liganden, bedingt durch die Orbitalanordnung, geschwächt wird. Daraus resultiert eine Distanzierung des Pyridin-Restes vom Metallzentrum, was Raum für die verbleibenden Benzyle gibt. Weiterhin hat die Molekülstruktur mit den größten Resten am Pyridin (4CF) den längsten Bindungsabstand (2,536(3) Å) und die mit den kleinesten Resten (4EF) den kürzesten (2,230(4) Å). Der Ti-N^C-Abstand zeigt mit ca. 1,8 Å im Vergleich eine kürzere Bindungslänge als der Ap-Ligand. Zusammen mit einem nahezu linearen Ti-N^C-C^B Bindungswinkel von 161,0 ° bis 172,9 ° lässt dies auf die in Kapitel 3.1.1 angesprochene starke π -Donorwirkung des Stickstoffs (N^C) zum Titan hin schließen. Ebenso ist die zwitterionische Resonanzstruktur (Schema 4) in den planaren N^D- und N^E- Stickstoffen sowie den C-N-Bindungsabständen des Imidazolidins C^B-N^D und C^B-N^E (ca. 0,1 Å kürzer als die übrigen Abstände) zu erkennen. Diese besonderen Eigenschaften des Ii-Liganden erhöhen einerseits die Bindungsordnung und -stärke des N^C zum Titan und verringern gleichzeitig dessen Elektronenmangel, wodurch die Stabilität des Komplexes erhöht wird.^[45]

Allgemein kann man feststellen, dass sich durch das Einbringen des sterisch anspruchsvollen, elektronenschiebenden Ii-Liganden in das **3A-3E** System die Ap- und Bn-Liganden in den Komplexen **4AF-4DF** weiter vom Metallzentrum entfernen, was auch die nun gleichen Ti-C^β-Abstände der Bn-Liganden zeigen. In den Strukturen **4AF-4DF** wirkt sich dies in einer geringeren Spannung (N^A-C^A-N^B 110 ° - 112 °) im Ap-Liganden und somit geringeren Abweichung des axialen Winkels (N^A-Ti-N^C 160 ° - 169 °) vom Idealwert aus. Bei **4EF** hingegen ist dieser Einfluss durch den Wechsel des Ii-Liganden in die Äquatorialebene geringer. So wird im Vergleich zu **1E** und **3E** der Bindungsabsabstand Ti-N^A (2,230(4) Å) hier nur geringfügig kürzer, wobei er nun dem literarischen Vergleichswert (2,247(7) Å)^[18b] einer Ti-N^{Pyridin}-Bindung entspricht. Ti-N^B (2,103(4)Å) hingegen ist geringfügig länger als bei **1E** und **3E**, aber deutlich länger als der literarisch Vergleichswert von 1,889(2) Å^[18b] einer Ti-N^{Amido}-Bindung, was ebenfalls auf den Transeffekt des Ii-Liganden zurückzuführen ist. Auch der Winkel N^A-Ti-C^E (149,20(16) °) wird im Gegensatz zu **3E** (156,37(8) °) kleiner und zu **1E** (145,62(7) °) größer. Ebenso bleibt die Spannung im Ap-Liganden, die durch den Winkel N^A-C^A-N^B (ca. 109 °) ausgedrückt wird, bei allen drei Molekülstrukturen gleich.

Bei **4CF** ergab die Röntgeneinkristallstrukturanalyse eine weitere Besonderheit in Form einer zweiten Struktur (**4CF**[•]) im selben Kristall. Diese unterscheidet sich von **4CF** gravierend in der Anzahl der Bindungen am Titan und weist daher nun eine verzerrte tetraedrische Geometrie um dieses herum auf. Betrachtet man nun Verbindung **4CF**[•] in Abbildung 32 genauer, ist zu erkennen, dass sich die Titan-N^{Pyridin} Bindung gelöst hat.



Abbildung 32: Molekülstruktur (links) der Verbindung **4CF**[•] mit Beschriftung (rechts). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wurde Struktur **4CF** und die Wasserstoffatome ausgeblendet.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ti-N ^A	2,740	$N^{A}-C^{A}-N^{B}$	113,4(3)
Ti-N ^B	1,980(3)	N ^A -Ti-N ^B	55,20
Ti-N ^C	1,816(3)	N ^B -Ti-N ^C	110,65(12)
Ti-C ^C	2,137(3)	N ^B -Ti-C ^C	111,79(12)
$Ti-C^E$	2,137(3)	N^B -Ti- C^E	113,07(12)
Ti-C ^D	3,041	N ^C -Ti-C ^C	104,63(12)
Ti-C ^F	2,884	C^{C} -Ti- C^{E}	113,09(13)
N^{A} - C^{A}	1,362(4)	Ti-N ^C -C ^B	166,7(2)
N^B - C^A	1,376(4)	Ti-C ^C -C ^D	113,1(2)
N^{C} - C^{B}	1,298(4)	$Ti-C^E-C^F$	104,5(2)

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Molekülstruktur 4CF' im Kristall.

Der daraus resultierende Abstand der beteiligten Atome Ti und N^A entspricht nun 2,740 Å und ist um 0,2 Å länger als bei **4CF**. Dies hat einerseits eine Aufweitung des immer noch gespannten N^A-C^A-N^B Winkels um 2 ° und andererseits die Annäherung eines Bn-Liganden (Ti-C^F = 2,884 Å) um 0,2 Å an das Titan zur Folge. Außer einer geringfügigen Verkürzung der Ti-N^B-Bindung (1,980(3) Å) und einer Verkleinerung des Ti-N^C-C^B-Winkels (166,7(2) °), sind keine weiteren Unterschiede zu **4CF** erkennbar.

Diese Abspaltung wird durch die unterschiedlich starken Bindungsstärken der Ap-Stickstoffe zum Titan, in Verbindung mit dem großen sterische Anspruch, begünstigt. Ein weiterer Grund kann der bereits angesprochene Transeffekt des gegenüberliegenden elektronenreichen Ii-Liganden sein. Darüber hinaus könnte dies die Verdrängung des Ap-Liganden bei den bisherigen Syntheserouten, ausgehend von Ap(Me₂N)TiCl₂ und ApTiBn₃, erklären.

Löst man die verbleibenden Kristalle der Verbindungen **4CF** und **4CF**^{\cdot} in Benzol-D₆ und fertigt davon ein ¹H-NMR-Spektrum an (vgl. Abbildung 33), kann nur eine Spezies nachgewiesen werden, was eventuell auf Packungseffekte im Kristall schließen lässt.



Abbildung 33: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Verbindungen 4CF und 4CF' in Benzol-D₆.

Analog zur Synthese aus Schema 14 können die genannten Ap-Liganden auch mit weiteren Ii-Liganden kombiniert werden, die zu den neuen Komplexen **4AG**, **4AH** und **4BH** in Abbildung 34 führen.



Abbildung 34: Komplexe 4AG, 4AH und 4BH als weitere Beispiele für ein Apli-System.

Diese Verbindungen konnten mittels ¹H-, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und teilweise über Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die erhaltene Molekülstruktur von **4BH** wird im Folgenden in Abbildung 35 gezeigt. Die dazugehörenden, ausgewählten Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 11 aufgelistet.



Abbildung 35: Molekülstruktur (links) der Verbindung **4BH** mit Beschriftung (rechts). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit werden Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle ausgeblendet.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ti-N ^A	2,4863(16)	N^{A} - C^{A} - N^{B}	110,96(15)
Ti-N ^B	2,0026(17)	N ^A -Ti-N ^B	58,97(6)
Ti-N ^C	1,8158(15)	N ^A -Ti-N ^C	155,05(6)
Ti-C ^C	2,1735(19)	N ^A -Ti-C ^C	86,30(6)
Ti-C ^E	2,1391(19)	N^{A} -Ti- C^{E}	91,24(7)
Ti-C ^D	2,644(2)	N ^B -Ti-C ^C	117,61(7)
Ti-C ^F	3,107	N ^C -Ti-C ^C	106,63(7)
N^{A} - C^{A}	1,358(2)	C^{C} -Ti- C^{E}	118,57(7)
N^B - C^A	1,371(2)	Ti-N ^C -C ^B	149,41(13)
$N^{C}-C^{B}$	1,299(2)	Ti-C ^C -C ^D	115,49(12)
		$Ti-C^E-C^F$	92,40(11)

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstruktur 4BH im Kristall.

Komplex **4BH** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$ aus und zeigt, bis auf geringe Unterschiede in den Bindungswinkeln und -längen, die gleichen Eigenschaften im Kristall wie die bereits diskutierte Verbindung **4BF**. Sind die Bindungslängen Ti-N^C (1,8158(15) Å) und N^C-C^B (1,299(2) Å) mit denen von **4BF** nahezu identisch, weisen die zugehörigen Bindungswinkel N^A-Ti-N^C (155,05(6) °) und Ti-N^C-C^B (149,41(13) °) des Liganden **H** einen um mehr als 10 ° kleineren Wert auf, was unter anderem ein Hinweis auf eine geringere π -Donorwirkung sein kann. Auch zeigt Ligand **H** durch das nach unten Klappen der Neopentylreste, der annähernden parallelen Anordnung zum aromatischen Aminrest des Ap-Liganden und in Verbindung mit den kleineren Winkeln, einen geringeren sterischen Anspruch an das Metallzentrum. Dies wird durch die Annäherung der Bn-Liganden (Ti- $C^{D} = 2,644(2)$) nochmals verdeutlicht.

Um über mögliche Nebenreaktionen und die Stabilität der Verbindungen Aufschluss zu erhalten, lässt man Komplex **4AF** eine Woche bei RT rühren. In dieser Zeit kommt es unter anderem, wie in Schema 15 gezeigt, zu einer CH-Aktivierung über eine Methylgruppe des Ii-Liganden mit einhergehender Toluoleliminierung.



Schema 15: Syntheseroute für den CH-aktivierten Aminopyridinatoimidazolidin-2-iminatobenzyltitan-Komplex **5** über Toluoleliminierung bei 25 °C in Benzol-D₆.

Dies könnte eine der Nebenreaktionen darstellen, die während des Einbringens des Ii-Liganden **F** in Komplex **1A** auftritt. Um genauere Aussagen über den Aufbau der Verbindung zu erhalten, wird diese zunächst zur Kristallisation gebracht. Die erhaltenen rotorangen Kristalle weisen in der Röntgeneinkristallstrukturanalyse die trikline Raumgruppe $P\overline{1}$ auf und ergeben die in Abbildung 36 gezeigte Molekülstruktur für den CH-aktivierten Komplex **5**.



Abbildung 36: Molekülstruktur (links) der Verbindung **5** mit Beschriftung (rechts). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet.

Bindungslängen		Bindun	gswinkel	
Ti-N ^A	2,318(2)	N^{A} - C^{A} - N^{B}	110,16(19)	
Ti-N ^B	2,001(2)	N ^A -Ti-N ^B	62,00(7)	
Ti-N ^C	1,8073(19)	N ^A -Ti-N ^C	164,85(7)	
Ti-C ^C	2,137(3)	N ^A -Ti-C ^C	89,87(9)	
Ti-C ^D	2,839	N^{A} -Ti- C^{E}	90,90(8)	
$Ti-C^E$	2,124(2)	N ^B -Ti-C ^C	116,89(10)	
Ti-C ^F	3,089	N ^C -Ti-C ^C	89,89(10)	
N^{A} - C^{A}	1,366(3)	C^{C} -Ti- C^{E}	120,85(10)	
N^B - C^A	1,367(3)	Ti-N ^C -C ^B	135,55(17)	
$N^{C}-C^{B}$	1,292(3)	$Ti-C^C-C^D$	102,05(16)	
$C^{C}-C^{D}$	1,476(3)	$Ti-C^E-C^F$	116,57(15)	

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstruktur 5 im Kristall.

Mit Hilfe der Bindungslängen und -winkel aus Tabelle 12 kann der Einfluss der CH-Aktivierung durch den Vergleich der Verbindungen **4AF** und **5** gezeigt werden. **5** weist auf den ersten Blick sowohl einen η^2 -Ap- als auch einen η^2 -Ii-Liganden auf, der über einen Metallacyclischen Siebenring gebunden ist. Der Bindungsabstand Ti-C^C (2,137(3) Å) entspricht dabei einer gewöhnlichen Ti-C^{α}-Bindung von Bn-Liganden. Auch die C^C-C^D-Bindungslänge (1,476(3) Å) unterscheidet sich nicht ersichtlich von den endständigen Methyl-Gruppen des Ii-Liganden. Durch diese weitere Bindung des Ii-Liganden kommt es zu einer gewissen Spannung, die sich durch einen nun kleineren Bindungswinkel Ti-N^C-C^B $(135,55(17)^{\circ})$ und einer etwas kürzeren Ti-N^C-Bindung (1,8073(19) Å) zeigt. Auch der gebundene und der frei rotierende Xylylrest am Imidazolidin ordnet sind im Festkörper verdrehter zueinander an. Das Rückgrad zwischen N^D und N^E weist einen doppelt so großen Torsionswinkel (CND-C^{NE} = 26 °C) wie in **4AF** auf. Die Verzerrung der trigonal, bipyramidal angeordneten Atome um das Metallzentrum hingegen wird geringer. Sind hier bereits ideale Winkel (C^C-Ti-C^E = 120,85(10) °) in der äquatorialen Ebene zu erkennen, ist der Winkel N^A-Ti-N^C (164,85(7) °) zwischen den beiden axialen Atomen N^A und N^C um 4 ° größer als bei **4AF** (160,48(7) °). Dahingegen zeigt der Ap-Ligand, außer einer etwas kürzeren Ti-N^A-Bindung (2,318(2) Å) und einer etwas längeren N^A-C^A-Bindung (1,366(3) Å), keine weiteren Unterschiede.

Verbindung **5** wurde ebenfalls mittels ¹H-, ¹³C-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Zugehörige Daten können dem Experimentalteil entnommen werden. Die ¹H-NMR-Verschiebungen zeigen im Allgemeinen durch den nun η^2 fixierten Ii-Liganden mehr Signale als in Verbindung **4AF**. So sind beispielsweise vier diastereotope Dubletts mit Dacheffekt für die am Titan gebundenen CH₂-Gruppen (2,39 ppm und 2,58 ppm für H^{CH2-Bn} sowie 2,77 ppm und 2,84 ppm für H³⁹) und eine generelle Aufspaltung der Resonanzen des Ii-Liganden zu erkennen (vgl. Abbildung 37).



Abbildung 37: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Verbindungen 5 in Benzol-D₆.

Wird im Folgenden die Verbindung **4CF** in Brombenzol-D₅ gelöst, mit 1,1 Äquivalent Tris(pentafluorophenyl)boran (BF₁₅) versetzt und mit Hexan überschichtet, führt dies nach mehreren Tagen zu dem in Schema 16 gezeigten C-H-aktivierten Kation **6** in kristalliner Form.



Schema 16: Darstellung eines Kations (6), ausgehend von 4CF und BF15.

Zunächst erfolgt die Aktivierung mittels BF₁₅ durch Abstraktion eines Bn-Liganden. Dieser kann über seinen aromatischen Ring an das nun positiv geladene Metallzentrum zurückbinden und gewährt so, mit einhergehender sterischer Hinderung, dessen Stabilisierung. Für die folgende CH-Aktivierung lassen sich mehrere Gründe nennen. Einerseits spielt die Temperatur eine Rolle. Wie bereits bei **5** gezeigt, kommt es allein durch die Kristallisation bei Raumtemperatur zur CH-Aktivierung. Andererseits handelt es sich bei **6** um eine äußerst reaktive Verbindung, die ohne verfügbares Monomer zur Stabilisierung eine CH-Aktivierung bevorzugt eingehen kann.^[57] Erfolgt die Bildung des Kations in Gegenwart eines stabilisierenden Monomers wie Ethylen, ist eine CH-Aktivierung unwahrscheinlicher, weshalb Verbindung **6** nicht unbedingt mit der aktiven Spezies in den folgenden Wachstumsreaktionen identisch ist.

Durch den Wechsel von -27 °C auf Raumtemperatur konnten Kristalle mit der trikline Raumgruppe $P\overline{1}$ erhalten werden, aus der sich die in Abbildung 38 gezeigte Molekülstruktur von **6** ergibt.



Abbildung 38: Molekülstruktur (links) der Verbindung **6** mit Beschriftung (rechts). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome ausgeblendet.

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ti-N ^A	2,334(4)	N^{A} - C^{A} - N^{B}	110,1(4)
Ti-N ^B	1,956(3)	N ^A -Ti-N ^B	62,68(14)
Ti-N ^C	1,789(4)	N ^A -Ti-N ^C	168,18(14)
Ti-C ^C	2,115(4)	N ^A -Ti-C ^C	90,20(15)
Ti-C ^D	2,639(4)	N ^A -Ti-C ^E	84,61(14)
$Ti-C^E$	2,452(4)	N ^B -Ti-C ^C	103,46(16)
N^{A} - C^{A}	1,366(5)	N ^C -Ti-C ^C	88,95(17)
N^B - C^A	1,385(6)	C^{C} -Ti- C^{E}	122,43(17)
$N^{C}-C^{B}$	1,320(5)	Ti-N ^C -C ^B	136,6(3)
$C^{C}-C^{D}$	1,477(6)	Ti-C ^C -C ^D	92,9(3)

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstruktur 6 im Kristall.

Auch in dieser Verbindung besteht eine leicht verzerrte trigonal bipyramidale Anordnung um das Titan, wobei N^A und N^C die axialen und N^B, C^C und C^E die äquatorialen Atome bilden. Bedingt durch die CH-Aktivierung ordnet sich der η^2 -Ap- zum η^2 -Ii-Ligand, entsprechend der Verbindung **5** und im Gegensatz zu **4CF**, nahezu parallel an. Dies schafft Platz am Metallzentrum und erleichtert die π -Bindung des zuvor abstrahierten Bn-Liganden über dessen Arylring. Wirkt sich die CH-Aktivierung und der kationische Zustand des Metalls nur geringfügig durch kürzere Bindungslängen (Ti-N^A = 2,334(4) Å, Ti-N^B = 1,956(3) Å) und einen größeren N^A-Ti-N^B-Winkel (62,68(14) °) auf den Ap-Liganden aus, weist der Iiligand größere Veränderungen im Vergleich zu **4CF** auf. Diese bestehen neben einem kleineren Ti-N^C-C^B-Bindungswinkel (136,6(3) °) und einer etwas längeren N^C-C^B-Bindungslänge (1,320(5) Å) aber vor allem aus einem stärker verzerrten Imidazolidinring. Die Ti-C^C-Bindung (2,115(4) Å) entspricht analog zu **5** auch hier einer typischen Ti-Bn(η^1)-Bindung. Neben dem Titan-Kation bildet das Borat [B(CH₂C₆H₅)(C₆F₅)₃)] das entsprechende Anion für den zwitterionischen Komplex **6** und weist eine verzerrte tetraedrische Geometrie um das B-Atom auf. Die Koordination erfolgt, wie bereits beschrieben, über den Aromaten des Bn-Liganden, bei dem sich die sechs Ti-C^{Aryl}-Abstände voneinander unterscheiden, wobei der kürzeste Abstand (Ti-C^E) eine Bindungslänge von (2,452(4) Å) aufweist.

3.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde explizit auf die Synthese neuer, auf Titan basierender ApIi-Komplexe eingegangen. Das Einführen des Ii-Liganden als zweiten Steuerliganden wurde zunächst entsprechend der bereits bekannten Synthese analoger Zirconium- und Hafnium-Komplexe mittels zweifacher Toluoleliminierung (vgl. Schema 17, *I*) und mittels zweifacher Amineliminierung (*II*) versucht, wobei die beiden Methoden nicht den erwünschten Erfolg brachten.



Schema 17: Bekannte (I, II) und neue (III) Syntheserouten für die Darstellung neuer, auf Titan basierender Komplexe.

Erst die Synthesestrategie über TiClBn₃ als Vorstufe (*III*), welche als zweite Koordinationsmethode die Salzmetathese ermöglichte, gewährte den Zugang zu den gewünschten ApIi-Komplexen mit guten Ausbeuten. Durch die Variation von fünf unterschiedlichen Ap-Liganden mit drei verschiedenen Ii-Liganden und unter Verwendung von drei Vorstufen, konnten insgesamt 31, davon 26 neue, Verbindungen synthetisiert und vollständig über ¹H-, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und teilweise Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Somit konnten 24 neue Molekülstrukturen, darunter auch das Kation einer aktivierten Spezies, gezeigt und miteinander verglichen werden. Darüber hinaus gelang es, Hinweise für die zuvor beobachtete Verdrängungsreaktion des Ap-Liganden zu erhalten. Die hier dargestellten Komplexe können nun als Präkatalysatoren in der Ethylenoligomerisation bzw. -polymerisation eingesetzt werden.

4. Dimerisierung von Ethylen

4.1. Einleitung

4.1.1. Einführung in die Ethylenoligomerisation

Neben der richtigen Wahl des Präkatalysators hängt der Erfolg einer aktiven und selektiven Polymerisation in Lösung von einem passenden Lösemittel, sowie einem geeigneten Aktivator und optimierten Reaktionsbedingungen ab. So sollte ein Lösemittel verwendet werden, das nicht in Konkurrenz zu den eingesetzten Monomeren steht, zu keiner Deaktivierung durch Koordination an das aktive Katalysatorzentrum führt und in dem sich Monomere, Katalysator und Produkte gut lösen lassen. Weiterhin sollte eine geringe Toxizität für eventuell folgende Anwendungen der Produkte und eine gute Eignung für den jeweiligen Temperaturbereich, in dem die Oligomerisation ablaufen soll, gegeben sein. Als Beispiel für ein solches Lösemittel kann man Toluol nennen, das mit Ausnahme der Toxizität, alle Voraussetzungen erfüllt. Auch der Aktivator sollte nach der Generierung des aktiven Zentrums dieses stabilisieren, jedoch nicht blockieren oder gar den Katalysator zersetzen. Der meist verwendete Aktivator für die Gruppe IV Polymerisationskatalysatoren in der Industrie ist Methylaluminoxan. Dieser kann in Verbindung mit dem darin enthaltenen Trimethylaluminium sowohl halogenhaltige Präkatalysatoren alkylieren als auch kationische, aktive Zentren generieren und wirkt nebenbei noch als Scavenger für mögliche Verunreinigungen.^[58] Aus der Literatur^[18a] geht hervor, dass die Verwendung dieses Aktivators mit Ap-Komplexen zu einer Übertragung der Ap-Liganden auf das Aluminium führen kann, was die Zerstörung des zuvor wohldefinierten, aktiven Zentrums zur Folge hat. Aus diesem Grund können auch weitere, kleine Aluminiumalkyle nicht als Aktivator verwendet werden. Ist der Präkatalysator so gewählt, dass keine Alkylierung mehr erforderlich ist, können Aktivatoren verwendet werden, die das aktive Zentrum direkt bilden. Tris(pentafluorophenyl)boran (BF15) als starke Lewis Säure hingegen erweist sich in der Regel für Bn-Liganden als weniger geeignet. Bei der Aktivierung wird zunächst ein Bn-Ligand auf das Bor übertragen, wodurch am Metallzentrum das kationisch, aktive Zentrum entsteht. Der jetzt am Borat gebundene Bn-Ligand ist allerdings in der Lage, über seinen aromatischen Ring η^6 , zurück an das Metall zu binden, was je nach Bindungsstärke zu einer Blockierung des aktiven Zentrums führen kann. Bei einer starken Bindung zeigt ein solcher zwitterionischer Katalysator in der Ethylenpolymerisation, ohne erneute Aktivierung mit einem Ammoniumborat, nur sehr geringe Aktivitäten.^[59] Für die hier verwendeten Präkatalysatoren ist die Klasse der Ammoniumborate, insbesondere das N,N,N,-trialkylammonium(tetrakispentafluorophenyl)borat ($[R_2NMeH]^+$ $[B(C_6F_5)_4]^-$, R = C₁₆H₃₃-C₁₈H₃₇, eine gute Wahl. Dieses ist durch seine aliphatischen Reste in Toluol gut löslich und kann das Proton des Ammoniumsalzes auf einen Bn-Liganden übertragen. Dabei bildet sich als Abgangsgruppe Toluol, das wiederum als Lösemittel fungiert (vgl. Schema 18) und nicht koordiniert.



Schema 18: Aktivierung am Beispiel von ApLTiBn₂ mittels Ammoniumborat unter Eliminierung eines Bn-Liganden. L= Bn, Cl, Ii; $R = C_{16}H_{33}$ - $C_{18}H_{37}$; $R^1 = Cl$, Ar; R^2 , $R^3 = H$, Me, Pr.

Bei der Aktivierung bildet sich das aktive Zentrum, in Form einer freien Koordinationsstelle, mit einer positiven Ladung am Metall. Diese positive Ladung wird durch das im Ammoniumborat enthaltene $[B(C_6F_5)_4]^-$ als nichtkoordinierendes Anion stabilisiert. Durch den verbleibenden Bn-Liganden sind mit diesem Aktivator alle drei Bedingungen für eine Ethylenoligomerisation erfüllt.

- Diese wären: 1. ein kationisches Metallzentrum zur Schwächung der Doppelbindung im Ethylen
 - 2. eine freie Koordinationsstelle, um das Ethylen zu koordinieren
 - eine Metall-Kohlenstoff-Bindung, um die Insertion des Ethylens in diese zu erleichtern.^[58]

Wird schließlich der Präkatalysator mit 1,1 Äquivalenten des Ammoniumborats in Toluol und der Gegenwart von Ethylen eingesetzt, kommt es zu einer Kettenwachstumsreaktion. Diese kann entweder nach dem Metallacyclischen-Mechanismus^[60] in Schema 19 oder nach dem von Cossee und Arlmann postulierten Mechanismus^[61] in Schema 20 ablaufen.



Schema 19: Metallacyclischer Mechanismus der selektiven Trimerisierung von Ethylen. M = Metallzentrum.^[62]

Der Metallacyclische Mechanismus startet mit einem elektrophilen Metall in einer niedrigen Oxidationsstufe (Mⁿ), an dem zwei Ethylen Moleküle über eine π -Bindung koordiniert sind (*I*). Diese bilden durch eine oxidative Kopplung mit dem Metall einen metallacyclischen Fünfring (*II*), wodurch sich die Oxidationszahl des Metalls um zwei erhöht (Mⁿ⁺²). In dieser Zwischenstufe ist die Geschwindigkeit der Insertion eines weiteren Ethylens schneller als die Abbruchreaktion, welche durch die planare Bauweise des Fünfrings gehindert wird. Somit wird 1-Buten als Dimerisierungsprodukt meist nicht bevorzugt erhalten. Nach der Koordination eines weiteren Ethylenmonomers (*III*), mit anschließender Insertion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung, bildet sich ein metallacyclischer Siebenring (*IV*). Durch dessen räumliche Anordnung hingegen stehen die β -H-Atome so günstig zum Metall, dass es zu β -Hagostischen Wechselwirkungen kommt. Diese führen über eine β -H-Eliminierung mit Übertrag zum Metalls (Mⁿ) wieder erniedrigt und man erhält selektiv 1-Hexen und die Ausgangsverbindung (*I*).^[60, 62-63]

Ein breiteres Produktspektrum zeigt hingegen der weniger selektive Cossee-Arlman-Mechanismus in Schema 20.


Schema 20: Cossee-Arlman-Mechanismus der nichtselektiven Ethylenoligomerisation. L = Ligand, P = Oligomerkette.

Nach der Aktivierung des Präkatalysators in der Gegenwart von Ethylen bildet beim Cossee-Arlman-Mechanismus ein Metallkation mit einer freien Koordinationsstelle und einer Metall-Kohlenstoff-Bindung die aktive Spezies (*I*). Durch diese freie Koordinationsstelle kann nun das Ethylen mit dem hoch elektrophilen Metall eine π -Bindung eingehen (*II*). Über einen Vierzentrenübergangszustand (*II*^{*}) erfolgt eine cis-Wanderung des σ -gebundenen Alkylrestes an das koordinierte Ethylen, wodurch dieses in die bereits bestehende Metall-Kohlenstoff-Bindung insertiert. Dabei tauschen Oligomerkette (P) und freie Koordinationsstelle die Plätze (*III*), was in Schema 21 nochmals genauer dargestellt ist.



Schema 21: Teilmechanismus mit Übergangszustand II⁴ zwischen Molekül I und III des allgemeinen Cossee-Arlman-Mechanismus aus Schema 20.

Dieser Vorgang der Insertion kann nun solange ablaufen, bis zwischen Metall und β -H-Atom der Kette eine β -agostische Wechselwirkung eintritt (*IV*), die zu einer Abbruchreaktion (*V*) mit β -H-Übertragung zum Monomer führt. Dabei entsteht ein LAO und eine neue Kette am Metallatom, wodurch die aktive Spezies (*I*) des Ausgangskatalysators regeneriert wird. Die β -H-Eliminierung mit einem Transfer zum Monomer wird, bei hoher Ethylenkonzentration, einem Transfer zum Metall vorgezogen. Während des gesamten Mechanismus bleibt die kationische Ladung am Metall und dessen Oxidationsstufe erhalten. Wie oft der Vorgang der Insertion abläuft, lässt sich beispielsweise durch das Katalysatordesign, die Temperatur und die Ethylenkonzentration einstellen. Je nachdem, ob diese Faktoren die β -agostischen Wechselwirkungen und somit die β -H-Eliminierung fördern oder hemmen, können selektiv Dimerisierungsprodukte bis hin zu hochmolekularen Polymeren entstehen. Andererseits hängen die Kettenlänge und der Grad an Verzweigungen von der Regioselektivität der Insertion des α -Olefins ab.^[61]

Verzweigungen können entstehen, indem beispielsweise neben Ethylen auch höhermolekulare α -Olefine eingebaut werden. Hierbei ist zu unterscheiden, in welcher Regioselektivität die Doppelbindung in die Metall-Kohlenstoff-Bindung insertiert. Ordnet sich die Doppelbindung so im viergliedrigen Übergangszustand (*II*^c) an, dass diese parallel zur Metall-Kohlenstoff-Bindung steht und der α -Kohlenstoff C¹ (Schema 22) dabei neben dem Metall liegt, kommt es zur sogenannten 1,2-Insertion. Diese spiegelt auch die bevorzugte Insertionsart wider, da hierbei der Rest (P) am C² (Schema 22) um ein Kohlenstoff-Atom weiter vom aktiven Metallzentrum entfernt ist und so dieses nicht blockiert, im Gegensatz zur 2,1-Insertion, bei der das Reaktionszentrum durch den Rest sterisch gehindert wird. Hier spielen neben elektronischen Eigenschaften des Metalls auch sterische Ansprüche der Liganden eine wichtige Rolle.^[64]



Schema 22: Mechanismus der Reinsertion von höheren α -Olefinen. P = Oligomerkette.

Erfolgt nach den jeweiligen Insertionen eine Abbruchreaktion (*V*), kommt es bei einer 1,2-Insertion zu einem verzweigten Olefin mit einer Vinyliden-Endgruppe und bei der 2,1-Insertion zu internen Olefinen.

Als weitere Nebenreaktion kann "chain-walking" ^[65] (vgl. Schema 23) genannt werden. Dabei handelt es sich um eine Abfolge von β -H-Eliminierungen und anschließender 2,1-Reinsertion mit einer M-C²-Knüpfung. Kommt es nach einer irreversiblen Ethyleninsertion zu einer reversiblen β -H-Eliminierung, bildet sich ein Hydridoolefinkomplex, der das π -koordinierte Olefin jetzt über eine 2,1-Insertion binden kann. Wird dieser Vorgang ohne weitere Insertion wiederholt, kommt es zu einer "Wanderung" des Metalls an der Polymerkette, bis diese ausgetauscht oder ein weiteres Ethylen insertiert wird. Durch diesen Vorgang kann es zu einer Vielzahl von unterschiedlich langen Seitenketten kommen, aber auch zu internen Olefinen.



Schema 23: Mechanismus des "chain-walking"-Prozesses zur Erzeugung von verzweigten Olefinen^[65]. P = Oligomerkette

Wie die selektive Dimerisierung von Ethylen später zeigt, verläuft die Kettenwachstumsreaktion der hier verwendeten Katalysatorsysteme nach dem Cossee-Arlmann-Mechanismus. In diesem läuft die Kettenabbruchreaktion schneller als die Kettenaufbaureaktion ab, wodurch die Bildung von 1-Buten als Hauptprodukt bevorzugt wird.^[66] Auch die geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsbarriere der selektiven Dimerisierung ist für diesen geringer als für den Metallacyclischen-Mechanismus.^[67] Des Weiteren ist der Metallacyclische-Mechanismus unter anderem für seine selektive Trimerisierung von Ethylen zu 1-Hexen bekannt, warum ebenfalls davon ausgegangen wird, dass dieser bei dem hier verwendeten Katalysatorsystemen nicht vorliegt.^[68]

Die aus dem Cossee-Arlmann-Mechanismus erhaltenen Produkte können meist über eine Schulz-Florry Verteilung^[69] beschrieben werden. Um eine Aussage über die Verteilung und somit über die Selektivität des verwendeten Katalysatorsystems treffen zu können, wird der sogenannte α -Wert bestimmt. Dieser gibt die Wachstumswahrscheinlichkeit (α) wieder und lässt sich, wie in Schema 24 gezeigt, berechnen.

$$\overset{\text{M-H}}{\longrightarrow} \overset{\text{M-Et}}{\longrightarrow} \overset{\text{M-Bu}}{\longrightarrow} \overset{\text{M-Hex}}{\longrightarrow} \overset{\text{M-Hex}}{\longrightarrow} \alpha = \frac{k(Aufbau)}{k(Abbruch)} \approx \frac{n(C_{m+2})}{n(C_m)}$$

Schema 24: Berechnung der Wachstumswahrscheinlichkeit (α) und der Abbruchswahrscheinlichkeit (1- α) in der Ethylenoligomerisation über einen Cossee-Arlmann-Mechanismus. M = Katalysator, k = Reaktionsgeschwindigkeit, n = Stoffmenge, m = Anzahl Kohlenstoffatome.^[66b, 70]

Der α -Wert ergibt sich aus dem Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeiten von Aufbauund Abbruchreaktion. Da die hier durchgeführten Experimente unter annähernd konstanten Bedingungen und konstanter Ethylensättigung (Volumenänderung ist vernachlässigbar) durchgeführt werden, kann die Berechnung des α -Wertes durch die Stoffmengen aus den jeweiligen Reaktionen vereinfacht werden. So nimmt bei einer Schulz-Flory Verteilung die Stoffmenge der Produkte, um den α -Wert, zu längeren Ketten hin ab.^[70] Dadurch kann die Ethylendimerisierung via Cossee-Arlmann-Mechanismus leicht durch eine Schulz-Flory Verteilung mit einem sehr kleinen α -Wert verstanden und beschrieben werden.^[66b] Erhöht sich der α -Wert jedoch, also steigt die Wachstumswahrscheinlichkeit an, so wird das Produktspektrum um längere Ketten erweitert.

Sollte es dabei zu langkettigen Polymeren kommen, ist die Unterscheidung der einzelnen Ketten meist schwieriger, wodurch kein α-Wert mehr bestimmbar ist. Darüber hinaus kann sich auch die Art der Produktverteilung ändern. In diesem Fall wird mittels Gelpermeation-schromatographie (GPC) ein sogenannter Polydispersitätsindex (PDI) eruiert. Dieser geht aus dem Quotienten des erhaltenen Gewichtsmittels (Mw) zum festgestellten Zahlenmittel (Mn) hervor. So lässt sich mit dem PDI und den ermittelten Molekulargewichten ebenfalls eine Aussage über die Eigenschaften des verwendeten Katalysatorsystems sowie über die mittlere Kettenlänge des Produktes treffen. Auch kann über die Anzahl der Verteilungen und die Höhe des PDIs eine Aussage darüber getroffen werden, ob es sich bei dem verwendeten Katalysator um einen "single site" oder einen mit mehreren Reaktionszentren handelt.

Neben der Selektivität eines Katalysatorsystems ist auch dessen Aktivität interessant. Diese kann in zwei verschiedenen Werten (vgl. Schema 25) angegeben werden und spiegelt die Effizienz des Systems wider.

$$TOF = \frac{n_E}{n_{Kat} Zeit}$$
 $Aktivität = \frac{m_P}{n_{Kat} Zeit Druck}$

Schema 25: Berechnung der Turnover Frequency (TOF) und der Aktivität eines Katalysators. E = Monomer, P = Produkt, n = Stoffmenge, m = Masse.

Soll eine Aussage über die während der Reaktion umgesetzte Anzahl an Monomeren getroffen werden, wird die "Turnover Frequency" (TOF) verwendet. Diese gibt an, wie viel Stoffmenge an Monomer von einem Katalysatormolekül in einer bestimmten Zeit umgesetzt werden kann. Hierbei werden allerdings weitere Reaktionsbedingungen, wie der Druck nicht beachtet. Um verschiedene Katalysatoren bei unterschiedlichen Bedingungen zu vergleichen, kann die Aktivität auch aus der Masse an Produkt, normiert auf die Stoffmenge des eingesetzten Katalysators, die Reaktionszeit und den herrschenden Druck, angegeben werden.

4.1.2. Stand der Forschung

Das Zeitalter der Ethylenpolymerisation begann 1933 mit der Entdeckung des ICI Hochdruckverfahrens durch Fawcett und Gibson, welches als das erste industriell nutzbare Verfahren zur Herstellung von PE gilt und bis heute Anwendung findet. In diesem wird Ethylen bei extremen Bedingungen (1400 bar) polymerisiert.^[71] Die Ethylenpolymerisation unter Normalbedingungen wurde jedoch erst 1953 durch die Entdeckung der Ziegler Natta Katalysatoren möglich. Diese Katalysatoren sind eine Kombination aus einer Übergangsmetallverbindung (Katalysator) und einer metallorganischen Verbindung (Cokatalysator) der I bis III Hauptgruppe, welche die Ethylenpolymerisation durch eine effiziente Wirkungsweise bei Standardbedingungen revolutionierten.^[8a, 8c, 72] Kaminsky und Mitarbeiter stellten 1988 homogene, auf Zirconium basierende Metallocenkatalysatoren (Abbildung 39a) vor. In Verbindung mit dem von Kaminsky und Sinn 1977 entdeckten MAO ergeben diese hochaktive Katalysatoren für die Olefinpolymerisation, deren Katalysatorzentren strukturell einheitlich ("single site") sind.^[8d, 73] Durch die in Kapitel 3.1.2 bereits genannten Anstrengungen, einen Ersatz für diese zu finden, brach in den 1990er Jahren das Zeitalter der klar definierten Post-Metallocene an. Hier können neben den Arbeiten von Bercaw^[74] (Abbildung 39b), als eine der ersten mit einer "eingeschränkten Geometrie", Brookhart^[75], Gibson^[76], Grubbs^[77], Fujita^[78] und eine Vielzahl weiterer Arbeiten^[79] genannt werden. Unter anderem zeigten auch die auf Ap- oder Ii- basierenden Komplexe aus Kapitel 3.1.2. (Abbildung 39c) teils hohe Aktivitäten in der Polymerisation von Ethylen bis hin zu UHMWPE. Eine weitere Besonderheit der Polymerisation stellt die KKTP dar, welche durch Arbeiten von Samsel^[80] oder Mortreux^[81] bekannt wurde. Hierbei kann das Molekulargewicht des Polymers mit einem PDI von nahezu 1 über die Stoffmenge des Cokatalysators eingestellt und Abbruchreaktionen verhindert werden, was einer lebenden Polymerisation gleichkommt.^[34] Jüngste Arbeiten^[82] (Abbildung 39d) zeigen, dass die Entwicklung neuer Polymerisationskatalysatoren bis heute anhält.



Abbildung 39: Polymerisationskatalysatoren

Parallel zu den Entdeckungen in der Polymerisation kam es auch zu verschiedenen Entwicklungen in der Oligomerisation von Ethylen. Hier gab die "Aufbaureaktion"^[83] von Ziegler 1953 den Anstoß zur Entwicklung weiterer industrieller Prozesse, die bis heute genutzt werden (vgl. Kapitel 1). Neben diesen großtechnischen Verfahren können, als weitere Beispiele für homogene Oligomerisations-Katalysatoren, die Arbeiten von Keim et al.^[12] genannt werden. Diesem gelang es, durch den Einsatz eines monoanionischen P,O-Liganden, die Ausbeute an linearen α-Olefinen, im bereits etablierten SHOP-Prozess, zu verbessern.^[84] Die anschließend eingesetzten Nickel- und Paladium-Komplexe, mit einem Aryl-α-Diimin^[85] oder einem Iminophosphin-Liganden^[86], zeigten in der Herstellung von α-Olefinen hohe Aktivitäten und Selektivitäten.^[87]

Neben den oben genannten reinen Polymerisations- und reinen Oligomerisations-Katalysatoren existieren auch Systeme, womit der Wechsel zwischen Polymerisation und Oligomerisation durch geringe Modifikationen gesteuert werden kann.

Suttil et al.^[68a] beschreibt ein Phenoxyimin-Titan-System, das nach der Aktivierung mit MAO sowohl Produkte der Polymerisation als auch der Trimerisierung von Ethylen ermöglicht, was auf zwei unterschiedliche Mechanismen hinweist, die durch Deuteriummarkierungsstudien belegt wurden. Auch das 2-Benzimidazol-6-pyrazol-pyridin-chrom^{III}-System von Luo et al.^[88] zeigt nach der Aktivierung mit MAO gleichzeitig Aktivität in der Polymerisation und Oligomerisation von Ethylen. Die Ursache für diesen Wechsel ist in beiden Systemen bislang ungeklärt. Im Gegensatz dazu zeigt Zhang^[89] anhand eines Cr^{III}-Systems den kontrollierten Wechsel von der Polymerisation (Cr^{III}) zur Oligomerisation (Cr^{III}) durch unterschiedliche aktive Zentren, die durch das Verhältnis von MAO zu Cr bei der Aktivierung gezielt erzeugt werden. Gollwitzer et al.^[90] gelang es mit einem trimetallischen Katalysator-System (Y-Al-Ni), durch das Einstellen der Verhältnisse der Cokatalysatoren untereinander, selektiv über ein breites Spektrum α-Olefine, beginnend bei 1-Buten, zu synthetisieren. Bercaw^[91] und Mitarbeiter beschrieben ein auf Zirconium basierendes Benzimidazolyliden-System (Abbildung 40a), das durch die Zugabe eines Coliganden (PMe₃ oder PEt₃) von einer Oligomerisation zu einer höher aktiven Polymerisation von 1-Hexen wechselt, wobei das Molekulargewicht vom sterischen Anspruch dieses Liganden abhängt. Einen Wechsel von der Polymerisation zur Oligomerisation, mit einer starken Erhöhung der Aktivität, bringt die bereits genannte Kombination aus Ap- und Ii-Liganden in Verbindung mit Zirconium oder Hafnium (Abbildung 40b). Hierbei hängt die Kettenlänge ebenfalls vom sterischen Anspruch der Liganden ab.^[38]



Abbildung 40: Präkatalysatoren für den kontrollierten Wechsel von der Polymerisation zur Oligomerisation. Auch allein durch geringfügige Variationen an den Resten der Liganden kann ein solch enormer Wechsel erfolgen. Ein Beispiel hierfür sind die unabhängig voneinander entwickelten 2,6-Bis(imino)pyridinato-Ligandensysteme (Abbildung 40c) von Brookhart^[75d, 75e] und Gibson^[76b, 76c, 76e] mit Mitarbeitern, basierend auf Eisen und Cobalt. Ihnen gelang durch Variation der ortho-Substituenten am Imino-Aryl (R^{1} , R^{2}) der Wechsel von der Polymerisation (R^{1} $= R^2 = {}^{i}Pr$) zur Oligomerisation ($R^1 = Me, R^2 = H$). Diese Substituenten üben somit den größten Einfluss auf die Produktverteilung aus, wohingegen Veränderungen im Rückgrad (R³) oder die Wahl des Metalls zunehmend die Aktivität beeinflussen. Weitere Arbeiten^{[87,} ^{92]} bewirkten durch eine Verfeinerung der elektronischen und sterischen Eigenschaften eine noch höhere Aktivität und Selektivität dieses Systems. Auch Nomura^[93] und Mitarbeiter zeigen mit einem (Imido)Vanadium-System (X = Cl) (Abbildung 40d), dass Veränderungen im sterischen Anspruch eine enorme Rolle in der Selektivität zwischen Polymerisation (R¹ = 2,6-Dimethylphenyl, $R^2 = {}^{i}Pr$) und Dimerisierung ($R^1 = Ph$, $R^2 = {}^{i}Pr$) spielen, wobei die elektronischen Eigenschaften einen direkten Einfluss auf die Aktivität haben. Zudem gelang ihm mit einem (Adamantyl)Vanadium-Komplex ($R^1 = Ad$, $R^2 = Me$) durch den Austausch des Cokatalysators ebenfalls der Wechsel von der Polymerisation (Et₂AlCl) hin zur hoch aktiven (TOF = 2,7 10^6 h⁻¹) Dimerisierung (MAO) von Ethylen. Dieses Beispiel bekräftigt ebenso, dass kleine Variationen an den Liganden große Auswirkungen auf die Produkte nach sich ziehen und somit eine wichtige Rolle im Designen von hoch aktiven, selektiven Katalysatoren spielen.

Die selektivsten Verfahren zur Herstellung von Olefinen sind die Di-, Tri- und Tetramerisierung von Ethylen. Ziegler^[94] öffnete schon früh mit einem auf Titan basierenden homogenen Katalysator die Türen für die selektive Dimerisierung von Ethylen zu 1-Buten, woraufhin SABIC Mitte der 1980er Jahre den ersten kommerziellen Prozess mit dem Namen "AlphaButol" in Betrieb nahm. Einen weiteren großen Durchbruch in der selektiven Oligomerisierung mit Titan-Komplexen erlangte Hessen^[95] 2001 mit einem Ansa-System und der Anwendung in der selektiven Trimerisierung von Ethylen. Auf diesem Gebiet gelang es darüber hinaus Fujita^[96] für Mitsui einen Phenoxyimin (FI)-Katalysator zu entwickeln, der neben einer hohen Selektivität auch eine gute Produktivität zeigt.^[10a] Als Beispiele für selektive Tetramerisierungen von Ethylen können die Arbeiten von Bollmann^[97] für Sasol und die Arbeiten von Overett^[98] genannt werden.

Auch in den letzten Jahren wurde weiterhin an Katalysatoren für die selektive Dimerisierung von Ethylen geforscht. Neben den allein 2018 veröffentlichten Systemen^[99], bei denen es meist neben 1-Buten auch zu der Bildung von 2-Buten durch Isomerisierungen kommen kann, zeigt die Literatur ein breites Spektrum weiterer aktiver und selektiver Katalysatoren zur Bildung von 1-Buten.



Abbildung 41: Hochaktive Ethylendimerisierungs-Katalysatoren

Hier ist mit steigender Aktivität meist eine Abnahme der Selektivität zu verzeichnen. So auch bei Tenza^[100] et al., der 2009 einen Cr-Komplex in Verbindung mit einem Bis(imino)pyridinato-Liganden (Abbildung 41a) entwickelte. Dieser kann Ethylen hoch selektiv dimerisieren, weist aber bei seiner höchsten TOF von 732 070 h⁻¹ lediglich eine Selektivität von 14 wt-% 1-Buten auf. Ein Jahr später erreichte Zhang et al.^[93c] mit einem (2Anilidomethyl)pyridinato-Liganden, basierend auf Vanadium (Abbildung 40d, $R^1 = Ad$, $R^2 = Me$, X = Cl), eine TOF von 2 730 000 h⁻¹ und eine Selektivität von bis zu 97 %. 2012 erzielte Candran et al.^[101] durch ein Phenylpyridin-Ni^{II}-System (Abbildung 41b), bereits bei niedrigem Druck, eine Produktbildungsfrequenz von 1 655 000 h⁻¹ (81 % 1-Buten). Nur zwei Jahre später konnte die bis dato höchste Aktivität (10 640 000 h⁻¹) in der Dimerisierung von Ethylen (98 % 1-Buten) durch Tang et al.^[102] mit einer weiteren Variante eines (Imido)vanadium-Komplexes (Abbildung 41c) erlangt werden.^[103] Cheisson et al.^[104] erreichte im selben Jahr mit einem auf Nickel basierenden Iminophosphoran-Phenoxid-Komplex (Abbildung 41d) lediglich eine TOF von 72 000 h⁻¹ und eine Selektivität von 48 % 1-Buten. Auch den darauf folgenden Arbeiten von Metzger et al.^[105] 2016 mit einer heterogenen Nickelorganischen Gerüstverbindung (41 500 h⁻¹, 96 % 1-Buten) sowie Nomura et al.^[106] 2017 mit der methylierten Variante des Komplexes von Zhang (Abbildung 40d, R¹ = Ad, R² = Me, X = Me) (3 460 000 h⁻¹, 91 % 1-Buten) gelang es nicht, diese zu übertreffen.

Für einen besseren Vergleich werden die eben genannten TOFs auf den Druck normiert und in Tabelle 14 aufgelistet.

Name	Jahr	Metall	Druck	TOF ^a	Selektivität
			(bar)	(h ⁻¹ bar ⁻¹)	(mol-% 1-Buten)
Metzger	2016	Ni	50	830	92
Cheisson	2014	Ni	30	2 400	48
Tenza	2009	Cr	8	91 500	14 ^a
Zhang	2010	V	8	341 000	97
Nomura	2017	V	8	433 000	91
Candran	2012	Ni	1,3	1 273 000	81
Tang	2014	V	8	1 330 000	98

Tabelle 14: Auf den Druck normierte TOFs hochaktiver Ethylendimeriserungs-Katalysatoren.

^a Selektivität in wt-%.

4.2. Ergebnisse und Diskussion

Das ApTiBn3-System

Unter den beim analogen Zirconium bereits angewendeten Bedingungen^[38], werden die vollständig charakterisierten Komplexe **1A-1E** nun als Katalysatorvorstufen in der Ethylenpolymerisation eingesetzt. Dazu wird ein getrockneter, evakuierter 300 mL Glasautoklav mit 150 ml Toluol befüllt, das anschließend mit Ethylen (2 bar absolut) unter Rühren gesättigt wird. Nachdem sich die vorgegebene Temperatur von 50 °C und der Druck von 2 bar eingestellt haben, werden 300 µmol TIBA als Scavenger und 2,2 µmol Ammoniumborat ([R₂NMeH]-[B(C₆F₅)₄] R=C₁₆H₃₃-C₁₈H₃₇) als Aktivator zugegeben. Ist dies erfolgt, wird die Polymerisation durch Injektion von 2,0 µmol der jeweiligen Katalysatorvorstufe (**1A-1E**) gestartet. Bereits kurze Zeit danach ist eine Trübung des Autoklaven zu erkennen, die auf ein langkettiges Wachstumsprodukt hinweist. Während der Reaktionszeit von 15 Minuten wird die Ethylenaufnahme über einen Massendurchflussmesser aufgezeichnet, welche beispielhaft für **1D** in Abbildung 42 abgebildet ist.



Abbildung 42: Ethylenaufnahme während der Ethylenpolymerisation von 1D (Tabelle 15, Nr. 4).

Diese zeigt, nach einer kurzen Sättigungsphase, einen sofortigen, aber langsamen Anstieg der Aktivität über die ersten 10 Minuten, bevor diese wieder abfällt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator mit Ethanol gequencht und der erhaltene Feststoff abfiltriert, getrocknet und mittels GPC analysiert. Von der Flüssigphase wird eine GC-Analyse durchgeführt, die keine Oligomere erkennen lässt. Die weiteren Ergebnisse werden in Tabelle 15 aufgelistet.

Nr.	Präkat.	VEth	mpe	Aktivitäta	Mn	PDI
		(L)	(g)	(Kg _{PE} mol ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹)	(g mol ⁻¹)	
1	1A	1,71	2,19	2 200	48 982	2,7
2	1 B	0,77	0,84	800	28 815	2,7
3	1C	0,83	0,97	1 000	65 760	2,2
4	1 D	1,10	1,40	1 400	36 937	2,4
5	1 E	0,17	0,28	300	10 648	2,1

Tabelle 15: Ergebnisse der Ethylenpolymerisation für die ApTiBn₃-Komplexe 1A-1E.

T = 50 °C, t = 15 min, P_{Eth} = 2 bar, Präkat.: n = 2 µmol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: [R₂N(CH₃)H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻(R = C₁₆H₃₃- C₁₈H₃₇), Ti/B = 1/1,1, 150 mL Toluol, Scavenger: 300 µmol TIBA. ^aAktivität wird anhand der Masse von PE (m_{PE}) errechnet.

Tabelle 15 zeigt deutlich, dass es sich bei den Produkten der Präkatalysatoren **1A-1E** um höher molekulares Polyethylen handelt. Die Unterschiede in den Produkten resultieren aus einer Kombination elektronischer und sterischer Effekte, welche unter anderem auf die Ap-Liganden zurückzuführen sind. So zeigt **1C**, als sterisch anspruchsvollste Verbindung mit 65 800 g mol⁻¹, das größte und **1E**, mit dem geringsten sterischen Anspruch mit 10 600 g mol⁻¹, das kleinste Molekulargewicht.

Neben den Ap-Liganden können aber auch die Bn-Liganden eine Rolle spielen. So besteht durch das große Platzangebot um das Metallzentrum herum die Möglichkeit, dass nach der Aktivierung einer der verbleibenden Bn-Liganden umklappt. Dieser kann somit durch eine η^2 - oder gar η^7 -Koordination das aktive Zentrum analog zu einem Cp-Liganden stabilisieren. Die zur Polymerisation benötigte Metall-Kohlenstoff-Bindung liefert folglich der zweite verbleibende Bn-Ligand.^[107] Einen Anhaltspunkt für eine mögliche Mehrfachkoordination lieferten bereits die Daten der Röntgeneinkristallstrukturanalyse aus Tabelle 3.

Betrachtet man allerdings nur die Unterschiede im sterischen Anspruch der Ap-Liganden, ist eine deutliche Abhängigkeit zu erkennen, welche in Abbildung 43a dargestellt ist. Daraus ergibt sich, dass mit sinkendem sterischen Anspruch am Pyridinrest (blau) das Molekulargewicht des Polyethylens abnimmt.



Abbildung 43: a) Molekulargewichte der Polymere (M_nPE) erhalten mit Komplex 1A und 1B, sowie 1C-1E in Abhängigkeit ihrer sterischen Ansprüche am Pyridinrest (blau), [M] = TiBn₃. b) Darstellung der Molekulargewichtsverteilungen für die Polymerisationsexperimente aus Tabelle 16, normiert in der y-Achse.

Eine Abnahme des sterischen Anspruchs am Aminrest bewirkt ebenfalls eine Herabsenkung des Molekulargewichtes (vgl. **1A** und **1C**). Der PDI bewegt sich in einem Bereich von 2,1 - 2,7 und lässt auf "single site" Katalysatoren schließen. Auch die dazugehörigen monomodalen Molekulargewichtsverteilungen in Abbildung 43b zeigen, mit Ausnahme von **1B**, keine Anzeichen für mehrere aktive Zentren.

In dieser Eigenschaft unterscheiden sich die hier verwendeten Titan-Komplexe **1A-1E** deutlich von ihren analogen Zirconium- und Hafnium-Verbindungen, welche unter gleichen Bedingungen einen höheren PDI und stellenweise multimodale Verteilungen aufweisen. Auch in der Aktivität zeigen die auf Titan basierenden Komplexe generell höhere Werte.^[20, 37a, 38] Dabei erreicht **1A** mit 2 200 Kg_{PE} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹ die höchste Aktivität und **1C** mit 300 Kg_{PE} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹ die niedrigste.

Das IiTiBn-System

Auch die Präkatalysatoren **1F** und **1F**₂ wurden unter gleichen Bedingungen in der Ethylenpolymerisation wie **1A-1E** getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Nr.	Präkat.	VEth	m pe	Aktivität ^a	Mn	PDI
		(L)	(g)	(Kgpe mol ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹)	(g mol ⁻¹)	
6	1 F	0,25	0,28	276	730 223	2,2
7	1F2	0,27	0,18	179	31 652	3,6

Tabelle 16: Ergebnisse der Ethylenpolymerisation für die IinTiBn4-n-Komplexe 1F und 1F2.

T = 50 °C, t = 15 min, P_{Eth} = 2 bar, Präkat.: n = 2 µmol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: $[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-(R = C_{16}H_{33}- C_{18}H_{37})$, Ti/B = 1/1,1, 150 mL Toluol, Scavenger: 300 µmol TIBA. ^{a)}Aktivität wird anhand der Masse von PE (m_{PE}) errechnet.

Auch diese Präkatalysatoren zeigen, unter den gewählten Bedingungen, verhältnismäßig geringe Aktivitäten in Verbindung mit monomodalen Verteilungen der erzeugten Polymere. **1F** erzielt bislang das höchste Molekulargewicht von 730 223 g mol⁻¹ mit einem PDI von 2,2. Durch das Einbringen eines zweiten Ii-Liganden bei **1F**₂ wurde das Molekulargewicht unter Einbuße der Aktivität enorm gesenkt, wobei sich der PDI auf 3,6 erhöht.

Das ApTiClBn₂-System

Die Verbindungen **3A-3E** wurden ebenfalls unter den gleichen Bedingungen wie **1A-1E** in der Ethylenpolymerisation getestet und zeigen gering bis hoch aktive Systeme. Wie Tabelle 17 verdeutlicht, werden bei **3C** Aktivitäten von bis zu 2 200 Kg_{PE} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹ erreicht.

Nr.	Präkat.	VEth	m pe	Aktivität ^a	Mn	PDI
		(L)	(g)	(Kgpe mol ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹)	(g mol ⁻¹)	
8	3 A	0,77	0,85	900	49 449	1,9
9	3B	1,12	1,27	1 300	38 253	1,7
10	3 C	1,70	2,24	2 200	38 747	2,1
11	3D	0,19	0,22	200	22 561	2,8
12	3 E	0,22	0,10	100	10 040	3,4

 $Tabelle \ 17: Ergebnisse \ der \ Ethylenpolymerisation \ f \ddot{u}r \ die \ ApTiClBn_2-Komplexe \ \textbf{3A-3E}.$

T = 50 °C, t = 15 min, P_{Eth} = 2 bar, Präkat.: n = 2 µmol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: [R₂N(CH₃)H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻(R = C₁₆H₃₃- C₁₈H₃₇), Ti/B = 1/1,1, 150 mL Toluol, Scavenger: 300 µmol TIBA. ^{a)}Aktivität wird anhand der Masse von PE (Kg_{PE}) errechnet.

Dies entspricht der Aktivität von **1A** (2 200 Kg_{PE} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹), was bedeutet, dass sich die beiden Systeme in ihrer Aktivität, bezogen auf die Liganden, stark unterscheiden. Zeigten die ApTiBn₃-Systeme **1A** und **1D** (1 400 Kg_{PE} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹) die höchsten Aktivitäten auf, stellten sich ihre analogen Komplexe **3A** (900 Kg_{PE} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹) und **3D** (200 Kg_{PE} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹) weniger aktiv gegenüber **3C** (2 200 Kg_{PE} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹) und **3B** (1 300 Kg_{PE}

mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹) heraus. Dieser teilweise enorme Einbruch der Aktivität kann unter anderem mit der Aktivierunsphase zusammenhängen. Zeigten die Verbindungen **1A-1E** nach Erreichen der Sättigung einen sofortigen Anstieg in der Aktivität (vgl. Abbildung 42), weisen die hier eingesetzten Katalysatoren erst nach zwei bis fünf Minuten eine Aktivität auf. Diese Verzögerung kann ebenfalls mit der Möglichkeit eines mehrfachkoordinierten Bn-Liganden erklärt werden. Klappt dieser nach der Aktivierung durch das enorme Platzangebot an das Metall und fungiert analog zu einem Cp-Liganden, ist die Insertion in dessen M-C-Bindung gehindert.^[107] Des Weiteren lässt der verbleibende Komplex durch den Cl-Liganden keine weitere M-C-Bindung erkennen. Dies führt zu einem Nichterfüllen der Bedingungen für die Ethylenpolymerisation über einen Cossee-Arlman-Mechanismus und somit zu einem Ausbleiben der Aktivität. Erst durch die Alkylierung des Cl-Liganden mittels TIBA werden diese wieder erfüllt und es kommt zum beobachteten Anstieg des Ethylenverbrauchs.

Trotz starker Abweichungen in den Aktivitäten ähneln sich die beiden Systeme teilweise in ihrem mittleren Molekulargewicht der Produkte. Dies ist vor allem bei den Komplexen mit A (1A: 48 982 g mol⁻¹, 3A: 48 982 g mol⁻¹) oder E (1E: 10 648 g mol⁻¹, 3E: 10 040 g mol⁻¹) als Steuerliganden zu beobachten. Zudem ist auch hier durch eine Erniedrigung des sterischen Anspruchs am Pyridinrest (blau) eine Abnahme des Molekulargewichtes zu erkennen (vgl. Abbildung 44a).



Abbildung 44: a) Molekulargewichte der Polymere (M_nPE) erhalten mit Komplexe 3A und 3B, sowie 3C-3E in Abhängigkeit ihrer sterischen Ansprüche am Pyridinrest (blau), [M] = TiClBn₂. b) Darstellung der Molekulargewichtsverteilungen für die Polymerisationsexperimente aus Tabelle 17, normiert in der y-Achse.

Die Molekulargewichtsverteilungen in Abbildung 44b weisen, mit Ausnahme von **3D**, monomodale Verteilungen in Verbindung mit teilweise niedrigen PDIs (1,7 für **3B**) auf.

Das ApIiTiBn₂-System

Die bislang erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss eines zweiten Steuerliganden eine wichtige Rolle spielt, was besonders am Beispiel von **1F**₂ zu erkennen ist. Dieser Einfluss wird nun an dem klar definierten ApIi-System mit zwei Steuerliganden weiter untersucht, wobei zunächst Präkatalysator **4AF** in der Ethylenoligomerisation, unter der analogen Vorgehensweise wie bei **1A-1E**, getestet wird (vgl. Tabelle 18, Nr. 13).

Während dieses Experimentes trat, trotz eines sehr hohen Ethylenverbrauchs (12,91 L), keine Trübung im Autoklaven auf, was unter anderem auf kurzkettige Oligomere als Wachstumsprodukt hinweist. Um den Verlust dieser durch das Öffnen des Autoklaven möglichst gering zu halten, wird die Reaktionslösung zuvor auf -20 °C gekühlt. Für die weitere Vorgehensweise wird Cumol als interner Standard zugegeben und die Flüssigphase mittels Gaschromatographie analysiert.

Durch die extrem hohe Aktivität dieser Verbindung, bei Verwendung von 2,0 μ mol Präkatalysator, kommt es teilweise zur maximalen Auslastung des Massenflussmessers (1,7 L min⁻¹). Des Weiteren entsteht trotz Kühlung ein Temperaturanstieg von mehr als 15 °C während der ersten Minuten. Aus diesen Gründen wurde zunächst die eingesetzte Präkatalysatormenge von 2 μ mol über 0,2 μ mol auf 0,05 μ mol reduziert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 aufgelistet.

Nr.	n _{Kat} (µmol)	VEth (L)	TOF ^a (10 ⁶ h ⁻¹)	Aktivität ^a (Kg _{Eth} mol ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹)	α^{b}
13	2,00	12,91	1,2	16 166	0,24 (0,01)
14	0,20	9,17	8,2	114 829	0,25 (0,03)
15	0,05	4,99	17,8	249 946	0,24 (0,08)

Tabelle 18: Studie zur Optimierung der Katalysatorstoffmenge anhand von 4AF.

T = 50 °C, t = 15 min, $P_{Eth} = 2$ bar, Präkat. **4AF**, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: $[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ ($R = C_{16}H_{33}$ - $C_{18}H_{37}$), Ti/B = 1/1,1, $V_{Toluol} = 150$ mL, Scavenger: 100 µmol TIBA, int. stand.: Cumol. ^a Aktivität und TOF werden anhand des Ethylenverbrauchs (V_{Eth}) errechnet, ^b α -Wert wird aus dem Stoffmengenverhältnis von C_6 bis C_{10} berechnet, Fehler werden in runden Klammern angegeben.

Durch diese enorme Erniedrigung der Stoffmenge gelang es, die Temperatur während der Reaktion konstant zu halten, den Spielraum für die Messung des Ethylenverbrauchs zu erhöhen und die Aktivität unter nahezu konstanten α -Werten zu steigern.

Als weitere Studie wurde die Variation der Reaktionstemperatur im Bereich von 0 °C bis 75 °C gewählt. Die Analysen der erhaltenen Flüssigphasen bestätigten, wie bereits vermutet, die Entstehung kurzkettiger Produkte mit einer Schulz-Flory Verteilung, ausgehend von 1-Buten (vgl. Abbildung 45).



Abbildung 45: Gaschromatogramm der beobachteten Produktverteilung für 4AF bei 75 °C (Tabelle 19, Nr. 21).

Dass es sich bei der ersten Verlängerung tatsächlich um 1-Buten und somit bei den weiteren Produkten um α -Olefine handelt, kann mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden.



Abbildung 46: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Gasphase nach der Ethylenoligomerisation von **4AF** bei 0 °C (Tabelle 19, Nr. 16) in Benzol-D₆. Dazu wurde eine Probe der Gasphase direkt aus dem Autoklaven in das NMR-Rohr einkondensiert.

Abbildung 46 zeigt, neben Toluol und Ethylen, die für α -Olefine typischen Resonanzen bei 4,93 ppm und 5,75 ppm. Darüber hinaus kann durch das Ausbleiben weiterer olefinischer Resonanzen davon ausgegangen werden, dass keine Isomerisierung zu 2-Buten erfolgt und es sich hauptsächlich um 1-Buten handelt. Diese Selektivität zeigt gegenüber anderen Dimerisierungskatalysatoren bereits die erste Besonderheit des hier verwendeten Systems.

Mit Hilfe des internen Standards werden die Massen der einzelnen Ketten bestimmt. Der α -Wert kann somit über deren Stoffmengen errechnet werden. Des Weiteren kann, aus dem Vergleich des verbrauchten Ethylens (V_{Eth}) mit der Summe der erhaltenen Massen, das Vorliegen weiterer höhermolekularer Wachstumsprodukte ausgeschlossen werden. Da ein Abdampfen von 1-Buten nicht vollständig verhindert werden konnte und 1-Decen meist kaum mehr nachweisbar ist, wird der α -Wert aus dem Stoffmengenverhältnis von 1-Hexen und 1-Octen bestimmt. Die Ergebnisse der Temperaturstudie für **4AF** sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Nr.	Т (°С)	V _{Eth} (L)	mc4 (g)	тс6 (g)	тся (g)	TOF ^a (10 ⁶ h ⁻¹)	Aktivität ^a (Kg _{Eth} mol ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹)	α ^b
16	0	3,72	3,17	0,40	0,03	13	186 000	0,06
17	15	8,93	9,12	1,50	0,16	32	447 000	0,08
18	30	9,78	5,98	2,23	0,44	35	490 000	0,12
19	45	2,73	1,44	0,75	0,19	10	137 000	0,19
20	60	1,67	1,06	0,51	0,20	6	84 000	0,29
21	75	1,39	0,63	0,39	0,20	5	70 000	0,37

Tabelle 19: Temperaturstudie der Ethylenoligomerisation für 4AF.

t = 15 min, P_{Eth} = 2 bar, Präkat. **4AF**: n = 0,05 µmol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: $[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-(R = C_{16}H_{33} - C_{18}H_{37})$, Ti/B = 1/1,1, V_{Toluol} = 150 mL, Scavenger: 300 µmol TIBA, int. stand.: Cumol. ^a Aktivität und TOF werden anhand des Ethylenverbrauchs (V_{Eth}) errechnet, ^b α -Wert errechnet sich aus dem Stoffmengenverhältnis von C₆ und C₈.

Schon die ersten beiden Experimente dieser Studie zeigen eindrucksvoll das enorme Potential des Präkatalysatorsystems aus der Kombination der beiden Steuerliganden. Ergab der Einsatz der einzelnen Ligandsysteme (ApTiBn₃, ApTiClBn₂ oder IiTiBn) noch hochmolekulares PE, liefert die Synergie aus beiden neben einer selektive Dimerisierung von Ethylen bei 0 °C und 15 °C auch eine enorme Erhöhung der Aktivität auf bis zu 490 000 Kg_{Et} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹. Die Selektivität von 94 % 1-Buten bei 0 °C, ohne nachweisbare Isomerisierungen, übertrifft sogar die Selektivität des großtechnischen AlphaButol-Prozesses.^[10a] Allgemein ergeben sich bei Reaktionstemperaturen unter 20 °C α -Werte von ca. 0,08, was Ausbeuten von 1-Buten größer 90 % entspricht. Die bereits hier aufgeführten TOFs von 5 10⁶ h⁻¹ bis 35 10⁶ h⁻¹ zeigen eine Aktivität des Systems, die mit hoch aktiven Enzymen^[108] vergleichbar ist und nach unserem Wissen, höher als die bisher postulierten Aktivitäten in der Dimerisierung von Ethylen sind (siehe auch Tabelle 14).^[93c, 102-103] Auch die Abhängigkeit des α -Wertes von der Temperatur stellt eine Besonderheit des Systems dar. Zeigen Katalysatoren für die Ethylenoligomerisation bei steigender Temperatur üblicherweise eine Erniedrigung, weist dieses System entsprechend Tabelle 19 mit steigender Temperatur eine klare Zunahme des α -Wertes von 0,06 bis 0,37 auf.^[75e, 109] Dies bedeutet, dass mit steigender Temperatur das Verhältnis von Insertions- zu Abbruchwahrscheinlichkeit und somit auch das Molekulargewicht zunimmt.

Ist der α -Wert als Funktion der Kettenlänge konstant und handelt es sich bei der vorliegenden Oligomerisation um eine Reaktion erster Ordnung, kann davon ausgegangen werden, dass das Verhältnis von 1-Buten zur Summe aller höheren 1-Alkene dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante für den Kettenabbruch (k_E) zur Geschwindigkeitskonstante für den Kettenaufbau (k_P) entspricht.^[109b] Dieses Verhältnis (k_E/k_P) ist für die jeweiligen Temperaturen Abbildung 47 zu entnehmen.

Nr.	Т	1-Buten	höhere Olefine	$k_{\rm E}/k_{\rm P}^{\rm a}$	α_p	2,5
	(°C)	(%)	(%)			2,0 -
16	0	94	6	11,09	0,06	$\sim 1.5 -$
17	15	92	8	8,25	0,08	× [™] 1.0 −
18	30	88	12	3,50	0,12	
19	45	81	19	2,41	0,19	y = 2434,5x - 6,5455
20	60	71	29	2,43	0,29	
21	75	63	37	1,75	0,37	0,0028 0,0032 0,0036 1/T(K)

Abbildung 47: Temperaturstudie der Ethylenoligomerisation für **4AF** mit Auftragung von $\ln(k_E/k_P)$ gegen 1/T(K). t = 15 min, P_{Eth} = 2 bar, Präkat. **4AF**: n = 0,05 µmol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: $[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]$ (R = $C_{16}H_{33}$ - $C_{18}H_{37}$), Ti/B = 1/1,1, V_{Toluol} = 150 mL, Scavenger: 300 µmol TIBA, int. stand.: Cumol. ^a für Werte bis einschließlich C₈, ^b α -Wert errechnet aus dem Stoffmengenverhältnis von C₆ und C₈.

Trägt man $\ln(k_E/k_P)$ gegen 1/T(K) auf (vgl. Abbildung 47, rechts), kann mit Hilfe der modifizierten Eyringgleichung aus Schema 26, die Differenz in der Aktivierungsenthalpie $(\Delta H_P^{\ddagger} - \Delta H_E^{\ddagger})$ sowie in der Aktivierungsentropie $(\Delta S_E^{\ddagger} - \Delta S_P^{\ddagger})$ für den Kettenaufbau (P) und den Kettenabbruch (E) erhalten werden.

$$\ln\left(\frac{k_E}{k_P}\right) = \ln\left(\frac{n_{C_4H_8}}{\sum n_{C_{2m}H_{4m}}}\right) = \left(\frac{1}{T}\right)\left(\frac{\Delta H_P^{\ddagger} - \Delta H_E^{\ddagger}}{R}\right) + \left(\frac{\Delta S_E^{\ddagger} - \Delta S_P^{\ddagger}}{R}\right)$$

Schema 26: Modifizierte Eyringgleichung. k = Geschwindigkeitskonstante, n = Stoffmenge, m \ge 3, T = Temperatur in Kelvin, R = Gaskonstante, p = Kettenaufbau, E = Kettenabbruch. ^[109b]

Wie Abbildung 47 zeigt, kann über den gesamten Bereich von 75 °C eine lineare Korrelation beobachtet werden, aus der sich für $\Delta H_P^{\ddagger} - \Delta H_E^{\ddagger} = 20,2 \frac{KJ}{mol}$ und für $\Delta S_E^{\ddagger} - \Delta S_P^{\ddagger} =$

$$-54,4 \frac{J}{mol K}$$
 ergeben.

Der Enthalpiefaktor begünstigt somit zwar den Kettenabbruch, mit $\Delta S_P^{\ddagger} > \Delta S_E^{\ddagger}$ erhöht sich jedoch die Wachstumsrate schneller mit steigender Temperatur.^[109b, 110]

Des Weiteren ist mit einer Erhöhung der Temperatur ab 15 °C eine Erniedrigung der Aktivität zu verzeichnen. Diese könnte sowohl auf eine geringere Sättigung des Monomers Ethylen bei höheren Temperaturen als auch auf eine Deaktivierung des Katalysators zurückgeführt werden.

Vergleicht man nun die Temperaturabhängigkeiten der Präkatalysatoren **4BF-4DF** (Tabelle 20), die ebenfalls hoch aktive Katalysatoren in der Ethylenoligomerisation darstellen, ist auch hier eine Zunahme des α -Wertes mit der Temperatur erkennbar.

Nr.	Präkat.	\mathbf{T}	V _{Eth}	TOF ^a (106 b-1)	Aktivität ^a	α_{p}
22	4DE	<u>(C)</u>	(L) 8.61	(10° II ⁻) 21	$\frac{(\mathbf{KgEth III01 - II - Dal^{-})}{421.000}$	0.08
22	4DF	0	0,01	51	431 000	0,08
23	4BF	15	8,44	30	423 000	0,10
24	4BF	30	6,86	25	344 000	0,13
25	4BF	45	4,40	26	220 000	0,16
26	4BF	60	3,67	13	184 000	0,20
27	4BF	75	2,37	8	119 000	0,24
28	4CF	0	3,25	12	163 000	0,13
29	4CF	15	3,79	14	190 000	0,15
30	4CF	30	4,02	14	201 000	0,19
31	4CF	45	4,12	15	206 000	0,20
32	4CF	60	4,20	15	210 000	0,22
33	4CF	75	3,74	13	187 000	0,25
34	4DF	0	2,87	10	144 000	0,19
35	4DF	15	3,04	11	152 000	0,22
36	4DF	30	2,31	8	116 000	0,28
37	4DF	45	2,10	8	105 000	0,32
38	4DF	60	1,87	7	94 000	0,38
39	4DF	75	1,69	6	85 000	0,44

Tabelle 20: Temperaturstudie der Ethylenoligomerisation für 4BF-4DF.

t = 15 min, P_{Eth} = 2 bar, Präkat.: n = 0,05 µmol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: $[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (R = C₁₆H₃₃- C₁₈H₃₇), Ti/B = 1/1,1, V_{Toluol} = 150 mL, Scavenger: 300 µmol TIBA, int. stand.: Cumol. ^a Aktivität und TOF werden anhand des Ethylenverbrauchs (V_{Eth}) errechnet, ^b α -Wert errechnet sich aus dem Stoffmengenverhältnis von C₆ und C₈.

Bei **4BF-4DF** wirkt sich die Temperaturänderung, im Gegensatz zu **4AF**, geringer auf die Produktverteilung aus. So zeigt **4BF** α -Werte im Bereich von 0,08 bis 0,24 und seine höchste Aktivität (423 000 Kg_{Et} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹) bei 15 °C. Mit einem α -Werte von 0,08 (\approx 92 %

1-Buten) zeigt sich auch dieser Präkatalysator nach seiner Aktivierung als hoch aktiver Katalysator in der selektiven Ethylendimerisierung. Höhere α -Werte mit der geringsten Reaktion auf eine Temperaturänderung weist **4CF** auf. Diese bewegen sich in einem Bereich von 0,13 bis 0,25 mit einer maximalen Aktivität von 210 000 Kg_{Et} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹ bei 60 °C. **4DF** hat mit einer Spanne von 0,19 bis 0,44, bei den jeweiligen Temperaturen, die höchsten α -Werte dieser vier Verbindungen. Die größte Aktivität liegt auch hier mit 152 000 Kg_{Et} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹ bei 15 °C. Deshalb eigenen sich diese Präkatalysatoren für eine Feineinstellung der Produktverteilung in ihren jeweiligen Bereichen. Will man dennoch diese Bereiche größtenteils mit einem Katalysator abdecken, ermöglicht dies die Verwendung von **4AF**, was durch die graphische Darstellung in Abbildung 48 nochmals verdeutlicht wird.



Abbildung 48: Temperaturabhängigkeit der α -Werte für die Ethylenoligomerisation von **4AF-4DF** aus Tabelle 19 und Tabelle 20.

Auch bei **4EF** (vgl. Tabelle 21) erhöht sich mit steigender Temperatur das Molekulargewicht (M_n) der Produkte. Da es sich dabei allerdings nicht um kurzkettige Oligomere, sondern um Polymere handelt, bewirkt die Kombination der beiden Liganden **E** und **F** in diesem Beispiel nur eine geringe Erniedrigung des Molekulargewichts, aber dennoch eine enorme Steigerung der Aktivität auf bis zu 94 000 Kg_{Et} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹. Neben verschiedenen elektronischen und kinetischen Einflüssen kann das größere Platzangebot am Metallzentrum^[84], welches aus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse (vgl. Abbildung 30) hervor geht, ein Hinweis für diese geringe Erniedrigung des Molekulargewichts sein.

Nr.	Т (°С)	VEth (L)	m _{PE} (g)	TOF ^a (10 ⁶ h ⁻¹)	Aktivität ^a (Kg _{Eth} mol ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹)	Mn (g mol ⁻¹)	PDI
40	0	1,17	2,51	4	59 000	3 048	3,5
41	15	1,38	2,42	5	69 000	3 857	3,0
42	30	1,76	2,58	6	88 000	4 420	3,3
43	45	1,87	2,56	7	94 000	5 700	12,1
44	60	1,63	2,09	6	82 000	6 005	14,1
45	75	1,16	1,47	4	58 000	7 139	19,0

Tabelle 21: Temperaturstudie der Ethylenoligomerisation für 4EF.

t = 15 min, P_{Eth} = 2 bar, Präkat. **4EF**: n = 0,05 μ mol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: [R₂N(CH₃)H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻(R = C₁₆H₃₃- C₁₈H₃₇), Ti/B = 1/1,1, V_{Toluol} = 150 mL, Scavenger: 300 μ mol TIBA, int. stand.: Cumol. ^a Aktivität und TOF werden für einen besseren Vergleich anhand des Ethylenverbrauchs (V_{Eth}) errechnet.

Aus den GPC-Analysen der Produkte geht hervor, dass es sich bis 45 °C um monomodale Verteilungen mit einem PDI um 3,3 handelt. Ab 45 °C hingegen steigt die Modalität und somit der PDI sprunghaft an, was auf eine Veränderung der aktiven Spezies hinweist. Da ein Teil des dabei erhaltenen höhermolekularen PE, dem Molekulargewicht des Polymers von **1F** entspricht, ist von einer Abspaltung des Ap-Liganden auszugehen. Dabei kann es je nach Bindungsstärke des Ap-Liganden zur teilweisen (vgl. Abbildung 32) oder gar vollständigen Abspaltung kommen. Bei den Katalysatorvorstufen **4AF-4DF** ist eine Zersetzung durch das Ausbleiben von Polymer eher unwahrscheinlich.

Auch hier zeichnet sich für Temperaturen unter 30 °C eine Abhängigkeit des Molekulargewichtes vom Pryridinrest des Ap-Liganden ab, was zur Feineinstellung der Kettenlänge genutzt werden kann. Dies ist kontrovers zu den ApTiBn₃- und ApTiClBn₂-Systemen. Eine Erhöhung des sterischen Anspruchs am Pyridin bewirkt eine Erniedrigung des Molekulargewichtes bzw. des α-Wertes und eine Erhöhung der Aktivität.



Abbildung 49: Abhängigkeit des α -Werts (α) und der Aktivität (A in Kg_{Eth} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹) vom sterischen Anspruch am Pyridinrest bei 15 °C. [M] = IiTiBn₂.

Im Vergleich zu den auf Zirconium und Hafnium basierenden analogen Systemen^[37a, 38] generieren die in dieser Arbeit untersuchten Titan-Systeme allgemein kürzere Oligomere. Dies kann auf eine geringere Bindungsdissoziationsenthalpie, auf Grund des höheren kovalenten Bindungsanteils zwischen Titan und dem C^{α}-Atom der aufbauenden Kette, zurückgeführt werden, wohingegen Hafnium eine Bindung mit einem höheren ionischen Charakter ausbildet. Durch diese schwächere Bindung neigen Titan-Systeme, im Vergleich zu ihren analogen Zirconium- und Hafnium-Komplexen, zur Bildung kürzerer Ketten. Hierbei spielt das verwendete Ligandensystem eine wichtige Rolle.^[58a, 64]

Wie bereits angesprochen, zeigt die Kombination der Ap-Liganden mit dem Liganden **F** neben einer Erniedrigung der Kettenlängen auch eine enorme Erhöhung der Aktivität. Da **4AF** mit Aktivitäten bis zu 490 000 Kg_{Et} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹, einer TOF von 35 10⁶ h⁻¹ und einer Selektivität von bis zu 94 % 1-Buten hervorsticht, wird dieser als nächstes auch in einer Ethylendruck- und Zeitstudie getestet. Als Temperatur wurde hierbei 15 °C gewählt, da bei dieser **4AF** einen guten Kompromiss zwischen Aktivität und Selektivität zeigte.

Nr.	P _{Eth} (bar)	t (min)	V _{Eth} (L)	TOF ^a (10 ⁶ h ⁻¹)	Aktivität ^a (Kg _{Eth} mol ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹)	α_{p}
46	1	15	4,40	16	440 000	0,07
47	2	5	2,96	32	445 000	0,08
17	2	15	8,93	32	447 000	0,08
48	2	30	16,08	29	403 000	0,08
49	3	15	12,73	45	425 000	0,10
50	5	15	21,32	76	427 000	0,12

Tabelle 22: Ethylendruck- und Zeitstudie der Ethylenoligomerisation für 4AF

T = 15 °C, Präkat. **4AF**: n = 0,05 μmol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: $[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-(R = C_{16}H_{33}-C_{18}H_{37})$, Ti/B = 1/1,1, V_{Toluol} = 150 mL, Scavenger: 300 μmol TIBA, int. stand.: Cumol. ^a Aktivität und TOF werden anhand des Ethylenverbrauchs (V_{Eth}) errechnet, ^bα-Wert errechnet sich aus dem Stoffmengenverhältnis von C₆ und C₈.

In erster Linie weisen die annähernd gleichen, auf den Ethylendruck normierten, Aktivitäten dieser Druckstudie von 1 - 5 bar absolut (Tabelle 22, Nr. 46, 17, 49, 50) darauf hin, dass es sich bei dieser Dimerisierung um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Durch eine Verfünffachung des Druckes lassen sich so Spitzenumsätze von bis zu 76 10^6 h⁻¹ erreichen. Des Weiteren geht aus der Erhöhung des Drucks, wie erwartet, eine geringe Steigerung des α -Wertes von 0,07 auf 0,12 hervor. Somit wird deutlich, dass der Druck, im Gegensatz zur Temperatur, zwar einen sehr großen Einfluss auf die Aktivität, aber nur einen geringeren Einfluss auf die Kettenlänge ausübt.^[109a] Neben der Druckabhängigkeit lässt sich in den Reaktionsverläufen dieser Studie (Abbildung 50) bereits eine gute Langzeitstabilität des Systems erkennen.



Abbildung 50: Ethylenverbrauch der Druckstudie von **4AF** aus Tabelle 22 (Nr. 46, 17, 49, 50) bei 1, 2, 3 und 5 bar absolut.

So zeigt **4AF** bei einem Druck bis 2 bar absolut nach der Aktivierungsphase eine beinahe konstante Ethylenaufnahme mit nur sehr geringem Aktivitätsverlust. Diese Langzeitstabilität wird durch die Zeitstudie in Tabelle 22 (Nr. 47, 17, 48) nochmals verdeutlicht. Hier ergibt eine Verlängerung der Reaktionszeit von 5 auf 30 Minuten einen Aktivitätsverlust von lediglich 10 %, bei gleichbleibender Produktverteilung mit einem α -Wertes von 0,08. Diese Erkenntnisse lassen auf ein durch die Liganden gut stabilisiertes, hoch aktives Reaktionszentrum schließen. Somit sind die optimalen Bedingungen für die Ethylendimerisierung mit **4AF** neben 0,05 µmol Präkatalysator, 15 °C und einem Ethylendruck von 1 bar absolut, bis zu einem gewissen Grad zeitunabhängig.

Um diese Kombination aus hoher Aktivität und Langzeitstabilität von **4AF** zu demonstrieren, wird im Folgenden die Reaktionszeit auf 3 h erhöht. Dazu wird in einem 300 mL Glasautoklaven 30 mL Cumol vorgelegt (Abbildung 51a, links) und die Oligomerisation mit 0,2 µmol Präkatalysator bei 15 °C gestartet. Der Ethylendruck wird aufgrund des später vorherrschenden Partialdrucks von Buten bei 15 ° auf 4 bar absolut erhöht.



Abbildung 51: a) 300 mL Reaktor vor (links) und nach (rechts) dem 3 h Experiment. Das Sicherheitsgitter wurde für einen besseren Blick auf den Flüssigkeitsstand entfernt. b) Ethylenverbrauch während des 3 h Experiments, $V_{Eth} = 114,3$ L. Bedingungen: $P_{Eth} = 4,0$ bar, T = 15 °C, Präkat. **4AF**: n = 0,2 µmol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: $[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-(R = C_{16}H_{33} - C_{18}H_{37})$, Ti/B = 1/1,1, $V_{Cumol} = 30$ mL, Scavenger: 300 µmol TIBA.

Die dazugehörige Aufzeichnung der Ethylenaufnahme in Abbildung 51b zeigt nach einer anfänglichen Abnahme einen linearen Ethylenverbrauch zwischen 0,5 h und 3 h, der auf keine Deaktivierung des Katalysators hinweist. Trotz des immer noch hoch aktiven Katalysators (Ethylenaufnahme = 450 mL min⁻¹) musste die Reaktion nach 3 h, aufgrund des nahezu vollständig gefüllten Reaktors (Abbildung 51a, rechts), abgebrochen werden. Am Ende der Reaktion ergibt sich eine TOF von 8,5 10^6 h⁻¹ und eine Katalysatorbeladung (n_{Katalysator} n_{Ethylen⁻¹}) von 0,03 ppm für den gesamten Reaktionszeitraum.

Nachdem der Einfluss verschiedener Ap-Liganden auf die Oligomerisation im Detail diskutiert wurde, stellt sich nun die Frage, wie sich eine Variation des Ii-Liganden auswirkt. Um dies zu untersuchen, werden im Folgenden die Präkatalysatoren **4AF**, **4AG** und **4AH** in der Ethylenoligomerisation untersucht. Da sowohl der unsymetrische Imidazolidin-iminato-(**4AG**) als auch besonders der Imidazolin-iminato-Präkatalysator (**4AH**) mit einer Stoffmenge von 0,05 µmol kaum Aktivität zeigten, wird für die Durchführung eine Stoffmenge von 0,2 µmol, bzw. 2,0 µmol gewählt. Neben der Erhöhung der Temperatur von 15 °C auf 50 °C bleiben die weiteren Reaktionsbedingungen, wie 15 min Reaktionszeit, ein Ethylendruck von 2 bar absolut und 150 mL Toluol, unverändert.

Nr.	Präkat.	T (°C)	V _{Eth}	m _{PE} (mg)	Aktivität ^a (Kgrth mol ⁻¹ h ⁻¹ har ⁻¹)	α_{p}	Mn (g mol ⁻¹)
51°	4AF	15	9,67	- -	121 091	0,09 (0,00)	- (g mor)
14 ^c	4AF	50	9,17	-	114 829	0,25 (0,03)	-
52	4AG	15	3,44	1 101	43 050	0,87 (0,06)	628
53	4AG	50	1,18	569	14 800	0,94 (0,09)	793
54 ^d	4AH	15	1,48	-	1 852	0,48 (0,13)	-
55 ^d	4AH	50	0,81	4	1 013	0,64 (0,19)	5 307

Tabelle 23: Vergleich der Präkatalysatoren 4AF, 4AG und 4AH in der Ethylenoligomerisation.

t = 15 min, P_{Eth} = 2 bar, Präkat.: n = 0,2 µmol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: $[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (R = C₁₆H₃₃- C₁₈H₃₇), Ti/B = 1/1,1, V_{Toluol} = 150 mL, Scavenger: 300 µmol TIBA, int. stand.: Cumol. ^a Aktivität und TOF werden anhand des Ethylenverbrauchs errechnet. ^b α -Wert Berechnung für **4AF** aus dem Stoffmengenverhältnis von C₆ und C₁₀, für **4AG** und **4AH** aus dem Stoffmengenverhältnis von C₆ und C₃₀.^c Scavenger: n = 100 µmol. ^d Präkat.: n = 2,00 µmol.

Selbst unter diesen Bedingungen zeigen die Präkatalysatoren **4AG** und **4AH**, im Vergleich zu **4AF**, nach ihrer Aktivierung geringere Aktivitäten. **4AH** weist mit 1013 Kg_{Et} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹ bei 50 °C sogar eine geringere Aktivität als die vergleichbare Verbindung **1A** (2190 Kg_{Et} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹) ohne Ii-Liganden auf. Dies kann durch eine Erweiterung der Resonanzstruktur aus Schema 4, über das aromatische Rückgrad des Liganden **H**, erklärt werden. Dabei kann die positive Ladung des reaktiven Zentrums in diesem delokalisiert werden, was zu der beobachteten Herabsetzung der katalytischen Aktivität führt. Wie in Abbildung 52 zu sehen ist, hat **4AH** in Gegensatz zu **4AF** und **4AG** außerdem eine deutlich geringere Langzeitstabilität.



Abbildung 52: Vergleich der Ethylenaufnahme für die Ethylenoligomerisation von **4AF**, **4AG** und **4AH** bei 15 °C (Tabelle 23, Nr. 51, 52, 54).

Während **4AF** und **4AG** nach 15 Minuten immer noch hohe Aktivitäten zeigen, bricht diese bei **4AH** bereits in den ersten 10 Minuten ein. Aus Tabelle 23 geht ebenfalls hervor, dass

sich eine Erhöhung der Stoffmenge von 0,05 μ mol (Tabelle 19, Nr. 17) auf 0,2 μ mol (Tabelle 23, Nr. 51) des Präkatalysators **4AF** lediglich auf die Aktivität, jedoch nicht auf die Selektivität auswirkt. Bei **4AG**, mit α -Werten von bis zu 0,94, liegen bereits neben den flüssigen nun auch feste Oligomere mit einem mittleren Molekulargewicht von 793 g mol⁻¹ und einem PDI von 1,2 vor. Auch **4AH** zeigt mit α -Werten zwischen 0,48 und 0,64 eine geringere Selektivität, wobei sich jedoch bei 15 °C noch kein Feststoff bildet. Die geringe Menge an PE bei 50 °C lässt sich auf Nebenprodukte zurückführen, die durch die Zersetzung des Katalysators entstehen. Eine Gemeinsamkeit der drei Systeme liegt in der Temperaturabhängigkeit der Produktverteilungen. So steigt, wie schon bei **4AF** besprochen, für **4AG** und **4AH** mit der Temperatur auch der α -Wert.

Eine weitere interessante Fragestellung ist der Einfluss einer CH-Aktivierung bei der Oligomerisation von Ethylen. Hierzu werden Komplex **5** und **6** unter den für **4AF** optimierten Bedingungen eingesetzt und die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 24 dargestellt.

Nr.	Präkat.	VEth	TOF ^a	Aktivitäta	$\alpha^{\mathbf{b}}$
		(L)	$(10^6 h^{-1})$	(KgEth mol ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹)	
56	5	0,32	1	16 000	0,08
17	4AF	8,93	32	447 000	0,08
57°	6	3,99	14	200 000	0,17
29	4CF	3,79	14	190 000	0,15

Tabelle 24: Einfluss der CH-Aktivierung von 5 und 6 auf die Dimerisierung von Ethylen.

T = 15 °C, t = 15 min, P_{Eth} = 2 bar, Präkat.: n = 0,05 µmol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: $[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-(R = C_{16}H_{33}$ - $C_{18}H_{37})$, Ti/B = 1/1,1, V_{Toluol} = 150 mL, Scavenger: 300 µmol TIBA, int. stand.: Cumol. ^a Aktivität und TOF werden anhand des Ethylenverbrauchs (V_{Eth}) errechnet, ^b α -Wert errechnet sich aus dem Stoffmengenverhältnis von C₆ und C₈, ^c ohne Zugabe von Ammoniumborat.

5 generiert mit einem α -Wert von 0,08 die gleiche Produktverteilung wie sein nicht CHaktiviertes Analogon **4AF**, entwickelt allerdings nicht annähernd dessen Aktivität. Ein Grund hierfür kann die teilweise Lösung der CH-Aktivierung durch die Zugabe von Ammoniumborat sein, wodurch sich die gleiche aktive Spezies wie bei **4AF** bildet. Innerhalb der Reaktionszeit bleibt allerdings ein Teil von **5** deaktiviert und beteiligt sich somit nicht an der Reaktion, was die Abnahme der Aktivität und das Ausbleiben von Nebenprodukten erklärt. Für eine genauere Aussage hierzu, sind allerdings weitere Studien erforderlich. Wird jedoch ein bereits CH-aktiviertes Kation (**6**) ohne Zugabe eines weiteren Aktivators eingesetzt, zeigt dieses mit 200 000 Kg_{Eth} mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹ eine sehr gute Aktivität, die mit der von **4CF** vergleichbar ist. Eine Möglichkeit der Reaktivierung und somit Generierung einer hoch aktiven Spezies, ist das Lösen der CH-Aktivierung. Dies kann beispielsweise durch die Insertion eines Ethylens in die Metall-Kohlenstoff-Bindung der CH-Aktivierung mit anschließender β -H-Eliminierung erfolgen (vgl. Schema 27).



Schema 27: Mögliche Reaktivierung eines durch CH-Aktivierung gehinderten Kations.

Dabei bildet sich unter Verlängerung des Restes am Ii-Liganden ein Metallhydrid, das die hoch aktive Oligomerisation von Ethylen ermöglicht.

Eine weitere wichtige Rolle spielt hierbei das Anion [BnBF₁₅]⁻. Dieses koordiniert, wie die Molekülstruktur aus Abbildung 38 zeigt, über seinen aromatischen Aryl-Rest zurück an das Metallzentrum und hindert dieses somit sterisch, was eine Erniedrigung der Aktivität zur Folge haben kann. Da dies hier aber nicht der Fall ist, kann von einer schwachen Rückbindung ausgegangen werden, wobei dessen Abspaltung durch die beiden starken Donor-Liganden am Titan begünstigt wird. Die ¹⁹F-NMR-Spektroskopie mit einem $\Delta\delta[(p-F) - (m-F)]$ von 2,81 ppm bestätigt diese Vermutung eines freien Anions.^[111] Die vergleichbaren Ergebnisse von **4CF**, der nicht CH-aktivierten Vorstufe von **6**, lassen trotz eines unterschiedlichen Anions auf eine ähnlich aktive Spezies schließen.

4.3. Zusammenfassung

Nach der Aktivierung zeigten die Präkatalysatoren Anwendung in der Oligomerisation bzw. Polymerisation von Ethylen. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen gelang es, Aufschluss über mechanistische Fragestellungen und das Potenzial der eingesetzten Präkatalysatoren zu erhalten. Anhand der ApTiBn3- und ApTiClBn2-Systeme konnte eine Abhängigkeit der Polymerkettenlänge vom sterischen Anspruch am Ap-Liganden gezeigt werden. Durch das Einbringen eines zweiten Steuerliganden erfolgte ein maßgeblicher Wechsel von der Polymerisation hin zur selektiven Dimerisierung, mit bislang unerreichten Aktivitäten in der Ethylendimerisierung, die zum Beispiel mit denen von Enzymen vergleichbar sind. Des Weiteren zeigte sich eine unerwartete Erhöhung des α-Wertes mit steigender Temperatur und eine Druckabhängigkeit erster Ordnung. Das Molekulargewicht konnte folglich über die Variation des Ii-Liganden grob und durch die Anpassung des Ap-Liganden sowie der Reaktionsparameter fein eingestellt werden. Langzeitstudien veranschaulichten eine sehr gute Stabilität des Systems, wobei sich die Reaktionszeit sowie die Katalysatormenge nicht ersichtlich auf die Kettenlänge auswirken. Des Weiteren konnte an Hand von 5, die Auswirkung einer CH-Aktivierung bei der Dimerisierung von Ethylen und die "Selbstheilung" eines CH-aktivierten Kations (6) untersucht werden. Durch den hochaktiven, selektiven und langzeitstabilen Katalysator **4AF** stellt sich nun die Frage, ob eine allgemeine Verlängerung von α-Olefinen möglich ist.

5. Heterotrimerisierung von α-Olefinen

5.1. Einleitung

5.1.1. Einführung in die Heterotrimerisierung

In den vorangegangenen Experimenten der homogenen Ethylenoligomerisation zeigten die Präkatalysatoren der Klasse ApIiTiBn₂ neben extrem hohen Aktivitäten auch eine gute Langzeitstabilität und Selektivität für die Dimerisierung von Ethylen. Diese Eigenschaften bilden nun eine gute Grundlage für weitere Untersuchungen, in denen auch größere, sterisch anspruchsvollere Monomere eingesetzt werden. Hier kann neben der Homopolymerisation von Propylen zu Polypropylen oder Hexen zu Polyhexen auch die Copolymerisationen genannt werden. Bei der Copolymerisation wird, wie der Name schon sagt, keine Mischung aus verschiedenen Homopolymeren, sondern ein Polymer erhalten, in das zwei oder mehrere Monomere (Terpolymer) kovalent eingebaut sind. Je nach Reihenfolge dieser Monomere im Polymer unterscheidet man zwischen einem undefinierten, Statistischen Copolymer oder wohl definierten Alternierenden Copolymer, Block- bzw. Pfropfcopolymer.



Abbildung 53: Ausgewählte Klassen der Copolymere.

Statistische und Alternierende Copolymere können durch gemeinsame, gleichzeitige Polymerisation unterschiedlicher Monomere erhalten werden, wohingegen die Synthese von Block- und Pfropfcopolymeren meist spezielle Methoden erfordert. Durch verschiedene Monomerkombinationen und Copolymerarchitekturen ist es so möglich, eine Vielzahl von Copolymeren mit unterschiedlichen Eigenschaften zu erhalten. Die Vereinigung der Eigenschaften des jeweiligen Homopolymeres führt zu neuen Eigenschaften und spiegelt schließlich den wichtigsten Vorteil der Copolymerisation wider. So können zum Beispiel die thermischen Eigenschaften, aber auch die Lösemittelbeständigkeit, Festigkeit oder weitere physikalische Eigenschaften fein abgestimmt werden.^[112] Neben der Copolymerisation kann es zum Beispiel durch den gezielten Einsatz eines Katalysators, in Gegenwart unterschiedlicher Monomere, auch zur Heterooligomerisation bis hin zur -trimerisierung oder -dimerisierung kommen. Bei der Heterotrimerisierung besteht das Hauptprodukt, wie der Name bereits sagt, aus drei Monomeren, wobei sich mindestens zwei unterscheiden. Neben der Reihenfolge, in der diese Monomere eingebaut werden, ist wie bereits in Schema 22 angedeutet, auch hier die Regioselektivität bei der Insertion zu unterscheiden.

Die Heterotrimerisierung von linearen α -Olefinen und Ethylen wurde unter Verwendung von Katalysatoren, die eine selektive Trimerisierung von Ethylen über eine Metallacyclopentan-Zwischenstufe^[68c] eingehen können, experimentell^[62] und theoretisch^[113] ausgiebig untersucht. Diese Untersuchungen ergaben, dass die selektive Bildung von Heterotrimerisierungsprodukten in einem solchen mechanistischen Szenario schwierig zu erreichen ist. Daher wird auch hier der Mechanismus nach Cossee und Arlman als ideale Alternative für einen Katalysator angenommen, welcher in der Ethylendimerisierung eine Schulz-Flory-Verteilung mit einem sehr kleinen α -Wert ergibt.

Schema 28 zeigt die möglichen Kombinationen einer Heterotrimerisierung von Ethylen mit α -Olefinen nach dem Cossee-Arlman-Mechanismus, wobei das Ethylen als thermodynamisch bevorzugtes Monomer zweimal eingebaut wird.



Schema 28: Mögliche Produkte der Heterotrimerisierung aus einem α -Olefin (A) und zwei Ethylenmolekülen (E) über den Cossee-Arlman-Mechanismus.

Durch die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten der Monomere entstehen folglich auch unterschiedliche Trimerisierungsprodukte. Erfolgt nach zweimaliger Insertion eines Ethylenmonomers die Insertion eines α -Olefinens mit anschließender Terminierung, kommt es nach einer 1,2-Insertion des α -Olefins zu Vinylidenen (*I*) und nach einer 2,1-Insertion zu internen Olefinen (*II*). Wird das α -Olefin allerdings als erstes oder zweites Monomer eingebaut und auf ein Ethylen terminiert, ergeben sich je nach Insertion lineare α -Olefine (*V*) oder verzweigte α -Olefine mit einer Methyl- (*VI*), Ethyl- (*III*) oder Propylseitenkette (*IV*). Wird das Trimerisierungsprodukt aus zwei α -Olefinen und einem Ethylen aufgebaut, steigt die Zahl der möglichen Verzweigungen nochmals an. Durch diese Vielzahl an möglichen Produkten besteht der große Anspruch an das Katalysatorsystem, sich nur auf ein Produkt zu spezifizieren und trotz der sterischen Hinderung von größeren α -Olefinen, eine hohe Aktivität zu zeigen.

Gelingt es einen Katalysator zu designen, der über eine Heterotrimerisierung selektiv und in großen Ausbeuten "modifizierte" α-Olefine generiert, könnten diese über verschiedene Funktionalisierungsmethoden (vgl. Schema 29) für weitere Reaktionen zugänglich gemacht werden.



Schema 29: Funktionalisierungsmöglichkeiten von Alkenen.^[114]

Neben einem Überblick über bestehende Heterotrimerisierungs-Katalysatoren, sollen nun in den folgenden Kapiteln die Ergebnisse der entwickelten Präkatalysatoren im Einsatz mit verschiedenen α -Olefinen diskutiert werden.

5.1.2. Stand der Forschung

Seit Ziegler und Natta vor mehr als 50 Jahren für ihre Entdeckungen auf dem Gebiet der "Chemie und Technologie der Hochpolymeren" der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde, erfuhr das Gebiet der metallkatalytischen Polymerisation einen einzigartigen Aufschwung. Dies wurde nicht zuletzt durch die Entwicklung hoch aktiver Systeme, welche meist durch "trial and error" entdeckt wurden, ermöglicht. Weitere sterische und elektronische Modifikationen an den Liganden brachten enorme Verbesserungen. Diese Vorgehensweise wird auch für das weitere Voranschreiten der Olefinpolymerisationstechnologie die beste Wahl sein, unter der Voraussetzung, bewährte Ligandensysteme nicht zu erschöpfen, sondern neue Motive mit konkreten und spezifischen Designmerkmalen in Betracht zu ziehen. Die bisher hoch entwickelten Katalysatoren fanden schließlich nicht nur Anwendung in der Polymerisation von Ethylen, sondern auch in der Copolymerisation von Ethylen mit einer Vielzahl, oft auch funktionalisierter Monomere.^[115]



Abbildung 54: Katalysatoren für die Copolymerisation mit Ethylen.

Auf die Arbeit von Bercaw^[74] mit Scandium (Abbildung 39b) folgten weitere auf Titan basierende Post-Metallocen-Katalysatoren mit einer "erzwungenen", eingeschränkten Geometrie. Diese gewährt einen besseren Zugang an das aktive Metallzentrum, was besonders für die Copolymerisation von Vorteil ist. Speziell die zweikernigen Komplexe ermöglichten die Copolymerisation mit sterisch anspruchsvollen Monomeren, wie beispielsweise Isobuten oder Methylencyclohexan und erweitern die Einbaumöglichkeiten von Styrol, im Gegensatz zu ihren einkernigen Analoga.^[116]

Nomura et al.^[117] entwickelte 1998 einen der ersten Halb-Titanocen-Komplexe mit einem zusätzlichen Aryloxo-Liganden (Abbildung 54a). Dieser bewährte sich sowohl in der Copolymerisation von Ethylen mit höheren sterischen α -Olefinen als auch mit Styrol und cyclischen Monomeren. Dabei weist diese Kombination meist eine noch höhere Aktivität und Einbaurate von Olefinen auf, wodurch sie sich von den bislang bekannten Ti-Komplexen mit eingeschränkter Geometrie abhebt. Des Weiteren kombinierte Nomura et al.^[118] neben Zhang et al.^[119] und Dias et al.^[120] Halb-Titanocene mit Ketiminen und Stephan et al.^[121] Halb-Titanocene mit Phosphiniminen, die sich ebenfalls als gute Copolymerisations-Katalysatoren erwiesen. Anhand der Kombination mit Ii-Liganden konnte Tamm^[42] zeigen, dass präzise modifizierte Liganden der Schlüssel zu einer erfolgreichen, hoch aktiven Copolymerisation sind. Weitere Copolymerisations-Katalysatoren mit Gruppe IV Metallen wurden neben Fujita^[122], basierend auf einem FI-Liganden auch von Noor et al.^[59], mit einem Ap-Ligandensystem veröffentlicht. Dabei zeigte das ApHfBn₃-System in der Ethylen-Propylen-Copolymerisation eine hohe Regioselektivität in Verbindung mit einem alternierenden Copolymer.

Lange galten die frühen Übergangsmetallkomplexe, im Gegensatz zu den späten, als die aktiveren Verbindungen für die Olefininsertion und somit für die Polymerisation. Komplexe basierend auf späten Übergangsmetallen besitzen allerdings eine gute Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Bereits 1987 zeigten Klabunde et al.^[123] mit einem P,O-Chelat-Ni-ckel-Komplex (Abbildung 54b) die Möglichkeit, Ethylen und Monomere mit funktionellen Gruppen wie Sauerstoff, jedoch unter eher geringen Aktivitäten, zu copolymerisieren. Voraussetzung hierfür ist ein gewisser Abstand zwischen der polaren und der olefinischen Gruppe.^[79d]

Brookhart^[75a, 124] und Mitarbeiter entwickelten 1996 einen auf Pd^{II} basierenden α -Diimin-Komplex (Abbildung 54c), der polare Vinyl-Monomere mit Fluor- oder Sauerstoffgruppen toleriert, weshalb dieser ein wichtiges Beispiel für die Copolymerisation von Acrylaten mit Ethylen ist. Des Weiteren wiesen die Copolymerisationen von α -Olefinen mit Ethylen mehr Verzweigungen auf, als die Homopolymerisation des jeweiligen α -Olefins. Dies ist darauf zurückzuführen, dass viele der Beschränkungen einer α -Olefin-Insertion durch den vorausgehenden Einbau von Ethylen überwunden werden können.^[125]

1998 entwickelte Grubbs^[77, 126] und Mitarbeiter einen Ni^{II}-Komplex, welcher durch einen Salicylaldimin-Liganden (Abbildung 54d) stabilisiert wurde. Dieser zeigt neben einer hohen Aktivität in der Ethylenhomopolymerisation auch die Möglichkeit höhere α -Olefine, bis hin zu funktionalisierten Norbornen, mit Ethylen zu copolymerisieren, jedoch mit moderaten Aktivitäten und Einbauraten.^[127]

Für die Herstellung von kurzen, verzweigten Olefinen, die meist nur über lange, komplizierte Routen zugänglich sind, spielt die Heterotrimerisierung eine wichtige Rolle. Pellecchia et al.^[128] stellte 2000 bei der Cooligomerisation von Ethylen (1 Atm) und Styrol mit einem Halbtitanocen-B(C_6F_5)₃-System (Abbildung 55a) fest, dass neben dem entstandenen Copolymer mit signifikanten 4-Aryl-1-Butyl-Verzweigungen hauptsächlich verschiedene ungesättigte Cooligomere vorhanden waren. Diese unerwarteten Ergebnisse können mehreren aktiven Zentren des Katalysators zugeschrieben werden. Eine Spezies heterotrimerisiert ein Monomer Styrol mit zwei Monomeren Ethylen über einen Metallacyclischen-Mechanismus, wobei die andere das gebildete Phenylhex-1-en mit Ethylen copolymerisiert. Das Styrol wird dabei hauptsächlich über eine 2,1-Insertion integriert.

Neben diesem Beispiel findet man die Heterotrimerisierung meist nur als Nebenreaktion der Trimerisierung von Ethylen, was bereits durch mehrere auf Cr basierende Systeme in der Literatur^[129] gezeigt wurde. Hierbei wird das zuvor gebildete Trimerisierungsprodukt 1-Hexen wiederum mit zwei weiteren Ethylen-Monomeren umgesetzt, was zu einer Vielzahl an Heterotrimerisierungsprodukten führt.

So auch bei Deckers et al.^[130], der 2002 mit seinem Cp-Aren-Titan-Katalysator (Abbildung 55b) einen der ersten nicht auf Chromium basierenden, hochaktiven Katalysator zur Trimerisierung von Ethylen vorstellte. Hier zeigten sich neben 1-Hexen als Hauptprodukt (ca. 95 %) verschiedene C₁₀-Fraktionen, welche aus der Heterotrimerisierung von 1-Hexen und Ethylen entstehen. Auch bei der Heterotrimerisierung von 1-Octen mit Ethylen werden 1-Hexen und C₁₀-Fraktionen, neben den erwarteten C₁₂-Fraktionen, beobachtet. Die Hauptbestandteile dieser C₁₀-Fraktion sind methylverzweigte Olefine, wie beispielsweise 5-Methylnon-1-en, die durch eine 1,2-Insertion bei der Bildung des Metallacyclischen-Fünfrings mit anschließender Ethyleninsertion gebildet werden. Die Produktzusammensetzung kann hierbei durch die Variation des Cp-Liganden und des Ethylendruckes beeinflusst werden. Im Jahre 2006 beschrieb Hagen et al.^[68b], mit einer modifizierten Variante dieses Systems (Abbildung 55c), die Möglichkeit der Heterotrimerisierung von Norbornen mit Ethylen. Dabei gelang es ihm, durch das Vormischen von Präkatalysator, Cokatalysator (MAO) und Norbornen, die Trimerisierung von Ethylen bis zu einem vollständigen Umsatz von Norbornen nen zu unterdrücken und vorwiegend 4-Norbornyl-1-buten herzustellen.



Abbildung 55: Auf Titan basierende Ethylentrimerisierungskatalysatoren mit Hauptheterotrimerisierungsprodukten.

Fujita^[96] gelang 2010 durch die Erweiterung der FI-Liganden um ein weiteres Donoratom (O) (Abbildung 55d, X = Cl) eine gute Alternative zu den bisherigen Cp-Liganden. Dieses zusätzliche Heteroatom soll das Kation nochmals stabilisieren, das somit einen aktiven und selektiven (94 %) Ethylentrimerisierungskatalysator bildet. Auch hier fallen neben 1-Hexen ebenfalls C₁₀-Fraktionen als Nebenprodukte an. Bei diesen Heterotrimerisierungsprodukten handelt es sich hauptsächlich um Vinylidene (2-Butylhex-1-en), die durch eine 1,2-Insertion von 1-Hexen in den Metallacyclischen-Fünfring entstehen und eine Abhängigkeit 2. Ordnung von Ethylen aufweisen. Sattler et al. verwendete anschließend die methylierte Form (Abbildung 55d, X = Me) dieses Präkatalysators in homogener^[131] und heterogener^[132] Ausführung, um die hohen Mengen an MAO für die Aktivierung zu umgehen. Mit einem Äquivalent B(C₆F₅)₃ gelang es ihm, neben Ethylen auch LAOs mit einer guten Regioselektivität zu trimerisieren. Hier entstehen bei der Trimerisierung von Ethylen ebenso wie bei Fujita Hetererotrimerisierungsprodukte, deren Zusammensetzung abhängig von der Menge an Katalysator, dem Umwandlungsgrad und der relativen Geschwindigkeit von Ethylen gegenüber dem Einbau von 1-Hexen ist. Die Umsetzung von 1-Hepten mit Ethylen zeigte trotz des 20fachen Überschusses an 1-Hepten einen vielfach schnelleren Einbau von Ethylen. Suttil et al.^[133] erweiterte das Ligandenspektrum von Fujita unter anderem mit verschiedenen Donoratomen wie zum Beispiel Schwefel-Gruppen. Die Bildung von weiteren Nebenprodukten wies auf mehrere aktive Zentren hin.



Abbildung 56: Auswahl weiterer Heterotrimerisierungskatalysatoren mit deren Hauptprodukten.

Carter et al.^[134] veröffentlichte 2002 ein auf Chrom basierendes Diphosphinoamin-System (PNP) (Abbildung 56a, $R^1 = Me$, $R^2 = OMe$), das ebenfalls gute Aktivitäten in der Trimerisierung von Ethylen zeigt und gleichzeitig Hetrotrimerisierungsprodukte (C₁₀-Fraktionen) aufweist, die mit längerer Reaktionszeit zunehmen. Overette et al.^[98] beschrieb den Einfluss der ortho-Substituenten der Aryl-Gruppen (meist Methoxy) dieses Systems, die eine wichtige Rolle in der Aktivität und Selektivität von 1-Hexen sowie im Wechsel von der Trimerisierung hin zur Tetramerisierung (Abbildung 56a, $R^1 = {}^iPr$, $R^2 = H$) von Ethylen spielen. Die Abhängigkeit des sterischen Anspruches an der ortho-Position wurde nochmals durch Blann et al.^[135] bestätigt. Des Weiteren beschrieb Blann, dass die Chrom-Vorstufe (Cr(acac)₃ oder CrCl₃(THF)₃) keine besondere Auswirkung auf die Selektivität hat. Mechanistische Studien bezüglich der Heterotrimerisierung dieses Systems wurden unter anderem^[136] von Bercaw^[62] und Mitarbeitern angefertigt. Darin wurde 5-Methylnon-1-en als Hauptnebenprodukt identifiziert, welches durch eine bevorzugte 1,2-Insertion von Hexen und anschließender Insertion von Ethylen an der nicht gehinderten Seite des 2-Buthyl-Metallacyclopentans gebildet wird. Diese experimentelle Studie wurde durch eine theoretische von Gong et al.^[113] nochmals vertieft. Hieraus ergab sich, dass die Heterotrimerisierung einerseits durch einen Spincrossover vor der oxidativen Kupplung erleichtert wird und andererseits die β-agostischen Wechselwirkungen sowie die ortho-Seitenketten eine wichtige Rolle spielen.

Wird mit diesem PNP-System allerdings Styrol in hoher Konzentration mit Ethylen umgesetzt, kommt es nach Bowen et al.^[137] vorwiegend zu einer selektiven Heterotrimerisierung, wodurch die Trimerisierung von Ethylen nahezu unterdrückt wird. Welches Heterotrimerisierungsprodukt erzeugt wird, hängt auch hier stark von den ortho-Substituenten der Aryl-Gruppen ab.


Schema 30: Insertionsmöglichkeiten von Ethylen in den Metallacyclischen-Fünfring, bedingt durch die ortho-Substituenten des Liganden aus Abbildung 56a.

Wie Schema 30 zeigt, bildet zunächst ein Molekül Ethylen mit einem Molekül Styrol einen Metallacyclischen-Fünfring, an dem Styrol bevorzugt 2,1-insertiert (*I*). Besitzt der Ligand eine ortho-Methoxy-Gruppe, ist der sterische Anspruch am Metall so hoch, dass ein weiteres Molekül Ethylen an der Seite ohne Phenyl-Rest insertiert (*II*), wodurch hauptsächlich lineare Produkte (Phenylhexen) entstehen. Hat der Ligand keinen ortho-Substituenten, kann die Insertion auf der Seite der sterischen Phenyl-Substituenten des Metalla-Fünfrings erfolgen (*III*), wodurch bevorzugt 3-Phenylhex-1-en und 4-Phenylhex-1-en (zusammen 95 %) gebildet werden. Der Austausch von LAOs gegen Styrol bewirkt somit eine dramatische Änderung in der Regiochemie.^[129d]

Ein weiteres Beispiel für die Heterotrimeriserung von Styrol präsentierte Kaneda et al.^[138], der bereits 1977 mit einem Pd-Polymer-Katalysator (Abbildung 56b), zwei Moleküle Styrol mit einem Molekül Ethylen umsetzte.

Bianchini et al.^[139] stellte 2007 einen Pyridiniminato-Co^{II}-Katalysator (Abbildung 56c) für eine selektive Heterotrimerisierung von Norbornen mit Ethylen vor. Dieser Präkatalysator ist bereits für seine selektive Ethylendimerisierung^[140] bekannt, welche in der Anwesenheit von Norbornen vollständig unterdrückt wird. In der Heterotrimerisierung zeigt das System eine hohe Aktivität (TOF = 27 000 h⁻¹) und eine sehr gute Diastereoselektivität (ed > 99 %), welche auf den verwendeten Liganden zurückzuführen ist. Als Mechanismus wird hier, im Gegensatz zu den Metallacyclischen bei den bereits erwähnten Heterotrimerisierungen, der nach Cossee und Arlman angenommen. Dieser beginnt nach der Aktivierung des Präkatalysators durch MAO mit der Koordination eines Ethylen- und anschließender Insertion eines Norbornen-Monomers. Da sich die β -H-Eliminierung nach Norbornen als schwierig darstellt, ist die Insertion eines zweiten Ethylens notwendig. So wird neben dem Heterodi- und Heterotetra-, überwiegend das Heterotrimerisierungsprodukt exo-2,exo-3,Ethyl-Vinyl-Norbornen (97 %) gebildet. Toti et al.^[141] demonstrierte den Einsatz dieses Systems in der Heterotrimerisierung von funktionalisiertem Norbornen und verdeutlichte nochmals die Abhängigkeit der Aktivität von den ortho-Substituenten.

Anhand dieser Beispiele wird die Schwierigkeit einer selektiven Heterotrimerisierung, besonders mit weniger sterisch anspruchsvollen Monomeren wie LAOs, deutlich. Des Weiteren ist aus der Literatur ersichtlich, dass besonders Produkte mit einer Ethylverzweigung über den Metallacyclischen-Mechanismus nur schwer zu erreichen sind.

Solch selektiv verzweigte Olefine können schließlich als Ausgangsmaterialien in verschiedenen Bereichen eingesetzt werden. Kurzkettige, verzweigte Olefine können beispielsweise als Monomer in der Copolymerisation dienen, womit die Eigenschaften der Copolymere fein eingestellt werden können. Langkettige, verzweigte Olefine hingegen finden nach ihrer Hydrierung als Additive für die Optimierung von Benzin oder Diesel Anwendung.^[142] Besonders für den Kraftstoff Diesel und der Verbesserung seiner Umweltfreundlichkeit spielt die selektive Herstellung dieser Additive eine wichtige Rolle, da die Länge und vor allem der Verzweigungsgrad ausschlaggebend für die Zündtemperatur sind.^[143] Wird diese zu hoch, kann es zu einer unvollständigen Verbrennung kommen, deren Folgen ein erhöhter Partikelausstoß und eine größere Geräuschemission sind.^[144]

Des Weiteren können verzweigte Olefine zu Thiolen umgesetzt werden, die wiederum Ausgangsmaterialien für die Herstellung von in der Landwirtschaft eingesetzten Chemikalien sind oder als Additive für Erdgas verwendet werden.^[145]

Aber auch in der Wirkstoffsynthese sind verzweigte Olefine zu finden. So können beispielsweise aromatische verzweigte Olefine, welche auf Styrol basieren, bei der Synthese des Schmerzmittels Ibuprofen zum Einsatz kommen.^[146]

5.2. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wird nun eine Auswahl der vorher beschriebenen Präkatalysatoren in Gegenwart von Ethylen und höheren α-Olefinen untersucht. Um auch hier den Einfluss des zweiten Steuerliganden zu verdeutlichen, werden neben den Verbindungen des ApIiTiBn₂-Systems auch Verbindungen des ApTiBn₃-Systems als Präkatalysatoren gewählt.

Das ApTiBn₃-System

Für den Einsatz der Präkatalysatoren **1A** und **1C** in der Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen werden zunächst in einem 300 mL Glasautoklaven 150 mL Toluol mit 20 mL 1-Hexen, 300 µmol TIBA als Scavenger und 1,1 Äquivalenten Ammoniumborat ([R₂NMeH]-[B(C₆F₅)₄] R=C₁₆H₃₃-C₁₈H₃₇) als Aktivator vorgelegt. Nach dem Erreichen der Sättigung mit 2 bar absolut Ethylen und einer Temperatur von 50 °C, werden zum Starten der Reaktion 2,0 µmol des Präkatalysators injiziert. Daraufhin wird, wie Abbildung 57 beispielhaft für **1A** darstellt, bis zum Abbruch der Reaktion nach 15 Minuten, eine Ethylenaufname beobachtet.



Abbildung 57: Ethylenaufnahme für die Copolymerisation von Ethylen mit 1-Hexen unter Verwendung von **1A** bei 50 °C (Tabelle 25, Nr. 58).

Diese zeigt nach einer Initiierungsphase von ca. einer Minute einen Anstieg der Aktivität innerhalb der ersten 6 Minuten mit einer Ethylenaufnahme von bis zu 350 mL min⁻¹. Anschließend nimmt die Aktivität wieder langsam ab, sodass gegen Ende hin noch eine Ethylenaufnahme von ca. 100 mL min⁻¹ zu verzeichnen ist.

Trotz einer kontinuierlichen Ethylenaufnahme für **1A** und **1C** ist auch hier keine Trübung der Reaktionslösung durch PE zu erkennen, was bereits auf eine Veränderung des Wachstumsprodukts, im Vergleich zur Homopolymerisation von Ethylen, schließen lässt. Erst nach dem Einrotieren der Reaktionslösung wird das Poly(Ethylen-co-1-Hexen) in Form eines teilkristallinen, weichen Feststoffs erhalten. Dieser wurde zunächst mittels GPC analysiert. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 25 aufgeführt.

Nr.	Präkat.	V _{Eth} (L)	M _{CoPo} (g)	Aktivität ^a (Kg _{CoPo} mol ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹)	Mn (g mol ⁻¹)	PDI
58	1A	3,16	5,49	5 493	18 387	2,1
59	1 C	0,84	1,55	1 547	50 344	2,1

Tabelle 25: Ergebnisse der Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen für 1A und 1C.

T = 50 °C, t = 15 min, P_{Eth} = 2 bar, Präkat.: n = 2 µmol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: $[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-(R = C_{16}H_{33}- C_{18}H_{37})$, Ti/B = 1/1,1, 20 mL 1-Hexen, 150 mL Toluol, Scavenger: 300 µmol TIBA. ^{a)}Aktivität wird anhand der Masse von PE (m_{CoPo}) errechnet.

Allgemein weisen 1A und 1C in Gegenwart von 1-Hexen eine höhere Aktivität und kleinere Molekulargewichte als bei der Homopolymerisation von Ethylen auf. Auch hier zeigt sich 1A mit einer Aktivität von 5 493 KgPE mol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹ und einem Molekulargewicht von 18 387 g mol⁻¹, im Gegensatz zu **1C**, als der aktivere Katalysator mit den kürzeren Ketten. Lediglich in der Polydispersität von 2,1 unterscheiden sich die erhaltenen Produkte nicht. Um weitere Aussagen über die Eigenschaften der Copolymere treffen zu können, werden diese in der dynamischen Differenzkalometrie (DSC) untersucht. Diese ergibt für das Poly(Ethylen-co-1-Hexen) der Verbindung 1A eine Kristallinität von 10 % und einen breiten Schmelzbereich mit einer Schmelztemperatur von 49,38 °C. 1C weist eine etwas höhere Kristallinität von 16 % mit einer ebenso höheren Schmelztemperatur von 55,37 °C auf. Wegen der geringen Kristallinitäten, in Verbindung mit den relativ kleinen Molekulargewichten, kann auf ein LLDPE mit kurzkettigen Verzweigungen, bedingt durch den Einbau von 1-Hexen, geschlossen werden. Eine genauere Aussage über die Zusammensetzung liefert die Analyse des ¹³C-NMR-Spektrums nach Randall^[147]. Dieser betrachtet die Triaden dreier aufeinanderfolgender Monomere des Polymers und errechnet über diese den Monomeranteil und die durchschnittliche Sequenzlänge von Ethylen und 1-Hexen im Poly(Ethylen-co-1-Hexen). Dabei werden die Triaden nach den drei Monomeren benannt. So spricht man beispielsweise für drei aufeinanderfolgende Ethylen-Monomere von einer EEE-Triade und für Ethylen-Hexen-Ethylen von einer EHE-Triade. Diesen können nun ein oder mehrere Resonanzen im ¹³C-NMR-Spektrum zugeordnet werden. Abbildung 58 zeigt die Zuordnung der Triaden für das Poly(Ethylen-co-1-Hexen) der Verbindung 1A.



Abbildung 58: ¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, 120 °C) von Poly(Ethylen-co-1-Hexen) der Verbindung **1A** (Tabelle 25, Nr. 58) mit Zuordnung der Verschiebungen nach Randall^[147].

Daraus geht hervor, dass es sich bei dem Copolymer um eine statistische Verteilung handelt. Dies zeigen die aufgefundenen Sequenzen HHEE, EHH, EEEE, HEEE und EHHE, die ein alternierendes Copolymer ausschließen. Auch die errechneten Monomeranteile und durchschnittlichen Sequenzlängen in Tabelle 26 sprechen dafür.

Tabelle 26: Monomeranteil und durchschnittliche	e Sequenzlänge	von Ethylen	und 1-Hexen	in Poly(Ethylen-
stat-1-Hexen) der Verbindungen 1A und 1C.				

Nr.	Präkat.	Monomeranteil (%)		Ø Sequenzlänge (n)		
		Ethylen	1-Hexen	Ethylen	1-Hexen	
58	1A	83,47	16,11	5,92	1,17	
59	1C	87,27	12,38	8,44	1,14	

T = 50 °C, t = 15 min, P_{Eth} = 2 bar, Präkat.: n = 2 µmol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: $[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-(R = C_{16}H_{33} - C_{18}H_{37})$, Ti/B = 1/1,1, 20 mL 1-Hexen, 150 mL Toluol, Scavenger: 300 µmol TIBA.

Der Ethylenanteil beträgt im Poly(Ethylen-stat-1-Hexen) der Verbindung **1A** 83,47 % und der Verbindung **1C** 87,27 %. Aus der durchschnittlichen Sequenzlänge geht hervor, dass **1C** mit 8,44 Wiederholeinheiten durchschnittlich 3 Ethylen-Monomere mehr einbaut als **1A**. Der Monomeranteil von 1-Hexen ist bei **1C** nur geringfügig kleiner und die durchschnittliche Sequenzlänge von einer Wiederholeinheit ist für beide Verbindungen gleich. Daraus geht hervor, dass **1A** und **1C** den Einbau von Ethylen bevorzugen und nur kleine Hexen-

Sequenzen von ein bis zwei Wiederholeinheiten einbauen, was das Ausbleiben der Sequenzen HHHE und HHHH im ¹³C-NMR erklärt. Auch das Vergleichsexperiment einer 1-Hexen Homopolymerisation mit 2,0 µmol **1A** (Tabelle 27) bestätigt mit dem erhaltenen Molekulargewicht von 399 g mol⁻¹, was einer Tetramerisierung von 1-Hexen gleich kommt, die kurzen Sequenzlängen im Poly(Ethylen-stat-1-Hexen).

Nr.	Präkat.	m _{PHex} (g)	Aktivität ^a (Kg _{PE} mol ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹)	Mn (g mol ⁻¹)	PDI
60	1A	0,04	73	399	2,2

Tabelle 27: 1-Hexen Homopolymerisation der Verbindung 1A.

T = RT, t = 15 min, P = ATM, Präkat.: n = 2 μ mol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: [R₂N(CH₃)H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻(R = C₁₆H₃₃- C₁₈H₃₇), Ti/B = 1/1,1, 20 mL 1-Hexen, 2 mL Toluol, Scavenger: 300 μ mol TIBA. ^{a)}Aktivität wird anhand der Masse des Polyhexens (Kg_{PHex}) errechnet.

Trotz der eher geringen Aktivität in der Hexen Homopolymerisation unterstreicht dieses Experiment das vielseitige Produktspektrum des Präkatalysators **1A**. Im Folgenden wird nun das ApliTiBn₂-System in Gegenwart von α -Olefinen untersucht.

Das ApliTiBn2-System

Bereits bei den Untersuchungen der Kettenwachstumsreaktionen von Ethylen zeigte die Synergie beider Steuerliganden in Form des ApIiTiBn₂-Systems einen Wechsel von der Polymerisation hin zur selektiven Dimerisierung, bei hohen Aktivitäten und Selektivitäten. Während Präkatalysator **1A** in Gegenwart von 1-Hexen eine hohe Einbaurate von Ethylen in das Poly(Ethylen-stat-1-Hexen) aufweist, stellt sich nun die Frage, welchen Einfluss der zweite Steuerligand (**F**) des ApIiTiBn₂-Systems auf das Produkt und die Aktivität ausübt. Aufgrund seiner außerordentlichen Eigenschaften in der Ethylendimerisierung werden die ersten Experimente mit Präkatalysator **4AF**, unter Verwendung von 1-Hexen als zweitem Monomer, durchgeführt.

Als Ausgangsbedingungen werden die bereits für **4AF** optimierten Reaktionsbedingungen für die selektive Dimerisierung von Ethylen verwendet. Hierbei geht man von 0,05 µmol Präkatalysator, 15 °C, 1 bar absolut Ethylendruck, 15 Minuten, 1,1 Äquivalenten Ammoniumborat als Aktivator und 300 µmol TIBA als Scavenger aus. Da die Untersuchungen in reinem α -Olefin durchgeführt werden, erfolgt am bisherigen Versuchsaufbau eine Anpassung der Autoklavengröße auf 100 mL. Neben 30 mL des α -Olefin werden lediglich 2 mL Toluol, bzw. Cumol als Lösemittel für Präkatalysator, Aktivator und Scavenger eingesetzt. Hierbei fungiert Cumol gleichzeitig als interner Standard für nachfolgende Untersuchungen der Flüssigphase. Bei den ersten Experimenten zeigte sich bereits, unter den oben genannten Bedingungen, eine konstante Ethylenaufnahme mit nur sehr geringem Aktivitätsverlust (vgl. Abbildung 61, blau). Auch hier bleibt während der gesamten Reaktionszeit die Reaktionslösung klar. Das Ausbleiben von höhermolekularen Produkten konnte außerdem durch Filtration und Einrotieren der Reaktionslösung sowie einem reinen 1-Hexen Homopolymerisationsexperiment bestätigt werden, in dem **4AF** keinerlei Aktivität zeigte. Die folgenden Untersuchungen der Flüssigphase mittels Gaschromatographie ergaben, wie Abbildung 59 zeigt, neben der bereits bekannten Schulz-Flory Verteilung der Ethylendimerisierung (blau), eine weitere Verteilung neuer Produkte (orange). Diese neue Verteilung setzt sich hauptsächlich aus vier Peaks zusammen, deren Retentionszeiten nicht mit den Standards linearer α -Olefine übereinstimmen. Daraus lässt sich bereits schließen, dass es sich wahrscheinlich um verzweigte Olefine handelt, die auf den Einbau von 1-Hexen beruhen. Über den internen Standard Cumol kann dabei ein Massenverhältnis von 38 wt-% 1-Buten zu 47 wt-% des Hauptprodukts (H2) der zweiten Verteilung errechnet werden.



Abbildung 59: **a**) Gaschromatogramm der beobachteten Produktverteilung für die Heterotrimerisierung mit **4AF** bei 1 bar und 15 °C (Tabelle 28, Nr. 61). Zu sehen ist die Verteilung der Dimerisierung (blau) und Heterotrimerisierung, beginnend mit Ethylen (orange). **b**) Massenspektrum des Heterotrimerisierungsproduktes (H2, 8,0 min) aus a.

Um Aufschluss über die genaue Zusammensetzung der jeweiligen Produkte zu erhalten, wird eine GC/MS-Analyse durchgeführt. Diese zeigt für das erste Produkt (H1) (Abbildung 59a; 4,5 min) einen Massenpeak von 112,1 g mol⁻¹, was einer Verbindung mit der Summenformel C₈H₁₆ entspricht. Des Weiteren geht aus dem MS-Spektrum des zweiten Produktes (H2) (Abbildung 59a; 8,0 min) eine Summenformel von C₁₀H₂₀ (140,2 g mol⁻¹) und aus dem der dritten (H3) und vierten (H4) (Abbildung 59a; 11,0 min und 11,2 min) die Summenformel C₁₂H₂₄ (168,2 g mol⁻¹) hervor, was einen Unterschied von exakt einem Ethylenmolekül ergibt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich um die Verlängerungen von einem 1-Hexen mit einem, zwei und drei Molekülen Ethylen handelt, wobei H3 sich in seiner Struktur zu H4 unterscheidet. Auch Versuche mit höheren geradzahligen und ungeradzahligen LAOs zeigen diese Aufteilung mit dem gleichen Massenverhältnis. Betrachtet man die Fragmente des Trimerisierungsproduktes H2 genauer, kann als erstes abgehendes Fragment eine Allylgruppe identifiziert werden, was auf ein, am δ-Kohlenstoff verzweigtes, α-Olefin hinweist.

Um welche Art der Verzweigung und somit um welchen Einbaumechanismus von 1-Hexen es sich im Speziellen handelt, kann mittels NMR-Spektroskopie geklärt werden. Die ersten Untersuchungen hierzu ergaben für H1 ein Vinyliden als Endgruppe, wohingegen es sich bei den darauffolgenden Produkten H2 - H4 um α -Olefine handelt. Den entscheidenden Aufschluss über die Zusammensetzung ergab schließlich die Isolierung des Heterotrimerisierungsproduktes H2 mit anschließender Untersuchung mittels 1GHz-NMR-Spektroskopie.



Abbildung 60: ¹H-NMR-Spektrum (1 GHz, C_6D_6 , 23 °C) von 4-Ethyloct-1-en, dem Heterotrimerisierungsprodukt aus 1-Hexen und zwei Molekülen Ethylen, nach der Destillation.

Abbildung 60 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des Heterotrimerisierungsproduktes aus 1-Hexen und Ethylen nach der destillativen Aufreinigung. In diesem sind, bei einer Verschiebung von 5,76 ppm (2) und 5,04 ppm (1), deutlich die für ein reines α -Olefin spezifischen Resonanzen mit Aufspaltungen der Doppelbindung zu erkennen. Auf diese endständige Doppelbindung folgt, durch das Auffinden der Resonanzen bei 2,01 ppm, mit einem Integral von 2, unter Hinzuziehung der gCOSY-NMR-Spektroskopie, eine CH_2 -Gruppe (3). Die beiden Tripletts bei 0,90 ppm (8) und 0,85 ppm (10) entsprechen, mit einem jeweiligen Integral von 3, zwei endständigen CH_3 -Gruppen, was die bereits vermutete Verzweigung bestätigt. Des Weiteren belegt deren Aufspaltung, dass es sich bei der Verzweigung nicht um eine Methylsondern mindestens um eine Ethylseitenkette handeln muss. Somit liefert die NMR-Spektroskopie den Schlüssel zur Aufklärung dieser Verbindung. Das Multiplett bei 1,27 ppm mit einem Integral von 9 bestätigt die CH-Gruppe (4) mit der Verzweigung und vier weitere CH₂-Gruppen (5-7, 9), womit die Summenformel aus der GC/MS-Analyse vervollständigt ist. Berücksichtigt man nun die bis hier gewonnenen Erkenntnisse unter Einbeziehung der möglichen Heterotrimerisierungsprodukte aus Schema 28, handelt es sich bei diesem Produkt (H2) um 4-Ethyloct-1-en, das an seinem δ -Kohlenstoff eine Ethylverzweigung mit einem Chiralitätszentrum aufweist. Auch die Vorstufe 2-Ethylhex-1-en (H1) und die um ein Ethylen weiter verlängerte Verbindung 6-Ethyldec-1-en (H4) sprechen für dieses Produkt.

Durch die Identifikation des Heterotrimerisierungsproduktes (H2) und der beiden wichtigsten Nebenprodukte (H1 und H4) ist es nun möglich, Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus der Heterotrimerisierung zu erhalten. Aus der Dimerisierung von Ethylen und unter Einbeziehung der einschlägigen Literatur^[62, 68c, 113] geht bereits hervor, dass die unter **4AF** ablaufende Kettenwachstumsreaktion auf einem Cossee-Arlmann Mechanismus basiert. Ein somit plausibler Reaktionscyclus für die Heterotrimerisierung mit den dabei anfallenden Nebenprodukten (H1, H3) wird in Schema 31 dargestellt.



Schema 31: Postulierter Mechanismus der Heterotrimerisierung, basierend auf Cossee und Arlmann.

Eine β -H-Eliminierung mit anschließender Insertion von Ethylen bildet den Ausgangspunkt (*I*) des Mechanismus. Als nächster Schritt wird über eine 1,2-Insertion das α -Olefin in die Metall-Kohlenstoff-Bindung insertiert (*II*), wodurch sich das Intermediat (*III*) mit einem sterisch geschützten β -H-Atom bildet. Sollte es anschließend zu einer, durch diese sterische Hinderung eher weniger bevorzugten, langsamen β -H-Eliminierung kommen, bildet sich das Heterodimerisierungsprodukt. Im Falle einer 1-Hexen-Verlängerung ist dies 2-Ethylhex-1en. Dieses sterisch geschützte β -H-Atom in Zusammenhang mit einer gehinderten Rotation des Restes, scheint somit der Grund dafür zu sein, weshalb die Bildung von 2-Ethylhex-1en unterdrückt wird. Durch eine weitere Ethyleninsertion bietet sich nun wieder ein guter Zugang zu einem β -H-Atom (*IV*), wodurch eine sehr schnelle β -H-Eliminierung das bevorzugte Heterotrimerisierungsprodukt 4-Ethyloct-1-en (74 %) bilden kann. Zu einem kleinen Prozentsatz kann es vor dieser Eliminierung zu einer erneuten Insertion von Ethylen kommen, bei der sich das Tetramerisierungsprodukt 6-Ethyldec-1-en bilden kann.

Nachdem die wichtigsten Produkte der Heterotrimerisierung charakterisiert und der zugehörige, plausible Mechanismus formuliert wurde, wird im Folgenden der Einfluss von Temperatur, Druck und Zeit untersucht. Hierzu können aufgrund der leichten Entfernbarkeit von 1-Buten durch Abdampfen und der Tatsache, dass 1-Hexen als Edukt im enormen Überschuss und 1-Octen nur sehr geringfügig vorliegen, diese Produkte der Homooligomerisation von Ethylen vernachlässigt werden. In den folgenden Experimenten steht deshalb die neue, interessantere Verteilung der Heterotrimerisierungsprodukte im Fokus. Alle durchgeführten Experimente wurden dreimal wiederholt. Die dabei erhaltenen Standardabweichungen lassen auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit schließen.

+ 4AF + Aktivator								
Nr.	Т	m HPro ^a	S	Selektivität (mol-%)				
	(°C)	(g)	\int			$(10^6 h^{-1})$		
61	15	1,29 (0,16)	18 (0,2)	74 (0,5)	5 (0,2)	2,2 (0,272)		
62	30	1,30 (0,09)	16 (0,1)	72 (0,2)	7 (0,2)	2,2 (0,155)		
63	40	1,35 (0,02)	16 (0,2)	70 (0,5)	9 (0,4)	2,3 (0,036)		
64	50	0,70 (0,04)	15 (0,2)	70 (0,2)	9 (0,1)	1,2 (0,076)		
65	60	0,58 (0,16)	15 (0,3)	69 (1,0)	10 (0,5)	1,0 (0,270)		

Tabelle 28: Temperaturstudie zur Heterotrimerisierung von 1-Hexen mit Ethylen für 4AF.

t = 15 min, P_{Eth} = 1 bar, Präkat. **4AF**: n = 0,05 μ mol, V_{1-Hexen} = 30 mL, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: [R₂N(CH₃)H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻(R = C₁₆H₃₃- C₁₈H₃₇), Ti/B = 1/1,1, V_{Toluol} = 2 mL, Scavenger: 300 μ mol TIBA, int. Stand.: Cumol. ^aSumme der Masse an Heteroprodukten. ^bTOF über Heteroprodukte berechnet. Werte errechnet aus dem Durchschnitt dreier Experimente. Fehler werden in runden Klammern angegeben.

Die Temperaturstudie in Tabelle 28 zeigt bei einer Reaktionstemperatur von 15 °C für das Heterotrimerisierungsprodukt 4-Ethyloct-1-en eine Selektivität von 74 %. Dies stellt im Vergleich zu den erhaltenen Selektivitäten des Heterodimerisierungsprodukts 2-Ethylhex-1-en (18 %), des Heterotetramerisierungsprodukts 6-Ethyldec-1-en (5 %) und weiteren Nebenprodukten (3 %) auch das Hauptprodukt dieser Verteilung dar. Wird nun die Temperatur auf 60 °C erhöht, zeigt sich wie bereits bei der Homooligomerisation beschrieben, eine Verschiebung der Verteilung hin zu höhermolekularen Produkten, in diesem Fall zu dem Tetramerisierungsprodukt. Neben dieser Zunahme ist bezüglich der TOFs eine Abnahme zu verzeichnen. Dennoch zeigt **4AF** auch in Gegenwart von 1-Hexen, unter sehr milden Bedingungen von 15 °C und 1 bar absolut, eine sehr hohe Aktivität (TOF = 2,2 10⁶ h⁻¹), die durch eine Druckerhöhung um 5 bar auf 6,6 10⁶ h⁻¹ gesteigert werden konnte.

+ 4AF + Aktivator									
Nr.	PEth	t	m HPro ^a	S	Selektivität (mol-%)				
	(bar)	(min)	(g)	٢			(10 ⁶ h ⁻¹)		
61	1	15	1,29 (0,16)	18 (0,2)	74 (0,5)	5 (02)	2,2 (0,272)		
66	1	30	2,54 (0,13)	18 (0,4)	73 (0,2)	5 (0,1)	2,1 (0,110)		
67	1	60	3,91 (0,21)	18 (0,4)	73 (0,6)	5 (0,0)	1,7 (0,089)		
68	3	15	3,06 (0,36)	13 (0,2)	73 (0,5)	8 (0,3)	5,3 (0,617)		
69	6	15	3,84 (0,50)	12 (0,5)	68 (1,1)	13 (0,5)	6,7 (0,861)		

Tabelle 29: Ethylendruck- und Zeitstudie zur Heterotrimerisierung von 1-Hexen mit Ethylen für 4AF

T = 15 °C, Präkat. **4AF**: n = 0,05 µmol, V_{1-Hexen} = 30 mL, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: $[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-(R = C_{16}H_{33}- C_{18}H_{37})$, Ti/B = 1/1,1, V_{Toluol} = 2 mL, Scavenger: 300 µmol TIBA, int. Stand.: Cumol. ^aSumme der Masse an Heteroprodukten. ^bTOF über Heteroprodukte berechnet. Werte errechnet aus dem Durchschnitt dreier Experimente. Fehler werden in runden Klammern angegeben.

Auch eine Erhöhung des Drucks wirkt sich wie erwartet auf die Produktverteilung aus. So wird der Anteil langkettiger Produkte erhöht, was gleichzeitig eine Abnahme der ersten und zweiten Verlängerung von 1-Hexen zur Folge hat (vgl. Tabelle 29, Nr. 61, 68, 69). Eine vergleichbare Abhängigkeit bezüglich Reaktionstemperatur und Ethylendruck zeigte sich auch für 1-Penten und 1-Hepten (vgl. Tabelle 34 und Tabelle 35 in Kapitel 8.3). Betrachtet man anschließend den Reaktionsverlauf der Druckstudie mit 1-Hexen in Abbildung 61, lässt sich bereits hier eine gute Langzeitstabilität feststellen.



Abbildung 61: Ethylenaufnahme für die Druckstudie der Heterotrimerisierung von Ethylen mit 1-Hexen unter Verwendung von **4AF** bei 1 bar (blau), 3 bar (grün), 6 bar (rot) und 15 °C (Tabelle 29, Nr. 61, 68, 69).

So weist die Ethylenaufnahme bei 1 bar (blau) keinerlei Aktivitätsverlust auf. Erst die Experimente bei 3 bar (grün) und 6 bar (rot) zeigen in den ersten 3 Minuten eine stärkere Abnahme der Ethylenaufnahme, wobei diese Abnahme über die Zeit geringer wird. Erhöht man nun die Reaktionszeit für das Experiment bei 1 bar von 15 Minuten auf 30 Minuten und 60 Minuten (vgl. Tabelle 29, Nr. 61, 66, 67), zeigen auch hier die TOFs lediglich einen geringen Einbruch in der Aktivität. Eine Verlängerung der Reaktionszeit wirkt sich allerdings nicht auf die Produktverteilung aus, was auch hier für ein sehr stabiles Katalysatorsystem spricht. Somit ergeben sich als optimierte Bedingungen für die Heterotrimerisierung 15 °C und 1 bar absolut mit einer zeitunabhängigen Produktverteilung.

Unter diesen Bedingungen können im Folgenden weitere lineare α -Olefine zur Erweiterung des Produktspektrums verlängert werden, wobei die Anfangskonzentrationen der α -Olefine wegen der besseren Auswertbarkeit gleich gehalten werden. Anhand der Werte in Tabelle 30 kann gezeigt werden, dass die Kettenlänge der Monomere keinen Einfluss auf die Produktverteilung der Heterotrimerisierung hat, sondern lediglich auf die Aktivitäten.

Nr.	α-Olefin	m _{HPro} ^a	S	Selektivität (mol-%)		TOF ^b
		(g)	, <i>K</i> − <i>K</i>	R	R	$(10^6 \mathrm{h}^{-1})$
70	1-Hexen	0,83 (0,04)	20 (0,8)	72 (1,2)	5 (0,5)	1,4 (0,080)
71	1-Hepten	0,52 (0,02)	21 (0,1)	72 (0,0)	4 (0,1)	0,8 (0,029)
72	1-Octen	0,98 (0,02)	19 (0,5)	72 (1,0)	5 (0,4)	1,4 (0,023)
73	1-Decen	1,05 (0,08)	19 (0,3)	73 (0,2)	4 (0,2)	1,3 (0,097)
74	1-Dodecen	1,07 (0,09)	20 (0,4)	73 (0,3)	4 (0,3)	1,1 (0,097)
75	1-Tetradecen	1,01 (0,09)	21 (0,2)	72 (0,1)	4 (0,1)	0,9 (0,009)
76	1-Hexadecen	0,96 (0,08)	20 (0,0)	73 (0,2)	4 (0,1)	0,8 (0,006)

Tabelle 30: Verlängerung verschiedener, auf die Stoffmenge normierter linearer α -Olefine mit Ethylen.

T = 15 °C, t = 15 min, P_{Eth} = 1,0 bar, Präkat. **4AF**: n = 0,05 µmol, V_{Flüssigphase} = 15 mL, n_{α -Olefin} = 50 mmol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: [R₂N(CH₃)H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻(R = C₁₆H₃₃- C₁₈H₃₇), Ti/B = 1/1,1, Scavenger: 300 µmol TIBA, int. Stand.: Cumol oder 1,3,5-Triisopropylbenzol. ^aSumme der Masse an Heteroprodukten. ^bTOF über Heteroprodukte berechnet. Werte errechnet aus dem Durchschnitt zwei Experimente. Fehler werden in runden Klammern angegeben. R = C_{α -Olefin} - 2.

Sowohl kurze als auch längere LAOs wie 1-Hexadecen zeigen für die Heterotrimerisierung eine Selektivität von 72 % oder höher. Die Aktivität nimmt hingegen mit steigender Kettenlänge ab. Der Einbruch bei 1-Hepten ist auf Verunreinigungen im Monomer zurückzuführen. Hierbei handelt es sich, bedingt durch das Herstellungsverfahren ungeradzahliger LAOs, wahrscheinlich um oxidische Verbindungen, die weder über Lithiumaluminiumhydrid noch über Destillation vollständig entfernt werden konnten. Neben der bereits gezeigten 1GHz ¹H-NMR-Analyse des Heterotrimerisierungsproduktes von 1-Hexen gelang es, auch die ausgewählten Heterotrimerisierungsprodukte von 1-Penten bis 1-Octen, 1-Decen und 1-Hexadecen vollständig zu charakterisieren. Bei 4-Ethyloctadec-1-en, dem Verlängerungsprodukt von 1-Hexadecen, handelt es sich um ein neues, in der Literatur noch unbekanntes Produkt.

Durch das Ausbleiben einer Diskriminierung längerer Ketten gelang es im nächsten Schritt, die Heterotrimerisierungsprodukte der Olefine 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen und 1-Hexadexen im größeren Maßstab herzustellen. Hierbei ist es nötig, das Volumen des Reaktors auf 300 mL zu erhöhen. Um eine größere Menge der Produkte innerhalb einer Stunde zu erhalten, werden Bedingungen von 2 bar absolut Ethylendruck und 0,5 µmol Präkatalysator gewählt. Auch in diesem Fall werden die Experimente zweimal wiederholt. Das Ergebnis der Synthese von 4-Ethyldec-1-en, dem Verlängerungsprodukt von 1-Octen, im größeren Maßstab, ist in Abbildung 62a dargestellt. Zeigt der darin abgebildete Ethylenverbrauch in den ersten 15 Minuten noch eine sehr geringe Abnahme, ist dieser in den letzten 45 Minuten nahezu konstant. Die anschließende GC-Analyse aus der Kombination der beiden Experimente ergab eine Ausbeute von 20,1 g mit einer Selektivität von 76 (0,1) mol-%. Daraus konnten nach einer Destillation 17,8 g 4-Ethyldec-1-en mit einer Reinheit größer 96 wt-% isoliert werden.



Abbildung 62: **a**) Ethylenverbrauch für die Heterotrimerisierung von 1-Octen im Multigrammmaßstab. **b**) Isolierte Produkte der Heterotrimerisierung weiterer α -Olefine.

Außerdem gelang es 4-Ethyloct-1-en, 4-Ethyldodec-1-en und 4-Ethyloctadec-1-en ebenfalls in hohen Ausbeuten und Reinheiten zu isolieren (vgl. Abbildung 62b). Bei 4-Ethyloctadec1-en handelt es sich um eine, nach unserem Wissen, nicht in der Literatur bekannte und demzufolge neue Verbindung. Dadurch konnte gezeigt werden, dass unter Verwendung des Katalysatorsystems **4AF** diese Verbindungen auch im größeren Maßstab hergestellt werden können, die sonst meist bei diversen Trimerisierungsreaktionen nur als Nebenprodukte in geringen Mengen anfallen.

Im nächsten Schritt konnte auch die Verlängerung verzweigter Olefine, anhand von 4-Ethylendec-1-en, gezeigt werden.



Tabelle 31: Verlängerung des verzweigten 4-Ethylendec-1-en mit Ethylen.

T = 15 °C, t = 15 min, P_{Eth} = 1,0 bar, Präkat. **4AF**: n = 0,05 µmol, V4-Ethyldec-1-en = 1,2 mL, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat $[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-(R = C_{16}H_{33}- C_{18}H_{37})$, Ti/B = 1/1,1, Scavenger: 300 µmol TIBA, int. Stand.: 1,3,5-Triisopropylbenzol, Toluol: 2 mL. ^aSumme der Masse an Heteroprodukten. ^bTOF über Heteroprodukte berechnet. Werte errechnet aus dem Durchschnitt zweier Experimente. Fehler werden in runden Klammern angegeben.

Es gelang somit 4,6-Diethyldodec-1-en, eine ebenfalls noch nicht in der Literatur bekannte Verbindung, mit einer Selektivität von 65 (0,8) % zu synthetisieren. Die kleinere Produktbildungsfrequenz von 60 10^3 h⁻¹ kann unter anderem durch den höheren sterischen Anspruch des Monomers erklärt werden.^[84] Darüber hinaus zeigt dieses Experiment, dass neben Verlängerungen verzweigter Olefine auch eine Mehrfachverlängerung möglich ist. Dies gewährt aufgrund eines sehr großen Angebotes an α-Olefinen den Zugang zu einer signifikant großen Anzahl neuer Verbindungen. Bedenkt man, dass nur drei α-Olefine selektiv aus Ethylen synthetisiert werden können, erweitert diese neue Verlängerungsmöglichkeit den Umfang selektiv zugänglicher α-Olefine aus Ethylen beträchtlich. Die erfolgreiche Verlängerung von Styrol (Tabelle 32) zeigt, dass diese Anwendung nicht nur auf rein aliphatische α-Olefine beschränkt ist.

	+	<u>44</u>	\F + Aktivator		
Nr.	M HPro ^a	1	TOF ^b		
	(g)	2-Phenylbut-1-en	4-Phenylhex-1-en	6-Phenyloct-1-en	(10^3h^{-1})
78	0,09 (0,01)	2 (0,5)	82 (1,7)	13 (1,2)	137 (19)

Tabelle 32: Verlängerung des nicht aliphatischen Olefins Styrols mit Ethylen

T = 15 °C, t = 15 min, P_{Eth} = 1,0 bar, Präkat. **4AF**: n = 0,05 µmol, V_{styrol} = 15 mL, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat [R₂N(CH₃)H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻(R = C₁₆H₃₃- C₁₈H₃₇), Ti/B = 1/1,1, Scavenger: 300 µmol TIBA, int. Stand.: 1,3,5-Triisopropylbenzol. ^aSumme der Masse an Heteroprodukten. ^bTOF über Heteroprodukte berechnet. Werte errechnet aus dem Durchschnitt dreier Experimente. Fehler werden in runden Klammern angegeben.

Mit Norbornen (Tabelle 33) konnte außerdem gezeigt werden, dass auch cyclische Olefine mit einer Selektivität von 81 % trimerisiert werden können.

	+		4AF + Aktivator		
Nr.	m HPro ^a		Selektivität (mol-%	⁄o)	TOF ^b
		2-Ethylbicyclo-	2-Ethyl-3-vi-	2-(But-3-en-1-yl)-	
	(g)	[2.2.1]hept-2-en	nylbicyclo-	3-ethylbicyclo-	(10 ³ h ⁻¹)
			[2.2.1]hept-an	[2.2.1]heptan	、
79	0,04 (0,02)	1 (0,6)	81 (0,2)	10 (0,8)	66 (27)

Tabelle 33: Verlängerung des cyclischen Olefins Norbornen mit Ethylen

T = 15 °C, t = 15 min, P_{Eth} = 4,0 bar, Präkat. **4AF**: n = 0,05 µmol, m_{Norbornen} = 100 mg, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat [R₂N(CH₃)H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻(R = C₁₆H₃₃- C₁₈H₃₇), Ti/B = 1/1,1, Scavenger: 300 µmol TIBA, int. Stand.: 1,3,5-Triisopropylbenzol, Toluol: 6,5 mL. ^aSumme der Masse an Heteroprodukten. ^bTOF über Heteroprodukte berechnet. Werte errechnet aus dem Durchschnitt dreier Experimente. Fehler werden in runden Klammern angegeben.

Durch die hohe Aktivität und die gute Selektivität steht nun die Tür für weiterführende Experimente offen, in denen beispielsweise größere Olefine oder Monomere mit funktionellen Gruppen getestet werden können. Somit könnten auch Olefine mit zwei oder mehreren Doppelbindungen wie 1,7-Octadien oder interne Olefine in der Heterotrimerisierung eingesetzt werden. Auch könnte der Einfluss anderer Steuerliganden untersucht werden. Hier ergaben bereits erste Experimente mit **4BF**^[148] und **4AG**^[149] interessante Ergebnisse. **4BF** zeigte sich ebenfalls in der Heterotrimerisierung von 1-Octen mit einer TOF von 79 000 h⁻¹ und einer Selektivität von 65 mol-% aktiv. **4AG** hingegen wies in Gegenwart von 1-Hexen die gleiche Verteilung wie bei der reinen Ethylenoligomerisation auf, wobei sich neben linearen Olefinen vermehrt auch verzweigte bildeten. Somit eignet sich **4AG**, wenn ein breites Spektrum an höhermolekularen verzweigten α -Olefinen, wie zum Beispiel bei der Herstellung von Schmierstoffen, erwünscht ist.

Neben den Variationen von Monomer und Katalysator könnten auch, wie in Schema 29 dargestellt, Funktionalisierungen mit den erhaltenen Produkten durchgeführt werden. Auch hier wurden bereits erste Experimente mit 4-Ethylendec-1-en durchgeführt. Dabei wurde das Olefin mit einem Äquivalent Diisobutylaluminiumhydrid umgesetzt und so an das Aluminium koordiniert (vgl. Abbildung 63). Daraus ergibt sich beispielsweise die Möglichkeit, diese Verbindung selektiv zum primären Alkohol zu oxidieren.



Abbildung 63: ¹H-NMR (300 MHz, 25 °C) der Funktionalisierung von 4-Ethylendec-1-en mittels Koordination an Diisobutylaluminiumhyrdid.

5.3. Zusammenfassung

Durch den Einsatz von **1A** und **1C** in der Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen gelang es, Poly(Ethylen-stat-1-Hexen) mit hohen Aktivitäten herzustellen und mittels DSC, GPC und NMR-Spektroskopie vollständig zu charakterisieren. Das Einführen eines zweiten Steuerliganden brachte einen Wechsel zur selektiven Heterotrimerisierung, wobei lineare und nicht aliphatische α-Olefine sowie cyclische Olefine unter Bildung einer Ethylverzweigung mit einer guten Reproduzierbarkeit selektiv um eine C₂-Einheit verlängert werden konnten. Durch die Isolierung und anschließende Charakterisierung von 4-Ethylenoct-1-en, dem Heterotrimerisierungsprodukt aus 1-Hexen, mittels GC-, GC/MS-Analyse und 1GHz-NMR-Spektroskopie, wurden Rückschlüsse auf den vorliegenden Mechanismus ermöglicht, der durch Temperatur-, Zeit- und Ethylendruckstudien weiter aufgeklärt werden konnte. Die Möglichkeit, diese Produkte im Multigrammmaßstab herzustellen und mit hohen Reinheiten zu isolieren gestatteten es, ein bereits verlängertes Heterotrimerisierungsprodukt nochmals selektiv zu verlängern. So konnten zwei neue Verbindungen hergestellt und charakterisiert werden. Darüber hinaus wurde für mögliche Folgereaktionen die Funktionalisierung am Beispiel von 4-Ethylendec-1-en gezeigt.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, über eine neue Syntheseroute neuartige Aminopyridinato-(Ap), Imidazolidin-2-iminato- (Ii) sowie ApIi-Titan-Komplexe zu entwickeln. Neben der Synthese der verwendeten Liganden und Komplexe wie auch deren vollständigen Charakterisierung waren die detaillierte Analyse der erhaltenen Produkte aus der Polymerisation, Copolymerisation, Dimerisierung und Heterotrimerisierung von Ethylen und im Besonderen die Klärung mechanistischer Fragen bezüglich der Dimerisierung und Heterotrimerisierung wichtiger Bestandteil. Die damit einhergehenden hohen Selektivitäten und Aktivitäten der Katalysatoren konnten sowohl durch die Variation der Reste an den Liganden als auch durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen fein abgestimmt werden.

Bei Ap- und Ii-Liganden handelt es sich um stabilisierende und dirigierende Liganden für Polymerisationskatalysatoren von α -Olefinen. Aus der Kombination dieser Liganden bestehende Komplexe zeigten mit Zirconium und Hafnium als Zentralatom bereits gute Aktivitäten in der Oligomerisation von Ethylen. Jedoch war es noch nicht möglich, Titan-Komplexe mit beiden Liganden herzustellen.

Das Einbringen des Ii-Liganden in die ApTi-Vorstufe über herkömmliche Synthesewege, wie Amin- oder Alkaneliminierung, verursachte eine Abspaltung des Ap-Liganden. In der vorliegenden Arbeit gelang dies durch die Entwicklung einer neuen Syntheseroute ausgehend von Tribenzylmonochloridotitan(IV) (**3**) als Vorstufe. Über eine Alkaneliminierung wurde zunächst der Ap- und anschließend über eine Salzmetathese der Ii-Liganden in hohen Ausbeuten koordiniert. Durch die Aktivierung eines Dialkylkomplexes mit BF₁₅ konnte ein entsprechendes Kation (**6**) generiert, isoliert und charakterisiert werden (vgl. Schema 32).



Schema 32: Neue Syntheseroute für ApliTi-Komplexe mit anschließender Aktivierung am Beispiel von **4CF**. Neben diesen neuen Gemischtligandkomplexen (ApliTiBn₂) wurden außerdem verschiedene Vorstufen, unter anderem Mono(aminopyridinato)titan(IV)-Komplexe, unter optimier-

ten Bedingungen synthetisiert. Die vollständige Charakterisierung der Verbindungen erfolgte über NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgeneinkristallstrukturanalyse. Die Auswertung der Röntgeneinkristallstrukturanalyse des ApIiTiBn₂-Systems lieferte Hinweise über die zuvor genannte Verdrängungsreaktion der Ap-Liganden.

Im nächsten Schritt wurden die Präkatalysatoren mit Ammoniumborat in der Ethylenoligomerisation bzw. -polymerisation eingesetzt. Die Kombination der beiden Steuerliganden mit Titan als Zentralatom bewirkte nicht nur einen Wechsel von der Polymerisation (ApTiBn₃) zur Oligomerisation (ApIiTiBn₂ z.B. mit 1-Cyclohexyl-3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-imin), sondern ermöglichte eine selektive Dimerisierung (z.B. **4AF**) von Ethylen zu 1-Buten (vgl. Abbildung 64).



Abbildung 64: Von der Polymerisation zur selektiven Dimerisierung durch Variation der Liganden.

Im Vergleich zu den Einligandsystemen konnten die Aktivitäten enorm gesteigert werden. Bei optimierten Bedingungen erwies sich **4AF** als der interessanteste Präkatalysator mit der höchsten Selektivität (94 % 1-Buten) und TOF (76 10⁶ h⁻¹). Diese Aktivitäten sind vergleichbar mit denen von Enzymen und übertreffen, nach unserem Wissen, die bislang publizierten Aktivitäten für die Dimerisierung von Ethylen.

Durch Temperatur- und Druckstudien war es möglich, Informationen zu mechanistischen Aspekten zu erhalten, wie zum Beispiel eine Schulz-Flory Verteilung mit einem unerwarteten Anstieg des α-Wertes bei steigender Temperatur oder einer Druckabhängigkeit erster Ordnung. Eine Abhängigkeit der Kettenlänge der Produkte vom sterischen Anspruch am Pyridinrest des Ap-Liganden führte weiterhin zur schrittweisen Erniedrigung des Molekulargewichtes. Folglich wird eine Verringerung des mittleren Molekulargewichtes sowohl durch die Variation des Ap- (fein) und Ii-Liganden (grob) als auch durch eine Erniedrigung der Temperatur oder des Drucks erreicht. Die Reaktionszeit und die eingesetzte Stoffmenge des Präkatalysators oder des Scavengers spielen dabei keine ersichtliche Rolle. Ein Langzeitexperiment demonstrierte die Stabilität des aktivierten ApliTiBn₂-Systems über mehrere Stunden mit einer Katalysatorbeladung von mindestens 0,03 ppm. Des Weiteren konnte die "Selbstheilung" eines CH-aktivierten Kations untersucht werden.

Diese hochaktiven, selektiven und langzeitstabilen Systeme erlaubten im nächsten Schritt die Nutzung von höheren Olefinen als Comonomere. Mit dem Einsatz von **4AF** gelang es, das Produktspektrum durch eine selektive Heterotrimerisierung zu spezifizieren. Neben der Einführung einer Ethylverzweigung wurden die Olefine hierbei regioselektiv um ein Ethylen verlängert. Dabei wirkte sich eine Erhöhung der Kettenlänge des eingesetzten Monomers mit einer Erniedrigung auf die Aktivität, jedoch nicht auf die Selektivität aus. Die Isolierung und anschließende Charakterisierung von 4-Ethylenoct-1-en, dem Heterotrimerisierungsprodukt von 1-Hexen, ließen Rückschlüsse auf den vorliegenden Mechanismus zu. Über eine Temperatur-, Zeit- und Druckstudie konnte ein analoges Verhalten zur Ethylendimerisierung bezüglich des Molekulargewichtes beobachtet werden. Sehr geringe Abweichungen bei dreimaliger Wiederholung dieser Experimente bewiesen eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

Die Herstellung verschiedener Produkte im Multigrammmaßstab ermöglichte es, ein bereits verlängertes Produkt nochmals selektiv zu verlängern. Unter sehr milden Bedingungen (1 bar, 15 °C) wurden somit neben linearen auch verzweigte, cyclische und aromatische Olefine selektiv verlängert (vgl. Abbildung 65).



Abbildung 65: Überblick der Heterotrimerisierungsprodukte.

Auf diesem Weg gelang es, 4-Ethyloctadec-1-en und 4,6-Diethyldodec-1-en, nach unserem Wissen bis dato nicht literaturbekannte Produkte, zu synthetisieren und anschließend zu charakterisieren.

Diese Ergebnisse gewähren den Zugang zu einer signifikant großen Anzahl neuer Verbindungen, die, wie am Beispiel von (4-Ethyldecyl)diisobutylaluminium gezeigt, funktionalisiert werden können.

7. Summary

In this work, novel aminopyridinato- (Ap), imidazolidine-2-iminato- (Ii) as well as ApIititanium complexes were prepared via a new synthetic pathway. Besides the synthesis and complete characterization of the used ligands and complexes, detailed analysis of the resulting products from polymerization, copolymerization, dimerization and heterotrimerization of ethylene were important parts to clarify mechanistic issues in terms of dimerization and heterotrimerization. The associated high selectivities and activities of the catalysts could be fine-tuned by varying the steric bulk of the ligands and by optimizing the reaction conditions.

Ap- and Ii-ligands are stabilising and directing ligands of α -olefin polymerization catalysts. Complexes, based on zirconium or hafnium as central metals, with the combination of this ligands already showed good activities in ethylene oligomerization. However, titanium complexes could not yet be prepared with both ligands.

The introduction of the Ii-ligand into the ApTi-precursor by using conventional synthesis routes, such as amine or alkane elimination reactions, caused the elimination of the first coordinated Ap-ligand. However, in the present work, this synthesis was achieved by a new synthesis route starting from tribenzylmonochloridotitanium(IV) (**3**) as a precursor. With this compound it was possible to coordinate the Ap-ligand via alkane elimination reaction first and then the Ii-ligand via salt metathesis in high yields. A corresponding cation (**6**) was generated by the activation of a dialkyl complex with BF₁₅, isolated and characterized (see Scheme 1).



Scheme 1: New synthesis for ApIiTi complexes with subsequent activation is illustrated using the example of **4CF**.

In addition to the new mixed ligand complexes (ApIiTiBn₂), various intermediates including mono(aminopyridinato)titanium(IV) complexes were synthesized under optimized conditions. The complete characterizations of these compounds were carried out by NMR spec-

troscopy, elemental analysis and X-ray structure analysis. Indications for such a displacement reaction of the Ap-ligand were given by the evaluation of the X-ray structure analysis of the ApIiTiBn₂ system.

In the next step these precatalysts were used with ammoniumborate in polymerization and oligomerization of ethylene. The combination of the two controlling ligands at the titanium centre not only caused a change from polymerization (ApTiBn₃) to oligomerization (ApIiTi-Bn₂ e.g. with 1-Cyclohexyl-3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-imine), but although made it possible to dimerize ethylene to 1-butene selectively (e.g. **4AF**) (see Figure 1).



Figure 1: Change from polymerization to selective dimerization by varying the ligands.

Compared to the one-ligand systems, the activities increased enormously. Under optimized conditions **4AF** proved to be the most interesting precatalyst with the highest selectivity (94 % of 1-butene) and TOF (76 10^6 h⁻¹). These activities are comparable to those of enzymes and to our knowledge exceed the previously published activities for the dimerization of ethylene. With temperature and pressure studies, it was possible to gain information about mechanistic aspects, for example Schulz-Flory distributions with an unexpected increase in the α -value with increasing temperature or a first order pressure dependence. Further a dependency of the product's chain length on the steric demand at the pyridine moiety of the Ap-ligand was observed, which enabled the gradual reduction of the molecular weight. Thus averaged molecular weight reduction can be achieved by both the variation of Ap- (fine) and Ii-ligands (coarse) and by lowering the temperature or pressure. The reaction time and the amount of precatalyst or scavenger does not matter apparently. A long-term experiment demonstrated the stability of the activated ApliTiBn₂ system over several hours with a catalyst loading of above 0.03 ppm. Furthermore, the "self-healing" of a CH-activated cation was investigated.

These extraordinary high active, selective and long-time stable systems were tested also for the use of higher olefins as comonomers. With the use of **4AF**, it was possible to specify the

product spectrum by selective heterotrimerization. Beside the introduction of an ethylbranch, the olefins were regioselectively elongated with one ethylene monomer. An increase in the chain length of the monomer used only had a lowering effect on the activity, but not on the selectivity. Isolation and characterization of 4-ethylenoct-1-ene, the heterotrimerization product of 1-hexene, offered the formation of the present mechanism. Temperature, time and pressure studies demonstrated similar behaviours in case of molecular weight as the dimerization studies of ethylene before. Only very small deviations of the three-time repetitions of these experiments indicate a very good reproducibility.

The synthesis of various products on a multi-gram scale made it also possible to elongate an already extended product selectively again. Under very mild conditions (1 bar, 15 °C) linear, branched, non-aliphatic and cyclic olefins could be elongated selectively (see Figure 2).



Figure 2: Overview of heterotrimerization products.

Thereby it was possible to synthesize and characterize 4-ethyloctadec-1-ene and 4,6-diethyldodec-1-ene which are, to our knowledge, so far not known in the literature.

These results provide access to a significantly large number of new compounds that can be functionalized as shown by the example of (4-ethyldecyl)diisobutylaluminum.

8. Experimenteller Teil

8.1. Material und Methoden

Alle Arbeiten und Reaktionen wurden unter strengem Ausschluss von Sauerstoff und Wasser in einer trockenen Argon- (Ar 5.0) oder Stickstoff-Atmosphäre (N₂ 4.6), unter Verwendung der Standard-Schlenktechnik sowie der GloveBox-Technik (mBraun 120-G, < 0,1 ppm O₂) durchgeführt. Deuterierte Lösemittel wurden von Eurisotop bezogen und vor dem Gebrauch entgast, destilliert und über Molsieb (3 Å) getrocknet. Lösemittel und Olefine (Acros, TCI) wurden unmittelbar vor ihrer Verwendung mittels Destillation über LiAlH₄, Kalium, Na/K-Legierung oder Benzophenon-Ketyl-Natrium unter Argonatmosphäre, aufgereinigt und getrocknet.

Die verwendeten Chemikalien wurden aus gewerblichen Quellen mit einer Mindestreinheit von 97 % bezogen und ohne weitere Aufreinigungsschritte direkt eingesetzt. Dazu gehören unter anderem N,N,N,-Trialkylammonium(tetrakispentafluorophenyl)borat ([R₂NMeH] [B(C₆F₅)₄], R = C₁₆H₃₃-C₁₈H₃₇, 6,2 wt% B(C₆F₅)₄ in Isopar, DOW Chemicals) oder Triisobutylaluminium (TIBA, in Toluol, Aldrich).

Dynamische Differenzkalorimetrie (**DSC**): DSC-Analysen wurden an einem Mettler Toledo DSC 3+ Differenzkalorimeter, ausgestattet mit einem STAR^e-System, durchgeführt. Die Proben (ca. 10 mg) wurden gegen eine Referenz (leerer Tiegel) unter einer Stickstoffatmosphere zunächst von -60 °C bis 150 °C mit einer Heizrate von 10 °C / min erwärmt, bevor sie wieder mit einer Kühlrate von 10 °C / min auf -60 °C gekühlt wurden. Dieser Zyklus wurde dreimal wiederholt, wobei die angegebenen Werte dem dritten Zyklus entsprechen.

Elementaranalyse (C H N): Die Proben für die Elementaranalysen wurden vor der Analyse nochmals zermahlen und getrocknet. Die Durchführung erfolgte mit einem Vario Elementar EL *III*.

Gas Chromatographie (GC): GC-Analysen wurden mit einem Agilent 6890N Network GC System, ausgestattet mit einer HP-5 Säule ($30 \text{ m x } 0,32 \text{ } \mu \text{m } x \text{ } 0,25 \text{ } \mu \text{m}$) und einem Flammen-ionisationsdetektor, durchgeführt.

Gas Chromatographie / Massenspektroscopie (GC/MS): GC/MS-Analysen wurden mit einem Agilent 7890A GS System, ausgestattet mit einer HP-5 Säule ($30 \text{ m x } 0,32 \text{ } \mu \text{m } x \text{ } 0,25 \text{ } \mu \text{m}$) und einem 5975C inert MSD Detektor, erstellt.

Gel Permiations Chromatographie (GPC): GPC-Analysen wurden an einer Agilent (Polymer Laboratories Ltd.) PL-GPC 220 Hochtemperatur-Chromatographieeinheit durchgeführt, die mit einem DP- und RI-Detektor und drei linearen Mischbettsäulen (Olexis) ausgestattet ist. Die Analyse erfolgte bei 150 °C mit 1,2,4-Trichlorobenzol als mobile Phase. Zur Vorbereitung der Probe wurde das Polymer (0,1 wt-%) in dem Lösemittel der mobilen Phase gelöst und ohne Filtration verwendet. Das Molekulargewicht der Probe wird an Hand von Polystyrol-Standards (Mw = 518-2 500 000 g mol⁻¹, K = 12,100, Alpha = 0,707) referenziert und über K- und Alpha-Werte für lineares PE (K = 40,600, Alpha = 0,725) korrigiert.

NMR-Spektroskopie: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden auf einem Varian INOVA 300 Spektrometer (¹H: 300 MHz, ¹³C: 75,4 MHz) bei 23 °C, einem Bruker Avance II HD 500 (¹H: 500 MHz, ¹³C: 126 MHz) bei 20 °C oder einem Bruker Aeon 1 GHz (¹H: 1000 MHz, ¹³C: 252 MHz) bei 23 °C erstellt und intern auf Restlösemittelresonanzen bezogen. Die chemische Verschiebung (δ) wird in Anzahl pro Million (ppm) relativ zu Tetramethylsilan (δ = 0,0 ppm) angegeben. Multipletts werden wie folgt angegeben: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, quint: Quintett, sept: Septett, m: Multiplett, br: breite Signale oder Kombinationen davon. Die Zuordnungen wurden durch ¹H¹H-gCOSY-, ¹³C-DEPT-, ¹H¹³C-HSQCAD-, ¹H¹³C-HMBCAD-Experimente bestätigt.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse: Geeignete Kristalle für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse konnten durch die Überschichtung einer gesättigten Toluol-Lösung der Komplexe (50 mg/ 0,5 mL) mit einer Benzol/Hexan-Mischung (1/5) und kühlen auf -27 °C erhalten werden. In manchen Fällen war ein mehrmaliger Wechsel der Temperatur von -27 °C auf Raumtemperatur notwendig. Die Röntgeneinkristallstrukturanalysen wurden mit einem STOE-IPDS II oder STOE-STADIVARI, jeweils ausgestattet mit einer monochromatischen Molybdenquelle (λ (Mo K α) = 0,71069 Å) und einer Oxford Crystream Tieftemperatureinheit, bei -140 °C durchgeführt. Für die Reflexanalyse, Integration, Bestimmung der Einheitszelle und Raumgruppe sowie die Ausführung der numerischen Absorptionskorrektur wurde STOE X-Area mit X-Red32 und LANA verwendet. Strukturlösung und Verfeinerung wurden mit Sir97^[150], SHELXL-2016^[151] und WinGX^[152] durchgeführt. Alle nicht Wasserstoffatome wurden zunächst anisotrop verfeinert, bevor die Wasserstoffatome rechnerisch oder mit Hilfe von Q-Peaks hinzugefügt wurden. Graphiken konnten über Mercury 3.10^[153] erstellt werden.

Generelle Vorgehensweise bei der Ethylenoligomerisation/-polymerisation

Alle Reaktionen der Ethylenoligomerisation/-polymerisation werden in einem 300 mL Büchi Glasautoklaven, der mit einer mechanischen Rühreinheit ausgestattet ist, im semibatch Verfahren (der Druck wird durch Ethylenzugabe konstant gehalten), durchgeführt. Neben einer Überwachung von Temperatur und Druck verfügt der Reaktor über separate Injektionssysteme für Toluol, Ethylen sowie den Katalysator/Cokatalysator. Das verwendete Toluol (Aldrich, wasserfrei, 99,8%) wird zuvor über Trockentürme, bestehend aus Al₂O₃ (Fluka), BASF R3-11 geträgertes Cu (Sauerstofffänger) und Molekularsieb (Aldrich, 3 Å), geleitet. Ethylen (AGA-Polymerqualität) wird ebenfalls vor der Verwendung nochmals über BASF R3-11 geträgertes Cu (Sauerstofffänger) und Molekularsieb (Aldrich, 3 Å) geleitet.

Vor jeder Verwendung wird der Reaktor für 30 min evakuiert und bei 50 °C ausgeheizt. Anschließend wird er auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht und nachfolgend mit der entsprechenden Toluolmenge befüllt. Unter Rühren (1000 rpm) wird durch Zugabe von Ethylen der gewünschte Gesamtdruck (bar absolut) im Reaktionsgefäß eingestellt und dabei vollständig gesättigt. Der Ethylenverbrauch kann hierfür mit einem Bronkhorst HIGH-TECH El-FLOW Meter beobachtet werden.

In einem typischen semibatch Experiment, wird der 300 mL Glasautoklav mit 150 mL Toluol befüllt, auf die gewünschte Temperatur (15 °C) gebracht und unter Ethylendruck (2 bar absolut) gesetzt. Anschließend werden 0,055 μ mol (1,1 eq) des Aktivators *N*,*N*,*N*,-Trialkylammonium(tetrakispentafluorophenyl)borat in 0,5 mL Toluol, 1 mL TIBA als Scavenger (300 μ mol einer 0,3 M Stammlösung in Toluol) und 1 g des internen Standards Cumol injiziert. Nach erneuter Sättigung des Systems werden, sofern nichts anders im Text erwähnt, um die Reaktion zu starten 0,5 mL (0,05 μ mol, 1 eq) einer Katalysatorstammlösung in Toluol zugegeben. Während des gesamten Experiments wird der Ethylendruck konstant gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wird die Ethylenzufuhr gestoppt und die Reaktion durch Zugabe von EtOH beendet. Ergibt die Reaktion einen Feststoff (Polymere) als Produkt, wird dieser zunächst mit EtOH/HCl versetzt, bei RT filtriert, mit EtOH sowie Aceton gewaschen und anschließend bei 80 °C an Luft getrocknet. Das Molekulargewicht wird mittels GPC-Analyse bestimmt und eine Probe der Flüssigphase mittels GC analysiert. Die Aktivität wird über die getrocknete Masse an Polymer bestimmt, sofern nicht anders im Text erwähnt.

Handelt es sich bei dem erhaltenen Produkt um Oligomere, wird der Reaktor vor dem Öffnen auf -20 °C gekühlt. Anschließend wird die Produktverteilung mittels GC und NMR Spektroskopie der Produktlösung bestimmt. Die Aktivität und TOF werden anhand des Ethylenverbrauchs (V_{Eth}) errechnet.

Generelle Vorgehensweise bei der Copolymerisation

Die Vorgehensweise bei der Copolymerisation erfolgt analog zur Oligomerisation/Polymerisation. Hierzu werden mit Zugabe des Scavengers zusätzlich 20 mL 1-Hexen injiziert. Die Menge an Katalysator beträgt 2,0 mL (2 µmol, 1 eq) einer Katalysatorstammlösung in Toluol und 2,2 µmol (1,1 eq) Aktivator *N*,*N*,*N*,-Trialkylammonium(tetrakispentafluorophenyl)borat in 0,5 mL Toluol. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösemittel der Reaktionslösung im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand bei 50 °C an Luft getrocknet. Das Molekulargewicht wird mittels GPC-Analyse, der Schmelzpunkt und die Kristallinität mittels DSC bestimmt. Eine Probe der Flüssigphase wird mittels GC analysiert. Die Aktivität errechnet sich aus der getrocknete Masse an Copolymer.

Generelle Vorgehensweise bei der Heterotrimerisierung

Für die Heterotrimerisierung wird ein 100 mL Büchi Glasautoklav eingesetzt, der vor der Verwendung 30 min bei 50 °C evakuiert und anschließend unter 1 bar absolut Ethylendruck gesetzt wird. Daraufhin werden 30 mL α -Olefin mit 300 µmol TIBA und 0,055 µmol (1,1 eq) *N*,*N*,*N*,-Trialkylammonium-(tetrakispentafluorophenyl)borat in Toluol (1,5 mL) gelöst, zugegeben. Nach Erreichen der Ethylensättigung sowie der gewünschten Temperatur werden zum Starten der Reaktion 0,5 mL (0,05 µmol, 1 eq) einer Katalysatorstammlösung in Toluol injiziert, sofern nichts anderes im Text erwähnt wurde. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wird die Ethylenzufuhr gestoppt und die Reaktion durch Zugabe von EtOH beendet. Zur Berechnung der Stoffmengenverteilung wird Cumol als interner Standard zugegeben und die Reaktionslösung mittels GC, GC/MS und NMR-Spektroskopie analysiert. Die Aktivität und TOF wird schließlich über die Heteroprodukte berechnet. Zur Bestätigung der Reproduzierbarkeit werden alle Versuche dreimal durchgeführt und der Mittelwert daraus gebildet. Die dazugehörige Standardabweichung (SD) wird in runden Klammern angegeben. Wenn Toluol bei der Analyse mittels GC mit einem Produkt in Konkurrenz steht, wird Cumol als Lösemittel und 1,3,5-Triisopropylbenzol als interner Standard verwendet.

Bei analoger Vorgehensweise gelingt die Synthese im Multigrammmaßstab unter Verwendung eines 300 mL Büchi Glasautoklaven mit 30 mL α -Olefin, 300 µmol TIBA in 1 mL Toluol, 0,5 mL (0,5 µmol, 1 eq) einer Katalysatorstammlösung, 0,55 µmol (1,1 eq) *N*,*N*,*P*. Trialkylammonium(tetrakis-pentafluorophenyl)borat in 0,5 mL Toluol gelöst, 2 bar absolut Ethylen und einer Reaktionszeit von 1 h. Alle Versuche werden zweimal durchgeführt, deren Reaktionslösung vereint, destilliert und mittels GC, GC/MS bzw. NMR-Spektroskopie analysiert. Die Ausbeute wird hierbei am isolierten Produkt und die Reinheit mittels GC bestimmt.

8.2. Synthesevorschriften

8.2.1. Liganden

N-Mesityl-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridin-2-amin (Ap^{9Me}H) (A)



Die Synthese dieses Liganden erfolgt nach Literaturvorschrift.^[16b]

2,82 g Magnesium-Späne (116 mmol) werden in einem Rundkolben in 100 mL THF suspendiert und mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Unter starkem Rühren werden anschließend langsam 26,6 mL 1-Bromo-2,4,6-triisopropylbenzol (29,91 g, 106 mmol) zugetropft. Dibromethan wird nicht benötigt. Die Reaktionslösung wird nach 30 min auf Raumtemperatur erwärmt und 4 h bei 50 °C gerührt.

In einem Schlenkrohr werden 0,13 g Cy₃P (0,464 mmol) und 0,08 g [NiBr₂(dme)] (0,235 mmol) in 5 mL THF gelöst. Die Lösung wird zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 23,73 g 2,6-Dibrompyridin (100,2 mmol) und 100 mL THF gegeben. Anschließend wird langsam unter starkem Rühren und ständiger Kühlung die zuvor filtrierte Grignard-Lösung zugetropft. Die Suspension wird nach 30 min auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h bei 50 °C gerührt. Nach Zugabe von 50 mL VE-Wasser werden die wässrige und die organische Phase im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit 20 mL Ether gewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt, dreimal mit 20 mL einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösemittel wird mittels Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Pentan gewaschen und bei 50 °C getrocknet, wodurch hellbeiges 2-Bromo-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridin als Zwischenproduckt mit einer Ausbeute von 28,88 g (80 %) erhalten wird.

In einem Schlenkrohr werden 0,82 g 1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propan (1,97 mmol) und 0,80 g Tris(dibenzylaceton)Palladium(0) (0,87 mmol) in 50 ml THF gelöst und zu einer Suspension, bestehend aus 10 g 2-Bromo-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridin (27,75 mmol, 25,2 eq), 3,00 g Na-'Butylat (31,40 mmol, 28,6 eq), 4,06 mL 2,4,6-Trimethylanilin (28,83 mmol, 26,2 eq) und 150 mL THF gegeben. Die Reaktionslösung wird nun für 48 h

bei 95 °C gerührt. Nach Zugabe von 50 mL VE-Wasser werden die wässrige und die organische Phase im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit 20 mL Ether gewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt, dreimal mit 20 mL einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösemittel wird mittels Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Pentan gewaschen und bei 50 °C getrocknet, wobei das Produkt als hellbraunes Pulver mit einer Ausbeute von 7,48 g (65 %) erhalten wird.



A:
$$C_{29}H_{38}N_2$$
 (414,30 g mol⁻¹) ¹**H-NMR** (300 MHz, C_6D_6 ,
296 K): $\delta = 1,24$ -1,33 (m, 18 H, $H^{22,23,25,26,28,29}$), 2,11 (s, 6
H, $H^{7,9}$), 2,14 (s, 3 H, H^8), 2,88 (sept, 1 H, $J = 6,4$ Hz, H^{24}),
3.02 (sept, 2 H, $J = 6.4$ Hz, $H^{21,27}$), 5.79 (s, 1 H, NH), 5.89

(d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹¹), 6,59 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹³), 6,77 (s, 2 H, H^{3,5,17,19}), 7,04 (t, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹²), 7,23 (s, 2 H, H^{3,5,17,19}), ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 18,5$ (*C*H₃), 21,0 (*C*H₃), 24,3 (*C*H₃), 24,5 (*C*H₃), 24,8 (*C*H₃), 31,0 (*C*H), 35,0 (*C*H), 103,5 (*C*H), 115,1 (*C*H), 120,8 (*C*H), 129,5(*C*H), 136,2 (*C*_q), 136,9 (*C*_q), 137,5 (*C*_q), 138,0 (*C*H), 146,7 (*C*_q), 148,6 (*C*_q), 158,4 (*C*_q), 159,6 (*C*_q) ppm.

Die Synthese der Liganden **B-D** erfolgt analog zu **A**, unter Verwendung der entsprechenden Edukte nach Literaturvorschrift.^[14, 16d]

N,6-Dimesitylpyridin-2-amin (Ap^{6Me}H) (**B**)



B: C₂₃H₂₆N₂ (330,21 g mol⁻¹) ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 2,09$ (s, 6H, H^{7,9,21,23}), 2,12 (s, 6H, H^{7,9,21,23}), 2,16 (s, 3H, H^{8,22}), 2,21 (s, 3 H, H^{8,22}), 5,82 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹¹), 6,30 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹³), 6,62 (s, 2 H, H^{3,5,17,19}),

6,73 (s, 2 H, H^{3,5,17,19}), 7,01 (t, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹²), 8,33 (s, 1 H, N*H*) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 18,4$ (*C*H₃), 20,4 (*C*H₃), 21,1 (*C*H₃), 21,3 (*C*H₃), 103,2 (*C*H), 113,7 (*C*H), 127,6 (*C*H), 128,2 (*C*H), 128,4 (*C*H), 129,2 (*C*H), 135,3 (*C*_q), 135,4 (*C*_q), 135,6 (*C*_q), 136,4 (*C*_q), 137,3 (*C*_q), 138,1 (*C*H), 138,5 (*C*_q), 159,1 (*C*_q), 159,8 (*C*_q) ppm.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-6-(2,4,6-triisopropylphenyl)pyridin-2-amin (Ap*H) (C)



C: $C_{32}H_{44}N_2$ (456,35 g mol⁻¹) ¹**H-NMR** (300 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1,10$ (d, 6 H, J = 7,0 Hz, $H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}$), 1,24-1,34 (m, 18 H, J = 6,4 Hz, $H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}$), 2,89 (sept, 1 H, J = 7,0 Hz, H^{27}), 3,03 (sept, 2 H, J = 7,0 Hz, $H^{7,10,24,30}$), 3,35 (sept, 2 H, J = 7,0 Hz, $H^{7,10,24,30}$), 5,91 (d, 1

H, J = 7,6 Hz, H¹⁴), 5,95 (s, 1 H, N*H*), 6,60 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁶), 7,04 (t, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁵), 7,12-7,24 (m, 5 H, H^{3-5,20,22}) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 23,9$ (CH₃), 24,4 (CH₃), 24,5 (CH₃), 24,8 (CH₃), 28,8 (CH), 31,0 (CH), 35,0 (CH), 103,6 (CH), 115,5 (CH), 120,8 (CH), 124,3(CH), 135,7 (C_q), 137,5 (C_q), 137,9 (CH), 146,7 (C_q), 148,7 (C_q), 159,6 (C_q), 159,8 (C_q) ppm.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-6-(2,6-dimethylphenyl)pyridin-2-amin (Ap⁺H) (**D**)



D: C₂₅H₃₀N₂ (358,24 g mol⁻¹) ¹**H-NMR** (300 MHz, Toluol-d₈, 296 K): $\delta = 1,08$ (d, 12 H, J = 5,6 Hz, H^{8,9,11,12}), 2,23 (s, 6 H, H^{24,25}), 3,32 (sept, 2 H, J = 6,7 Hz, H^{7,10}), 5,87 (d, 1 H, J = 7,6Hz, H¹⁴), 6,00 (s, 1 H, N*H*), 6,39 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁶), 7,00 –

7,21 (m, 7 H, H^{3-5,15,20-22}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, Toluol-d₈, 296 K): $\delta = 20,2$ (*C*H₃), 23,7 (*C*H), 29,8 (*C*H₃), 103,5 (*C*H), 114,3 (*C*H), 124,0 (*C*H), 124,6 (*C*H), 125,0 (*C*H), 125,2 (*C*H), 135,6 (*C*_q), 137,2 (*C*_q), 137,6 (*C*H), 147,8 (*C*_q), 159,1 (*C*_q), 159,8 (*C*_q) ppm.

6-Chloro-N-(2,6-diisopropylphenyl)pyridin-2-amin (Ap^{Cl}H) (**E**)



Der Ap^{Cl}-Ligand wird nach Literaturvorschrift^[16c] synthetisiert.

11,4 mL 2,6-Diisopropylanilin (60 mmol, 15 eq) und 0,9 mL 2-Methyl-2-Butanol (8 mmol, 2 eq) werden in 50 mL THF gelöst, zu einer Suspension von 50 mL THF und 1,25 g NaH (52 mmol, 13 eq) gegeben und für 2 h bei 65 °C gerührt. Die nun klare, braune Lösung wird mittels Eisbad gekühlt, während 1,88 g 2,2'-Bipyridin (12,0 mmol, 3 eq) und 0,70 g Ni(OAc)₂ (4 mmol, 1 eq) zugegeben werden. Anschließend wird die Reaktionslösung erneut

für 2 h bei 65 °C gerührt. Mittels NaCl-Eisbad wird die erhaltene schwarze Reaktionslösung vor der Zugabe von 5,92 g 2,6-Dichloropyridin (40,0 mmol, 10 eq) nochmals gekühlt. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei 80 °C refluxiert und über Nacht bei RT gerührt. Nach Zugabe von jeweils 50 mL VE-Wasser und Ether werden die wässrige und die organische Phase im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit 20 mL Ether gewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt, dreimal mit 20 mL einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösemittel wird mittels Rotationsverdampfer vollständig entfernt, wobei das Produkt als weißes, kristallines Pulver mit einer Ausbeute von 6,04 g (52 %) erhalten wird.



E: $C_{17}H_{21}CIN_2$ (288,14 g mol⁻¹) ¹**H-NMR** (300 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ = 1,00 (d, 12 H, J = 7,3 Hz, H^{8,9,11,12}), 3,12 (sept, 2 H, J = 7,0, 6,7 Hz, H^{7,10}), 5,59 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁴), 6,32 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁶), 6,60 (t, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁵), 6,75 (s, breit, 1 H, H^{NH}), 7,08 – 7,21 (m,

3 H, H³⁻⁵) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 23,4$ (*C*H₃), 28,3 (*C*H), 103,9 (*C*H), 112,3 (*C*H), 123,9 (*C*H), 128,3 (*C*H), 133,0 (*C*_q), 139,6 (*C*H), 147,7 (*C*_q), 150,0 (*C*_q), 159,7 (*C*_q) ppm.

Die Liganden **F**, **G** und **H** wurden bereitgestellt und mussten somit nicht selbst synthetisiert werden. Im Folgenden werden vollständigkeitshalber die NMR-Daten der Liganden angegeben.

1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolidin-2-imin (IiH) (F)

F: C₁₉H₂₃N₃ (293,19 g mol⁻¹) ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): **b** = 2,27 (s, 12 H, H^{7,8,18,19}), 3,18 (s, 4 H, H^{10,11}), 4,39 (s, br, 1 H, NH), 6,96-7,04 (m, 6 H, H^{3-5,14-16}) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 18,1 (CH₃), 45,1 (CH₂), 128,0 (CH), 128,2 (CH), 129,0 (C_q), 138,6 (C_q), 156,5 (C_q) ppm. 1-Cyclohexyl-3-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-imin (Ii^{2iP}H) (G)



G: C₂₁H₃₃N₃ (327,27 g mol⁻¹) ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0,89 (m, 2 H, J = 7,3 Hz, H²⁻⁶), 1,14 (d, 6 H, J = 7,3 Hz, H^{17,18,20,21}), 1,21 (d, 6 H, J = 7,3 Hz, H^{17,18,20,21}), 1,26 – 1,53 (m, 4 H, H²⁻⁶), 1,65 $(m, 2 H, H^{2-6}), 1,93 (m, 2 H, H^{2-6}), 3,00 (t, 2 H, J = 7,6, 6,4 Hz, H^{8,9}),$

3,05 (sept, 2 H, J = 6,4 Hz, $H^{16,19}$), 3,21 (t, 2 H, J = 7,6, 6,4 Hz, $H^{8,9}$), 4,17 (m, 1 H, H^1), 4,36 (br, 1 H, N*H*), 7,07 (d, 2 H, J = 7,6 Hz, $H^{12,14}$), 7,19 (t, 1 H, J = 7,6 Hz, H^{13}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 24,4 (CH₃), 24,6 (CH₃), 26,1 (CH₂), 26,3 (CH₂), 28,7 (CH), 29,7 (CH₂), 40,6 (CH₂), 48,4 (CH₂), 53,1 (CH), 124,7 (CH), 129,3 (CH), 134,4 (C_q), 149,7 (C_q) , 160,0 (C_q) ppm.

1,3-Dineopentyl-1,3-dihydro-2H-benzimidazol-2-imin (Ii^{2Np}H) (H)



H: C₁₇H₂₇N₃ (273,22 g mol⁻¹) ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0,92 (s, 18 H, H^{3-5,15-17}), 3,36 (s, br 4 H, H^{1,13}), 4,72 (br, 1 H, N*H*), 6,63 (m, 2 H, H⁸⁻¹¹), 6,90 (m, 2 H, H⁸⁻¹¹) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 28,7$ (CH₃), 35,0 (Cq), 53,4 (CH₂), 107,3 (CH), 120,0 (*C*H), 134,1 (*C*_q), 157,4 (*C*_q) ppm.

8.2.2. Die erste Syntheseroute

Tetrabenzyltitan (TiBn₄) 1



Die Synthese von Tetrabenzyltitan erfolgt nach Literaturvorschrift von Zucchini^[51a].

25,0 g Magnesium-Späne (1 028,8 mmol) werden in einem Rundkolben in 850 mL Ether suspendiert und mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Unter starkem Rühren werden anschließend langsam 97,3 mL Benzylchlorid (846,08 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung wird nach 30 min auf Raumtemperatur erwärmt, 1 d gerührt und nach dem Absetzten filtriert.

21,8 mL Titantetrachlorid (200 mmol), gelöst in 100 mL Hexan, werden zu der Grignard-Lösung bei -30 °C langsam zugetropft, 4 h gerührt und filtriert. Anschließend werden die Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Hexan extrahiert. Nachdem das Hexan im Vakuum entfernt wurde, liegt das Produkt als rotschwarzer Feststoff mit einer Ausbeute von 46,5 g (113 mmol, 56 %) vor.

1: C₂₈H₂₈Ti (412,17 g mol⁻¹) ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 2,81$ (s, 8 H, H^{CH2-Bn}), 6,62 (d, 8 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 6,94 (t, 4 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 7,08 (t, 8 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 98,3$ (CH₂), 124,8 (CH), 129,33 (CH), 129,7 (CH), 142,0 (C_q) ppm.

Das ApTiBn₃-System

Ap^{9Me}TiBn₃ (1A)



414 mg **A** (1,0 mmol, 1 eq) in 50 mL Hexan gelöst, werden langsam zu einer gekühlten (-20 °C) Suspension aus 70 mL Hexan und 453 mg **1** (1,1 mmol, 1,1 eq) gegeben. Die Reaktionslösung wird für 3 h bei -20 °C gerührt und langsam auf 0 °C erwärmt, wobei eine Farbänderung nach rotbraun erfolgt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei -20 °C aufbewahrt. Anschließend wird die nun rotschwarze Lösung filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Produkt **1A** liegt als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 698 mg (0,95 mmol, 95 %) vor.

1A: **Elementaranalyse** in % für C₅₀H₅₈N₂Ti (734,41 g mol⁻¹) berechnet: C 81,72, H 7,96, N 3,81; gefunden: C 80,70, H 7,91, N 3,93. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1,07$ (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{22,23,25,26,28,29}), 1,21-1,33 (m, 12 H, H^{22,23,25,26,28,29}), 2,22 (s, 3 H, H⁸), 2,25 (s, 6 H, H^{7,9}), 2,81 (sept, 3 H, H^{21,24,27}), 3,16 (s, 6 H, H^{CH2-Bn}), 5,74 (d, 1 H, J = 8,2 Hz, H¹¹), 6,29 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹³), 6,51 (d, 6 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 6,84 – 7,24 (m, 14 H, H^{3,5,12,17,19,CH-Bn}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 18,8$ (CH₃), 21,0 (CH₃), 22,5
(CH₃), 24,4 (CH₃), 26,8 (CH₃), 31,2 (CH), 34,9 (CH), 108,1 (CH₂), 110,4 (CH), 116,1 (CH), 121,5 (CH), 123,4 (CH), 127,9 (CH), 128,2 (CH), 128,6 (CH), 128,8 (CH), 129,9 (CH), 133,9 (C_q), 135,4 (C_q), 141,1 (CH), 147,0 (C_q), 147,1 (C_q), 156,1 (C_q), 168,6 (C_q) ppm.

Die Synthese der Komplexe 1B-1E erfolgt analog zu 1A mit Ausbeuten von 90-96 %.

 $Ap^{6Me}TiBn_3$ (1B)



1B: **Elementaranalyse** in % für C₄₄H₄₆N₂Ti (650,31 g mol⁻¹) berechnet: C 81,21, H 7,13, N 4,30; gefunden: C 81,08, H 7,53, N 4,48. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 2,04 (s, 6 H, H^{7,9}), 2,19 (s, 3 H, H^{8,22}), 2,23 (s, 3 H, H^{8,22}), 2,25 (s, 6 H, H^{21,23}), 3,15 (s, 6 H, H^{CH2-Bn}), 5,71 (d, 1 H, *J* = 8,2 Hz, H¹¹), 5,98 (d, 1 H, *J* = 7,6 Hz, H¹³), 6,50 (d, 6 H, *J* = 7,6 Hz

 H^{CH-Bn}), 6,75(s, 2 H, H^{3,5}), 6,87–7,16 (m, 12 H, H^{12,17,19,CH-Bn}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 18,8$ (CH₃), 20,1 (CH₃), 102,0 (CH), 107,9 (CH₂), 114,0 (CH), 123,4 (CH), 127,8 (CH), 128,2 (CH), 128,7 (CH), 128,9 (CH), 129,9 (CH), 133,9 (C_q), 135,9 (C_q), 138,5 (C_q), 142,2 (CH), 147,2 (C_q), 156,5 (C_q), 168,8 (C_q) ppm.

Ap*TiBn₃ (1C)



1C: Elementaranalyse in % für C₅₃H₆₄N₂Ti (776,45 g mol⁻¹) berechnet: C 81,93, H 8,30, N 3,61; gefunden: C 82,27, H 8,34, N 4,02. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1,07$ (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}), 1,14 (d, 6 H, J =6,4 Hz, H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}), 1,20 - 1,28 (m, 18 H, H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}), 2,81 (sept, 3 H, J = 6,4 Hz, H^{7,10,24,27,30}), 3,12 (s, 6 H, H^{CH2-Bn}), 3,69 (sept, 2 H, J = 6,4 Hz,

 $H^{7,10,24,27,30}$), 5,76 (d, 1 H, J = 8,2 Hz, H^{14}), 6,24 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H^{16}), 6,51 (d, 6 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 6,82 (t, 1 H, J = 7,6 Hz, H^{15}), 6,91 (t, 3 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 7,06 (t, 6 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 7,19 (s, 2 H, $H^{20,22}$), 7,25 – 7,29 (m, 3 H, H^{3-5}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 22,4$ (CH₃), 23,9 (CH₃), 24,3 (CH₃), 25,5 (CH₃), 26,5 (CH₃), 29,1 (CH), 31,1 (CH), 104,4 (CH), 107,9 (CH₂), 116,0 (CH), 121,4 (CH), 123,5 (CH), 124,8 (CH), 127,2 (CH), 127,8 (CH), 128,1 (CH), 128,4 (CH), 128,9 (CH), 134,4 (C_q), 140,6 (CH), 144,8 (C_q), 145,6 (C_q), 146,7 (C_q), 146,8 (C_q), 150,5 (C_q), 157,3 (C_q), 161,7 (C_q) ppm.

 $Ap^{+}TiBn_{3}(1D)$



1D: **Elementaranalyse** in % für C₄₆H₅₀N₂Ti (678,35 g mol⁻¹) berechnet: C 81,40, H 7,43, N 4,13; gefunden: C 81,27, H 7,72, N 4,02. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1,13$ (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{8,9,11,12}), 1,23 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{8,9,11,12}), 2,02 (s, 6 H, H^{24,25}), 3,11 (s, 6 H, H^{CH2-Bn}), 3,69 (sept, 2 H, J = 6,4, H^{7,10}), 5,68 (d, 1 H, J = 8,2 Hz, H¹⁴), 5,87 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁶), 6,52 (d, 6 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 6,82 (t, 1 H, J = 7,6 Hz, 8,3 Hz, H¹⁵), 6,89

- 7,28 (m, 15 H, H^{3-5,20-22,CH-Bn}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 20,1$ (*C*H₃), 23,9 (*C*H₃), 25,6 (*C*H₃), 29,1 (*C*H), 103,9 (*C*H), 108,1 (*C*H₂), 113,9 (*C*H), 123,6 (*C*H), 124,8 (*C*H), 127,3 (*C*H), 127,9 (*C*H), 127,9 (*C*H), 128,2 (*C*H), 128,3 (*C*H), 128,6 (*C*H), 128,9 (*C*H), 129,0 (*C*H), 129,3 (*C*H), 136,0 (*C*_q), 141,8 (*C*H), 144,8 (*C*_q), 145,3 (*C*_q), 146,9 (*C*_q), 156,2 (*C*_q), 170,6 (*C*_q) ppm.

 $Ap^{Cl}TiBn_3$ (1E)



1E: **Elementaranalyse** in % für C₃₈H₄₁ClN₂Ti (608,24 g mol⁻¹) berechnet: C 74,94, H 6,79, N 4,60; gefunden: C 74,93, H 6,89, N 4,79. **¹H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1,00$ (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{8,9,11,12}), 1,11 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{8,9,11,12}), 3,19 (sept, 2 H, J = 6,4, 7,6, H^{7,10}), 3,44 (s, br, 6 H, H^{CH2-Bn}), 5,31 (d, 1 H, J = 8,2 Hz, H¹⁴), 5,90 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁶), 6,43 (t, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁵), 6,90 – 7,22 (m, 18 H, H^{3-5,CH-Bn}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): δ

= 24,2 (CH₃), 25,5 (CH₃), 28,7 (CH), 103,2 (CH), 108,9 (CH₂), 111,3 (CH), 124,1 (CH), 124,8 (CH), 127,5 (CH), 128,3 (CH), 129,1 (CH), 143,1 (CH), 144,7 (C_q), 153,5 (C_q), 170,1 (C_q) ppm.

Das IiTiBn-System

IiTiBn₃ (**1F**)



Für ein NMR-Experiment werden 29 mg \mathbf{F} (0,1 mmol, 1 eq) und 42 mg $\mathbf{1}$ (0,1 mmol, 1 eq) in 0,6 mL Benzol-d₆ gelöst. Es ist eine Farbänderung von rot nach orange zu beobachten. Nach 1 h sind alle Edukte vollständig umgesetzt.

1F: **Elementaranalyse** in % für C₄₀H₄₃N₃Ti (613,29 g mol⁻¹) berechnet: C 78,29, H 7,06, N 6,85; gefunden: C 77,96, H 6,79, N 7,02. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1,96$ (s, 6 H, H^{CH2-Bn}), 2,33 (s, 12 H, H^{7,8,18,19}), 3,17 (s, 4 H, H^{10,11}), 6,52 (d, 6 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 6,90 – 7,18 (m, 15 H, H^{3-5,14-16,CH-Bn}) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 18,1$ (CH₃), 45,1 (CH₂), 78,2 (CH₂), 122,3 (CH), 125,7 (CH), 126,2 (C_q), 128,4 (CH), 128,9 (CH), 129,0 (CH), 137,1 (C_q), 138,0 (C_q), 145,4 (C_q) ppm.

$Ii_2TiBn_2 (\mathbf{1F_2})$

Für ein NMR-Experiment werden 58 mg **F** (0,2 mmol, 2 eq) und 42 mg **1** (0,1 mmol, 1 eq) in 0,6 mL Benzol-d₆ gelöst. Nach 2 d ist eine Farbänderung von rot nach gelb zu beobachten.



1F₂: **Elementaranalyse** in % für C₅₂H₅₈N₆Ti (814,42 g mol⁻¹) berechnet: C 76,64, H 7,17, N 10,31; gefunden: C 76,31, H 7,28, N 10,33. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1,23$ (s, 4 H, H^{CH2-Bn}), 2,25 (s, 24 H, H^{7,8,18,19}), 3,16 (s, 8 H, H^{10,11}), 6,64 (d, 4 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 6,88 – 7,17 (m, 18 H, H^{3-5,14-16,CH-Bn}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 18,6$ (CH₃), 45,1 (CH₂), 72,0 (CH₂), 120,0 (CH), 126,9 (CH), 126,9 (CH), 127,6 (C_q), 128,2

(*C*H), 128,7 (*C*H), 138,0 (*C*_q), 143,6 (*C*_q), 150,4 (*C*_q) ppm.

Ii^{2iP}TiBn₃ (1G)

Die Synthese erfolgt analog zu 1F.



1G: $C_{42}H_{53}N_{3}Ti$ (647,37 g mol⁻¹). **¹H-NMR** (300 MHz, $C_{6}D_{6}$, 296 K): $\delta = 0,89$ -1,37 (m, 4 H, H²⁻⁶), 1,15 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{17,18,20,21}), 1,36 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{17,18,20,21}), 1,49 (m, 2 H, H²⁻⁶), 1,63 (m, 2 H, H²⁻⁶), 1,82 (m, 2 H, H²⁻⁶), 2,28 (s, 6 H, H^{CH2-Bn}), 2,96 (m, 2 H, H^{8,9}), 3,13 (sept, 2 H, J = 6,4 Hz, H^{16,19}), 3,23 (m, 2 H, H^{8,9}), 4,00 (m, 1 H, H¹), 6,82 (d, 6 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 6,93 (t,

3 H, J = 6,4 Hz, H^{CH-Bn}), 7,05-7,19 (m, 9 H, H^{12-14,CH-Bn}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 23,1$ (CH₃), 24,4 (CH₃), 25,2 (CH₂), 25,8 (CH₂), 25,9 (CH₂), 29,1 (CH), 30,4 (CH₂), 40,0 (CH₂), 47,6 (CH₂), 53,2 (CH), 79,1 (CH₂), 122,3 (CH), 122,6 (CH), 124,5 (CH), 128,2 (CH), 128,5 (C_q), 129,0 (C_q), 146,0 (C_q), 148,5 (C_q), ppm.

8.2.3. Die zweite Syntheseroute

Dichlorido-bis(dimethylamido)titan(IV) ((Me₂N)₂TiCl₂) (2)

Zu 673 mg (3 mmol) Tetrakis(dimethylamido)titan(IV) in Hexan (30 ml) gelöst, werden bei 0 °C 570 mg (3 mmol) TiCl₄ in Hexan (30 mL) gelöst, zugetropft und 1 d bei RT gerührt. Es erfolgt ein Farbumschlag nach dunkelbraun. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei -20 °C gelagert und anschließend filtriert. Nachdem der Rückstand am Hochvakuum getrocknet wurde, liegt das Produkt **2** als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 951 mg (4,6 mmol, 77 %) vor.

 $\begin{array}{c} | & | \\ \uparrow^{N_{\text{TI}},N_{\text{C}}} \\ \text{Cl} & \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{2: } C_4H_{12}Cl_2N_2Ti \ (205,99 \text{ g mol}^{-1}) \ ^1\text{H-NMR} \ (300 \text{ MHz}, \text{C}_6\text{D}_6, 296 \text{ K}): \delta = 2,97 \ (\text{s}, 12 \text{ H}, \text{C}H_3) \text{ ppm.} \end{array} \begin{array}{c} \text{13C-NMR} \ (75 \text{ MHz}, \text{C}_6\text{D}_6, 296 \text{ K}): \delta = 45,4 \ (CH_3) \text{ ppm.} \end{array}$

$Ap*(Me_2N)TiCl_2(HNMe_2)$ (2C)



Für ein NMR-Experiment werden 21 mg (0,1 mmol) **2** und 45 mg (0,1 mmol) **C** in 0,6 mL Benzol-d₆ gelöst. Es erfolgt eine Farbänderung von braun nach rot. Nach 1 h sind alle Edukte vollständig umgesetzt.

2C: $C_{36}H_{56}Cl_2N_4Ti$ (662,34 g mol⁻¹) ¹**H-NMR** (300 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1,11$ (d, 6 H, J = 6,4 Hz, $H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}$), 1,13 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, $H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}$), 1,24 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, $H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}$), 1,54 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, $H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}$), 1,50 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, $H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}$), 1,50 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, $H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}$), 1,54 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, $H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}$), 1,78 (s, 6 H, H^{HNCH3}), 2,74 (br, 1 H, H^{HNCH3}), 2,81 (sept, 1 H, J = 6,4 Hz, H^{27}), 3,20 (sept, 2 H, J = 64 Hz, $H^{7,10,24,30}$), 3,44 (s, 6 H, H^{NCH3}), 4,07 (sept, 2 H, J = 6,4 Hz, $H^{7,10,24,30}$), 5,69 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H^{14}), 6,50 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H^{16}), 6,95 (t, 1 H, J = 7,6 Hz, H^{15}), 7,16-7,30 (m, 5 H, $H^{3-5,20,22}$) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 23,2$ (CH₃), 24,4 (CH₃), 24,7 (CH₃), 25,9 (CH₃), 26,7 (CH₃), 27,9 (CH), 30,7 (CH), 34,9 (CH), 39,7 (CH₃), 52,5 (CH₃), 102,5 (CH), 117,0 (CH), 120,7 (CH), 124,4 (CH), 127,1 (CH), 136,0 (C_q), 138,1 (CH), 144,2 (C_q), 144,9 (C_q), 147,9 (C_q), 149,8 (C_q), 155,5 (C_q), 165,7 (C_q) ppm.

8.2.4. Die dritte Syntheseroute

Chlorido-tribenzyltitan(IV) (TiClBn₃) (3)



Zu einer gekühlten (-40 °C) Lösung von 1236 mg **1** (3,0 mmol, 3 eq) in Hexan (130 mL) wird tropfenweise Titantetrachlorid(IV) (225,4 mg, 1,2 mmol, 1,2 eq), in Hexan (20 mL)

gelöst, unter starkem Rühren zugegeben. Nach 5 h wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C erwärmt, 24 h bei -27 °C gelagert und anschließend filtriert. Der Rückstand wird mit Hexan (2 x 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **3** liegt als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 1090 mg (3,1 mmol, 77 %) vor. Während der Synthese und Lagerung ist stets auf ausreichende Kühlung zu achten.

3: **Elementaranalyse** in % für C₂₁H₂₁ClTi (356,08 g mol⁻¹) berechnet: C 70,71, H 5,93; gefunden: C 68,02, H 5,91. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 3,13$ (s, 6 H, H^{CH2-Bn}), 6,60 (d, 6 H, J = 6,7 Hz, H^{CH-Bn}), 6,61 (dd, 3 H, H^{CH-Bn}), 7,04 (m, 6 H, H^{CH-Bn}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 104,9$ (*C*H₂), 126,8 (*C*H), 130,5 (*C*H), 131,4 (*C*H), 139,0 (*C*_q) ppm.

Das ApTiClBn₂-System

Ap^{9Me}TiClBn₂ (**3A**)



414 mg **A** (1,0 mmol, 1 eq) werden in Hexan (50 mL) gelöst und tropfenweise zu einer gekühlten (-20 °C) Suspension aus Toluol (70 mL) und **3** (391 mg, 1,1 mmol, 1,1 eq) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h bei -20 °C gerührt und anschließend auf 0 °C erwärmt. Hierbei ist eine Farbänderung von braun nach rotbraun zu erkennen. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei -20 °C aufbewahrt und anschließend filtriert. Nachdem das Lösemittel im Vakuum entfernt wurde, liegt Komplex **3A** als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 631 mg (0,9 mmol, 94 %) vor.

3A: **Elementaranalyse** in % für C₄₃H₅₁ClN₂Ti (678,32 g mol⁻¹) berechnet: C 76,04, H 7,57, N 4,12; gefunden: C 75,78, H 7,52, N 3,94. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1,09$ (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{22,23,25,26,28,29}), 1,26 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{22,23,25,26,28,29}), 1,31 (d, 6 H, J = 7,6 Hz, H^{22,23,25,26,28,29}), 2,18 (s, 9 H, H⁷⁻⁹), 2,89 (m, 3 H, H^{21,24,27}), 3,16 (d, 2 H, J = 8,9 Hz, H^{CH2-Bn}), 3,31 (d, 2 H, J = 9,4 Hz, H^{CH2-Bn}), 5,63 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹¹), 6,34 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹³), 6,77 (d, 4 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 6,79 – 7,27 (m, 11 H, H^{3,5,12,17,19,CH-Bn}) ppm.

¹³**C-NMR** (75 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 18,7$ (*C*H₃), 21,1 (*C*H₃), 22,4 (*C*H₃), 24,4 (*C*H₃), 27,0 (*C*H₃), 31,4 (*C*H), 35,0 (*C*H), 102,5 (*C*H), 106,5 (*C*H₂), 116,6 (*C*H), 121,6 (*C*H), 124,6 (*C*H), 127,9 (*C*H), 128,2 (*C*_q), 128,6 (*C*_q), 128,9 (*C*H), 129,7 (*C*H), 130,7 (*C*H), 133,2 (*C*_q), 135,5 (*C*H), 142,0 (*C*_q), 144,4 (*C*_q), 146,5 (*C*_q), 147,2 (*C*_q), 151,0 (*C*_q), 155,6 (*C*_q), 166,7 (*C*_q) ppm.

Die Synthese der Komplexe **3B-3E** erfolgt analog zu **3A** mit Ausbeuten von 90-95 %.

Ap^{6Me}TiClBn₂ (**3B**)



3B: **Elementaranalyse** in % für C₃₇H₃₉ClN₂Ti (594,23 g mol⁻¹) berechnet: C 74,68, H 6,61, N 4,71; gefunden: C 74,07, H 6,64, N 4,95. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 2,07 - 2,19$ (m, 18 H, H^{7-9,21-23}), 3,12 (d, 2 H, J = 9,4 Hz, H^{CH2-Bn}), 3,76 (d, 2 H, J = 9,4 Hz, H^{CH2-Bn}), 5,57 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹¹), 5,97 (d, 1 H, J = 7,0 Hz, H¹³), 6,73 - 7,13 (m, 15 H, H^{3,5,12,17,19,CH-Bn}) ppm.

¹³**C-NMR** (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 18,7$ (CH₃), 20,3 (CH₃), 21,1 (CH₃), 102,4 (CH), 106,1 (CH₂), 110,4 (CH), 114,7 (CH), 124,6 (CH), 125,7 (CH), 128,6 (CH), 128,9 (CH), 129,1 (CH), 129,3 (CH), 129,7 (CH), 130,7 (C_q), 133,2 (C_q), 136,0 (C_q), 138,9 (CH), 143,1 (C_q), 144,3 (C_q), 156,1 (C_q), 166,9 (C_q) ppm.

Ap*TiClBn₂ (**3C**)



3C: Elementaranalyse in % für C₄₆H₅₇ClN₂Ti (720,37 g mol⁻¹) berechnet: C 76,60, H 7,97, N 3,88; gefunden: C 76,45, H 8,17, N 4,06. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1,07$ (d, 3 H, J = 6,4 Hz, H^{8,9,11,12}), 1,11 (d, 3 H, J = 6,4 Hz, H^{8,9,11,12}), 1,22 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{25,26,31,32}) 1,28 (d, 3 H, J = 6,4 Hz, H^{28,29}), 2,89 (sept, 3 H, J = 6,4 Hz, H^{24,27,30}), 3,11 (d, 2 H, J = 9,3 Hz,

H^{CH2-Bn}), 3,30 (m, 4 H, H^{7,10, CH2-Bn}), 5,69 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁴), 6,29 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁶), 6,73 (d, 4 H, H^{CH-Bn}), 6,80 – 7,24 (m, 15 H, H^{3,4,5,15,20,22,CH-Bn}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 22,3$ (CH₃), 24,4 (CH₃), 24,6 (CH₃), 25,0 (CH₃), 26,9 (CH₃), 29,1 (CH), 31,5 (CH), 35,0 (CH), 104,2 (CH), 105,8 (CH₂), 116,7 (CH), 121,1 (CH), 124,5 (CH), 124,6 (CH), 127,5 (CH), 128,9 (CH), 130,6 (C_q), 133,8 (C_q), 141,9 (CH), 144,3 (C_q), 146,3 (C_q), 147,1 (C_q), 151,1 (C_q), 155,6 (C_q), 168,1 (C_q) ppm.

Ap⁺TiClBn₂ (**3D**)



3D: **Elementaranalyse** in % für C₃₉H₄₃ClN₂Ti (622,26 g mol⁻¹) berechnet: C 75,18, H 6,96, N 4,50; gefunden: C 75,57, H 7,25, N 4,00. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1,08$ (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{8,9,11,12}), 1,19 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{8,9,11,12}), 2,05 (s, 6 H, H^{24,25}), 3,12 (d, 2 H, J = 9,4 Hz, H^{CH2-Bn}), 3,29 (m, 4 H, H^{7,10,CH2-Bn}), 5,52 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁴), 5,87 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁶),

 $6,83 - 7,19 \text{ (m, 17 H, H}^{3-5,15,20-22,CH-Bn}) \text{ ppm. }^{13}\text{C-NMR} (75 \text{ MHz, C}_6\text{D}_6, 296 \text{ K}): \delta = 20,3 (CH_3), 24,5 (CH_3), 25,0 (CH_3), 29,0 (CH), 103,8 (CH), 106,4 (CH_2), 114,5 (CH), 124,5 (CH), 124,6 (CH), 125,7 (CH), 127,5 (CH), 128,5 (CH), 128,6 (CH), 128,9 (CH), 129,2 (CH), 129,3 (CH), 130,5 (C_q), 136,2 (C_q), 143,0 (CH), 144,3 (C_q), 144,6 (CH), 155,7 (C_q), 168,2 (C_q) \text{ ppm.}$

Ap^{Cl}TiClBn₂ (3E)



3E: **Elementaranalyse** in % für $C_{31}H_{34}Cl_2N_2Ti$ (552,16 g mol⁻¹) berechnet: C 67,28, H 6,19, N 5,06; gefunden: C 66,65, H 6,39, N 5,22. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0,94$ (d, 6 H, J = 6,4, H^{8,9,11,12}), 1,18 (d, 6 H, J = 6,4, H^{8,9,11,12}), 2,87 (sept, 2 H, J = 6,4 H^{7,10}), 3,57 (d, 2 H, J = 9,4 Hz, H^{CH2-Bn}), 3,75 (d, 2 H, J = 9,4 Hz, H^{CH2-Bn}), 5,20 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁴), 5,95 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁶), 6,41 (t, 1 H, J = 7,6 Hz,

H¹⁵), 6,41 (t, 2 H, J = 7,6 Hz, H^{4,CH-Bn}), 7,12 – 7,19 (m, 7 H, H^{3-5, CH-Bn}), 7,27 (d, 4 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 24,7$ (CH₃), 24,8 (CH₃), 28,7 (CH), 102,8 (CH), 109,0 (CH₂), 112,1 (CH), 125,1 (CH), 124,5 (CH), 125,1 (CH), 129,1 (CH), 130,8 (C_q), 142,4 (CH), 144,1 (C_q), 144,2 (C_q), 144,3 (C_q), 168,1 (C_q) ppm.

Lithiierung der Liganden F-H

IiLi (FLi)



880 mg (3,00 mmol, 1 eq) **F** werden in Hexan (100 mL) suspendiert, auf 0 °C gekühlt und mit 1,6 mL (3,90 mmol, 1,3 eq) BuLi (2,5 M) versetzt. Nach 1 h wird die Suspension auf RT erwärmt und über Nacht gerührt, wobei ein Farbumschlag nach gelb erfolgt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat im Vakuum auf 5 mL reduziert und über Nacht bei - 20 °C aufbewahrt. Nachdem die überstehende Lösung abfiltriert und der Rückstand im Vakuum getrocknet wurde, kann das Produkt **FLi** als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 835 mg (93 %) isoliert werden.

FLi: C₁₉H₂₂LiN₃ (299,20 g mol⁻¹) ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 2,14$ (s, 12 H, H^{7,8,18,19}), 3,23 (s, 4 H, H^{10,11}), 6,96-7,04 (m, 6 H, H^{3-5,14-16}) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 18,8$ (CH₃), 44,2 (CH₂), 126,3 (CH), 128,9 (CH), 138,7 (C_q), 141,5 (C_q), 142,3 (C_q) ppm.

Die Lithiierung von **G** und **H** erfolgt analog zu **F** mit Ausbeuten von 65 % (**GLi**) und 94 % (**HLi**).

Ii^{2iP}Li (**GLi**)



GLi: C₂₁H₃₂LiN₃ (333,28 g mol⁻¹) ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1,22$ (d, 12 H, J = 6,9 Hz, H^{17,18,20,21}), 1,47-1,95 (m, 10 H, H²⁻⁶), 3,05 (t, 2 H, J = 6 Hz, H^{8,9}), 3,17 (sept, 2 H, $J = H^{16,19}$), 3,23 (t, 2 H, J = 6 Hz, H^{8,9}), 4,28 (m, 1 H, H¹), 7,07-7,22 (m, 3 H,

H¹²⁻¹⁴), ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 24,8$ (CH₃), 25,0 (CH₃), 26,5 (CH₂), 27,0 (CH₂), 28,5 (CH), 29,4 (CH₂), 41,1 (CH₂), 46,8 (CH₂), 55,4 (CH), 124,3 (CH), 124,9 (CH), 139,4 (C_q), 146,9 (C_q), 149,7 (C_q) ppm.

Ii^{2Np}Li (**HLi**)



HLi: $C_{17}H_{26}LiN_3$ (279,23 g mol⁻¹) ¹**H-NMR** (300 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0,88$ (s, 18 H, H^{3-5,15-17}), 3,68 (br, 4 H, H^{1,13}), 6,70 (m, 2 H, H^{9,10}), 6,95 (m, 2 H, H^{8,11}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 29,1$ (CH₃), 35,6 (C_q), 52,3 (CH₂), 105,9 (CH), 118,8

(*C*H), 134,5 (*C*_q), 147,5 (*C*_q) ppm.

Das ApliTiBn2-System

 $Ap^{9Me}IiTiBn_2$ (**4AF**)



Eine Lösung von 30 mg **FLi** (0,1 mmol, 1 eq) in Hexan (5 mL) wird langsam zu einer gekühlten (-20 °C) Lösung von **3A** (68 mg, 0,1 mmol, 1 eq) in Toluol (2 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wird nach 30 min rühren auf 0 °C erwärmt, wobei eine Farbänderung von dunkelrot nach orangebraun erfolgt. Anschließend werden die Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (10 mL) extrahiert. Nachdem das Lösemittel im Vakuum entfernt wurde, liegt Komplex **4AF** als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 63 mg (0,07 mmol, 67 %) vor.

4AF: **Elementaranalyse** in % für C₆₂H₇₃N₅Ti (935,53 g mol⁻¹) mit C₆D₆ berechnet: C 80,52, H 7,85, N 6,90; gefunden: C 80,42, H 8,07, N 7,03. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1,23$ (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{25,26}), 1,31 (d, 12 H, J = 6,4 Hz, H^{22,23,28,29}), 1,56 (s, 6 H, H^{7,9}), 2,15 (s, 12 H, H^{39,40,47,48}), 2,18 (d, 2 H, H^{CH2-Bn}), 2,31 (s, 3 H, H⁸), 2,60 (d, 2 H, J = 7,6 Hz, H^{CH2-Bn}), 2,88 (m, J = 7,6 Hz, 1 H, H²⁴), 3,04 (s, 4 H, H^{31,32}), 3,40 (m, J = 7,6 Hz, 2 H, H^{21,27}), 5,44 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹¹), 6,14 (d, 4 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 6,55 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹³), 6,77 – 7,29 (m, 17 H, H^{3,5,12,17,19, 35-37,43-45,CH-Bn}) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 18,5$ (CH₃), 19,0 (CH₃), 21,2 (CH₃), 22,8 (CH₃), 24,5 (CH₃), 26,6 (CH₃), 31,1 (CH), 144 35,0 (CH), 45,9 (CH₂), 79,9 (CH₂), 103,5 (CH), 116,3 (CH), 120,7 (CH), 121,4 (CH), 127,9 (CH), 128,2 (CH), 128,4 (CH), 129,2 (CH), 129,4 (CH), 133,6 (C_q), 134,4 (C_q), 136,4 (C_q), 137,8 (C_q), 139,8 (CH), 144,5 (C_q), 146,5 (C_q), 147,5 (C_q), 148,6 (C_q), 149,7 (C_q), 157,5 (C_q), 167,2 (C_q) ppm.

Die Synthese der Komplexe **4BF-4EF**, **4AG**, **4AH** und **4BH** erfolgt analog zu **4AF** mit Ausbeuten von 55-69 %.

Ap^{6Me}IiTiBn₂ (4BF)



4BF: **Elementaranalyse** in % für C₅₆H₆₁N₅Ti (851,44 g mol⁻¹) berechnet: C 78,94, H 7,22, N 8,22; gefunden: C 78,72, H 7,61, N 7,87. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1,56$ (s, 6 H, H^{7-9,21-23}), 2,16 (s, 12 H, H^{33,34,41,42}), 2,19 – 2,32 (m, 14 H, H^{7-9,21-23,CH2-Bn}), 2,64 (d, 2 H, J = 7,6 Hz, H^{CH2-Bn}), 3,02 (s, 4 H, H^{25,26}), 5,43 (d, 1 H, J = 8,2 Hz, H¹¹), 6,15 (d, 4 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 6,30 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹³), 6,84 – 7,16 (m, 17 H, H^{3,5,12,17,19,29-}

^{31,37-39,CH-Bn}) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 18,5$ (*C*H₃), 18,9 (*C*H₃), 20,8 (*C*H₃), 21,4 (*C*H₃), 45,9 (*C*H₂), 79,8 (*C*H₂), 103,2 (*C*H), 114,8 (*C*H), 120,7 (*C*H), 127,9 (*C*H), 128,5 (*C*H), 129,0 (*C*H), 129,2 (*C*H), 129,4 (*C*H), 133,6 (*C*_q), 134,4 (*C*_q), 136,6 (*C*_q), 137,8 (*C*_q), 137,9 (*C*_q), 138,1 (*C*_q), 140,7 (*C*H), 144,4 (*C*_q), 146,4 (*C*_q), 148,1 (*C*_q), 158,0 (*C*_q), 167,2 (*C*_q) ppm.

Ap*IiTiBn₂ (4CF)



4CF: Elementaranalyse in % für C₆₅H₇₉N₅Ti (977,58 g mol⁻¹) mit C₆H₆ berechnet: C 79,81, H 8,14, N 7,16; gefunden: C 79,85, H 8,44, N 7,26 ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0,81$ (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}), 0,95 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}), 1,23 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}), 1,30 (d, 6 H, J = 7,6 Hz, H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}), 1,33 (d, 6 H, J = 8,2 Hz,

 $H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}$), 2,12 (s, 12 H, $H^{42,43,50,51}$), 2,60 (d, 2 H, J = 7,6 Hz, H^{CH2-Bn}), 2,62 (sept, 2 H, J = 6,4 Hz, $H^{7,10,24,30}$), 2,86 (sept, 1 H, J = 6,4 Hz, H^{27}), 2,93 (s, 4 H, $H^{34,35}$) 2,94

(s, 2 H, H^{CH2-Bn}), 3,50 (sept, 2 H, J = 6,4 Hz, H^{7,10,24,30}), 5,58 (d, 1 H, J = 8,2 Hz, H¹⁴), 6,19 (d, 4 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 6,65 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁶), 6,79 – 7,26 (m, 18 H, H^{3-5,15,20,22,38-40,46-48,CH-Bn)}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 18,7$ (CH₃), 23,1 (CH₃), 24,5 (CH₃), 25,2 (CH₃), 25,3 (CH₃), 26,6 (CH₃), 28,2 (CH₃), 31,2 (CH), 35,0 (CH), 46,7 (CH₂), 81,4 (CH₂), 106,1 (CH), 117,4 (CH), 120,8 (CH), 121,4 (CH), 124,4 (CH), 127,7 (CH), 127,8 (CH), 128,2 (CH), 128,7 (CH), 129,3(CH), 133,4 (C_q), 134,3 (C_q), 137,6 (C_q), 138,0 (C_q), 139,1 (CH), 144,8 (C_q), 147,5 (C_q), 148,3 (C_q), 149,6 (C_q), 157,7 (C_q), 168,1 (C_q) ppm.

Ap⁺IiTiBn₂ (4DF)



4DF: **Elementaranalyse** in % für C₅₈H₆₅N₅Ti (879,47 g mol⁻¹) berechnet: C 79,16, H 7,44, N 7,96; gefunden: C 79,57, H 7,10, N 7,37. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0,84$ (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{8,9,11,12}), 0,98 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{8,9,11,12}), 2,16 (s, 12 H, H^{35,36,43,44}), 2,33 (s, 6 H, H^{24,25}), 2,49 (d, J = 8,2 Hz, 4 H, H^{CH2-Bn}), 2,68 (sept, 2 H, J = 6,4 Hz, H^{7,10}), 2,77 (d, 2 H, J = 7,6 Hz, H^{CH2-Bn}), 3,01 (s, 4 H, H^{27,28}), 5,57 (d, 1 H, J =8,2 Hz, H¹⁴), 6,24 (d, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁶), 6,28 (d, 4 H, J =

7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 6,83 -7,28 (m, 19 H, H^{3-5,15,20-22,31-33,39-41,CH-Bn}) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 18,8 (CH₃), 24,8 (CH₃), 25,3 (CH₃), 28,2 (CH), 46,6 (CH₂), 74,4 (CH₂), 105,3 (CH), 121,0 (CH), 124,3 (CH), 125,7 (CH), 127,6 (CH), 127,9 (CH), 128,2 (CH), 128,2 (CH), 128,6 (CH), 129,3(CH), 136,8 (C_q), 137,9 (C_q), 138,0 (C_q), 140,3 (CH), 144,8 (C_q), 148,9 (C_q), 157,4 (C_q), 168,7 (C_q) ppm.

Ap^{Cl}IiTiBn₂ (**4EF**)



4EF: **Elementaranalyse** in % für C₅₀H₅₆CLN₅Ti (809,37 g mol⁻¹) berechnet: C 74,11, H 6,97, N 8,64; gefunden: C 73,83, H 7,23, N 8,47. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0,83$ (m, 12 H, H^{8,9,11,12}), 2,19-2,41 (m, 16 H, H^{27,28,35,36,CH2-Bn)}), 3,14 (m, 6 H, H^{7,10,19,20}), 5,12 (d, 1 H, J = 8,2 Hz, H¹⁴), 5,96 (d, 1 H, J = 6,4 Hz, H¹⁶), 6,41 (t, 1 H, J = 7,6 Hz, H¹⁵), 6,78 – 7,16 (m, 19 H, H^{3-5,23-^{25,31-33,CH-Bn)}) ppm. ¹³**C-NMR** (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 18,6$ (*C*H₃), 23,8 (*C*H₃), 25,7 (*C*H₃), 28,2 (*C*H), 45,9 (*C*H₂), 78,8 (*C*H₂),}

103,6 (CH), 110,4 (CH), 112,5 (CH), 124,0 (CH), 125,8 (CH), 127,2 (CH), 128,7 (CH),

129,2 (*C*H), 137,3 (C_q), 137,7 (C_q), 141,4 (*C*H), 144,7 (C_q), 145,7 (C_q), 147,2 (C_q), 154,8 (C_q), 168,8 (C_q) ppm.

Ap^{9Me}Ii^{2iP}TiBn₂ (4AG)



4AG: **Elementaranalyse** in % für C₆₄H₈₃N₅Ti (969,61 g mol⁻¹) mit C₆D₆ berechnet: C 80,20, H 8,56, N 6,68; gefunden: C 80,26, H 8,72, N 6,37. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1,15-1,68$ (m, 40 H, H^{22,23,25,26,28,29,34-38,46,47,49,50}), 2,00-2,21 (m, 13 H, H^{7-9,CH2-Bn}), 2,81-3,26 (m, 9 H, H^{21,24,27,31,32,45,48}), 4,28 (t, 1 H, J = 7,5 Hz, H³³), 5,89 (d, 1 H, J = 9 Hz, H¹¹), 6,59 (d, 1 H, J = 7,2 Hz, H¹³), 6,77-7,42 (m, 18 H,

H^{3,5,12,17,19,41-43,CH-Bn}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 17,9$ (CH₃), 20,6 (CH₃), 23,9 (CH₃), 24,0 (CH₃), 24,1 (CH₃), 24,2 (CH₃), 24,4 (CH₃), 25,7 (CH₂), 25,9 (CH₂), 28,2 (CH), 29,2 (CH), 30,5 (CH₂), 34,5 (CH), 37,8 (CH₂), 40,2 (CH₂), 48,0 (CH₂), 52,7 (CH), 103,1 (CH), 114,8 (CH), 120,3 (CH), 124,3 (CH), 125,8 (CH), 128,2 (CH), 128,4 (CH), 128,7 (CH), 129,1 (CH), 135,8 (CH), 136,4 (C_q), 137,1 (CH), 141,6 (C_q), 146,3 (C_q), 148,2 (C_q), 149,5 (C_q), 158,0 (C_q), 159,5 (C_q) ppm.

 $Ap^{9Me}Ii^{2NP}TiBn_2$ (**4AH**)



4AH: Elementaranalyse in % für C₆₀H₇₇N₅Ti (915,57 g mol⁻¹) mit Toluol berechnet: C 79,81, H 8,50, N 6,95; gefunden: C 79,88, H 8,76, N 7,16. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0,86$ (s, 18 H, H^{39-41,44-46}), 1,26 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{22,23,28,29}), 1,36 (d, 6 H, J = 6,6 Hz, H^{22,23,28,29}), 1,42 (d, 6 H, J = 6,4 Hz, H^{25,26}), 1,93-1,94 (11 H, H^{7-9,CH2-Bn}), 2,12 (d, 2 H, J = 9,1 Hz, H^{CH2-Bn}), 2,89 (d, 2 H, J = 8,8 Hz, H^{37,42}), 2,91-3,06 (m, 1 H, H²⁴), 3,14

(d, 2 H, J = 8,8 Hz, H^{37,40}), 3,34-3,41 (m, 2 H, H^{21,27}), 5,63 (d, 1 H, J = 7,9 Hz, H¹¹), 6,36 (s, 2 H, H^{3,5}), 6,56 (t, 2 H, J = 3,5 Hz, H^{32,35}), 6,73 (d, 4 H, J = 7,91 Hz, H^{CH-Bn}), 6,85-6,91 (m, 3 H, H^{13,33,34}), 6,99-7,24 (m, 7 H, H^{12,CH-Bn}), 7,38 (s, 2 H, H^{17,19}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 17,9$ (CH₃), 20,9 (CH₃), 23,9 (CH₃), 24,2 (CH₃), 24,4 (CH₃), 28,1 (CH₃), 28,2 (CH₃), 28,3 (CH₃), 28,4 (CH₃), 28,5 (CH₃), 30,5 (CH), 34,2 (CH), 34,5 (C_q), 37,8 (CH₂),

53,0 (*C*H₂), 103,1 (*C*H), 114,8 (*C*H), 120,4 (*C*H), 120,9 (*C*H), 121,2 (*C*H), 125,8 (*C*H), 128,2 (*C*H), 128,4 (*C*H), 128,7 (*C*H), 129,1 (*C*H), 132,1 (*C*_q), 135,8 (*C*_q), 137,1 (*C*H), 141,6 (*C*_q), 146,3 (*C*_q), 147,0 (*C*_q), 148,2 (*C*_q), 158,0 (*C*_q), 159,3 (*C*_q) ppm.

Ap^{6Me}Ii^{2NP}TiBn₂ (**4BH**)



4BH: Elementaranalyse in % für $C_{54}H_{65}N_5Ti$ (831,47 g mol⁻¹) berechnet: C 77,95, H 7,87, N 8,42; gefunden: C 76,85, H 8,12, N 8,40. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0,87$ (s, 18 H, H^{33-35,38-40}), 1,92 (s, 6 H, H^{7-9,21-23}), 2,03 (s, 3 H, H^{7-9,21-23}), 2,25 (s, 3 H, H^{7-9,21-23}), 2,40 (s, 6 H, H^{7-9,21-23}), 2,87 (d, 2 H, J = 8,8 Hz, H^{CH2-Bn}), 3,12 (d, 2 H, J = 8,8 Hz, H^{CH2-Bn}), 3,38 (br, 4 H, H^{31,36}), 5,60 (d, 1 H, J = 8,5 Hz, H¹¹), 6,28 (d, 1 H, J = 8,5 Hz, H¹³), 6,43 (s, 2 H,

H^{3,5,17,19}), 6,62 (m, 2 H, H²⁶⁻²⁹), 6,79 (d, 4 H, J = 7,6 Hz, H^{CH-Bn}), 6,87-7,16 (m, 11 H, H^{3,5,17,19,26-29,CH-Bn}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 18,8$ (CH₃), 20,7 (CH₃), 20,9 (CH₃), 21,2 (CH₃), 28,7 (CH₃), 34,7 (C_q), 52,5 (CH₂), 79,9 (CH₂), 110,2 (CH), 121,4 (CH), 121,7 (CH), 128,3 (CH), 128,9 (CH), 130,4 (C_q), 132,8 (C_q), 133,6 (C_q), 136,4 (C_q), 141,2 (CH), 148,6 (C_q), 157,7 (C_q), 167,7 (C_q) ppm.

 $Ap^{9Me}IiTiBn_1$ (5)



75 mg **4AF** (0,08 mmol) werden in 0,7 mL C_6D_6 gelöst und für 7 d bei RT gerührt. Anschließend wird die rote Lösung mit 0,4 mL Hexan überschichtet und bei RT zur Kristallisation gebracht.

5: **Elementaranalyse** in % für C₅₅H₆₅N₅Ti (843,47 g mol⁻¹) berechnet: C 78,27, H 7,76, N 8,30; gefunden: C 77,59, H 7,83, N 8,47. ¹**H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1,17$ -1,59 (m, 18 H, J = 6,4 Hz, H^{22,23,25,26,28,29}), 1,82 (s, 6 H, H^{47,48}), 1,92 (s, 3 H, H⁷⁻⁹), 2,07 (s, 3 H, H⁷⁻⁹), 2,15 (s, 3 H, H⁷⁻⁹), 2,30 (s, 3 H, H⁴⁰), 2,40 (d, 1 H, J = 9,4 Hz, H ^{CH2-Bn}), 2,59 (d, 1 H, J = 9,4 Hz, H^{CH2-Bn}), 2,77 (d, 1 H, J = 6,4 Hz, H³⁹), 2,84 (d, 1 H, J = 6,4 Hz, H³⁹), 2,90-3,01 (m, 3 H, H^{21,24,27,31,32}), 3,12-3,31 (m, 4 H, H^{21,24,27,31,32}), 5,62 (d, 1 H, J = 8,2 Hz, H¹¹), 6,08 (d, 1 H, J = 7,0 Hz, H³⁷), 6,43 (d, 1 H, J = 7,0 Hz, H¹³), 6,60 (d, 2 H, J = 8,2 Hz, H^{CH-Bn}), 6,54 - 7,38 (m, 13 H, H^{3,5,12,17,19, 35,36,43-45,CH-Bn}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 17,5$ (CH₃), 18,8 (CH₃), 19,2 (CH₃), 21,2 (CH₃), 22,7 (CH₃), 24,7 (CH₃), 27,1 (CH₃), 27,4 (CH₃), 31,0 (CH), 31,6 (CH), 35,2 (CH), 44,8 (CH₂), 46,2 (CH₂), 70,2 (CH₂), 85,2 (CH₂), 103,1 (CH), 115,0 (CH), 120,1 (CH), 121,0 (CH), 121,2 (CH), 125,7 (CH), 125,8 (CH), 127,3 (CH), 128,2 (CH), 128,6 (CH), 128,7 (CH), 129,3 (CH), 130,1 (C_q), 132,4 (C_q), 135,7 (C_q), 136,4 (C_q), 137,3 (C_q), 140,2 (CH), 144,0 (C_q), 147,2 (C_q), 147,3 (C_q), 149,9 (C_q), 154,3 (C_q), 166,2 (C_q), ppm.

 $(Ap^{*}IiTi)^{+}/(BF_{15}Bn)^{-}$ (6)



49 mg **4CF** (0,05 mmol, 1 eq) werden mit 26 mg Tris(pentafluorophenyl)boran (0,05 mmol, 1 eq) in 0,5 mL BrC₆D₅ gelöst und mit 0,5 mL Hexan überschichtet. Da sich nach einer Woche bei - 27 °C keine Kristalle bildeten, wurde der Ansatz bei RT zur Kristallisation gebracht.

6: Elementaranalyse in % für C₇₆H₇₁N₅TiBF₁₅ (1396,50 g mol⁻¹) berechnet: C 65,29, H 5,12, N 5,01; gefunden: C 65,87, H 5,43, N 5,43. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0,23$ (d, 2 H, J = 6,4 Hz, H⁵²), 0,71-1,40 (m, 30 H, H^{8,9,11,12,25,26,28,29,31,32}), 1,73-2,10

(m, 9 H, H^{43,50,51}), 2,23-2,37 (m, 2 H, H^{7,10,24,30}), 2,58-3,09 (m, 8 H, H^{7,10,24,27,30,34,35,42}), 3,35 $(d, 1 H, J = 6, 4 Hz, H^{42}), 5, 41 (d, 1 H, J = 8, 2 Hz, H^{14}), 6, 16 (d, 1 H, J = 6, 4 Hz, H^{16}), 6, 46-$ 7,42 (m, 17 H, H^{3-5,15,20,22,38-40,46-48,54-58}) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 14,35$ (CH₂), 16,7 (CH₃), 24,4 (CH₃), 24,5 (CH₃), 24,8 (CH₃), 28,8 (CH₃), 31,0 (CH), 35,0 (CH), 49,5 (CH₂), 62,3 (CH₂), 87,4 (CH₂), 105,1 (CH), 108,4 (CH), 114,1 (CH), 119,1 (CH), 120,8 (*C*H), 124,8 (*C*H), 126,1 (*C*H), 127,4 (*C*H), 129,4 (*C*H), 130,2 (*C*_q), 136,5 (*C*_q), 137,9 (*C*_q), 141,2 (CH), 146,2 (C_q), 146,7 (C_q), 148,2 (C_q), 148,7 (C_q), 152,4 (C_q), 165,5 (C_q) ppm. ¹⁹**F-NMR** (282 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -166,82 (t, *m*-F), -164,01 (t, *p*-F), -130,27 (d, *o*-F) ppm.

8.3. Heterotrimerisierungsprodukte



4-Ethylhept-1-en: C₉H₁₈ (126,24 g mol⁻¹): ¹**H-NMR** (1000 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0,83$ (t, 3 H, J = 7,3 Hz, H⁹), 0,87 (t, 3 H, J = 7,3 Hz, H⁷), 1,21 (m, 2 H, J = 7,3 Hz, J = 6,1 Hz, $H^{5,6,8}$), 1,27 (m, 5 H, J = 7,3 Hz,

J = 6,1 Hz, H^{4-6,8}), 1,99 (td, 2 H, J = 7,3 Hz, J = 6,1 Hz, H³), 5,00 (m, 2 H, J = 1,22 Hz, J = 10,3 Hz, J = 17,1 Hz, H¹), 5,72 (ddt, 1 H, J = 7,3 Hz, J = 10,3 Hz, J = 17,1 Hz, H²) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 293 K): $\delta = 11,2$ (*CH*₃), 14,7 (*CH*₃), 20,4 (*CH*₂), 26,2 (*CH*₂), 35,8 (*CH*₂), 38,2 (*CH*₂), 39,3 (*CH*), 115,8 (*CH*₂), 137,7 (*CH*) ppm.



 10
 4-Ethyloct-1-en: Elementaranalyse in % für $C_{10}H_{20}$ (140,27 g mol⁻

 6
 8

 1) berechnet: C 85,63, H 14,37; gefunden: C 85,41, H 14,69. ¹H-NMR

 $(1000 \text{ MHz}, C_6D_6, 296 \text{ K}): \delta = 0.85 \text{ (t, 3 H, } J = 7.9 \text{ Hz}, \text{H}^{10}), 0.90 \text{ (t, })$

3 H, J = 7,3 Hz, H⁸), 1,20-1,30 (m, 9 H, J = 6,1 Hz, J = 7,3 Hz, J = 7,9 Hz, H^{4-7,9}), 2,01 (td, 2 H, J = 6,1 Hz, J = 7,3 Hz, H³), 5,04 (m, 2 H, J = 1,2 Hz, J = 11,0 Hz, J = 17,1 Hz, H¹), 5,76 (ddt, 1 H, J = 7,3 Hz, J = 11,0 Hz, J = 17,1 Hz, H²) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 293 K): $\delta = 11,2$ (*CH*₃), 14,4 (*CH*₃), 23,5 (*CH*₂), 26,1 (*CH*₂), 29,4 (*CH*₂), 33,0 (*CH*₂), 38,1 (CH₂), 39,2 (CH), 115,8 (CH₂), 137,7 (CH) ppm.



4-Ethylnon-1-en: Elementaranalyse in % für C₁₁H₂₂ (154,30 g mol⁻¹): berechnet: C 85,63, H 14,37; gefunden: C 85,41, H 14,10. ¹**H-NMR** (1000 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0.85$ (t, 3 H, J = 7.3 Hz,

H¹¹), 0.90 (t, 3 H, J = 7,3 Hz, H⁹), 1.22 (m, 6 H, J = 6,2 Hz, J = 7,3 Hz, H^{5-8,10}), 1.27 (m, 4 H, J = 6,2 Hz, J = 7,3 Hz, $H^{5-8,10}$), 1,34 (m, 1 H, J = 6,2 Hz, J = 7,3 Hz, H^4) 2,02 (td, 2 H, J = 6,2 Hz, J = 7,3 Hz, H³), 5,05 (m, 2 H, J = 1,1 Hz, J = 10,6 Hz, J = 17,2 Hz, H¹), 5,77 (ddt, 1 H, J = 7,3 Hz, J = 10,2 Hz, J = 17,2 Hz, H²) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 293 K): $\delta = 11,2$ (CH₃), 14,4 (CH₃), 23,1 (CH₂), 26,1 (CH₂), 26,8 (CH₂), 32,7 (CH₂), 33,3 (CH₂), 38,1 (*CH*₂), 39,3 (*CH*), 115,8 (*CH*₂), 137,8 (*CH*) ppm.

4-Ethyldec-1-en: C₁₂H₂₄ (168,32 g mol⁻¹): ¹H-NMR (1000 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0,86$ (t, 3 H, J = 6,9 Hz, H¹²), 0.91 (t, 3 H, J = 7,3 Hz, H¹⁰), 1,26 (br, 8 H, J = 6,4 Hz, J =

7,3 Hz, H^{5-9,11}), 1,30 (m, 4 H, J = 6,4 Hz, J = 7,3 Hz, H^{5-9,11}), 1,32 (m, 1 H, J = 6,4 Hz, J = 7.3 Hz, H^4), 2.03 (td, 2 H, J = 6.4 Hz, J = 7.3 Hz, H^3), 5.05 (m, 2 H, J = 1.1 Hz, J = 10.6 Hz, J = 17,2 Hz, H¹), 5,77 (ddt, 1 H, J = 7,3 Hz, J = 10,2 Hz, J = 17,2 Hz, H²) ppm. ¹³C-NMR $(126 \text{ MHz}, C_6D_6, 293 \text{ K}): \delta = 11,2 (CH_3), 14,4 (CH_3), 23,1 (CH_2), 26,1 (CH_2), 27,1 (CH_2), 27,1$ 30,2 (CH₂), 32,3 (CH₂), 33,4 (CH₂), 38,1 (CH₂), 39,3 (CH), 115,9 (CH₂), 137,8 (CH) ppm.

4-Etnyiuouee-1-en. C12--2 **NMR** (1000 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0.86$ (t, 3 H, J = 7.3 Hz, H¹²), 1,28-1,33 **NMR** (1000 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0.86$ (t, 3 H, J = 7.3 Hz, H¹²), 1,28-1,33 4-Ethyldodec-1-en: C₁₂H₂₄ (168,38 g mol⁻¹): ¹H-

(br, 17 H, J = 6,4 Hz, 7,3 Hz, H^{4-11,13}), 2,03 (td, 2 H, J = 6,9 Hz, 7,3 Hz, H³), 5,05 (m, 2 H, J = 2,0 Hz, 10,3 Hz, 17,1 Hz, H¹), 5,77 (ddt, 1 H, J = 6,9 Hz, 10,3 Hz, 17,1 Hz, H²) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 293 K): $\delta = 11,2$ (*CH*₃), 14,4 (*CH*₃), 23,2 (*CH*₂), 26,2 (*CH*₂), 27,2 (CH₂), 29,9 (CH₂), 30,2 (CH₂), 30,6 (CH₂), 32,4 (CH₂), 33,4 (CH₂), 38,1 (CH₂), 39,3 (*CH*), 115,9 (*CH*₂), 137,8 (*CH*) ppm.

4-Ethyloctauec-i-en 6 8 10 12 14 16 18 mol⁻¹): **1H-NMR** (1000 MHz, C₆D₆, **296** K): $\delta = 0.87$ (t, 3 H, J = 7.3 Hz, H²⁰), **17 10 10 10 11 11 10 11 10 11 1**

0,92 (t, 3 H, J = 7,3 Hz, H¹⁸), 1,28 - 134 (br, 29 H, J = 7,3 Hz, H^{4-17,19}), 2,04 (td, 2 H, J = 7,3 Hz, H⁴⁻¹⁷

6,1 Hz, 7,3 Hz, H³), 5,05 (m, 2 H, J = 1,0 Hz, 10,3 Hz, 17,1 Hz, H¹), 5,77 (ddt, 1 H, J = 7,3 Hz, 10,3 Hz, 17,1 Hz, H²) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 293 K): $\delta = 11,2$ (CH₃), 14,4 (CH₃), 23,2 (CH₂), 26,2 (CH₂), 27,2 (CH₂), 29,9 (CH₂), 30,2 (CH₂), 30,2 (CH₂), 30,3 (CH₂), 30,6 (*CH*₂), 32,4 (*CH*₂), 33,4 (*CH*₂), 38,1 (*CH*₂), 39,3 (*CH*), 115,9 (*CH*₂), 137,8 (*CH*) ppm.



4,6-Diethyldodec-1-en: (C₁₆H₃₂ (224,43 g mol⁻¹): ¹H-**NMR** (1000 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 0,89$ (m, 6 H, J = 7,3Hz, H^{14,16}), 0,92 (t, 3 H, J = 7,3 Hz, H¹²), 1,19 (m, 2 H, J =

2,5 Hz, J = 6,4 Hz, H⁵), 1,30 (br, 14 H, J = 6,4 Hz, J = 7,3 Hz, H^{7-11,13,15}), 1,37 (m, 1 H, J = 6,4 Hz, J = 6,4 Hz, $H^{-11,13,15}$), 1,37 (m, 1 H, J = 6,4 Hz, J = 6,4 Hz, $H^{-11,13,15}$), 1,37 (m, 1 H, J = 6,4 Hz, J = 6,4 Hz, J = 6,4 Hz, $H^{-11,13,15}$), 1,37 (m, 1 H, J = 6,4 Hz, J = 6,4 Hz, J = 6,4 Hz, $H^{-11,13,15}$), 1,37 (m, 1 H, J = 6,4 Hz, J = 6,4 Hz, J = 6,4 Hz, $H^{-11,13,15}$), 1,37 (m, 1 H, J = 6,4 Hz, J = 6,4 Hz, J = 6,4 Hz, $H^{-11,13,15}$), 1,37 (m, 1 H, J = 6,4 Hz, J = 6,4 Hz, J = 6,4 Hz, $H^{-11,13,15}$), 1,37 (m, 1 H, H, H = 6,4 Hz, $H^{-11,13,15}$), 1,37 (m, 1 H, H = 6,4 Hz, $H^{-11,13,15}$), 1,37 (m, 1 H, H = 6,4 Hz, $H^{-11,13,15}$), 1,37 (m, 1 H, H = 6,4 Hz, $H^{-11,13,15}$), 1,37 (m, 1 H, H = 6,4 Hz, $H^{-11,13,15}$), 1,37 (m, 1 H, H = 6,4 Hz, $H^{-11,13,15}$), 1,37 (m, 1 H, H = 6,4 Hz, H = 6,4 Hz, $H^{-11,13,$ 6,4 Hz, H⁴), 1,44 (m, 1 H, J = 6,4 Hz, H⁶), 2,05 (td, 2 H, J = 5,8 Hz, J = 6,4 Hz, H³), 5,06 (m, 2 H, J = 1.5 Hz, J = 10.3 Hz, J = 16.6 Hz, H¹), 5.79 (ddt, 1 H, J = 5.8 Hz, J = 10.3 Hz, J = 16,6 Hz, H²) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 293 K): $\delta = 10,8$ (CH₃), 11,1 (CH₃), 14,4 (*CH*₃), 23,2 (*CH*₂), 26,4 (*CH*₂), 26,5 (*CH*₂), 27,0 (*CH*₂), 30,3 (*CH*₂), 32,4 (*CH*₂), 33,9 (*CH*₂), 36,4 (CH), 36,6 (CH), 37,8 (CH₂), 38,2 (CH₂), 116,0 (CH₂), 137,6 (CH) ppm.



4-Phenylhex-1-en: C₁₂H₁₆ (160,26 g mol⁻¹): ¹**H-NMR** (1000 MHz, ¹¹ $C_6D_6, 296 \text{ K}$): $\delta = 0,73 \text{ (t, 3 H, } J = 7,3 \text{ Hz, H}^6)$, 1,44 (m, 1 H, $J = 7,3 \text{ Hz, } H^7$, H^5), 1,59 (m, 1 H, $J = 7,3 \text{ Hz, H}^5$), 2,26 (t, 2 H, $J = 7,3 \text{ Hz, H}^3$), 2,38 $(m, 2 H, J = 7, 3 Hz, H^4), 4,93 (m, 2 H, J = 1,9 Hz, J = 10,6 Hz, J = 17,2$

Hz, H¹), 5,64 (ddt, 1 H, J = 7,3 Hz, J = 10,2 Hz, J = 17,2 Hz, H²), 7,02 (d, 2 H, J = 6,8 Hz, $H^{7,11}$), 7,08 (t, 1 H, J = 7,3 Hz, H^9), 7,17 (t, 2 H, J = 7,3 Hz, $H^{8,10}$) ppm. ¹³C-NMR (126 MHz, C_6D_6 , 293 K): $\delta = 12,2$ (*CH*₃), 29,1 (*CH*₂), 41,4 (*CH*₂), 48,0 (*CH*), 115,9 (*CH*₂), 126,4 (*CH*), 128,1 (*CH*), 128,6 (*CH*), 137,4 (*CH*), 145,3 (*C_q*) ppm.



2-Ethyl-3-vinylbicyclo-[2.2.1]heptan: C₁₁H₁₈ (150,27 g mol⁻¹): ¹H-NMR $(300 \text{ MHz}, \text{C}_6\text{D}_6, 296 \text{ K}) : \delta = 0.88 \text{ (t, 3 H)}, 1.10 - 1.17 \text{ (m, 2 H)}, 1.27 - 1.36 \text{ (m, 2 H)}, 1.27 + 1.36 \text{ (m, 2 H)}, 1.27$ (br, 4 H), 1,41 – 1,50 (br, 5 H), 1,95 (s, 1 H), 1,99 (s, 1 H), 2,17 (t, 1 H), 4,98 -5,08 (m, 2 H), 5,58 - 5,70 (m, 1 H) ppm.

Nr.	Τ	PEth	m _{HPro} ^a	Sel	TOF ^b		
	(°C)	(bar)	(g)	2-Ethylpent- 1-en	4-Ethylhept-1- en	6-Ethylnon-1- en	$(10^6 h^{-1})$
80a	-5	1	0,79	22,3	71,3	3,3	1,5
80b	-5	1	0,86	23,8	69,6	2,7	1,6
80c	-5	1	0,89	24,4	69,0	2,7	1,7
80	-5	1	0,84 (0,05)	24 (1,1)	70 (1,2)	3 (0,4)	1,6 (0,095)
81	0	1	0,86 (0,08)	24 (1,3)	70 (0,7)	3 (0,1)	1,6 (0,137)
82	5	1	1,01 (0,04)	22 (0,9)	69 (0,6)	4 (0,1)	1,9 (0,079)
83	15	1	0,86 (0,09)	22 (0,2)	68 (0,3)	4 (0,1)	1,6 (0,164)
84	15	3	0,49 (0,13)	19 (0,4)	73 (0,3)	5 (0,2)	0,9 (0,247)
85	15	6	0,59 (0,09)	16 (0,1)	73 (0,1)	6 (0,1)	1,1 (0,162)
86	30	1	0,45 (0,05)	21 (0,1)	65 (0,3)	5 (0,1)	0,9 (0,096)

Tabelle 34: Untersuchungen zur Verlängerung von 1-Penten mit Ethylen.

t = 15 min, Präkat. **4AF**: n = 0,05 μ mol, V_{1-Penten} = 30 mL, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: [R₂N(CH₃)H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻(R = C₁₆H₃₃- C₁₈H₃₇), Ti/B = 1/1,1, Scavenger: 300 μ mol TIBA, int. Stand. und Lösemittel: Cumol. ^aSumme der Masse an Heteroprodukten. ^bTOF über Heteroprodukte berechnet. Werte errechnet aus dem Durchschnitt dreier Experimente. Fehler werden in runden Klammern angegeben. Die Schwankungen in der Aktivität können auf Verunreinigungen im 1-Penten, wie beispielsweise Ketone, zurückgeführt werden.

Nr.	Т	PEth	M Produkte ^a	S	TOF ^b		
	(°C)	(bar)	(g)	2- ethylhept- 1-ene	4-ethylnon-1- ene	6-ethylundec-1- ene	(10 ⁶ h ⁻¹)
87a	15	1	0,23	20,4	75,6	1,7	0,4
87b	15	1	0,48	19,8	76,5	2,6	0,7
87c	15	1	0,55	19,4	74,0	4,1	0,8
8 7	15	1	0,42 (0,17)	20 (0,5)	75 (1,3)	3 (0,1)	0,6 (0,256)
88	15	3	0,62 (0,15)	19 (0,3)	67 (2,0)	9 (1,2)	1,0 (0,232)
89	15	6	0,73 (0,07)	13 (0,7)	66 (2,8)	14 (1,5)	1,2 (0,113)
90	30	1	0,77 (0,34)	18 (0,3)	71 (1,7)	7 (1,0)	1,2 (0,533)
91	45	1	0,41 (0,03)	18 (0,0)	70 (0,2)	8 (0,1)	0,6 (0,043)
92	60	1	0,48 (0,20)	13 (1,5)	64 (3,1)	17 (1,9)	0,8 (0,322)
93	75	1	0,87 (0,39)	12 (0,5)	58 (1,3)	22 (0,6)	1,4 (0,618)

Tabelle 35: Untersuchungen zur Verlängerung von 1-Hepten mit Ethylen.

t = 15 min, Präkat. **4AF**: n = 0,05 μ mol, V_{1-Hepten} = 30 mL, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat: [R₂N(CH₃)H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻(R = C₁₆H₃₃- C₁₈H₃₇), Ti/B = 1/1,1, Scavenger: 300 μ mol TIBA, int. Stand. und Lösemittel: Cumol. ^aSumme der Masse an Heteroprodukten. ^bTOF über Heteroprodukte berechnet. Werte errechnet aus dem Durchschnitt dreier Experimente. Fehler werden in runden Klammern angegeben. Die Schwankungen in der Aktivität können auf Verunreinigungen im 1-Hepten, wie beispielsweise Ketone, zurückgeführt werden.

9. Literatur

- [1] V. Busico, *Dalton Trans.* **2009**, 8794-8802.
- [2] R. Mülhaupt, Angew. Chem. 2004, 116, 1072-1080.
- [3] *Plastics the Facts 2017*, PlasticsEurope.de, **2018**.
- [4] W. Kaminsky, *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta II, Vol. 258*, Springer-Verlag, **2013**.
- [5] Klebstoffflasche aus 100%-post-consumer Rezyklat, Kunststoffe.de, www. kunststoffe.de/produkte/uebersicht/beitrag/klebstoffflasche-aus-100-rezyklat-kooperationsprojekt-von-borealis-und-henkel-6350875 .html, **2018**.
- [6] a) E. W. Fawcett, R. O. Gibson, M. W. Perrin, J. G. Paton, E. G. Williams, GB471590(A), 1937; b) D. Oeder, *Chem. Unserer Zeit* 1981, *15*, 98-101.
- [7] J. P. Hogan, R. L. Banks, US2825721, 1958.
- [8] a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Angew. Chem. 1955, 67, 541-547;
 b) K. Ziegler, B. Heinz, M. Heinz, DE1004810, 1957; c) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 1708-1710; d) H. Sinn, W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem. 1980, 18, 99-149.
- [9] H. R. Sailors, J. P. Hogan, J. Macromol. Sci., Part A: Chem. 2006, 15, 1377-1402.
- [10] a) P.-A. R. Breuil, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, *Catal. Lett.* 2014, 145, 173-192;
 b) D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Vol. 2, Vieweg+Teubner Verlag, 2010.
- [11] a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1976, 15, 136-141; b) W.
 A. Herrmann, Angew. Chem. 2006, 94, 118-131.
- [12] a) R. S. Bauer, H. Chung, P. W. Glockner, W. Keim, H. v. Zwet, US 3635937 1972;
 b) P. W. Glockner, W. Keim, R. F. Mason, US 3647914 1972; c) W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, Angew. Chem. 1978, 90, 493-493.
- [13] G. P. Belov, P. E. Matkovsky, Pet. Chem. 2010, 50, 283-289.
- [14] A. Noor, W. P. Kretschmer, G. Glatz, R. Kempe, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4598-4606.
- [15] W. P. Kretschmer, C. Dijkhuis, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* 2002, 608-609.
- [16] a) C. Desmarets, R. Schneider, Y. Fort, *Tetrahedron Lett.* 2000, *41*, 2875-2879; b)
 W. P. Kretschmer, A. Meetsma, B. Hessen, T. Schmalz, S. Qayyum, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* 2006, *12*, 8969-8978; c) M. Hafeez, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 5512-5522; d) N. M. Scott, T. Schareina, O. Tok, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 3297-3304.
- [17] a) A. S. Guram, S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7901-7902; b) F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 5969-5970.
- [18] a) W. P. Kretschmer, B. Hessen, A. Noor, N. M. Scott, R. Kempe, J. Organomet. Chem. 2007, 692, 4569-4579; b) R. Kempe, P. Arndt, Inorg. Chem. 1996, 35, 2644-2649.
- [19] R. Kempe, Eur. J. Inorg. Chem. 2003, 791-803.
- [20] A. Noor, W. P. Kretschmer, G. Glatz, A. Meetsma, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 5088-5098.
- [21] C. Döring, W. P. Kretschmer, R. Kempe, Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 18, 2853-2860.
- [22] L. Toldy, M. Kürti, Z. Zubovics, I. Schäfer, DE2916140, 1979.
- [23] a) X. Wu, M. Tamm, *Coord. Chem. Rev.* 2014, 260, 116-138; b) A. G. Trambitas, T. K. Panda, M. Tamm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010, 636, 2156-2171; c) K. Nomura, S. Patamma, H. Matsuda, S. Katao, K. Tsutsumi, H. Fukuda, *RSC Adv.* 2015, 5, 64503-64513.
- [24] R. Hoffmann, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1982, 21, 711-724.

- [25] Liganden F-H waren bereits am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II vorhanden und mussten selbst nicht synthetisiert werden.
- [26] A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, E. S. Shamshoum, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *86*, 5-11.
- [27] J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, A. L. Spek, N. Veldman, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 2062-2066.
- [28] R. Kempe, Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 468-493.
- [29] a) C. Morton, P. O'Shaughnessy, P. Scott, *Chem. Commun.* 2000, 21, 2099; b) M. Talja, T. Luhtanen, M. Polamo, M. Klinga, T. A. Pakkanen, M. Leskelä, *Inorg. Chim. Acta* 2008, 361, 2195-2202; c) M. Talja, M. Klinga, M. Polamo, E. Aitola, M. Leskelä, *Inorg. Chim. Acta* 2005, 358, 1061-1067.
- [30] a) F. R. Wagner, A. Noor, R. Kempe, *Nat. Chem.* 2009, *1*, 529-536; b) A. Noor, F. R. Wagner, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008, *47*, 7246-7249.
- [31] J. A. Cabeza, L. A. Oro, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1988, 1437-1444.
- [32] R. Kempe, Z. Anorg. Allg. Chem. 2010, 636, 2135-2147.
- [33] N. M. Scott, R. Kempe, Eur. J. Inorg. Chem. 2005, 2005, 1319-1324.
- [34] R. Kempe, Chem. Eur. J. 2007, 13, 2764-2773.
- [35] M. Hafeez, W. P. Kretschmer, R. Kempe, Z. Anorg. Allg. Chem. 2012, 638, 324-330.
- [36] I. Haas, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Organometallics* **2011**, *30*, 4854-4861.
- [37] a) I. Haas, PhD- Thesis: Novel N-Ligand Stabilized Transition Metal Complexes of the Group IV Triad as Efficient Catalysts for Polymerization and Oligomerization, Universität Bayreuth, 2013; b) I. Haas, W. P. Kretschmer, R. Kempe, WO2014139861A1, 2014.
- [38] T. Dietel, Masterarbeit: Synthese und Anwendung von Aminopyridinatoligandstabilisierten Komplexen der Metalle der Gruppe IV, Universität Bayreuth, 2015.
- [39] N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, Z. Anorg. Allg. Chem. **1997**, 623, 769-774.
- [40] a) M. Tamm, S. Randoll, T. Bannenberg, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* 2004, 876-877; b) M. Tamm, S. Randoll, E. Herdtweck, N. Kleigrewe, G. Kehr, G. Erker, B. Rieger, *Dalton Trans.* 2006, 459-467.
- [41] a) K. Nomura, H. Fukuda, S. Katao, M. Fujiki, H. J. Kim, D. H. Kim, S. Zhang, *Dalton Trans.* 2011, 40, 7842-7849; b) K. Nomura, H. Fukuda, H. Matsuda, S. Katao, S. Patamma, J. Organomet. Chem. 2015, 798, 375-383.
- [42] a) S. H. Stelzig, M. Tamm, R. M. Waymouth, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2008, 46, 6064-6070; b) K. Nomura, H. Fukuda, W. Apisuk, A. G. Trambitas, B. Kitiyanan, M. Tamm, J. Mol. Catal. A: Chem. 2012, 363-364, 501-511; c) W. Apisuk, A. G. Trambitas, B. Kitiyanan, M. Tamm, K. Nomura, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2013, 51, 2575-2580.
- [43] D. Shoken, M. Sharma, M. Botoshansky, M. Tamm, M. S. Eisen, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 12592-12595.
- [44] a) J. Klosin, R. Figueroa, P. P. Fontaine, US8202954B2, 2012; b) J. Klosin, P. P. Fontaine, R. Figueroa, S. D. McCann, D. Mort, *Organometallics* 2013, *32*, 6488-6499; c) J. Klosin, P. P. Fontaine, R. Figueroa, *Acc. Chem. Res.* 2015.
- [45] I. Haas, C. Hubner, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 9132-9136.
- [46] J. Klosin, P. P. Fontaine, R. Figueroa, D. M. Pearson, T. D. Senecal, US9862734B2, 2018.
- [47] a) X. Wu, M. Tamm, *Coord. Chem. Rev.* 2014, 260, 116-138; b) A. G. Trambitas, T. K. Panda, J. Jenter, P. W. Roesky, C. Daniliuc, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 2435-2446; c) S. Zhang, M. Tamm, K. Nomura,

Organometallics 2011, 30, 2712-2720; d) K. Nomura, B. K. Bahuleyan, S. Zhang, P. M. Veeresha Sharma, S. Katao, A. Igarashi, A. Inagaki, M. Tamm, *Inorg. Chem.* 2014, 53, 607-623; e) K. Nomura, B. K. Bahuleyan, K. Tsutsumi, A. Igarashi, Organometallics 2014, 33, 6682-6691; f) Z. S. Qureshi, A. Hamieh, S. Barman, N. Maity, M. K. Samantaray, S. Ould-Chikh, E. Abou-Hamad, L. Falivene, V. D'Elia, A. Rothenberger, I. Llorens, J. L. Hazemann, J. M. Basset, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 861-871; g) S. Lysenko, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, J. Organomet. Chem. 2013, 744, 7-14; h) S. Beer, K. Brandhorst, J. Grunenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, Org. Lett. 2008, 10, 981-984.

- [48] a) S. Tobisch, T. Ziegler, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 9059-9071; b) T. Elkin, N. V. Kulkarni, B. Tumanskii, M. Botoshansky, L. J. W. Shimon, M. S. Eisen, Organometallics 2013, 32, 6337-6352; c) I. Haas, T. Dietel, K. Press, M. Kol, R. Kempe, Chem. Eur. J. 2013, 19, 14254-14262.
- [49] G. B. Haxel, J. B. Hedrick, G. J. Orris, U. S. Geological Survey Fact Sheet 087-02, 2002.
- [50] D. R. Haynes, S. D. Rogers, S. Hay, M. J. Pearcy, D. W. Howie, *J. Bone Joint Surg. Am.* **1993**, *75*, 825-834.
- [51] a) U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, J. Organomet. Chem. 1971, 26, 357-372;
 b) U. Giannini, U. Zucchini, Chem. Commun. 1968, 940a.
- [52] I. W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia, G. Chioccola, J. Am. Chem. Soc. **1971**, 93, 3787-3788.
- [53] G. R. Davies, J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, J. Chem. Soc. D 1971, 0, 1511-1512.
- [54] R. H. Petrucci, F. G. Herring, J. D. Madura, C. Bissonnette, *General Chemistry: Principles and Modern Applications*, 10 ed., Pearson, **2011**.
- [55] W. P. Kretschmer, C. Dijkhuis, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* **2002**, 608-609.
- [56] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1-83.
- [57] S. Qayyum, G. G. Skvortsov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, W. P. Kretschmer, C. Döring, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 248-257.
- [58] a) M. Bochmann, Organometallics **2010**, *29*, 4711-4740; b) M. Bochmann, S. J. Lancaster, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1994**, *33*, 1634-1637.
- [59] A. Noor, W. P. Kretschmer, G. Glatz, A. Meetsma, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5088-5098.
- [60] a) J. R. Briggs, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989, 674; b) P. W. Jolly, Acc. Chem. Res. 1996, 29, 544-551; c) R. Emrich, O. Heinemann, P. W. Jolly, C. Krüger, G. P. J. Verhovnik, Organometallics 1997, 16, 1511-1513.
- [61] a) E. J. Arlmann, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99-104; b) P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80-88.
- [62] L. H. Do, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, Organometallics 2012, 31, 5143-5149.
- [63] R. Manyik, J. Catal. 1977, 47, 197-209.
- [64] M. R. Machat, A. Fischer, D. Schmitz, M. Vöst, M. Drees, C. Jandl, A. Pöthig, N. P. M. Casati, W. Scherer, B. Rieger, *Organometallics* 2018, *37*, 2690-2705.
- [65] Z. Guan, P. M. Cotts, E. F. McCord, S. J. McLain, *Science* **1999**, *283*, 2059-2062.
- [66] a) J. A. Suttil, D. S. McGuinness, *Organometallics* 2012, *31*, 7004-7010; b) G. J. P. Britovsek, R. Malinowski, D. S. McGuinness, J. D. Nobbs, A. K. Tomov, A. W. Wadsley, C. T. Young, *ACS Catal.* 2015, *5*, 6922-6925.
- [67] R. Robinson, D. S. McGuinness, B. F. Yates, ACS Catal. 2013, 3, 3006-3015.
- [68] a) J. A. Suttil, D. S. McGuinness, M. G. Gardiner, S. J. Evans, *Dalton Trans.* 2013, 42, 4185-4196; b) H. Hagen, W. P. Kretschmer, F. R. van Buren, B. Hessen, D. A.

van Oeffelen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *248*, 237-247; c) G. J. P. Britovsek, D. S. McGuinness, T. S. Wierenga, C. T. Young, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4152-4166.

- [69] a) G. V. Schulz, Z. Phys. Chem. 1935, 30B; b) P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1936, 58, 1877-1885.
- [70] B. L. Small, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 7143-7144.
- [71] a) R. B. Seymour, T. Cheng, *HISTORY OF POLYOLEFINS*, 1 ed., Springer Netherlands, 1985; b) J. K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger*, 1 ed., Springer Spektrum, 2017.
- [72] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem. 1967, 79, 764-773.
- [73] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980, 19, 390-392.
- [74] P. J. Shapiro, W. P. Schaefer, W. D. Cotter, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 4623-4640.
- [75] a) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 267-268;
 b) C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 11664-11665; c) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415; d) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049-4050; e) B. L. Small, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 7143-7144.
- [76] a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. P. White, D. Williams, *Chem. Commun.* 1998, 948-950; b) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* 1998, 849-850; c) G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 8728-8740; d) M. J. Humphries, K. P. Tellmann, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* 2005, *24*, 2039-2050; e) G. J. P. Britovsek, S. Mastroianni, G. A. Solan, S. P. D. Baugh, C. Redshaw, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, *Chem. Eur. J.* 2000, *6*, 2221-2231.
- [77] C. Wang, S. Friedrich, T. R. Younkin, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, M. W. Day, Organometallics 1998, 17, 3149-3151.
- [78] a) S. Matsui, T. Fujita, *Catal. Today* **2001**, *66*, 63-73; b) S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Tanaka, T. Fujita, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 1263-1264.
- [79] a) H. Braunschweig, F. M. Breitling, Coord. Chem. Rev. 2006, 250, 2691-2720; b)
 G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 428-447; c) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, Chem. Rev. 2003, 103, 283-315; d) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, Chem. Rev. 2000, 100, 1169-1204; e) K. P. Bryliakov, Russ. Chem. Rev. 2007, 76, 253-277; f) M. C. Baier, M. A. Zuideveld, S. Mecking, Angew. Chem. 2014, 126, 9878-9902.
- [80] a) E. G. Samsel, *EP0539876* 1993; b) E. G. Samsel, D. C. Eisenberg, *EP0574854* 1993.
- [81] a) J.-F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde, K. Bujadoux, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1980-1982; b) J.-F. Pelletier, K. Bujadoux, X. Olonde, E. Adisson, A. Mortreux, T. Chenal, 5779942A, 1998; c) T. Chenal, A. Mortreux, M. Visseaux, US20140200313A, 2014.
- [82] a) A. Thakur, R. Baba, P. Chammingkwan, M. Terano, T. Taniike, J. Catal. 2018, 357, 69-79; b) D. Xiao, L. H. Do, Organometallics 2018, 37, 254-260; c) Z. Wang, G. A. Solan, Q. Mahmood, Q. Liu, Y. Ma, X. Hao, W.-H. Sun, Organometallics 2018, 37, 380-389; d) M. E. M. Abdelbagi, W. Milius, S. Mondal, S. van Smaalen, H. G. Alt, J. Organomet. Chem. 2018, 854, 76-86.

- [83] a) K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Kühlhorn, H. Martin, K. Meyer, K. Nagel, H. Sauer, K. Zosel, *Angew. Chem.* 1952, 64, 323-350; b) K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, W. Lehmkuhl, W. Pfohl, *Angew. Chem.* 1955, 67, 424.
- [84] J. Skupinska, Chem. Rev. 1991, 91, 613-648.
- [85] a) C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, Organometallics 1997, 16, 2005-2007; b) S. A. Svejda, M. Brookhart, Organometallics 1999, 18, 65-74.
- [86] a) E. K. van den Beuken, B. L. Feringa, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Chem. Commun.* 1998, 223-224; b) Z. Guan, W. J. Marshall, *Organometallics* 2002, 21, 3580-3586.
- [87] W.-H. Sun, S. Jie, S. Zhang, W. Zhang, Y. Song, H. Ma, J. Chen, K. Wedeking, R. Fröhlich, Organometallics 2006, 25, 666-677.
- [88] W. Luo, A. Li, S. Liu, H. Ye, Z. Li, Organometallics 2016, 35, 3045-3050.
- [89] J. Zhang, P. Qiu, Z. Liu, B. Liu, R. J. Batrice, M. Botoshansky, M. S. Eisen, ACS Catal. 2015, 5, 3562-3574.
- [90] A. Gollwitzer, T. Dietel, W. P. Kretschmer, R. Kempe, Nat. Commun. 2017, 8, 1226.
- a) E. Despagnet-Ayoub, M. K. Takase, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* 2015, 34, 4707-4716; b) E. Despagnet-Ayoub, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Dalton Trans.* 2013, 42, 15544-15547.
- [92] a) B. L. Small, B. E. Kreischer, US7994376B2, 2011; b) B. L. Small, Acc. Chem. Res. 2015, 48, 2599-2611; c) Z. Wang, G. A. Solan, W. Zhang, W.-H. Sun, Coord. Chem. Rev. 2018, 363, 92-108; d) F. Pelascini, M. Wesolek, F. Peruch, P. J. Lutz, Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 2006, 4309-4316.
- [93] a) K. Nomura, W. Wang, J. Yamada, *Elsevier* 2006, *161*, 123-128; b) W. Zhang, K. Nomura, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 6482-6492; c) S. Zhang, K. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*, 4960-4965; d) A. Igarashi, S. Zhang, K. Nomura, *Organometallics* 2012, *31*, 3575-3581.
- [94] K. Ziegler, M. Heinz, US2943125, **1960**.
- [95] P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, Angew. Chem. 2001, 113, 2584-2587.
- [96] Y. Suzuki, S. Kinoshita, A. Shibahara, S. Ishii, K. Kawamura, Y. Inoue, T. Fujita, *Organometallics* **2010**, *29*, 2394-2396.
- [97] a) K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, A. Neveling, D. H. Morgan, H. Maumela, E. Killian, F. M. Hess, S. Otto, M. J. Overett, M. J. Green, WO2004056478, 2004; b)
 A. Bollmann, K. Blann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. Overett, A. M. Slawin, P. Wasserscheid, S. Kuhlmann, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 14712-14713.
- [98] M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, *Chem. Commun.* 2005, 622-624.
- [99] a) R. Schmidt, M. H. Al-hazmi, M. F. Al-anazi, D. J. Pradhan, US20180133703A1, **2018**; b) Y. Huang, L. Zhang, W. Wei, F. Alam, T. Jiang, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2018**, *193*, 363-368; c) Z. Xu, J. P. Chada, L. Xu, D. Zhao, D. C. Rosenfeld, J. L. Rogers, I. Hermans, M. Mavrikakis, G. W. Huber, *ACS Catal.* **2018**.
- [100] K. Tenza, M. J. Hanton, A. M. Z. Slawin, Organometallics 2009, 28, 4852-4867.
- [101] D. Chandran, K. M. Lee, H. C. Chang, G. Y. Song, J.-E. Lee, H. Suh, I. Kim, J. Organomet. Chem. 2012, 718, 8-13.
- [102] X.-Y. Tang, A. Igarashi, W.-H. Sun, A. Inagaki, J. Liu, W. Zhang, Y.-S. Li, K. Nomura, *Organometallics* 2014, 33, 1053-1060.
- [103] K. P. Bryliakov, A. A. Antonov, J. Organomet. Chem. 2018.
- [104] T. Cheisson, T.-P.-A. Cao, X. F. Le Goff, A. Auffrant, *Organometallics* **2014**, *33*, 6193-6199.
- [105] E. D. Metzger, C. K. Brozek, R. J. Comito, M. Dinca, ACS Cent. Sci. 2016, 2, 148-153.

- [106] K. Nomura, T. Mitsudome, A. Igarashi, G. Nagai, K. Tsutsumi, T. Ina, T. Omiya, H. Takaya, S. Yamazoe, *Organometallics* **2017**, *36*, 530-542.
- [107] C. Pellecchia, A. Immirzi, D. Pappalardo, A. Peluso, *Organometallics* **1994**, *13*, 3773-3775.
- [108] B. Cornils, W. A. Herrmann, C.-H. Wong, H.-W. Zanthoff, *Catalysis from A to Z*, 4 ed., Wiley-VCH, **2013**.
- [109] a) T. Wiedemann, G. Voit, A. Tchernook, P. Roesle, I. Gottker-Schnetmann, S. Mecking, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 2078-2085; b) Z. J. A. Komon, X. Bu, G. C. Bazan, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 12379-12380.
- [110] P. M. Morse, M. D. Spencer, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Organometallics* **1994**, *13*, 1646-1655.
- [111] A. D. Horton, J. de With, A. J. van der Linden, H. van de Weg, Organometallics 1996, 15, 2672-2674.
- [112] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, 1 ed., Springer Spektrum, **2014**.
- [113] M. Gong, Z. Liu, Y. Li, Y. Ma, Q. Sun, J. Zhang, B. Liu, Organometallics 2016, 35, 972-981.
- [114] J. R. Coombs, J. P. Morken, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2016, 55, 2636-2649.
- [115] C. Chen, Nat. Rev. Chem. 2018, 2, 6-14.
- [116] a) H. Li, T. J. Marks, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2006, 103, 15295-15302; b) R.
 A. Collins, A. F. Russell, P. Mountford, Appl. Petrochem. Res. 2015, 5, 153-171.
- [117] a) K. Nomura, S. Pracha, K. Phomphrai, S. Katao, D.-H. Kim, H. J. Kim, N. Suzuki, J. Mol. Catal. A: Chem. 2012, 365, 136-145; b) K. Nomura, J. Liu, S. Padmanabhan, B. Kitiyanan, J. Mol. Catal. A: Chem. 2007, 267, 1-29; c) K. Nomura, N. Naga, M. Miki, K. Yanagi, A. Imai, Organometallics 1998, 17, 2152-2154.
- [118] K. Nomura, K. Fujita, M. Fujiki, J. Mol. Catal. A: Chem. 2004, 220, 133-144.
- [119] a) Z.-Q. Zhang, J.-T. Qu, S. Zhang, Q.-P. Miao, Y.-X. Wu, *Polym. Chem.* 2018, 9, 48-59; b) S. Zhang, W. E. Piers, X. Gao, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 5499-5509.
- [120] A. R. Dias, M. Teresa Duarte, A. C. Fernandes, S. Fernandes, M. M. Marques, A. M. Martins, J. F. da Silva, S. S. Rodrigues, J. Organomet. Chem. 2004, 689, 203-213.
- [121] a) D. W. Stephan, J. C.Stewart, D. G.Harrison, *Vol. USOO5965677A*, Nova Chemicals (International) S.A., **1999**; b) D. W. L. Stephan, CA), J. C. W. Stewart, CA), S. J. C. Brown, CA), J. W. C. Swabey, CA), Q. C. Wang, CA), **2005**; c) B. T. Gall, J. McCahill, D. W. Stephan, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1549-1553; d) J. S. J. McCahill, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 1620-1624.
- [122] H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2363-2449.
- [123] U. Klabunde, R. Mulhaupt, T. Herskovitz, A. H. Janowicz, J. Calabrese, S. D. Ittel, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 1987, 25, 1989-2003.
- [124] S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 888-899.
- [125] Z. Guan, C. S. Popeney, Top. Organomet. Chem. 2009, 26, 179-220.
- [126] T. R. Younkin, Science 2000, 287, 460-462.
- [127] H. Mu, L. Pan, D. Song, Y. Li, Chem. Rev. 2015, 115, 12091-12137.
- [128] C. Pellecchia, D. Pappalardo, L. Oliva, M. Mazzeo, G.-J. Gruter, *Macromolecules* 2000, 33, 2807-2814.
- [129] a) R. D. Köhn, M. Haufe, S. Mihan, D. Lilge, *Chem. Commun.* 2000, 1927-1928; b)
 R. D. Köhn, D. Smith, D. Lilge, S. Mihan, F. Molnar, M. Prinz, *ACS Symp. Ser.* 2003, 857, 88-100; c) R. Köhn, *Elsevier* 2013, 6, 127-154; d) T. Agapie, *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 861-880; e) Yali; Bai, Yujie; Wang, Xiuhui; Jiang, S. Yan;

Wang, L. Wang, X. Xu, H. Chu, G. Wang, F. Wei, F. Huang, E. Sun, Y. Cao, B. Yu, K. Ma, T. Liu, Y. Yan, X. Han, Y. Han, F. Wang, Q. Chen, R. Lin, L. Liu, L. Liu, T. Cao, Z. Zhao, A. Zhang, L. Wang, CN106927988A, **2017**; f) B. E. Kreischer, R. D. Knudsen, US20180127332A1, **2018**.

- [130] P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, Organometallics 2002, 21, 5122-5135.
- [131] A. Sattler, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, Organometallics 2013, 32, 6899-6902.
- [132] A. Sattler, D. C. Aluthge, J. R. Winkler, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, ACS Catal. 2016, 6, 19-22.
- [133] J. A. Suttil, M. F. Shaw, D. S. McGuinness, M. G. Gardiner, S. J. Evans, *Dalton Trans.* 2013, 42, 9129-9138.
- [134] A. Carter, S. A. Cohen, N. A. Cooley, A. Murphy, J. Scutt, D. F. Wass, Chem. Commun. 2002, 858-859.
- [135] K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. J. Overett, *Chem. Commun.* 2005, 620-621.
- [136] T. Agapie, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 14281-14295.
- [137] L. E. Bowen, D. F. Wass, Organometallics 2006, 25, 555-557.
- [138] K. Kaneda, M. Terasawa, T. Imanaka, S. Teranishi, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 2957-2958.
- [139] C. Bianchini, G. Giambastiani, A. Meli, A. Toti, Organometallics 2007, 26, 1303-1305.
- [140] C. Bianchini, G. Mantovani, A. Meli, F. Migliacci, F. Laschi, *Organometallics* **2003**, 22, 2545-2547.
- [141] A. Toti, G. Giambastiani, C. Bianchini, A. Meli, L. Luconi, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1855-1866.
- [142] J. R. V. Lang, C. E. Denner, H. G. Alt, J. Mol. Catal. A: Chem. 2010, 322, 45-49.
- [143] a) R. Catani, M. Mandreoli, S. Rossini, A. Vaccari, *Catal. Today* 2002, 75, 125-131;
 b) A. S. Lytkin, G. K. Ivakhnyuk, *Russ. J. Appl. Chem.* 2008, *81*, 899-899.
- [144] a) T. Englmann, *PhD- Thesis: Homogen und heterogen katalysierte Dimerisierungsreaktionen von Olefinen*, Universität Bayreuth, **2011**; b) R. Santana, P. Do, M. Santikunaporn, W. Alvarez, J. Taylor, E. Sughrue, D. Resasco, *Fuel* **2006**, 85, 643-656; c) M. Marchionna, M. Di Girolamo, R. Patrini, *Catal. Today* **2001**, 65, 397-403.
- [145] M. S. Matson, J. D. Byers, J. L. Kreider, US20180079718A1, 2018.
- [146] L. J. Gooßen, Angew. Chem. 2002, 114, 3929-3932.
- [147] J. C. Randall, J. Macromol. Sci., C: Polym. Rev. 1989, C29, 201-317.
- [148] Im Zuge eines Praktikums von Hendrik Volz, unter der Betreuung von Thomas Dietel.
- [149] Im Zuge einer Bachelorarbeit von Alexander Goller, unter der Betreuung von Thomas Dietel.
- [150] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, J. Appl. Cryst. 1999, 32, 115-119.
- [151] a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* 2008, *A64*, 112-122; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* 2015, *C71*, 3-8.
- [152] L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 2012, 45, 849-854.
- [153] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, J. Appl. Cryst. 2008, 41, 466-470.

10. Verzeichnis der Abbildungen, Schemata und Tabellen

Abbildung 1: Beispiele für Anwendungsbereiche von Kunststoffen, Bedarf nach den
wichtigsten Marktsektoren. ^[3] 1
Abbildung 2: Bedarf an Polymeren in Europa für die Jahre 2015 und 2016 in Megatonnen. ^[3]
Abbildung 3: Weitere Anwendungsbeispiele von Polymeren, unterteilt in die Nachfrage nach ihren Typen. ^[3]
Abbildung 4: Auswahl industrieller Herstellungsverfahren von Olefinen mit Reaktionsbedingungen und Hauptprodukten. ^[10]
Abbildung 5: Kombination eines Mono(aminopyridinato)titan-Komplexes ^[14] (links) mit einem Imidazolidin-2-iminatotitandibenzyl-Komplex ^[15] (rechts) zu einem neuen Titandibenzyl-Gemischtligandkomplexsystem (mitte)
Abbildung 6: Verwendete Variationsmöglichkeiten der Ap-Liganden10
Abbildung 7: "Ap für Cp-Konzept". Atom-Atom-Abstand: LiAp* (links) $a = 15$ Å, $b = 8$ Å: Cp* (rechts) $a = b = 6,2$ Å. ^[16d]
Abbildung 8: Verwendete Imidazolidin-2-iminato- (F, G) und Imidazolin-2-iminato- Liganden (H). ^[25]
Abbildung 9: Ausgewählte Beispiele für Ap-Komplexe mit unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten
Abbildung 10: Weitere ausgewählte Beispiele für η ² -Ap-Komplexe mit Anwendung in der Polymerisation
Abbildung 11: Ausgewählte Beispiele für Kombinationen mit Ap-Liganden und deren Anwendung in der Polymerisation / Oligomerisation von Ethylen15
Abbildung 12: Ausgewählte Beispiele für Imidazolidin-2-iminato- und Imidazolin-2- iminato-Komplexe

Abbildung 13: Molekülstruktur (links) der Verbindung 1 mit Beschriftung (rechts). Zu	
Gunsten der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome und	
Lösemittelmoleküle ausgeblendet.	20
Abbildung 14: ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Verbindung 1 in Benzol-D ₆ .	
	22
Abbildung 15: ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Verbindung 1A in Benzol-	
D ₆	24
Abbildung 16: Molekülstrukturen der Verbindungen 1A-1E. Die Elemente sind wie	
folgt codiert: Titan (rot), Kohlenstoff (orange), Stickstoff (blau) und	
Chlor (grün). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit werden	
Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle ausgeblendet	25
Abbildung 17: Beschriftung der zu diskutierenden Molekülstrukturen für die	
Komplexe 1A-1E . Die Position der Benzyle entspricht der Position in	
Abbildung 16	25
Abbildung 18: Molekülstrukturen der Verbindungen 1F und 1G. Die Elemente sind	
wie folgt codiert: Titan (rot), Kohlenstoff (orange) und Stickstoff	
(blau). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome,	
Lösemittelmoleküle und Fehlordnungen ausgeblendet.	29
Abbildung 19: Beschriftung der zu diskutierenden Molekülstrukturen für die	
Komplexe 1F und 1G . Die Position der Benzyle entspricht der Position	
in Abbildung 18	29
Abbildung 20: Molekülstruktur (links) der Verbindung 1F2 mit zugehöriger	
Beschriftung (rechst). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wurden die	
Wasserstoffatome ausgeblendet. R^1 , $R^2 = 2,6$ -Me ₂ C ₆ H ₃	30
Abbildung 21: ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Verbindung 2C in Benzol-	
D ₆	33
Abbildung 22: ¹ H-NMR-Spektren (300 MHz, 23 °C) für die Reaktion von 2 C (a) mit	
F nach 15 min (b) und 1 Tag (c) im Vergleich mit dem freien Liganden	
C (d).	34

Abbildung 23: Molekülstruktur (links) der Verbindung $2F_2$ mit zugehöriger
Beschriftung (rechts). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wurden die
Wasserstoffatome ausgeblendet. R^1 , $R^2 = 2,6$ -Me ₂ C ₆ H ₃
Abbildung 24: ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Verbindungen 3 in Benzol-
D ₆
All ilden - 25. Malal-ilden (links) den Varkinden - 2 mit Daarheiten - (malat) 7-
Abbildung 25: Molekulstruktur (Iniks) der Verbindung 5 mit Beschriftung (rechts). Zu
Gunsten der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome
ausgeblendet
Abbildung 26: ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Verbindung 3A in Benzol-
$D_{\epsilon} = 40$
Abbildung 27: Molekülstrukturen der Verbindungen 3A-3E. Die Elemente sind wie
folgt codiert: Titan (rot), Kohlenstoff (orange), Stickstoff (blau) und
Chlor (grün). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit werden
Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle ausgeblendet
Abbildung 28: Beschriftung der zu diskutierenden Molekülstrukturen für die
Komplexe 3A-3E . Die Position der Benzyle entspricht der Position in
Abbildung 27
Abbildung 20: ¹ H NMP Spektrum (300 MHz 23 °C) der Verbindung AAE in
Abbildung 29. II-Mill-Spektrum (500 Milz, 25 C) der Verbildung 4AF in
Brombenzoi-D ₅
Abbildung 30: Molekülstrukturen der Verbindungen 4AF-4EF . Die Elemente sind wie
folgt codiert: Titan (rot), Kohlenstoff (orange), Stickstoff (blau) und
Chlor (grün). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit werden
Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle ausgeblendet
Abbildung 31: Beschriftung der zu diskutierenden Molekülstrukturen für die
Komplexe 4AF-4EF. Die Position der Bn-Liganden entspricht der
Position in Abbildung 30. In Verbindung 4EF bindet das nach vorne
gerichtete Bn mit C^{C} und das nach hinten gerichtete mit C^{E} an das Titan.

Abbildung 32: Molekülstruktur (links) der Verbindung 4CF' mit Beschriftung
(rechts). Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wurde Struktur 4CF und die
Wasserstoffatome ausgeblendet
Abbildung 33: ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Verbindungen 4CF und
4CF ' in Benzol-D ₆
Abbildung 34: Komplexe 4AG, 4AH und 4BH als weitere Beispiele für ein Apli-
System
Abbildung 35: Molekülstruktur (links) der Verbindung 4RH mit Beschriftung (rechts)
Zu Gunsten der Übersichtlichkeit werden Wasserstoffatome und
Lägemättelmeleleväle eugenelen det
Losemitteimolekule ausgebiendet
Abbildung 36: Molekülstruktur (links) der Verbindung 5 mit Beschriftung (rechts). Zu
Gunsten der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome
ausgeblendet 54
Abbildung 37: ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Verbindungen 5 in Benzol-
D ₆
Abbildung 38: Molekülstruktur (links) der Verbindung 6 mit Beschriftung (rechts). Zu
Gunsten der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome
ausgeblendet
Additidung 59: Polymerisationskalafysatoren
Abbildung 40: Präkatalysatoren für den kontrollierten Wechsel von der Polymerisation
zur Oligomerisation
Abbildung 41: Hochaktive Ethylendimerisierungs-Katalysatoren
Abbildung 42: Ethylenaufnahme wahrend der Ethylenpolymerisation von ID (Tabelle
15, Nr. 4)
Abbildung 43; a) Molekulargewichte der Polymere (M _n PE) erhalten mit Komplex 1A
und 1B. sowie 1C-1E in Abhängigkeit ihrer sterischen Ansprüche am
Pyridinrest (blau) $[M] = TiRn_2$ b) Darstellung der
$\mathbf{U}_{\mathbf{U}}$

Molekulargewichtsverteilungen für die Polymerisationsexperimente
aus Tabelle 16, normiert in der y-Achse74
Abbildung 44: a) Molekulargewichte der Polymere (M_nPE) erhalten mit Komplexe 3A
und 3B , sowie 3C-3E in Abhängigkeit ihrer sterischen Ansprüche am
Pyridinrest (blau), $[M] = TiClBn_2$. b) Darstellung der
Molekulargewichtsverteilungen für die Polymerisationsexperimente
aus Tabelle 17, normiert in der y-Achse76
Abbildung 45: Gaschromatogramm der beobachteten Produktverteilung für 4AF bei
75 °C (Tabelle 19, Nr. 21)
Abbildung 46: ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz, 23 °C) der Gasphase nach der
Ethylenoligomerisation von $4AF$ bei 0 °C (Tabelle 19, Nr. 16) in
Benzol-D ₆ . Dazu wurde eine Probe der Gasphase direkt aus dem
Autoklaven in das NMR-Rohr einkondensiert
Abbildung 47: Temperaturstudie der Ethylenoligomerisation für 4AF mit Auftragung
von $\ln(k_E/k_P)$ gegen 1/T(K). t = 15 min, $P_{Eth} = 2$ bar, Präkat. 4AF : n =
0,05 µmol, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat:
$[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-(R = C_{16}H_{33} - C_{18}H_{37}), Ti/B = 1/1, 1, V_{Toluol} =$
150 mL, Scavenger: 300 μmol TIBA, int. stand.: Cumol. ^a für Werte bis
einschließlich C ₈ , ^b α -Wert errechnet aus dem Stoffmengenverhältnis
von C_6 und C_8
Abbildung 48: Temperaturabhängigkeit der α -Werte für die Ethylenoligomerisation
von 4AF-4DF aus Tabelle 19 und Tabelle 20.
Abbildung 49: Abhängigkeit des α -Werts (α) und der Aktivität (A in Kg _{Eth} mol ⁻¹ h ⁻¹
bar ⁻¹) vom sterischen Anspruch am Pyridinrest bei 15 °C. [M] =
IiTiBn ₂
Abbildung 50: Ethylenverbrauch der Druckstudie von 4AF aus Tabelle 22 (Nr. 46, 17,
49, 50) bei 1, 2, 3 und 5 bar absolut85
Abbildung 51: a) 300 mL Reaktor vor (links) und nach (rechts) dem 3 h Experiment.
Das Sicherheitsgitter wurde für einen besseren Blick auf den
Flüssigkeitsstand entfernt. b) Ethylenverbrauch während des 3 h

Experiments, $V_{Eth} = 114,3$ L. Bedingungen: $P_{Eth} = 4,0$ bar, $T = 15$ °C,
Präkat. 4AF : $n = 0,2 \mu mol$, Aktivator: 1,1 eq Ammoniumborat:
$[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-(R = C_{16}H_{33} - C_{18}H_{37}), Ti/B = 1/1, 1, V_{Cumol} = 1/2, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1,$
30 mL, Scavenger: 300 µmol TIBA
Abbildung 52: Vergleich der Ethylenaufnahme für die Ethylenoligomerisation von
4AF , 4AG und 4AH bei 15 °C (Tabelle 23, Nr. 51, 52, 54) 87
Abbildung 53: Ausgewählte Klassen der Copolymere
Abbildung 54: Katalysatoren für die Copolymerisation mit Ethylen
Abbildung 55: Auf Titan basierende Ethylentrimerisierungskatalysatoren mit Hauptheterotrimerisierungsprodukten
Abbildung 56: Auswahl weiterer Heterotrimerisierungskatalysatoren mit deren Hauptprodukten
Abbildung 57: Ethylenaufnahme für die Copolymerisation von Ethylen mit 1-Hexen unter Verwendung von 1A bei 50 °C (Tabelle 25, Nr. 58) 101
Abbildung 58: ¹³ C-NMR-Spektrum (75 MHz, 120 °C) von Poly(Ethylen-co-1-Hexen)
der Verbindung 1A (Tabelle 25, Nr. 58) mit Zuordnung der
Verschiebungen nach Randall ^[147] 103
Abbildung 59: a) Gaschromatogramm der beobachteten Produktverteilung für die
Heterotrimerisierung mit 4AF bei 1 bar und 15 °C (Tabelle 28, Nr. 61).
Zu sehen ist die Verteilung der Dimerisierung (blau) und
Heterotrimerisierung, beginnend mit Ethylen (orange). b)
Massenspektrum des Heterotrimerisierungsproduktes (H2, 8,0 min) aus
a
Abbildung 60: ¹ H-NMR-Spektrum (1 GHz, C ₆ D ₆ , 23 °C) von 4-Ethyloct-1-en, dem
Heterotrimerisierungsprodukt aus 1-Hexen und zwei Molekülen
Ethylen, nach der Destillation 106
Abbildung 61: Ethylenaufnahme für die Druckstudie der Heterotrimerisierung von
Ethylen mit 1-Hexen unter Verwendung von 4AF bei 1 bar (blau), 3 bar
(grün), 6 bar (rot) und 15 °C (Tabelle 29, Nr. 61, 68, 69) 110

Abbildung 62: a) Ethylenverbrauch für die Heterotrimerisierung von 1-Octen im	
Multigrammmaßstab. b) Isolierte Produkte der Heterotrimerisierung	
weiterer α-Olefine	112
Abbildung 63: ¹ H-NMR (300 MHz, 25 °C) der Funktionalisierung von 4-Ethylendec- 1-en mittels Koordination an Diisobutylaluminiumhyrdid	115
Abbildung 64: Von der Polymerisation zur selektiven Dimerisierung durch Variation der Liganden.	118
Abbildung 65: Überblick der Heterotrimerisierungsprodukte	119

Figure 1:	Change	from	polymerization	to	selective	dimerization	by	varying	the	
	ligan	ds		•••••					•••••	. 122
Figure 2: C	Overview	of het	terotrimerization	pr	oducts					. 123

Schema 1: Ausgewählte Syntheserouten der verwendeten Ap-Liganden über eine							
Grignardreaktion und eine (dme)NiBr2/PCy3 katalysierte C-C-							
Kupplungsreaktion mit anschließender Palladium C-N-Verknüpfung							
(a) oder einen Ni ⁰ /2,2'-Bipyridin Katalysator (b). ^[16]	8						
Schema 2: Mesomere Grenzstrukturen des freien Elektronenpaares eines demotentierten An Liegenden (D^1) auf D^2 Allerd e dem Anduret)	0						
deprotonierten Ap-Liganden (\mathbf{R}^{-} und \mathbf{R}^{-} = Alkyl- oder Arylrest)	9						
Schema 3: Synthese der Ii-Liganden F , G und H nach Toldy ^[22] 10							
Schema 4: Resonanzstruktur des Imidazolidin-2-iminato-Anions mit Zwitterion. ^[15]	11						
Schema 5: Schematischer Aufbau eines Präkatalysators, bestehend aus den							
verwendeten Liganden, (R^1 = Halogenid- bzw. Arylrest, R^2 - R^4 =							
Alkyl- bzw. Arylrest).	12						

Schema 6: Synthese von Tetrabenzyltitan 1 über ein Grignardreagenz (a) ausgehend	
von Tetrachloridotitan (b). ^[51]	. 20

Schema 7: Syntheseroute für Aminopyridinatotribenzyltitan-Komplexe 1A-1E über	
Toluoleliminierung bei -20 °C in Hexan	. 22
Schema 8: a) Allgemeine Syntheseroute für IiTiBn ₃ -Komplexe über Toluoleliminierung bei -20 °C. b) Ausgewählte Komplexe 1F, 1F ₂ und 1G.	. 28
Schema 9: Darstellung der Verbindung 2C über eine Amineliminierungsreaktion	. 32
Schema 10: Reaktion von 2C mit F für einen Tag bei RT	. 33
Schema 11: Synthese von Tribenzyltitanchlorid (3) über eine Komproportionierung von Tetrabenzyltitan und Tetrachloridotitan.	. 36
Schema 12: Syntheseroute für die ApTiClBn ₂ -Komplexe 3A-3E über Toluoleliminierung bei -20 °C in einer Mischung aus Toluol und Hexan	30
Schome 12: Lithijerung der zweiten Steverligenden E H zu EI : HI :	
Schema 13. Linnerung der zweiten Steueringanden F-H zu FLI-HLI	. 43
Schema 14: Syntheseroute für ApIiTiBn ₂ -Komplexe 4AF-4EF über Salzeliminierung bei -20 °C in einer Mischung aus Toluol und Hexan.	. 44
Schema 15: Syntheseroute für den CH-aktivierten Aminopyridinatoimidazolidin-2- iminatobenzyltitan-Komplex 5 über Toluoleliminierung bei 25 °C in	
Benzol-D ₆	. 53
Schema 16: Darstellung eines Kations (6), ausgehend von 4CF und BF ₁₅	. 56
Schema 17: Bekannte (<i>I</i> , <i>II</i>) und neue (<i>III</i>) Syntheserouten für die Darstellung neuer, auf Titan basierender Komplexe	. 59
Schema 18: Aktivierung am Beispiel von ApLTiBn ₂ mittels Ammoniumborat unter Eliminierung eines Bn-Liganden. L= Bn, Cl, Ii; $R = C_{16}H_{33}-C_{18}H_{37}$; R^1 = Cl, Ar; R^2 , $R^3 = H$, Me, ^{<i>i</i>} Pr	. 61
Schema 19: Metallacyclischer Mechanismus der selektiven Trimerisierung von Ethylen. M = Metallzentrum. ^[62]	. 62

Schema	20: Cossee-Arlman-Mechanismus der nichtselektiven
	Ethylenoligomerisation. L = Ligand, P = Oligomerkette
Schema 2	1: Teilmechanismus mit Übergangszustand II ⁴ zwischen Molekül I und III
	des allgemeinen Cossee-Arlman-Mechanismus aus Schema 20 63
Schema 22	2: Mechanismus der Reinsertion von höheren α-Olefinen. P = Oligomerkette. 64
Schema 2	23: Mechanismus des "chain-walking"-Prozesses zur Erzeugung von verzweigten Olefinen ^[65] . P = Oligomerkette
Schema	24: Berechnung der Wachstumswahrscheinlichkeit (α) und der Abbruchswahrscheinlichkeit (1- α) in der Ethylenoligomerisation über einen Cossee-Arlmann-Mechanismus. M = Katalysator, k = Reaktionsgeschwindigkeit, n = Stoffmenge, m = Anzahl Kohlenstoffatome. ^[66b, 70]
Schema 2	5: Berechnung der Turnover Frequency (TOF) und der Aktivität eines Katalysators. E = Monomer, P = Produkt, n = Stoffmenge, m = Masse 66
Schema 2	6: Modifizierte Eyringgleichung. k = Geschwindigkeitskonstante, n = Stoffmenge, m \ge 3, T = Temperatur in Kelvin, R = Gaskonstante, P = Kettenaufbau, E = Kettenabbruch. ^[109b]
Schema 2	7: Mögliche Reaktivierung eines durch CH-Aktivierung gehinderten Kations
Schema 28	3: Mögliche Produkte der Heterotrimerisierung aus einem α-Olefin (A) und zwei Ethylenmolekülen (E) über den Cossee-Arlman-Mechanismus
Schema 29	93 P: Funktionalisierungsmöglichkeiten von Alkenen. ^[114]
Schema 30): Insertionsmöglichkeiten von Ethylen in den Metallacyclischen-Fünfring, bedingt durch die ortho-Substituenten des Liganden aus Abbildung 56a.
Schema 31	: Postulierter Mechanismus der Heterotrimerisierung, basierend auf Cossee und Arlmann

Schema 32: Neue Syntheseroute für ApliTi-Komplexe mit anschließender Aktivierung am Beispiel von 4CF
Scheme 1: New synthesis for ApIiTi complexes with subsequent activation is illustrated using the example of 4CF
Tabelle 1: Überblick über die wichtigsten Oligomerisationsverfahren von Ethylen. ^{[10a,}
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstruktur 1 im Kristall.
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstrukturen 1A-1E im Kristall
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Molekülstrukturen 1F und 1G im Kristall.
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstruktur 1F2 im Kristall
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstruktur 2F2 im Kristall. 35
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstruktur 3 im Kristall. 38
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstrukturen 3A-3E im Kristall
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstrukturen 4AF-4EF im Kristall. 47
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Molekülstruktur 4CF' im Kristall. 50
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstruktur 4BH im Kristall. 52
Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstruktur 5 im Kristall.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstruktur 6 im Kristall. 57
Tabelle 14: Auf den Druck normierte TOFs hochaktiver Ethylendimeriserungs- Katalysatoren. 71
Tabelle 15: Ergebnisse der Ethylenpolymerisation für die ApTiBn ₃ -Komplexe 1A-1E.
Tabelle 16: Ergebnisse der Ethylenpolymerisation für die IinTiBn4-n-Komplexe 1F und 1F2
Tabelle 17: Ergebnisse der Ethylenpolymerisation für die ApTiClBn2-Komplexe 3A- 3E
Tabelle 18: Studie zur Optimierung der Katalysatorstoffmenge anhand von 4AF 77
Tabelle 19: Temperaturstudie der Ethylenoligomerisation f Gamma f 79
Tabelle 20: Temperaturstudie der Ethylenoligomerisation f 81
Tabelle 21: Temperaturstudie der Ethylenoligomerisation f 83
Tabelle 22: Ethylendruck- und Zeitstudie der Ethylenoligomerisation für 4AF
Tabelle 23: Vergleich der Präkatalysatoren 4AF, 4AG und 4AH in der Ethylenoligomerisation. 87
Tabelle 24: Einfluss der CH-Aktivierung von 5 und 6 auf die Dimerisierung von Ethylen. 88
Tabelle 25: Ergebnisse der Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen für 1A und 102
Tabelle 26: Monomeranteil und durchschnittliche Sequenzlänge von Ethylen und 1- Hexen in Poly(Ethylen-stat-1-Hexen) der Verbindungen 1A und 1C 103
Tabelle 27: 1-Hexen Homopolymerisation der Verbindung 1A. 104

Tabelle 28: Temperaturstudie zur Heterotrimerisierung von 1-Hexen mit Ethylen für
4AF
Tabelle 29: Ethylendruck- und Zeitstudie zur Heterotrimerisierung von 1-Hexen mit
Ethylen für 4AF 110
Tabelle 30: Verlängerung verschiedener, auf die Stoffmenge normierter linearer α-
Olefine mit Ethylen 111
Tabelle 31: Verlängerung des verzweigten 4-Ethylendec-1-en mit Ethylen 113
Tabelle 32: Verlängerung des nicht aliphatischen Olefins Styrols mit Ethylen 114
Tabelle 33: Verlängerung des cyclischen Olefins Norbornen mit Ethylen 114
Tabelle 34: Untersuchungen zur Verlängerung von 1-Penten mit Ethylen 153
Tabelle 35: Untersuchungen zur Verlängerung von 1-Hepten mit Ethylen 153

11. Anhang

		T	
heckCIF/PL/	ATON report		Alert level B
structure factors have	e been supplied for datable	ock(s) shelx	ckissuz_Auski_je ine value of _expir_crystal_max is > 1.0 Maximum crystal size given = 1.080
THIS REPORT IS FOR POR PUBLICATION CRYSTALLOGRAP	OR GUIDANCE ONLY. I N, IT SHOULD NOT REF HIC REFEREE.	IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE PLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED	• Alert level C PLAT241 ALERT 2 C High Ueg as Compared to Neighbors for C15 Check PLAT241_ALERT_2 C High Ueg as Compared to Neighbors for C22 Check
Vo syntax errors four	rd. CIF dictionary	Interpreting this report	d
Datablock: sh	elx		Alert level G FLATO63_ALERT_4_G Crystal Size Likely too Large for Beam Size 1.08 mm
Bond precision	: C-C = 0.0045 A	Wavelength=0.71069	0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain 1 ALERT level B = A potentially serious problem - consider carefuld 2 ALERT level C = check. Rnaure it is not caused by an omission or oversight
Cell:	a=8.9844(2) a=1~h==a0	b=12.8914(4)	1 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected 0 MIDDM from 1 FTP construction/control inverse survey incomentation data
Temperature:	133 K		2 ALERY type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 1 ALERY type 3 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 1 ALERY type 3 Indicators that the structure gually may be low
Volume	Calculated	Reported 2235.22(10)	a Albar type " implovement, mechodology, guery of suggestion O ALBAT type 5 Informative message, check
Space group	P 21 21 21	P 21 21 21	
Hall group	P 2ac 2ab	P 2ac 2ab	It is advisable to attempt to resolve as many as nossible of the alerts in all categories. Often the
Molety Iormula Sum formula	C28 H28 T1 C28 H28 T1	CZ8 HZ8 II C28 H28 Ti	minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement
Mr	412.37	412.40	strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more
Dx,g cm-3	1.225	1.225	scroub problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure sectionsents Housener the neurosci of vour end, movi incide the reverted dariations and he move
53	4	4	tembered in the provided and the provided and the provided and the discussion of a service of these should normality he commented movily industriations and the move service of these should normality he commented movily in the discussion or evenerimental service of the
Mu (mm-1)	0.394	0.394	strutes on uses subjust or unsequent normany or committed upon in the unsequence of a sperimental a section or a namer or in the "energial details" fields of the CIE checkCIE was carefully designed to identify.
F000	872.0	872.0	putties and unusual parameters but every test has its limitations and alerts that are not innortant
F000'	873.38		in a particular case may approximately, the absence of alteris does not guarantee there are no
h,k,lmax	12,17,26	12,17,26	aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own
Nref	6173[3475] 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6063	results and, if necessary, seek expert advice.
Imin' Thin'	U.766,U.8UI 0.653	0.989,0.989	Publication of your CIF in IUCr journals
Correction met. AbsCorr = NUME	hod= # Reported T RICAL	Limits: Tmin=0.989 Tmax=0.989	A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (<i>Acaa Crystallographica, Journal of Applied</i> Crystallography, Journal of Synchrotran Reidation: however, if you intend to submit to Acta
Data completen	ess= 1.74/0.98	Theta(max) = 29.391	Crystallographica Section C or E, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.
R(reflections)	= 0.0404(4570)	wR2(reflections)= 0.0988(6063)	Publication of your CIF in other journals
S = 1.104	Npar=	- 262	Please refer to the <i>Noles for Authors</i> of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.
The following ALEF	TS were generated. Es	ach ALERT has the format	
test-name	ALERT alert-type aler	t-level.	2104/10/063
Click on the hype:	rlinks for more detal.	ls of the test.	PLATON version of 29/01/2015; check.det tile version of 29/01/2015

Dx,g cm-3 Z Mu (mm-1)



•	1
۲	

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Bond precision:	C-C = 0.0041 A	Wavelength	0.71069
Cell:	a=18.157(5)	b=13.542(5)	c=18.376(5
	alpha=90	beta=109.540(5)	gamma=90
Temperature:	133 K		
	Calculated	Reported	
Volume	4258(2)	4258(2)	
Space group	P 21/n	P 21/n	
Hall group	-P 2yn	-P 2yn	
Moiety formula	C50 H58 N2 Ti	C50 H58 N2	Ti
Sum formula	C50 H58 N2 Ti	C50 H58 N2	Ti
Mr	734.85	734.88	
Dx,g cm-3	1.146	1.146	
2	4	4	
Mu (mm-1)	0.236	0.236	
F000	1576.0	1576.0	
F000'	1577.59		
h,k,lmax	22,16,22	22,16,22	
Nref	8373	8243	
Tmin, Tmax	0.967,0.977	0.989,0.99	6
Tmin'	0.943		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.989 Tmax=0.996 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 25.999 Data completeness= 0.984

wR2(reflections) = 0.1114(8243) R(reflections) = 0.0512(4647)

Npar= 487 S = 0.875

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name.html.str.aistr.type.aistr.twrei. Cilck on the hyperlinks for more details of the test.

	υ	
L	н	Ç
L	ø	,
	lev	
L	ъ	1
	Aler	
L	•	1
I		1

Please Check 9.474 Check 2.098 Check 129 Report 0 Note PLAT147_ALERT_1 C s.u. on Symmetry Constrained Cell Angle(s) PLAT906_ALERT 3 C Large K value in the Analysis of Variance PLAT906_ALERT 3 C Missing # PCP Rel BLANDYPIS of Variance PLAT979.ALERT 2 C Number C-C Bonds with Positive Residual Density

•

Please Check Alert level G
PLAT961_ALERT_5_G Dataset Contains no Negative Intensities

O ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain O ALERT level B = A portinially verious problem, consider carefully 5 ALERT level C = Check: Ensure it is not caused by an omission to versight 1 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

1 ALERT type 1 CIP construction/syntax error, inconsistent or missing data 1 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 3 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low 1 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion 1 ALERT type 5 Informative message, check

serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement scrious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

Crystallographica Section C or E or IUCrData, you should make sure that full publication checks submitted for publication in IUCr journals (Acta Crystallographica, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation); however, if you intend to submit to Acta A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 11/08/2016; check.def file version of 04/08/2016



-	
T	

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Bond precision: C-C = 0.0040 A

Wavelength=0.71069

Cell:	a=11.497(5)	b=12.549(5)	c=13.034(5)
	alpha=74.944(5)	beta=80.261(5)	gamma=81.327(5)
Temperature:	133 K		
	Calculated	Reporte	pa
Volume	1778.5(13)	1778.5((13)
Space group	P -1	P -1	
Hall group	-P 1	-P 1	
Moiety formula	C44 H46 N2 Ti	C44 H46	5 N2 Ti
Sum formula	C44 H46 N2 Ti	C44 H46	5 N2 Ti
Mr	650.70	650.73	
Dx,g cm-3	1.215	1.215	
2	2	2	
Mu (mm-1)	0.274	0.274	
F000	692.0	692.0	
F000'	692.77		
h,k,lmax	14,15,16	14,15,1	-6
Nref	6987	6878	
Tmin, Tmax	0.876,0.919	0.941,0	.976
Tmin'	0.875		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.941 Tmax=0.976 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 26.000Data completeness= 0.984 wR2(reflections) = 0.1287(6878) R(reflections) = 0.0505(4241)

Npar= 430 S = 0.879 The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name. ALERT_alert-type_alert_reval. Click on the hyperlinks for more details of the test.

urge K Value in the Analysis of Variance 4.513 Check .ssing FCF Refi Between Timin & STh/L= 0.600 105 Report	<pre>te s.u.'s on the Cell Angles are Equal(Note) 0.005 Degree .saing # 0.6 FCF Refloctions Above STML=0.060 4 Note staing # 0.4 Very Strong Reflections in FCF 1 Note tester Contains no Negative Intensities Please Check mber C-C Bonds with Positive Residual Density. 3 Info</pre>	Most likely a serious problem - resolve or explain A potentially serious problem consider carefully Check. Therure it is not caused by an omission or noversight deneral information/check it is not something unexpected	P construction/syntax arror, inconsistent or missing data distocn that the structure model may be wrong or deficient dicator that the structure quality may be low provement, methodology, query or suggestion formative message, check	pt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the saily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement othese fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more ye be necessary to carry out additional measurements or structure i. the purpose of your study may justify the reported deviations and the more a normally be commented upon in the discussion or experimental section of a 1_details" fields of the CIF, checkCIF was carefully designed to identify maneters, but every test has its limitations and alerts that are not important y appart. Conversively, the basence of latest does not guarantee there are no cedima ration. It is un to the individual to critically assess their own
Alert level C PLAT906_ALERT_3_C I PLAT911_ALERT_3_C M	Alert level G PLAT154 ALERT 1 G T PLAT912 ALERT 4 G M PLAT912 ALERT 4 G M PLAT912 ALERT 5 G D PLAT979 ALERT 2 G D	0 ALERT level A 0 ALERT level B 2 ALERT level B 2 ALERT level C 5 ALERT level G	1 ALERT type 1 C 1 ALERT type 2 I 3 ALERT type 2 I 1 ALERT type 3 I 1 ALERT type 4 I 1 ALERT type 5 I	It is advisable to atten minor alerts point to . strategy, so attention serious problems it m refinements. Howeve serious of these shoul paper or in the "speci outliers and unusual in a particular case m

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in UCr journals (*Acta Crystallographica, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intead to submit to *Acta Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intead to submit to *Acta Crystallography, Journal of Crystallography, Journa*

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 30/01/2018; check.def file version of 30/01/2018



ζ	_)
,		ł

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Cell:	a=11.238(5)	b=12.991	(2) C	=17.430(5)
	alpha=99.335(5)	beta=92.0	176 (5) ga	amma=90.010(5)
Temperature:	133 K			
	Calculated		Reported	
Volume	2509.3(16)		2509.3(16	(
Space group	P -1		P -1	
Hall group	-P 1		-P 1	
Moiety formula	C53 H64 N2 Ti [+	solvent]	C53 H64 N	2 Ti
Sum formula	C53 H64 N2 Ti [+	solvent]	C53 H64 N	2 Ti
Mr	776.93		776.96	
Dx,g cm-3	1.028		1.028	
2	2		2	
Mu (mm-1)	0.203		0.203	
F000	836.0		836.0	
F000'	836.81			
h,k,lmax	13,15,20		13,15,20	
Nref	8856		8722	
Tmin, Tmax	0.949,0.974		0.976,0.9	88
Tmin'	0.949			

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.976 Tmax=0.988 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 25.000Data completeness= 0.985 wR2(reflections) = 0.3360(8722) R(reflections) = 0.1142(4391)

Npar= 517

S = 0.990

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name. ALERT_alert-type_alert_reval. Click on the hyperlinks for more details of the test.

	01	
	0.13	
	than	
	greater	
	02 l	
	Rint	
	đ	Q II
	value	0
υ	The	novin
ert level	01_ALERT_3_C	1970
LA O	RINTAC	

	Report	Report	Report	Ang.	Ang.	Ang.	Check	Check	Report	Check	
	0.156	0.11	0.34	0.17	0.16	0.00957	13.472	3.318	133	1	
Rint given 0.156	PLAT020_ALERT_3_C The Value of Rint is Greater Than 0.12	PLAT082_ALERT_2_C High R1 Value	PLAT084_ALERT_3_C High wR2 Value (i.e. > 0.25)	PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference C7C8	PLAT234_ALERT_4_C Large Hirshfeld Difference C51C52	PLAT341_ALERT_3_C Low Bond Precision on C-C Bonds	PLAT906 ALERT 3 C Large K Value in the Analysis of Variance	PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance	PLAT911 ALERT 3 C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.595	PLAT919_ALERT_3_C Reflection(s) with I(obs) much Smaller I(calc) .	

Wavelength=0.71069

Bond precision: C-C = 0.0096 A

PLATOIA_ALERT_1_G N.O.Kshelx_fab_checksum Found in CIF Please Check PLATOIA_ALERT_1_G N.O.Kshelx_fab_checksum Found in CIF Please Check PLATIA3_ALERT_1_G SHELKL First Daramaker in NMET Dunually Large 0 .0.00 Begr PLATIA3_ALERT_1_G The s.u.'s on the Call Angles are Equal(NOCE) 0.005 Bugr PLATOSA_ALERT_1_G The s.u.'s on the Call Angles are Equal(NOCE) 0.005 Bugr PLATOSA_ALERT_1_G The s.u.'s on the Call Angles are Equal(NOCE) 0.005 Bugr PLATOSA_ALERT_1_G The suu's on the Call Angles are Equal(NOCE) 0.005 Bugr PLATOSA_ALERT_1_G The Suu's on the Call Angles are Equal(NOCE) 0.005 Bugr PLATOSA_ALERT_1_G The Suu's on the Call Angles are Equal(NOCE) 0.005 Bugr PLATOSA_ALERT_1_G The Suu's Context to the Use of SQUEZES Suppresed PLATOSA_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min). 1 NOCE PLATOSA_ALERT_3_G Daraset Contains no Megative Intensities Please Check PLATOSA_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min). 1 NOCE PLATOSA_ALERT_3_G Daraset Contains no Megative Intensities Please Check PLATOSA_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Residual Danaivy. 1 Trifo PLATOSA_ALERT_3_G Missing # OF CHALEN ANGLEST 2000 Missing ALERT_400 ALERT_4	r014 ALERT 1 G N.O.K. shelx fab checksum Found in CIF	
PLATTOR ALERT 2 G SHELKL First Parameter in WGHT Unusually Large 0.20 Report PLATTOR ALERT 2 G SHELKL First void the Gall Advest are Equal (Noce) 0.005 Adva PLATTOR ALERT 1.0 The siu 's on the Gall Adv2 sare Equal (Noce) 0.005 Degr PLATTOR ALERT 3 (The siu 's on the Call Adv2 sare Equal (Noce) 0.005 Degr PLATTOR ALERT 4 G Largest Solvent Accessible VOID in the Structure 0.14 A**3 PLATOSO ALERT 4 G LARGRS Related to the Use of SOLBEZE Suppressed PLATOSO ALERT 3. ON RELATS Related to the Use of SOLBEZE Suppressed PLATOSO ALERT 3. ON Relating # of FCF Relation(16) Below Theta(Nih). I Note PLATOSO ALERT 3. ON Related to the Negative Intensities Please Check PLATOSO ALERT 2. ON Related to the Negative Relation During the Structure PLATOSO ALERT 3. ON Related to the Negative Relation During the Structure 0.1 Into PLATOSO ALERT 3. ON Related to the Negative Relation During the Structure 0.1 Into PLATOSO ALERT 3. ON Related to the Negative Relation During the Structure 0.1 Into PLATOSO ALERT 3. ON Related to the Negative Relation During to the Negative PLATOSO ALERT 3. ON RELATED TO REPARATION REPORT 3. DURING SUPERSES SUPPRESSION AND ALERT 4.1 INTO PLATOSO ALERT 4.2 ALERT 4.2 ALERT 4.1 PLATIVE NEGATIVE 0.1 INTO PLATOSO ALERT 4.2 ALERT 4.2 ALERT 4.1 PLATIVE 0.2 ALERT 4.1 ALE		lease Check
Writisf_Likrr_1 G The su.'s on the Cell Xare are Equal (Note) 0.005 barg PLATISf_Likrr_1 G The su.'s on the Cell Angles are Equal (Note) 0.005 begre PLATISf_Likrr_1 G Largest Solvent Accessible VOID in the Structure 13.4 A*3 PLATOSJ_Likrr_1 G Largest Solvent Accessible VOID in the Structure 13.4 A*3 PLATOSJ_Likrr_1 G ALBRYS Relaced to the Use of SQUBEZE Solventyeesed 11.1 Into PLATOSJ_Likrr_2 G MataRY et of FCR RelacetIon(e) Below Theta (Nit). Please Check PLATOSJ_Likrr_2 G Dataset Contains no Negative Hone Nite Solventy 2.6 Angles 2.1 Into PLATOSJ_Likrr_2 G Dataset Contains no Negative Hone Nity. Please Check PLATOSJ_Likrr_2 G Dataset Contains no Negative Hone Nity. Please Check PLATOSJ_Likrr_2 G Dataset Contains no Negative Hone Nity. Please Check	7072 ALERT 2 G SHELXL First Parameter in WGHT Unusually Large	0.20 Repor
PLATI34_ALERT_1G The s.u.'s on the Cell Angles are Equal(Note) 0.005 Degree PLATI354_ALERT_1G The s.u.'s on the Cell Angles Structure 314 4**3 PLAT056 ALERT_4G Largest Solven Lecessible vol 1D1 in the Structure 314 4**3 PLAT050 ALERT_4G Largest Solven Lecessible vol 2018EZE Supressed 1 Into PLAT050 ALERT_3G MEST Related to the Use of SQUEEZE Supressed 1 Into PLAT0910 ALERT_3G MEST PLAT051 ALERT_3G MEST PLAT051 ALERT_3G MEST PLAT051 ALERT_3G MEST PLAT051 ALERT 3G MEST ALERT 3G MEST PLAT051 ALERT 3G MEST PLAT051 ALERT 3G MEST PLAT051 ALERT 3G MEST PLAT051 ALERT 3G MEST ALERT 3G MEST 3G MEST 3G MEST 3G MEST ALERT 3G MEST 3	7153 ALERT 1 G The s.u.'s on the Cell Axes are Equal (Note)	0.005 Ang.
314 A**3 PLATENES ALERT 4 G LARGESt Solvent Accessible VOID in the Structure 314 A**3 PLATENE 4 CALERTS Related to the Use of SQUEEZE Suppressed 1 Into PLAT910 ALERT 3 G ALERTS Related to the Use of SQUEEZE Suppressed 1 Into PLAT910 ALERT 3 G Pateaset Contains to Megative Intensities Please Check PLAT913 ALERT 2 G Nataset Contains to Megative Intensities Please Check PLAT913 ALERT 2 G Nataset Contains to Megative Network ALERT 2 D Into PLAT913 ALERT 2 G Nataset Contains to Megative Network ALERT 2 D Into PLAT913 ALERT 2 D Intensities Please Check PLAT913 ALERT 2 D Intensities Please Check PLAT913 ALERT 3 D INTENSITIES ALERT 3	<pre>TI54_ALERT_1 G The s.u.'s on the Cell Angles are Equal (Note)</pre>	0.005 Degre
PLATR69 ALERT 4_G ALERTS Related to the Use of SQUEZZE Suppressed 1 Info PLAT8910 ALERT 3_G Missing # of FCF Reflection(e) Below Theta(Min). 1 Note PLAT8910 ALERT 5_G Dataset Contains no Negative Intensities Please Chec) PLAT936 ALERT 5_G Number C-C Endia with Positive Residual Density. 1 1 fig	T605 ALERT 4 G Largest Solvent Accessible VOID in the Structure	314 A**3
PLAT910_ALERT_3 G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min). 1 Note PLAT910_ALERT_3 G Dataset Contains no Negative in Intensities Please Creck PLAT93A ALERT 3 G Number C-C Enda with Positive Residual Density. 1 1 from	7869 ALERT 4 G ALERTS Related to the Use of SQUEEZE Suppressed	Info
PLAT961_ALBRT_5_G Dataset Contains no Negative Intensities Please Chec) PLAT978_ALBRT_3_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 1 Info	P910 ALERT 3 G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min).	1 Note
PLAT978 ALERT 2 G Number C-C Bonds with Positive Residual Density.	7961 ALERT 5 G Dataset Contains no Negative Intensities	lease Check
	1978 ALERT 2 G Number C-C Bonds with Positive Residual Density.	1 Info

0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain O ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully 11 ALERT level E = Check. Emarge it is not caused by an omission or vorsight 9 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

3 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data 3 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient balker type 3 Indicator that the structure quality may be low 4 ALERT type 4 Inprovement, methodoloy, query or suggestion 1 ALERT type 5 Informative message, check

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, cross and omisions in your CFB or traffement transacy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure terminents. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special" details" fields of the CFF, elsekCFF was arefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica, Durnal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallography, Journal of Synchrotron Educat*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 30/01/2018; check.def file version of 30/01/2018



10

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Wavelength=0.71069

Bond precision: C-C = 0.0060 A

Cell:	a=10.8410(7)	b=12.57	64(8)	c=19.3113(12)
	alpha=78.744(5)	beta=87	.334(5)	gamma=65.472(5)
Temperature:	133 K			
	Calculated		Reporte	ġ
Volume	2347.5(3)		2347.5(3)
Space group	P -1		P -1	
Hall group	-P 1		-P 1	
Moiety formula	2(C46 H50 N2 Ti) 2(C7 H8)	, C7 H7,	2 (C46 H	(50 N2 Ti),C7 H7,
Sum formula	C113 H123 N4 Ti2		C56.50	H61.50 N2 Ti
Mr	1632.89		816.47	
Dx,g cm-3	1.155		1.155	
Z	1		2	
Mu (mm-1)	0.220		0.220	
F000	873.0		873.0	
F000'	873.83			
h,k,lmax	12,14,22		12,14,2	2
Nref	8250		7776	
Tmin, Tmax	0.952,0.983		0.992,0	. 992
Tmin'	0.952			
Correction met	hod= # Reported T	Limits:	Tmin=0.99	2 Tmax=0.992

AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 24.999 Data completeness= 0.943

wR2(reflections) = 0.1283(7776) R(reflections) = 0.0568(4748)

Npar= 553 S = 0.926

The following ALERUS were generated. Each ALERU has the format test-name ALERU alort-type alert-level. Click on the hyperlinks for more details of the test.

 Alert level B PLART 1.B _diffin_measured_fraction_thet 	a_full/_max < 1.0	0.975 Report
• Alert level C		
PLAT243_ALERT_4_C High 'Solvent' Ueq as Compared	to Neighbors of	C50 Check
PLAT243_ALERT_4_C High 'Solvent' Ueq as Compared	to Neighbors of	C51 Check
PLAT244 ALERT 4 C Low 'Solvent' Ueg as Compared	to Neighbors of	C49 Check
PLAT244 ALERT 4 C Low 'Solvent' Ueg as Compared	to Neighbors of	C53 Check
PLAT250 ALERT 2 C Large U3/U1 Ratio for Average U	(i,j) Tensor	2.6 Note
PLAT332 ALERT 2 C Large Phenyl C-C Range	C48 -C53	0.20 Ang.
PLAT334 ALERT 2 C Small Average Benzene C-C Dist.	. C55 -C57_a	1.37 Ang.
PLAT362_ALERT_2_C Short C(sp3)-C(sp2) Bond C47	- C48	1.35 Ang.
Alert level G		
FORMU01_ALERT_1_G There is a discrepancy between	the atom counts in th	le
_chemical_formula_sum and _chemical_fo	ormula_moiety. This is	
usually due to the modety formula beit	nd in the wrond format	
serve provide Transmi and an ann Trennan		

FORMU01_ALERT_1_G There is a discrepancy between the atom counts in the
_chemical_formula_sum and _chemical_formula_moiety. This is
usually due to the moiety formula being in the wrong format.
Atom count from chemical formula sum: C56.5 H61.5 N2 Til
Atom count from chemical formula moiety:C113 H123 N4 Ti2
PLAT003_ALBRT_2_G Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms 1 Report
PLAT042_ALERT_1_G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ Please Check
PLAT045_ALERT_1_G Calculated and Reported Z Differ by
PLAT154_ALERT_1 G The su's on the Cell Angles are Equal 0.00500 Degree
PLAT164_ALERT_4_G Nr. of Refined C-H H-Atoms in Heavy-Atom Struct. 1 Note
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of *C54 is Constrained at 0.500 Check
PLAT300 ALERT 4 G Atom Site Occupancy of *C54 a is Constrained at 0.500 Check
PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent Disorder Percentage = 7 Note
PLAT860_ALBRT_3_G Number of Least-Squares Restraints
0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain

1 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully BALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight 10 ALERT level C = Cherral Information/check it is not something unexpected

5 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data 5 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 1 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low BLERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion 0 ALERT type 5 Informative message, check

11. Anhang



Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCF journals (*Acta Crystallographica, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*): however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section* C or E, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 29/01/2015; check.def file version of 29/01/2015



E	

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Wavelength=0.71069

Bond precision: C-C = 0.0030 A

Cell:	a=11.0523(5)	b=11.0962(5)	c=15.8972(5)
	alpha=74.178(4)	beta=70.305(4)	gamma=87.150(4)
Temperature:	133 K		
	Calculated	Reporte	ġ
Volume	1764.10(14)	1764.10	(14)
Space group	P -1	P -1	
Hall group	-P 1	-P 1	
Moiety formula	C38 H41 Cl N2 Ti	C38 H41	Cl N2 00 Ti
Sum formula	C38 H41 Cl N2 Ti	C38 H41	Cl N2 00 Ti
Mr	609.05	609.08	
Dx,g cm-3	1.147	1.147	
2	2	2	
Mu (mm-1)	0.345	0.345	
F000	644.0	644.0	
F000'	645.04		
h,k,lmax	13,13,19	13,13,1	6
Nref	6941	6799	
Tmin, Tmax	0.936,0.959	0.949,0	.984
Tmin'	0.928		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.949 Tmax=0.984 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 26.000Data completeness= 0.980 wR2(reflections) = 0.0842(6799) R(reflections) = 0.0368(4684)

Npar= 384

S = 0.872

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-mane_ALERT_alert-type_alert_reval. Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level C strars, 2.c. Harr, 2.c. Harriefeld Test Diff for NZ C13 PURARY 3.C. Harre K value in the Analysis of Variance	: :	5.3 s.u. 3.144 Check	1
PLAT911_ALERT_3_C Missing # FCF Refl Between THmin & STN/L= 0.600	0.600	134 Repor	
<pre>@ Alert level G</pre>			
CELLZ01_ALERT_1_G Difference between formula and atom_site content	contents det	ected.	
CELLZ01_ALERT_1_G ALERT: Large difference may be due to a			
From the CIF: cell formula units Z 2			
From the CIF: chemical formula sum C38 H41 Cl N2 00 T	N2 00 Ti		
TEST: Compare cell contents of formula and atom_site da	site data		
atom Z*formula cif sites diff			
C 76.00 76.00 0.00			
H 82.00 82.00 0.00			
CI 2.00 2.00 0.00			
N 4.00 4.00 0.00			
PLAT041 ALERT 1 G Calc. and Reported SumFormula Strings Differ	Differ	Please Check	
PLAT042_ALERT_1_G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ	Differ	Please Check	
PLAT154_ALERT_1 G The s.u.'s on the Cell Angles are Equal (Note)	. (Note)	0.004 Degre	41
PLAT605_ALERT_4_G Largest Solvent Accessible VOID in Structure	ure	199 A**3	
PLAT869_ALERT_4_G ALERTS Related to the use of SQUEEZE Suppressed	ressed	! Info	
PLAT910_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min)	a(Min)	1 Note	
PLAT912 ALERT 4 G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600	0.600	7 Note	
PLAT933_ALERT_2_G Number of OMIT records in Embedded RES		1 Note	
PLAT961_ALERT_5_G Dataset Contains no Negative Intensities		Please Check	
0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or ex	re or explain		1
0 ALERT level B = A potentially serious problem, consider caref	er carefully		
3 ALERT level $C = Check$. Ensure it is not caused by an omission 11 ALERT level $G = General information/check it is not something$	mission or o mething unex	versight pected	
5 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or m	nt or missin	g data	
2 ALBRT type 2 Indicator that the structure model may be wrong	wrong or de	ficient	
3 ALERT type 3 INGLOADOF CHAC THE SULUCULE QUALLY MAY DE LOW 3 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion	tion		
1 ALERT type 5 Informative message, check			

11. Anhang



Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographis, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C on E or IUCrDuat*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 11/08/2016; check.def file version of 04/08/2016



٢Ŧ	
-	ł

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

cell:	a=10.1713(13)	b=10.5626(14)	c=18.549(2)
Temperature:	133 K	NGCQ-TO1.401	gaiiiiia-++/.0+0
	Calculated	Reporte	q
Volume	1684.1(4)	1684.1(4)
Space group	P -1	P -1	
Hall group	-P 1	-P 1	
Moiety formula	a C40 H43 N3 Ti	C40 H43	N3 Ti
Sum formula	C40 H43 N3 Ti	C40 H43	N3 Ti
Mr	613.64	613.67	
Dx,g cm-3	1.210	1.210	

Volume	1684.1(4)	1684.1(4)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C40 H43 N3 Ti	C40 H43 N3 Ti
Sum formula	C40 H43 N3 Ti	C40 H43 N3 Ti
Mr	613.64	613.67
Dx,g cm-3	1.210	1.210
Z	2	2
Mu (mm-1)	0.286	0.286
F000	652.0	652.0
F000'	652.75	
h,k,lmax	11,11,20	11,11,20
Nref	4726	4350
Tmin, Tmax	0.936,0.965	0.975,0.986
Tmin'	0.929	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.975 Tmax=0.986 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 23.050Data completeness= 0.920

wR2(reflections) = 0.2423(4350) R(reflections) = 0.0920(1644)

Npar= 401

S = 0.985

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name. ALERT_alert-type_alert_reval. Click on the hyperlinks for more details of the test.

🧶 Alert level B

0.775 Report 38 % 0.0181 Ang. THETWOL_ALERT 3.B The value of sine (theta_max)/wavelength is less than 0.575 calculated sin(theta_max)/wavelength = 0.5509 PLATO19_ALERT 1.B difftr_measured fraction theta_full/max < 1.0 0.775 PLATO19_ALERT 3.B tacko Observed / Unique Reflections too Low 0.0181. PLATO31_ALERT 3.B Low Bond Precision on C-C Bonds 0.0181.

0.178 Report 0.17 Ang. C10 Check C35 Check 1 Note RINTAO1_ALERT 3 C The value of Rint is greater than 0.12 PLATO20_ALERT_3C The value of Rint is greater than 0.12 PLATO30_ALERT_3C The value of Rint is greater than 0.12 PLATO3_ALERT_3C The Value of Rint is greater than 0.12 PLATO3_ALERT_3C Right be as compared to Neighbors for PLATO3_ALERT_2C the Use as compared to Neighbors for PLATO3_ALERT_2C Contre of Gravity not Within Unit Cell: Read. # C40 H43 N3 T1 Alert level C RINTAOL_ALERT 3_C The value of Rint is greater than 0.12

•

(6)

Wavelength=0.71073

Bond precision: C-C = 0.0181 A

3.15 Ang. C33 Alert level G PLAT432_ALERT_2_G Short Inter X...Y Contact C33

```
O ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain
A ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully
6 ALERT level C = check Ensure it is not caused by an omission or oversight
1 ALERT level C = General information/bleck it is not something unexpected
```

1 ALERT type 1 CIP construction/syntax error, inconsistent or missing data 3 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 5 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low 1 ELERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion 0 ALERT type 5 Informative message, check

11. Anhang



Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUC rjournals (*Acta Crystallographica, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchronron Radiation*), however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C or E,* you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 29/01/2015; check.def file version of 29/01/2015



	¢	1
Ľ	T	5
- 5		2

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Cell:	a=10.474(5)	b=10.773(5)	c=21.249(5)
	alpha=80.247(5)	beta=84.774(5)	gamma=70.458
Temperature:	133 K		
	Calculated	Reporte	pa
Volume	2225.4(16)	2225.4	(16)
Space group	P -1	P -1	
Hall group	-P 1	-P 1	
Moiety formula	C52 H58 N6 Ti	ç.	
Sum formula	C52 H58 N6 Ti	C52 H58	3 N6 Ti
Mr	814.91	814.94	
Dx,g cm-3	1.216	1.216	
2	2	2	
Mu (mm-1)	0.235	0.235	
F000	868.0	868.0	
F000'	868.81		
h,k,lmax	12,13,26	12,13,2	26
Nref	8742	8598	
Tmin, Tmax	0.946,0.964	0.971,0	0.986

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.971 Tmax=0.986 AbsCorr = NUMERICAL

0.941

Tmin'

Theta(max) = 25.996 Data completeness= 0.984

wR2(reflections) = 0.0822(8598) R(reflections) = 0.0442(4999)

Npar= 540 S = 0.794 The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name.html.str.aistr.type.aistr.twrei. Cilck on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level	υ							
GOODF01_ALERT_2_C	The	least :	squares	goodness	of	fit	parameter	lies
outsiv	de the	range	0.80 <>	. 2.00				
		1111		c c				

3.9 Ratio 6.238 Check 140 Report Goodness of fit given = 0.794 PLAT220_ALERT_2C Non-Schvent Read 1 C Ueq(max)/Ueq(min) Range PLAT2966_ALERT_2C Large K Value in the Analysis of Variance PLAT911_ALERT_3C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.600

Alert level 0

	0.005 Ang.	0.005 Degree	1 Note	4 Note	Please Check	1 Info	
	s on the Cell Axes are Equal (Note)	s on the Cell Angles are Equal (Note)	of FCF Reflection(s) Below Theta(Min).	of FCF Reflections Above STh/L= 0.600	ontains no Negative Intensities	C Bonds with Positive Residual Density.	
უ	The s.u.'	The s.u.'	Missing #	Missing #	Dataset (Number C-	
Alert level	PLAT153_ALERT_1_G	PLAT154 ALERT 1 G	PLAT910 ALERT 3 G	PLAT912 ALERT 4 G	PLAT961_ALERT_5_G	PLAT978_ALERT_2_G	

2

Wavelength=0.71069

Bond precision: C-C = 0.0039 A

O ALERT lovel A = Most likely a serious problem - resolve or explain O ALERT lovel B = Mostentially serious problem, consider carefully 4 ALERT lovel C = Check. Ensure it is not caused by an omission orversight 6 ALERT lovel C = General information/check it is not something unexpected

2 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data 3 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 3 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low ILERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion 1 ALERT type 5 Informative message, check

refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own minor alcrts point to casily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

Crystallographica Section C or E or HUCrData, you should make sure that full publication checks Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation); however, if you intend to submit to Acta A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (Acta Crystallographica, Journal of Applied arc run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.



Please Please CS CS CS CS CS CS CS CS CS CS CS CS CS	 Alser level Calc and Reported SumFormula Strings Differ TAURT12 ALSET 1 C calc. and Reported SumFormula Strings Differ TAURT43 ALSET 4 C High Solvent U eq as Compared to Neighbors of PLAT243 ALSET 4 C High Solvent U eq as Compared to Neighbors of PLAT243 ALSET 4 C High Solvent U eq as Compared to Neighbors of PLAT243 ALSET 4 C High Solvent U eq as Compared to Neighbors of PLAT243 ALSET 4 C Low Solvent U eq as Compared to Neighbors of FLAT244 ALSET 4 C Low Solvent U eq as Compared to Neighbors of PLAT244 ALSET 4 C Low Solvent U eq as Compared to Neighbors of FLAT244 ALSET 4 C Low Solvent U eq as Compared to Neighbors of FLAT244 ALSET 2 C Bandl Precision on C - C Dist (3) - C64 PLAT712 ALSET 1 C ANGLS UNKNOW OF TRONG SOLVENT U eq as Compared to Neighbors of FLAT244 ALSET 2 C Bandl Precision on C - C Dist (3) - C64 PLAT712 ALSET 1 C ANGLS UNKNOW OF TRONG SOLVENT U eq as Compared to Neighbors of FLAT244 ALSET 2 C Bandl Precision on C - C Dist (3) - C64 PLAT712 ALSET 1 C ANGLS UNKNOW OF TRONG SOLARD 2008 PLAT712 ALSET 1 C ANGLS UNKNOW OF TRONG SOLARD 2004 PLAT712 ALSET 1 C ANGLS UNKNOW OF TRONG SOLARD 2004 PLAT712 ALSET 1 C C C RANG PLAT712 ALSET 1 C ANGLS UNKNOW OF TRONG SOLARD 2004 PLAT712 ALSET 1 C ANGLS UNKNOW OF TRONG SOLARD 2004 PLAT712 ALSET 2 C LANGLS UNKNOW OF TRONG SOLARD 2004 PLAT712 ALSET 1 C ANGLS UNKNOW OF TRONG SOLARD 2004 PLAT712 ALSET 1 C ANGLS UNKNOW OF TRONG SOLARD 2004 PLAT712 ALSET 1 C ANGLS UNKNOW OF TRONG SOLARD 2004 PLAT712 ALSET 1 C ANGLS UNKNOW OF TRONG SOLARD 2004 PLAT712 ALSET 1 C ANGL 2004 PLAT712 ALSET 1 C C C C C C C C C C C C C C C C C C	PROCEDURE EXPERIENCED 1069 28.579(5) mma=90 i Ti, 3 (C6H6) i Ti, 3 (C6H6) i Ti, 3 (C6H6) i C1, 9473)
Pleas Pleas 0.00	PLATOR2 ALERT 1 G calc. and Reported MoietyPormula Strings Differ PLATOR3 ALERT 1 G calc. and Reported WoietyPormula Strings Differ SLATOR3 ALERT 1 G The su.'s on the Call Axes are Equal .(Note) PLATUR3 ALERT 1 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The File CIF.Fhmededed ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G The File CIF.Fhmeded Ress File Contains ISOR Records PLATUR5 ALERT 4 G THE FILE FILE FILE FILE FILE FILE FILE FIL	l651 (9473)
Pleas	atom 2*formula cif sites diff 2 240.00 240.00 0.00 H 275.96 275.89 0.07 N 12.00 1.00 0.00 FixT002_ALERT_2 G Number of Distance or Angle Restraints on Atsite PLATO22_ALERT_2 G Number of Distor Uij Retrained non-H Atoms PLATO32_ALERT_2 G Number of Distor Uij Retrained non-H Atoms	=0.992
the is il the the s* data. i upancie iupancie	Alert level G Alert level G PORWU01_ALRT 1.0 "There is a discrepancy between the atom counts in chemical formula sum and chemical formula molevy. This usually due to the molety formula being in the wrong for Actom count from chemical formula usum: Go 666.99 N3 T1 Actom count from chemical formula usum: GO 666.99 N3 T1 Actom count from chemical formula usum: GO 666.99 N3 T1 FORWU01_ALRT 2.0 "There is a discrepancy between the atom cuit in Crimenical formula sum and the formula from the _atom git Actom count from the lear act 6646.99 N3 T1 Actom count from the lear cound at 666.99 N3 T1 Actom count from the lear cound at 666.99 N3 T1 CRILZ01_ALRT 1.0 ALERT: check formula stoichiometry or atom site cout From the CTF _commida_formula_mite courd From the CTF _commida_formula_mite did atom atte did atom	і Ті, 3 (С6Нб) і Ті
C21BI C20BI C21AJ C21AJ 2.077 18	CLIBB C19 C200 PLAT'12_ALERT_LC ANGLE Unknown or Inconsistent Label PLAT'12_ALERT_LC ANGLE Unknown or Inconsistent Label PLAT'12_ALERT_L_C ANGLE Value in the Analysis of Variance PLAT'906_ALERT_3_C Large K value in the Analysis of Variance PLAT'906_ALERT_3_C Inseing # PCF Rell Between THMIN & STh/L- 0.600	1069 28.579(5) mma=90
Please Please C43 C53 C55 C55 C55 C55 C55 C55 C55 C55 C5	Alert level C Alert Level C PLATUAT, ALERT _1 C calc. and Reported SumFormula Strings Differ PLATUAT, ALERT _1 C calc. and Reported SumFormula Strings Differ PLATUAT, ALERT _1 C stu. on Symmetry Constrained Cell Angle (s) PLATUAT, ALERT _1 C stu. on Symmetry User as Compared to Neighbors of PLATUAT, ALERT _1 C stu. on Symmetry User as Compared to Neighbors of PLATUAT, ALERT _1 C figh 'Solvent' User as Compared to Neighbors of PLATUAT, ALERT _1 C ligh 'Solvent' User as Compared to Neighbors of PLATUAT, ALERT _1 C ligh 'Solvent' User as Compared to Neighbors of PLATUAT, ALERT _1 C lion 'Solvent' User as Compared to Neighbors of PLATUAT, ALERT _1 C lion 'Solvent' User as Compared to Neighbors of PLATUAT, ALERT _2 C small Noreage Phenyl' C -C Dist. C49 - C54 PLATUAT, ALERT _2 C large Phenyl C -C Dist. C49 - C54 PLATUAT, ALERT _2 C large Phenyl C -C Dist. C49 - C56 PLATUAT, ALERT _2 C large Phenyl C -C Dist. C49 - C54 PLATUAT, ALERT _2 C large Phenyl C -C Dist. C49 - C56 PLATUAT, ALERT _2 C large Phenyl C -C Dist. C49 - C56 PLATUAT, ALERT _2 C MALL OWAL OF THORES AND C -C DIST. C40 - C54 PLATUAT, ALERT _2 C Large Phenyl C -C DIST. C49 - C56 PLATUAT, ALERT _2 C Large Phenyl C -C DIST. C49 - C54 PLATUAT, ALERT _2 C MALL OWAL OF THORES AND C -C DIST. C40 - C54 PLATUAT, ALERT _2 C MALL OWAL OF THORES AND C -C DIST. C40 - C54 PLATUAT, ALERT _2 C MALL OWAL OF THORES AND C -C DIST. C40 - C54 PLATUAT, ALERT _2 C MALL OWAL OF THORES AND C -C DIST. C40 - C54 PLATUAT, ALERT _2 C MALL OWAL OF THORES AND C -C DIST. C40 - C54 PLATUAT, ALERT _2 C MALL OWAL OF THORES AND C -C DIST. C40 - C54 PLATUAT, ALERT _2 C MALL OWAL OF THORES AND C -C60 PLATUAT, ALERT _2 C MALL OWAL OF THORES AND C -C DIST. C40 - C54 PLATUAT, ALERT _2 C MALL OWAL OF THORES AND C -C DIST. C40 - C54 PLATUAT, ALERT _2 C MALL OWAL OF THORES AND C -C DIST. C40 - C54 PLATUAT, ALERT _2 C MALL OWAL OF THORES AND C -C60 PLATUAT, ALERT _2 C MALL OWAL OF THORES AND C -C60 PLATUAT, ALERT _2 C MALL OWAL OF THORES AND C -C60 PLATUAT, A	V PROCEDURE EXPERIENCED

10.720 Check 2.072 Check 180 Report

checkCIF/PLATON report

1G

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Please Check Please Check C43 Check C57 Check C57 Check C56 Check C56 Check C56 Check C55 Check C55 Check C55 Check C55 Check C56 Check

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Wavelength=0.

Bond precision: C-C = 0.0068 A

Cell:	a=11.564(5)	b=15.894(5)	c=28.579(5
Temperature:	alpha=90 133 K	beta=98.828(5)	gamma=90
	Calculated	Reported	
Volume	5191(3)	5191(3)	
Space group	P 21/C	P 21/C	
Hall group	-P 2ybc	-P 2ybc	
Moiety formula	C42 H50.97 N3 Ti	, 3(C6 H6) C42 H50.99	N3 Ti, 3 (
Sum formula	C60 H68.97 N3 Ti	C60 H68.99	N3 Tİ
Mr	880.02	880.06	
Dx,g cm-3	1.126	1.126	
2	4	4	
Mu (mm-1)	0.204	0.204	
F000	1887.9	1888.0	
F000'	1889.58		
h,k,lmax	14,19,34	14,19,34	
Nref	9656	9473	
Tmin, Tmax	0.931,0.942	0.981,0.99	0
Tmin'	0.931		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.981 Tma: AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 25.498 Data completeness= 0.981

wR2(reflections) = 0. R(reflections) = 0.0609(5762)

Npar= 590 S = 0.949 The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name. ALERT_alert-type_alert_reval. Click on the hyperlinks for more details of the test.

4 Note 9 Report Please Check 0.005 Augr 4 Report 4 Note 1.51 Ang 56 Note 5 Note 3 Note 2 Note Please Check



O ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain O ALERT level B = A potentially errous problem, consider carefully 19 ALERT level C = Check. Braure it is not caused by an omission or versight 19 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

12 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data 9 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 7 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low 1 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion 1 ALERT type 5 Informative message, check

refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the paper or in the "special details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

Crystallographica Section C or E or IUCrData, you should make sure that full publication checks A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUC1 journals (*Acta Crystallographica, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta* are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 11/08/2016; check.def file version of 04/08/2016



-11
T.
N

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Wavelength=0.71073

Bond precision: C-C = 0.0019 A

Cell:	a=11.8943(5) almha-an	b=15.1591(5) heta-08.382(3)	c=20.5362(8
Temperature:	133 K		200
	Calculated	Reported	
Volume	3663.3(2)	3663.3(2)	
Space group	C 2/C	C 2/C	
Hall group	-C 2yc	-C 2yc	
Moiety formula	C38 H44 Cl2 N6 T	'i C38 H44 C	Cl2 N6 Ti
Sum formula	C38 H44 Cl2 N6 T	'i C38 H44 C	Cl2 N6 Ti
Mr	703.56	703.59	
Dx,g cm-3	1.276	1.276	
Z	4	4	
Mu (mm-1)	0.415	0.415	
F000	1480.0	1480.0	
F000'	1482.68		
h,k,lmax	16,20,27	15,20,27	
Nref	4802	4396	
Tmin, Tmax	0.872,0.887	0.867,0.5	938
Tmin'	0.872		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.867 Tmax=0.938 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 28.848 Data completeness= 0.915 wR2(reflections) = 0.0862(4396) R(reflections) = 0.0305(3615)

Npar= 217

S = 1.054

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name. ALERT_alert-type_alert_reval. Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level G PLAT732_ALERT_2 G Hirshfeld Test Diff (M PLAT732_ALERT_2 G Missing a of FCF Kefle PLAT793_ALERT_2 G Number of GMT Records PLAT99F_ALERT_2 G Number of -C Bonds with	. EN LiT (X-	
	ctions Above STh/L= 0.600 in Embedded .res File Positive Residual Density.	6.4 s.u. 271 Note 3 Note 15 Info
<pre>0 ALERT level A = Most likely a serio 0 ALERT level B = A potentially serio 2 ALERT level C = Check, Elsure it is * ALERT level C = Check, Elsure it is</pre>	us problem - resolve or explain us problem, consider carefully not caused by an omission or ov	Versight
4 ALERT 10701 9 = General information 0 ALERT type 1 CIF construction/synta 3 ALERT type 2 Indicator that the str	/cneck it is not sometring unexp x error, inconsistent or missing ucture model may be wrong or def	pected g data ficient
2 ALERT type 3 Indicator that the str 1 ALERT type 4 Improvement, methodolo 0 ALERT type 5 Informative message, c	ucture quality may be low gy, query or suggestion heck	

refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own scrious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

Crystallographica Section C or E or IUCrData, you should make sure that full publication checks submitted for publication in IUCr journals (Acta Crystallographica, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation); however, if you intend to submit to Acta A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 14/07/2018; check.def file version of 05/06/2018



c

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Wavelength=0.71069

Bond precision: C-C = 0.0042 A

Cell:	a=7.5495(5)	b=12.6721(7)	c=18.5272(12)
	alpha=90	beta=90	gamma=90
Temperature:	133 K		
	Calculated	Report	ed
Volume	1772.46(19)	1772.4	6(19)
Space group	P 21 21 21	P 21 2	1 21
Hall group	P 2ac 2ab	P 2ac	2ab
Moiety formula	C21 H21 Cl Ti	C21 H2	1 Cl Ti
Sum formula	C21 H21 Cl Ti	C21 H2	1 Cl Ti
Mr	356.70	356.73	
Dx,g cm-3	1.337	1.337	
Z	4	4	
Mu (mm-1)	0.630	0.630	
F000	744.0	744.0	
F000'	745.91		
h,k,lmax	9,15,22	9,15,2	2
Nref	3486[2013]	3294	
Tmin, Tmax	0.862,0.908	0.798,	0.800
Tmin'	0.795		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.798 Tmax=0.800 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 25.999Data completeness= 1.64/0.94

wR2(reflections) = 0.0560(3294) R(reflections) = 0.0276(2739)

Npar= 208 S = 0.975 The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name.ALERT_stort-type.alert_revel. Click on the hyperlinks for more details of the test.

9.68 Note Alert level C PLATO90_ALERT_3_C POOR Data / Parameter Ratio (Zmax > 18)

O ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain O ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully 1 ALERT level C = Check Ensure it is not caused by an omission or oversight O ALERT level C = General information/Check it is not something unexpected

0 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data 0 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 1 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low 1 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion 0 ALERT type 5 Informative message, check

serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify scrious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

submitted for publication in IUCr journals (Acta Crystallographica, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation), however, if you intend to submit to Acta Crystallographica Section C or E, you should make sure that full publication checks are run on the A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 29/01/2015; check.def file version of 29/01/2015



•	<	1	
(1		2

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Wavelength=0.71069

Bond precision: C-C = 0.0048 A

Cell:	a=20.965(5)	b=10.063(5)	c=21.852 (5)
Temperature:	alpha=90 133 K	beta=117.919(5)	gamma=90
	Calculated	Reported	
Volume	4074(2)	4074(2)	
Space group	P 21/n	P 21/n	
Hall group	-P 2yn	-P 2yn	
Moiety formula	C43 H51 C1 N2 Ti	C43 H51 C1	N2 Ti
Sum formula	C43 H51 C1 N2 Ti	C43 H51 C1	N2 Ti
Mr	679.18	679.21	
Dx,g cm-3	1.107	1.107	
Z	4	4	
Mu (mm-1)	0.305	0.305	
F000	1448.0	1448.0	
F000'	1450.12		
h,k,lmax	25,12,26	25,12,26	
Nref	8006	7931	
Tmin, Tmax	0.961,0.981	0.981,0.99	5
Tmin'	0.831		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.981 Tmax=0.996 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 25.998 Data completeness= 0.991

wR2(reflections) = 0.0900(7931) R(reflections) = 0.0512(4053)

Npar= 434 S = 0.812

		t
	υ	
L	L.	(
L	ě	
L	Å	1
L	ų	ļ
L	е	ţ
L	R	-
h	•	-
		1

Please Check C10 Check 11.249 Check 2.488 Check 75 Report PLAT147_ALERT_1 C 5.u. on Symmetry Constrained Cell Angle(s) PLAT242_ALERT_2 C Low 'Kainbu'' Ueg as Compared to Neighbors of PLAT206_ALERT_3 C Large K value in the Analysis of Variance PLAT911_ALERT_3 C Missing # PCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600

	0.61 mm	ote) 0.005 Ang.	194 A**3	led ! Info	n) 1 Note	1 Note	Please Check
	Size Likely too Large for Beam Size .	.'s on the Cell Axes are Equal (No	Solvent Accessible VOID in Structure	Related to the use of SQUEEZE Suppress	# of FCF Reflection(s) Below Theta(Mi	# of Very Strong Reflections in FCF .	Contains no Negative Intensities
c)	Crystal	The s.u.	Largest	ALERTS I	Missing	Missing	Dataset
Alert level	LAT063 ALERT 4 G	AT153_ALERT_1_G	AT605 ALERT 4 G	AT869 ALERT 4 G	AT910 ALERT 3 G	AT913 ALERT 3 G	LAT961_ALERT_5_G

O ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain O ALERT level B = Most likely a serious problem, comsider carefully SALERT level C = Check. Ensuelty serious problem, comsider our oversight ALERT level C = Check. Ensue it is not caused by an omission or oversight ALERT level C = General information/check it is not something unexpected

2 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data 1 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 5 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion 1 ALERT type 5 Informative message, check

refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF, checkCIF was carefully designed to identify strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own minor alcrts point to casily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

Crystallographica Section C or E or HUCrData, you should make sure that full publication checks submitted for publication in IUCr journals (Acta Crystallographica, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation); however, if you intend to submit to Acta A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs arc run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.



ř	١
~	2

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Wavelength=0.71069

Bond precision: C-C = 0.0038 A

Cell:	a=9.831(5)	b=12.065(5)	c=13.826(5)
	alpha=78.928(5)	beta=80.537(5)	gamma=80.610(5)
Temperature:	133 K		
	Calculated	Reporte	q
Volume	1572.8(12)	1572.8([12]
Space group	P -1	P -1	
Hall group	-P 1	-P 1	
Moiety formula	C37 H39 C1 N2 Ti	C37 H39	O Cl N2 Ti
Sum formula	C37 H39 Cl N2 Ti	C37 H39	Cl N2 Ti
Mr	595.02	595.05	
Dx,g cm-3	1.256	1.257	
Z	2	2	
Mu (mm-1)	0.385	0.385	
F000	628.0	628.0	
F000'	629.03		
h,k,lmax	12,14,17	12,14,1	.7
Nref	6185	6021	
Tmin, Tmax	0.887,0.935	0.923,0	.972
Tmin'	0.887		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.923 Tmax=0.972 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 25.999 Data completeness= 0.973

wR2(reflections) = 0.1867(6021) R(reflections) = 0.0630(4958)

Npar= 376 S = 1.032

● Alert level C PLAT911_ALERT_3_C Missing # PCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600 PLAT918_ALERT_3_C Reflection(s) with I(obs) much Smaller I(calc) .	161 Report 2 Check
Alert level G	
PLAT072 ALERT 2 G SHELXL First Parameter in WGHT Unusually Large	0.14 Report
PLAT154 ALERT 1 G The s.u.'s on the Cell Angles are Equal (Note)	0.005 Degree
PLAT910 ALERT 3 G Missing # of FCF Reflection(s) Below Th(Min)	2 Report
PLAT912 ALERT 4 G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600	2 Note
PLAT961_ALERT_5_G Dataset Contains no Negative Intensities	Please Check

O ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully 2 ALERT level C = check Ensure it is not caused by an omission or oversight 5 ALERT level C = General information/Oneck it is not something unexpected

1 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data 1 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 3 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low 1 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion 1 ALERT type 5 Informative message, check

scrious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure

Publication of your CIF in IUCr journals

results and, if necessary, seek expert advice.

submitted for publication in IUCr journals (Acta Crystallographica, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation); however, if you intend to submit to Acta Crystallographica Section C or E or IUCrData, you should make sure that full publication checks A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 19/11/2015; check.def file version of 17/11/2015



ζ)
C	٢)

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

c=19.866(5)

b=11.668(5)

a=10.146(5)

Cell:

Wavelength=0.71069

Bond precision: C-C = 0.0101 A

Temperature:	alpha=89.991(5) 293 K	beta=85.	788(5) gamma=87.301(5)	_
	Calculated		Reported	
Volume	2342.8(16)		2342.8(16)	
Space group	P -1		P -1	
Hall group	-P 1		-P 1	
Moiety formula	C46 H57 Cl N2 Ti,	C6 H14	C46 H57 Cl N2 Ti, C6 H1	14
Sum formula	C52 H71 C1 N2 Ti		C52 H71 C1 N2 Ti	
Mr	807.43		807.45	
Dx,g cm-3	1.145		1.145	
Z	2		2	
Mu (mm-1)	0.275		0.275	
F000	872.0		872.0	
F000'	873.10			
h,k,lmax	12,14,24		12,14,24	
Nref	8724		8602	
Tmin, Tmax	0.978,0.989		0.971,0.990	
Tmin'	0.961			

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.971 Tmax=0.990 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 25.500Data completeness= 0.986 wR2(reflections) = 0.2572(8602) R(reflections) = 0.0992(4471)

Npar= 517

S = 1.050

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name. ALERT_alert-type_alert_reval. Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level C RINTAO1_ALERT_3 C The value Rint given 0		e of Rint is greater than 0.12	132	the filter is described when a so
	Alert level C	RINTA01_ALERT_3_C The va	Rint given	LAN AND A C HURLY ACAMETA

Report	Report	Report	Check	Ang.	. Ang	Check	Check	Report	
0.132	0.26	2.03	C51	0.01008	1.42	20.430	3.949	121	
MINT 91VEN 0.132 AT020 ALERT 3 C The Value of Rint is Greater Than 0.12	AT084_ALERT_3_C High wR2 Value (i.e. > 0.25)	AT094 ALERT 2 C Ratio of Maximum / Minimum Residual Density	AT244 ALERT 4 C Low 'Solvent' Ueg as Compared to Neighbors of	AT341 ALERT 3 C Low Bond Precision on C-C Bonds	AT360_ALERT_2_C Short C(sp3)-C(sp3) Bond C48 - C49 .	AT906 ALERT 3 C Large K Value in the Analysis of Variance	AT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance	AT911 ALERT 3 C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.600	

Alert level G		
PLAT002_ALERT_2_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite	0	Note
PLAT003_ALERT_2 G Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms	m	. Report
PLAT066 ALERT 1 G Predicted and Reported Tmin&Tmax Range Identical	ίγ.	Check
PLAT153 ALERT 1 G The s.u.'s on the Cell Axes are Equal (Note)	0.005	Ang.
PLAT154 ALERT 1 G The s.u.'s on the Cell Angles are Equal (Note)	0.005	Degree
PLAT172_ALERT 4 G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records	г	. Report
PLAT186 ALERT 4 G The CIF-Embedded .res File Contains ISOR Records	1	. Report
PLAT199 ALERT 1 G Reported cell measurement temperature (K)	293	Check
PLAT200 ALERT 1 G Reported diffrn ambient temperature (K)	293	Check
PLAT860 ALERT 3 G Number of Least-Squares Restraints	19	Note
PLAT910 ALERT 3 G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min).	1	Note
PLAT961 ALERT 5 G Dataset Contains no Negative Intensities	Please	Check
PLAT978 ALERT 2 G Number C-C Bonds with Positive Residual Density.	г	Info

0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain 0 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully 10 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight 13 ALERT level C = General information/plack it is not something unexpected

5 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data 5 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 9 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low 14. ILERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion 1 ALERT type 5 Informative message, check

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement errors problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special details" fields of the CIF. checkelf, was carefully designed to identify on appear or in the "special details" fields of the to the should normally be conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographis, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C on E or IUCrDuat*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 30/01/2018; check.def file version of 30/01/2018



ſ		١
(1	3

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Wavelength=0.71069

Bond precision: C-C = 0.0037 A

Cell:	a=9.921(5)	b=11.283(5)	c=20.692(5)
Temperature:	alpha=94.304(5) 133 K	beta=93.374(5)	gamma=99.249(5)
	Calculated	Reporte	đ
Volume	2273.8(16)	2273.7(16)
Space group	P -1	P -1	
Hall group	-P 1	-P 1	
Moiety formula	C39 H43 Cl N2 Ti,	2 (C7 H8) C39 H43	Cl N2 Ti, C14 H16
Sum formula	C53 H59 Cl N2 Ti	C53 H59	Cl N2 Ti
Mr	807.34	807.37	
Dx,g cm-3	1.179	1.179	
2	2	2	
Mu (mm-1)	0.284	0.284	
F000	860.0	860.0	
F000'	861.11		
h,k,lmax	12,13,25	12,13,2	5
Nref	8920	8919	
Tmin, Tmax	0.870,0.926	0.931,0	.969
Tmin'	0.830		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.931 Tmax=0.969 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 26.000Data completeness= 1.000 wR2(reflections) = 0.1186(8919) R(reflections) = 0.0443(6270)

Npar= 672

S = 1.005

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-mane_ALERT_alert-type_alert_reval. Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level C			
<pre>LAT242_ALERT_2_C Low Ueg as Compared to Neighbors for</pre>	CIO	Check	
MLAT244 ALERT 4 C Low 'Solvent' Ueg as Compared to Neighbors of	C41 0	Check	
NLAT331_ALERT_2_C Small Average Phenyl C-C Dist. C41 -C46	1.36 2	-ng.	
LAT906 ALERT 3 C Large K value in the Analysis of Variance	5.050 (Check	
Alert level G			
PLAT002_ALERT_2_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite	6 1	Vote	
LAT042 ALERT 1 G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ	Please (Check	
ALATO63_ALERT_4_G Crystal Size Likely too Large for Beam Size	0.65 t	шц	
MATI53 ALERT 1 G The su's on the Cell Axes are Equal	0.00500 2	- But	
NLAT154 ALERT 1 G The su's on the Cell Angles are Equal	0.00500 1	Degree	
MLAT164 ALERT 4 G Nr. of Refined C-H H-Atoms in Heavy-Atom Struct.	38 1	Vote	
<pre>/LAT172_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records</pre>	3	Report	
LAT790 ALBRT 4 G Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. #	31	Vote	
C7 H8			
MLAT860 ALERT 3 G Number of Least-Squares Restraints	5	Vote	
NLAT910 ALERT 3 G Missing # of FCF Reflection(s) Below Th(Min)	11	Report	
MLAT961 ALERT 5 G Dataset Contains no Negative Intensities	Please (Check	
11			
0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain	G		
0 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully			
4 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or o	oversight		
11 ALERT level G = General information/check it is not something une	xpected		
3 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missi	ng data		
3 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or d	eficient		
3 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low			
5 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion			
1 ALERT type 5 Informative message, check			



Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUC rjournals (*Acta Crystallographica, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchronron Radiation*), however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C or E,* you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 21/04/2015; check.def file version of 09/03/2015



ļ			
•		•	•

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Wavelength=0.71069

Bond precision: C-C = 0.0047 A

Cert:	alpha=90 (c) 212.012	beta=98.772(5)	C=14.584 (c) gamma=90
Temperature:	133 K		
	Calculated	Reported	
Volume	2807.4(18)	2807.4(18	•
Space group	P 21/n	P 21/n	
Hall group	-P 2yn	-P 2yn	
Moiety formula	C31 H34 C12 N2 7	ri C31 H34 C	12 N2 Ti
Sum formula	C31 H34 C12 N2 7	ri C31 H34 C	12 N2 Ti
Mr	553.37	553.40	
Dx,g cm-3	1.309	1.309	
2	4	4	
Mu (mm-1)	0.518	0.518	
F000	1160.0	1160.0	
F000'	1162.60		
h,k,lmax	13,22,17	13,22,17	
Nref	5507	5405	
Tmin, Tmax	0.905,0.954	0.975,0.9	92
Tmin'	0.841		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.975 Tmax=0.992 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 25.995 Data completeness= 0.981

wR2(reflections) = 0.1079(5405) R(reflections) = 0.0465(3151)

Npar= 329 S = 0.831

0
level
Alert
•

Please Check 36 Ang**3 6.468 Check 100 Report 0 Info PLAT147_ALERT_1_C s.u. on Symmetry Constrained Cell Angle(s) PLATF01_ALERT_2_C Structure Constains Solvent Accessible VOIDS of . PLATF06_ALERT_3_C Largue K Value in the Analysis of Variance PLATF01_ALERT_3_C Nussing FCF Refl Between Thmin & STM/L= 0.600 PLATF918_ALERT_2_C Number C-C Bonds with Positive Residual Density.

0

	0.005 Ang.	3 Note	1 Note	Please Check	
	e s.u.'s on the Cell Axes are Equal (Note)	ssing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600	mber of OMIT Records in Embedded .res File	taset Contains no Negative Intensities	
 Alert level G 	PLAT153 ALERT 1 G TF	PLAT912_ALERT_4_G Mi	PLAT933 ALERT 2 G Nu	PLAT961_ALERT_5_G Da	

O ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain O ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully 5 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight 4 ALERT level C = General information/check it is not something unexpected

2 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data 3 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 2 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low 1 ALERT type 4 Inprovement, methodology, query or suggestion 1 ALERT type 5 Informative message, check

serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerst that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify scrious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

submitted for publication in IUCr journals (Acta Crystallographica, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation); however, if you intend to submit to Acta Crystallographica Section C or E or IUCrData, you should make sure that full publication checks A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.



Ē.
<
4

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Cell:	a=13.239(5)	b=14.520(5)	c=15.156(5)
	alpha=94.665(5)	beta=92.699(5)	gamma=101.020(5
Temperature:	133 K		
	Calculated	Repor	rted
Volume	2844.4(17)	2844.	4(17)
Space group	P -1	P -1	
Hall group	-P 1	-P 1	
Moiety formula	C62 H73 N5 Ti,	C6 H6 C62 H	173 N5 Ti, C6 H6
Sum formula	C68 H79 N5 Ti	C68 H	179 N5 Ti
Mr	1014.23	1014.	26
Dx,g cm-3	1.184	1.184	
Z	2	2	
Mu (mm-1)	0.196	0.196	
F000	1088.0	1088.	0
F000'	1088.89		
h,k,lmax	16,17,18	16,17	,18
Nref	11171	10951	
Tmin,Tmax	0.960,0.983	0.982	,0.992
Tmin'	0.951		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.982 Tmax=0.992 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 25.999 Data completeness= 0.980 wR2(reflections) = 0.1114(10951) R(reflections) = 0.0464(7261)

Npar= 681 S = 0.921 The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name ALERT_sietry=later_level. Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level C		
PLAT243_ALERT_4_C High 'Solvent' Ueg as Compared to Neighbors of	C67 Cheo	k
PLAT244_ALERT_4_C Low 'Solvent' Ueg as Compared to Neighbors of	C65 Che	×
PLAT331_ALERT_2_C Small Average Phenyl C-C Dist C63 -C68	1.36 Ang	
PLAT906 ALBRT 3 C Large K Value in the Analysis of Variance	5.651 Chec	X
PLAT911_ALERT_3_C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.600	211 Rep(rt
<pre>@ Alert level G</pre>		
PLAT002 ALERT 2 G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite	6 Note	
PLAT003_ALERT_2_G Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms	2 Repo	rt
PLAT154 ALERT 1 G The s.u.'s on the Cell Angles are Equal (Note)	0.005 Deg:	66
PLAT172 ALERT 4 G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records	6 Rep(rt
PLAT186 ALERT 4 G The CIF-Embedded .res File Contains ISOR Records	1 Repo	rt
PLAT232_ALBRT_2_G Hirshfeld Test Diff (M-X) TilN3 .	5.2 s.u	
PLAT380_ALERT_4_G Incorrectly? Oriented X(sp2)-Methyl Moiety	C47 Chec	×
PLAT790_ALERT_4_G Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. #	2 Note	
C6 H6		
PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints	18 Note	
PLAT910_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min).	3 Note	
PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600	8 Note	
PLAT933 ALERT 2 G Number of OMIT Records in Embedded .res File	4 Note	
PLAT961 ALERT 5 G Dataset Contains no Negative Intensities F	Please Che	к
PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density.	7 Infe	
0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain	olain	
0 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully	ylly	
5 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or ov	or oversight	
14 ALERT level G = General information/check it is not something unexp	unexpected	
1 biRBT type 1 CIF construction/syntax arror inconsistant or missing	iccing data	
6 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or def	or deficient	
4 ALERT type 3 Indicator that the structure guality may be low		
7 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion		
1 ALERT type 5 Informative message, check		

_

Wavelength=0.71069

Bond precision: C-C = 0.0036 A

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the more alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special details" fields of the CIF, checkCIF was carefully designed to identify in a particular acse may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs automitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica, Lournal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallography, Journal of Cycon Con Les et all UCrDua,* you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 14/07/2018; check.def file version of 05/06/2018


Ē.
m
4

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Bond precision:	C-C = 0.0061	AW	avelength	=0.71	069	
Cell:	a=22.794(5)	b=56.81	3 (5)	c=16	.283(2)
	alpha=90	beta=90		gammé	a=90	
Temperature:	133 K					
	Calculated		Reported			
Volume	21086(8)		21086(8)			
Space group	F d d 2		Fdd2			
Hall group	F 2 -2d		F 2 -2d			
Moiety formula	C56 H61 N5 Ti,	С6 Н6	C224 H244	N20	Ti4,	4 (C6H6
Sum formula	C62 H67 N5 Ti		C248 H268	N20	Ti4	
Mr	930.08		3720.41			
Dx,g cm-3	1.172		1.172			
2	16		4			
Mu (mm-1)	0.206		0.206			
F000	7936.0		7936.0			
F000'	7942.88					
h,k,lmax	28,70,20		28,70,20			
Nref	10363[5374]		7818			
Tmin, Tmax	0.893,0.923		0.978,0.9	88		
Tmin'	0.890					

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.978 Tmax=0.988 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 25.999 Data completeness= 1.45/0.75 wR2(reflections) = 0.0645(7818) R(reflections) = 0.0381(5327)

Npar= 623

S = 0.717

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name ALERT_sietry=latel.tevol. Click on the hyperlinks for more details of the test.

alert level C	
300DF01_ALERT_2_C The least squares goodness of fit parameter lies outside the range 0.80 <> 2.00 coordness of fit diven = 7.77	
<pre>PLAT147_ALERT_1_C s.u. on Symmetry Constrained Cell Angle(s) PLAT250_ALERT_2_C Large U3/U1 Ratio for Average U(i,j) Tensor</pre>	Please Check 2.3 Note
PLMT331_MLERT_2_C Gmall Average Phenyl C-C Bist. C57 - C62 PLMT341_ALERT_2_C Low Bond Precision on C-C Bonds	1.37 Ang. 0.00612 Ang. 39 Ang3
PLAT911_ALERT_3_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600 PLAT915 ALERT 3 C No Flack x Check Done: Low Priedel Pair Coverage	61 Repor 50 %
PLAT978_ALERT_2_C Number C-C Bonds with Positive Residual Density.	0 Info
Alert level G PLATO42 ALERT 1 G Calc. and Reported MoletyFormula Strings Differ	Please Check
PLAT045_ALERT_1 G Calculated and Reported Z Differ by a Factor PLAT153 ALERT 1 G The s.u.'s on the Cell Axes are Equal(Note)	4.00 Check 0.005 And.
PLATO54_ALERT_1_G Reported (CIF) and Actual (FCF) Kmax Differ by . PLATO51_ALERT_5_G Dataset Contains no Negative Intensities	1 Units Please Check
0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or expla 0 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefull 9 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or 5 ALERT level C = Canceral information/theck it is not something un	tin .Y • oversight nexpected
an and an	
b ALEKI type I CIF construction/syntax error, inconsistent or miss	sing data

Chec	Chec	Ang.	Unit	Chec	
Please	4.00	0.005	1	Please	
AT042_ALERT_1_G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ	AT045_ALERT_1_G Calculated and Reported Z Differ by a Factor	AT153_ALERT_1_G The s.u.'s on the Cell Axes are Equal (Note)	MT954_ALERT_1_G Reported (CIF) and Actual (FCF) Kmax Differ by .	AT961_ALERT_5_G Dataset Contains no Negative Intensities	

5 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 3 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low 0 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion 1 ALERT type 5 Informative message, check



Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs assimited for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica, Lournal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallography, Journal of Cycon Con Le or IUCrDua,* you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 13/08/2017; check.def file version of 27/07/2017



CF	
4	
-	

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Wavelength=0.71069

Bond precision: C-C = 0.0053 A

cell:	a=17.253(5)	b=18.636	(5) c=2:	1.053(5)
	alpha=107.175(5)	beta=112.	.423(5) gam	ma=90.956(5)
Temperature:	133 K			
	Calculated		Reported	
Volume	5914(3)		5914(3)	
Space group	P -1		P -1	
Hall group	-P 1		-P 1	
Moiety formula	C65 H79 N5 Ti [+	solvent]	2 (C65 H79 N	I5 Til)
Sum formula	C65 H79 N5 Ti [+	solvent]	Cl30 H158 N1	.0 Ti2
Mr	978.20		1956.45	
Dx,g cm-3	1.099		1.099	
2	4		2	
Mu (mm-1)	0.186		0.186	
F000	2104.0		2104.0	
F000'	2105.75			
h,k,lmax	21,22,25		21,22,25	
Nref	23247		22889	
Tmin, Tmax	0.948,0.968		0.962,0.992	
Tmin'	0.917			

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.962 Tmax=0.992 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 25.999 Data completeness= 0.985 wR2(reflections) = 0.1320(22889) R(reflections) = 0.0597(10801)

Npar= 1308 S = 0.801 The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name ALERT_sietry=latel.tevol. Click on the hyperlinks for more details of the test.

•	lert	t level C			
PLAT(026_ALM	ALERT_3_C Ratio Observed / Unique Reflections (too) Low	. 478	Check	
PLAT:	220 ALI	ALERT 2 C Non-Solvent Resd 2 C Ueg(max)/Ueg(min) Rang	e 3.6	Ratio	
PLAT:	222 ALI	ALERT_3_C Non-Solv. Resd 2 H Uiso(max)/Uiso(min) Rang	e 4.1	Ratio	
PLAT:	230 ALI	ALERT 2 C Hirshfeld Test Diff for N7C78	. 5.5	s.u.	
PLAT:	242 AL	ALERT 2 C Low 'MainMol' Ueg as Compared to Neighbors	f C75	Check	
PLAT:	906 ALI	ALERT 3 C Large K Value in the Analysis of Variance	. 11.397	Check	
PLAT:	906 ALA	ALERT 3 C Large K Value in the Analysis of Variance	. 2.680	Check	
PLAT	IL ALI	ALERT_3_C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.60	0 346	Report	
۹ ۵	lert	t level G			
PLAT(142 ALA	ALERT 1 G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Diff	r Please	Check	
PLAT(045 ALL	ALERT 1 G Calculated and Reported Z Differ by a Factor .	. 2.00	Check	
PLAT.	154_ALM	ALERT_1_G The s.u.'s on the Cell Angles are Equal (Not:	0.005	Degree	
PLAT(506_ALI	ALERT_4_G VERY LARGE Solvent Accessible VOID(S) in Struc'	ure !	Info	
PLAT ⁸	369_ALA	ALERT_4_G ALERTS Related to the Use of SQUEEZE Suppressed		Info	
PLAT!	910 ALB	ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min)	. 1	Note	
PLAT:	912_ALi	ALERT 4 G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.6	0 11	Note	
PLAT:	933_ALI	ALERT_2_G Number of OMIT Records in Embedded .res File .	en .	Note	
PLAT'	961_ALM	ALERT_5_G Dataset Contains no Negative Intensities	. Please	Check	
PLAT:	978_ALI	MLERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density		Info	
0	ALERT	<pre>RT level A = Most likely a serious problem - resolve or (</pre>	xplain		
0	ALERT	<pre>RT level B = A potentially serious problem, consider car</pre>	fully		
80	ALERT	RT level C = Check. Ensure it is not caused by an omissic	n or oversigh	Ĥ	
10	ALERT	<pre>RT level G = General information/check it is not somethin</pre>	g unexpected		
M	ALERT	RT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or	missing data		
u	ALERT	RT type 2 Indicator that the structure model may be wrong	or deficient		
9	ALERT	RT type 3 Indicator that the structure quality may be low			
m	ALERT	RT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion			
Ч	ALERT	RT type 5 Informative message, check			

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minima alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special details" fields of the the sile limitations and alerts that are not important in a particular case may uppear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs assimited for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica, Lournal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallography, Journal of Cycon Con Le or IUCrDua,* you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 30/01/2018; check.def file version of 30/01/2018



Ē
A
4

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Bond precision:	C-C = 0.0041 A	Wavelength=	0.71069
Cell:	a=11.215(5)	b=32.568(5)	c=17.433(5)
	alpha=90	beta=107.890(5)	gamma=90
Temperature:	133 K		
	Calculated	Reported	
Volume	6060(3)	6060(3)	
Space group	P 21/n	P 21/n	
Hall group	-P 2yn	-P 2yn	
Moiety formula	C58 H65 N5 Ti	C58 H65 N5	Ti
Sum formula	C58 H65 N5 Ti	C58 H65 N5	Ti
Mr	880.02	880.05	
Dx,g cm-3	0.965	0.965	
2	4	4	
Mu (mm-1)	0.176	0.176	
F000	1880.0	1880.0	
F000'	1881.68		
h,k,lmax	13,40,21	13,40,21	
Nref	11916	11506	
Tmin, Tmax	0.937,0.962	0.986,0.99	2
Tmin'	0.936		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.986 Tmax=0.992 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 25.999 Data completeness= 0.966 wR2(reflections) = 0.1400(11506) R(reflections) = 0.0551(7966)

Npar= 594

S = 1.039

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name. ALERT_atter_type alter_type. Click on the hyperlinks for more details of the test.

		Conter ratio
		are tomard
		50
I		2
I	υ	D
	rel	с г
	leı	500
I	ب	Ř
	Aler	LA LTA
1		L.
ľ	<u> </u>	

Please Check	3.9 Ratio	4.7 Ratio	7.0 s.u.	C7 Check	Cl0 Check	4.721 Check	383 Report	
	Range	Range	:	rs of	rs of		0.600	
ied Cell Angle(s)	Jeg (max) /Ueg (min)	so(max)/Uiso(min)	C49 C50	mpared to Neighbo	wpared to Neighbo	sis of Variance .	1 THmin & STh/L=	
ry Constrain	sd 1 C U	sd 1 H Uis	Diff for	l'Ueq as Co	l'Ueq as Co	in the Analy	Refl Between	
.u. on Symmet:	on-Solvent Re	on-Solvent Re	irshfeld Test	ow 'MainMo	ow 'MainMo	arge K value	issing # FCF	
ALERT_1_C s	ALERT 2 C N	ALERT_3_C N	ALERT 2 C H	ALERT_2_C L	ALERT_2_C L	ALERT_3_C L	ALERT_3_C M	
PLAT147	PLAT220	PLAT222	PLAT230	PLAT242	PLAT242	PLAT906	PLAT911	

	4 Report	0.005 Ang.	1 Note	2 Report	5.4 s.u.	e i Info	24 Note	! Info	28 Note	1 Note	Please Check
U	3 Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms	3 The s.u.'s on the Cell Axes are Equal (Note)	3 Nr. of Refined C-H H-Atoms in Heavy-Atom Struct.	3 The CIF-Embedded .res File Contains ISOR Records	3 Hirshfeld Test Diff (M-X) Til Nl	3 VERY LARGE Solvent Accessible VOID(S) in Structur	3 Number of Least-Squares Restraints	3 ALERTS Related to the use of SQUEEZE Suppressed	3 Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600	3 Missing # of Very Strong Reflections in FCF	3 Dataset Contains no Negative Intensities
alert level	PLAT003 ALERT 2 (PLAT153 ALERT 1 (PLAT164_ALERT_4_(PLAT186_ALERT_4_(PLAT232_ALERT_2_(PLAT606_ALERT_4_(PLAT860_ALERT_3_(PLAT869_ALERT_4_(PLAT912_ALERT_4_(PLAT913_ALERT_3_(PLAT961_ALERT_5_(

0	ALERT	level	٩	н	Most likely a serious p	roblem.	- resolve or explain
0	ALERT	level	щ	п	A potentially serious p	roblem,	consider carefully
80	ALERT	level	υ	н	Check. Ensure it is not	caused	by an omission or oversig

11 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

2 ALBRT type 1 CIP construction/syntax error, inconsistent or missing data 6 ALBRT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 5 ALBRT type 3 Indicator that the structure quality may be low 5 ALBRT type 4 Improvement, methodology, query or auggestion 1 ALBRT type 5 Informative message, check



Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs assimited for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica, Lournal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallography, Journal of Cycon Con Le or IUCrDua,* you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 11/08/2016; check.def file version of 04/08/2016



4EF

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

ell: emperature:	a=10.878(2) alpha=90 133 K Calculated	b=36.988 beta=99.7	(7) 73(3) Reported	c=12.156(2) gamma=90
lume	4820.7(16)		4820.6(17)	
ace group	P 21/n		P 21/n	
all group	-P 2yn		-P 2yn	
viety formula	C50 H56 Cl N5 Ti,	C6 H6	C50 H56 C1	N5 Ti, C6 H6
um formula	C56 H62 Cl N5 Ti		C56 H62 C1	N5 Ti
5.	888.43		888.45	
c,g cm-3	1.224		1.224	
	4		4	
1 (mm-1)	0.275		0.275	
000	1888.0		1888.0	
,000	1890.26			
k,lmax	12,43,14		12,43,14	
ref	8489		8467	
nin,Tmax	0.940,0.965		0.985,0.99	3
iin'	0.937			

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.985 Tmax=0.993 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 25.000 Data completeness= 0.997

wR2(reflections) = 0.1912(8467) R(reflections) = 0.0785(4641)

Npar= 576 S = 1.058 The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name ALERT_siert-type_alert_revel. Cilck on the hyperlinks for more details of the test.

Report	Ang.	. Ang	Ang.	Check	Check	Report	Info	
0.140	1.36	0.00779	1.40	15.462	2.932	22	0	
Rint given 0.140 LATO20 ALERT 3 C The Value of Rint is Greater Than 0.12	LAT331_ALERT_2_C Small Average Phenyl C-C Dist C51 -C56	LAT341 ALERT 3 C Low Bond Precision on C-C Bonds	LAT362_ALERT_2_C Short C(sp3)-C(sp2) Bond C44 - C45 .	LAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance	LAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance	LAT911_ALERT 3_C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.595	LAT978_ALERT_2_C Number C-C Bonds with Positive Residual Density.	

Wavelength=0.71073

Bond precision: C-C = 0.0078 A

1 Note Please Check Alert level G PLAT910_ALERT_3_G Missing # of RCF Reflection(s) Below Theta(Min). PLAT961_ALERT_5_G Dataset Contains no Negative Intensities

0 ALERT level A = Most likely a serious problem. creater or explain 0 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefuily 0 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an onisation to versight 2 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

0 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data 3 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 7 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low INERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion 1 ALERT type 5 Informative message, check

refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF, checkCIF was carefully designed to identify strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own minor alcrts point to casily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

Crystallographica Section C or E or HUCrData, you should make sure that full publication checks submitted for publication in IUCr journals (Acta Crystallographica, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation); however, if you intend to submit to Acta A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs arc run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.



Η
A
4

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Wavelength=0.71069

Bond precision: C-C = 0.0031 A

Cell:	a=9.726(5)	b=11.708(5)	c=23.394	ŧ (5)	
	alpha=102.600(5)	beta=90.7	10(5)	gamma=1(7.35	5(5)
Temperature:	133 K					
	Calculated		Reporte	đ		
Volume	2472.8(17)		2472.8(17)		
Space group	P -1		P -1			
Hall group	-P 1		-P 1			
Moiety formula	1 C54 H65 N5 Ti, (0.5(C6 H6)	C54 H65	N5 Ti,	0.5	(C6H6)
Sum formula	C57 H68 N5 Ti		C57 H68	N5 Ti		
Mr	871.03		871.06			
Dx,g cm-3	1.170		1.170			
Z	2		2			
Mu (mm-1)	0.215		0.215			
F000	934.0		934.0			
F000'	934.84					
h,k,lmax	11,14,28		11,14,2	8		
Nref	9707		9524			
Tmin, Tmax	0.921,0.943		0.955,0	.976		
Tmin'	0.904					

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.955 Tmax=0.976 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 25.999 Data completeness= 0.981 wR2(reflections) = 0.0907(9524) R(reflections) = 0.0382(6678)

Npar= 580

S = 0.888

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name. ALERT_atter_type alter_type. Click on the hyperlinks for more details of the test.

υ
level
Alert
•

0.998 Report	3.6 Ratio	C32 Check	1.37 Ang.	3.375 Check	182 Report
PLAT019_ALERT_1_C _diffrn_measured_fraction_theta_full/*_max < 1.0	PLAT220 ALERT 2 C Non-Solvent Resd 1 C Ueq(max)/Ueq(min) Range	PLAT242 ALERT 2 C Low 'MainMol' Ueg as Compared to Neighbors of	PLAT331 ALERT 2 C Small Average Phenyl C-C Dist. C55 -C57 a	PLAT906_ALERT_3_C Large K value in the Analysis of Variance	PLAT911_ALERT_3_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600

@ Alert level G

ALERT_1 G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ	Please	Check
ALERT 1 G The s.u.'s on the Cell Axes are Equal (Note)	0.005	. Bug
ALERT 1 G The s.u.'s on the Cell Angles are Equal (Note)	0.005	Degree
ALERT 2 G Hirshfeld Test Diff (M-X) Til N3	6.7	s.u.
ALERT 4 G centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # $C6$ H6	2	Note
ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min)	12	Note
ALERT 4 G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600	2	Note
ALERT 2 G Number of OMIT records in Embedded RES	'n	Note
ALERT 5 G Dataset Contains no Negative Intensities	Please	Check
ALERT 2 G Number C-C Bonds with Positive Residual Density	7	Note

0	ALERT	level	4		Most likely a serious problem - resolve or explain
0	ALERT	level	щ		A potentially serious problem, consider carefully
ω	ALERT	level	υ	п	Check. Ensure it is not caused by an omission or oversigh
0	ALERT	level	Q	п	General information/check it is not something unexpected

4 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data 6 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 3 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low 1 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion 1 ALERT type 5 Informative message, check

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement minor alerts point to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more sections problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commended upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special details" fields of the the silve these these should normally be commended upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special details" fields of the the should normally be commended upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special details" fields of the the should normally be commended upon in the discussion or experimental section of a paper. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica, Durnal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallography, Journal of Synchrotron Educat*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 11/08/2016; check.def file version of 04/08/2016



repor
heckCIF/PLATON

5

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

0.005 Ang. 0.005 Degree 2 Note 1 Report 5 Note Please Check

O ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain O ALERT level B = A potentially B regious problem, consider carefully 2 ALERT level C = Check: Ensure it is not caused by an omission conversight 6 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

2 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data 0 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 3 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low 1 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion 1 ALERT type 5 Informative message, check

Check Report

7.229 (153 I

PLAT906_ALERT_3_C Large K value in the Analysis of Variance PLAT911_ALERT_3_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600

alert level C

Datablock: shelx

Wavelength=0.71069

Bond precision: C-C = 0.0041 A

Cell:	a=9.665(5)	b=13.418(5)	c=19.977(5)
	alpha=90.629(5)	beta=102.935(5)	gamma=108.410(5)
Temperature:	133 K		
	Calculated	Reporte	ed
Volume	2386.4(16)	2386.4	(16)
Space group	P -1	P -1	
Hall group	-P 1	-P 1	
Moiety formula	C55 H65 N5 Ti	C55 H65	5 N5 Ti
Sum formula	C55 H65 N5 Ti	C55 H65	5 N5 Ti
Mr	843.99	844.02	
Dx,g cm-3	1.175	1.175	
Z	2	2	
Mu (mm-1)	0.221	0.221	
F000	904.0	904.0	
F000'	904.83		
h,k,lmax	11,16,24	11,16,2	24
Nref	9373	9216	
Tmin, Tmax	0.959,0.977	0.975,0	0.992

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.975 Tmax=0.992 AbsCorr = NUMERICAL

0.932

Tmin'

Theta(max) = 25.999 Data completeness= 0.983

wR2(reflections) = 0.1040(9216) R(reflections) = 0.0472(5371)

Npar= 570

S = 0.855

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the
minor alerts point to casily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement
strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more
serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure
refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more
serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a
paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify
outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important

in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no

aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own

Publication of your CIF in IUCr journals

results and, if necessary, seek expert advice.

Crystallographica Section C or E or IUCrData, you should make sure that full publication checks submitted for publication in IUCr journals (Acta Crystallographica, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation); however, if you intend to submit to Acta A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 19/11/2015; check.def file version of 17/11/2015



9

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelx

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

Interpreting this report CIF dictionary No syntax errors found.

Datablock: shelx

Bond precision:	C-C = 0.0073 A	Wavelen	gth=0.71069
Cell:	a=16.628(5) b	0=17.536(5)	C=23.358(5)
	alpha=90 b	oeta=91.495(5)	gamma=90
Temperature:	133 K		
	Calculated	Report	ed
Volume	6809(3)	6809 (3	(
Space group	P 21/n	P 21/n	
Hall group	-P 2yn	-P 2yn	
Moiety formula	C76 H71 B F15 N5 T	ri C76 H7	1 B F15 N5 Ti
Sum formula	C76 H71 B F15 N5 T	ri C76 H7	1 B F15 N5 Ti
Mr	1398.06	1398.0	8
Dx,g cm-3	1.364	1.364	
Z	4	4	
Mu (mm-1)	0.215	0.215	
F000	2896.0	2896.0	
F000'	2898.84		
h,k,lmax	20,21,28	20,21,	28
Nref	12681	12523	
Tmin, Tmax	0.900,0.970	0.984,	0.996
Tmin'	0.871		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.984 Tmax=0.996 AbsCorr = NUMERICAL

Theta(max) = 25.499Data completeness= 0.988 wR2(reflections) = 0.1706(12523) R(reflections) = 0.0846(6103)

Npar= 896

S = 1.032

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name. ALERT_alert-type_alert_reval. Click on the hyperlinks for more details of the test.

ert level C	
ert lev	rel C
	ert lev

• Alert level C	
PLAT026_ALERT_3_C Ratio Observed / Unique Reflections (too) Low	49% Check
PLAT147 ALERT 1 C s.u. on Symmetry Constrained Cell Angle(s)	Please Check
PLAT213 ALERT 2 C Atom C62 has ADP max/min Ratio	3.4 prolat
PLAT220 ALERT 2 C Non-Solvent Resd 1 C Ueq(max)/Ueq(min) Range	4.0 Ratio
PLAT230 ALERT 2 C Hirshfeld Test Diff for F3 C62 .	5.4 s.u.
PLAT341 ALERT 3 C Low Bond Precision on C-C Bonds	0.00728 Ang.
PLAT362 ALERT 2 C Short C(sp3)-C(sp2) Bond C54 - C55 .	1.39 Ang.
PLAT362 ALERT 2 C Short C(sp3)-C(sp2) Bond C55 - C56 .	1.41 Ang.
PLAT906 ALERT 3 C Large K Value in the Analysis of Variance	26.833 Check
PLAT906 ALERT 3 C Large K Value in the Analysis of Variance	4.697 Check
PLAT906 ALERT 3 C Large K Value in the Analysis of Variance	2.063 Check
PLAT911_ALERT_3_C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.600	160 Report
PLAT978 ALERT 2 C Number C-C Bonds with Positive Residual Density.	0 Info

alert level G		
PLAT003 ALERT 2 G 1	Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms	1 Report
PLAT063 ALERT 4 G (trystal Size Likely too Large for Beam Size	0.64 mm
PLAT186 ALERT 4 G 1	'he CIF-Embedded .res File Contains ISOR Records	1 Report
PLAT793 ALERT 4 G P	todel has Chirality at C55 (Centro SPGR)	R Verify
PLAT860 ALERT 3 G 1	Number of Least-Squares Restraints	6 Note
PLAT933 ALERT 2 G 1	Number of OMIT Records in Embedded .res File	1 Note
PLAT961 ALERT 5 G 1	Mataset Contains no Negative Intensities	Please Check

0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain 0 ALERT level B = A potentially a verious problem, consider curstily 13 ALERT level B = Check. Ensure it is not caused by an omission or versight 7 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

1 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data 8 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 7 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low BLERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion 1 ALERT type 5 Informative message, check



Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica, Durnal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallography, Journal of Synchrotron Educat*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the Notes for Authors of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 14/07/2018; check.def file version of 05/06/2018



12. Liste eigener Publikationen

- [1] Synthesis, structures and cytotoxic effects in vitro of cis- and trans-[Pt^{IV}Cl₄(NHC)₂] complexes and their Pt^{II} precursors
 T. Rehm, M. Rothemund, <u>T. Dietel</u>, R. Kempe, R. Schobert, eingereicht bei Dalton Trans, 2019
- [2] *N*,*N*-*Dialkylbenzimidazol-2-ylidene platinum complexes* effects of alkyl residues and ancillary cis-ligands on their anticancer activity.

T. Rehm, M. Rothemund, A. Bär, <u>T. Dietel</u>, R. Kempe, H. Kostrhunova, V. Brabec, J. Kasparkova, R. Schobert, *Dalton Trans*, **2018**, *47*, 17357–17381.

[3] Manganese-Catalyzed Dehydrogenative Alkylation or alpha-Olefination of Alkyl-Substituted N-Heteroarenes with Alcohols.

G. Zhang, T. Irrgang, <u>T. Dietel</u>, F. Kallmeier, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 9131-9135.

- [4] A broadly tunable synthesis of linear alpha-olefins.
 A. Gollwitzer, <u>T. Dietel</u>, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Nat. Commun.* 2017, *8*, 1226.
- [5] Highly Active and Selective Manganese C=O Bond Hydrogenation Catalysts: The Importance of the Multidentate Ligand, the Ancillary Ligands, and the Oxidation State.

F. Kallmeier, T. Irrgang, <u>T. Dietel</u>, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 11806-11809.

[6] Aminopyridinate-FI hybrids, their hafnium and titanium complexes, and their application in the living polymerization of 1-hexene.

I. Haas, <u>T. Dietel</u>, K. Press, M. Kol, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14254-14262.

13. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem akademischen Lehrer

Prof. Dr. Rhett Kempe

für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Möglichkeit, dieses interessante Thema unter hervorragenden Arbeitsbedingungen zu bearbeiten. Weiterhin danke ich ihm für das in mich gelegte Vertrauen, die gewährte große wissenschaftliche Freiheit und die stete Diskussionsbereitschaft.

Ich bedanke mich bei meinem Betreuer Dr. Winfried Kretschmer, dem Leiter der Arbeitsgruppe "Polymerisationskatalyse", für die Unterstützung, Hilfestellung und Diskussionen technischer und wissenschaftlicher Fragen, für die Bereitstellung der Ii-Liganden, die Messungen der GPC-Proben, sowie für das Korrekturlesen meiner Dissertation.

Bei Dr. Johannes Obenauf bedanke ich mich für die Einarbeitung in die Röntgeneinkristallstrukturanalyse.

Weiterhin möchte ich mich bei meinem langjährigen Laborkollegen und Mitarbeiter auf dem Forschungsgebiet der Polymerisationskatalyse Andreas Gollwitzer für die stete Diskussionsbereitschaft und angenehme Zusammenarbeit bedanken.

Allen meinen Praktikanten und besonders meinem Bacheloranten Alexander Goller danke ich für die gute Teamarbeit im Labor und die tatkräftige Unterstützung bei der Synthese der Komplexe und deren Anwendung in der Katalyse.

Bei meinen Laborkollegen Andreas Gollwitzer, Alexander Goller, Patrick Wolff, Dr. Dominic Tilgner, Dr. Martin Friedrich, Dr. Isabelle Haas, Sven Hafke, Heidi Maisel und Simone Hoch bedanke ich mich für die gegenseitige Hilfsbereitschaft und die gute Arbeitsatmosphäre.

Anna Maria Dietel danke ich für die Bereitstellung der getrockneten Lösemittel und die Unterstützung bei der Elementaranalyse.

Vielen Danke auch an die technischen Assistenten Heidi Maisel, Sandra Keller, Simone Hoch, Walter Kremnitz und Christine Fell für die Hilfe bei der Aufrechterhaltung des Laborbetriebs, sowie Marlies Schilling für die freundliche Hilfe in bürokratischen Angelegenheiten. Den Kollegen des Arbeitskreises Dr. Thorsten Irrgang, Dr. Christine Denner, Dr. Awal Noor, Gabriela Hahn, Fabian Kallmeier, Mara Klarner, Dr. Tobias Schwarz, Tobias Schwob, Christina Thiersch, Martin Schlagbauer, Christoph Bäumler, Timon Schönauer, Robin Fertig, Frederik Freitag, Dr. Guoying Zhang, Dr. Toni Hille, Dr. Julia Ewert, Dr. Sadaf Qayuum, Dr. Muhammad Zaheer Yousaf und allen anderen danke ich für die gute Stimmung und die interessanten Gespräche während der letzten Jahre.

Allen Mitarbeitern aus dem Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Birgit Weber danke ich für die Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Für die Messung der 500 MHz-NMRs möchte ich mich bei Fabian Kallmeier und Frederik Freitag, für die Messung der 1GHz-NMRs bei Dr. Kristian Schweimer und für die DSC-Analyse bei Patrick Wolff sowie Christine Fell bedanken.

Ich bedanke mich bei den Mitarbeitern der Chemikalienausgabe, der Elektronikwerkstatt, der Metallwerkstatt und der Glasbläserei für die gute Zusammenarbeit.

Herzlicher Dank gilt meinen Eltern für die unermüdliche Unterstützung und Motivation während meiner gesamten Ausbildung. Auch bedanken möchte ich mich bei meinen Geschwistern Barbara und Andreas sowie Schwiegereltern, Schwäger und Schwägerinnen für den guten Zusammenhalt.

Nicht zuletzt möchte ich mich besonders bei meiner Frau Theresa für die vielen glücklichen Jahre, die liebevolle Unterstützung und endlose Geduld von ganzen Herzen bedanken. Danke auch für die Motivation und aufmunternden Worte, sowie für unsere Tochter Marlene.

Eidesstattliche Versicherung und Erklärung

(§ 8 Satz 2 Nr. 3 PromO Fakultät)

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe (vgl. Art. 64 Abs. 1 Satz 6 BayHSchG).

(§ 8 Satz 2 Nr. 3 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass ich nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden habe.

(§ 8 Satz 2 Nr. 4 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich, dass ich Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. –vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

(§ 8 Satz 2 Nr. 7 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die elektronische Fassung der Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung unterzogen werden kann.

(§ 8 Satz 2 Nr. 8 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass bei Verdacht wissenschaftlichen Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen Selbstkontrolle stattfinden können.

Auerbach, den 29.08.2019

Thomas Dietel