

Chemische Modifikation von Titan- und Zirkonalkoxiden
mit stickstoffhaltigen organischen Liganden

**Strukturelle Untersuchungen mittels Röntgenbeugung an Einkristallen
und NMR-Spektroskopie**

Dissertation

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

unter der Leitung von

O. Prof. Dr. Ulrich Schubert

Institut für Materialchemie der Technischen Universität Wien

Eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Technische Chemie

von

Mag. Helmut Fric

Matr. Nr. 9709024

Alleegasse 9

2540 Bad Vöslau

Wien, Juni 2006

Helmut Fric

Abstract

Preparation of inorganic-organic hybrid materials by sol-gel processing requires the development of organically substituted metal alkoxide derivatives. This work deals with the structural chemistry of titanium and zirconium alkoxide derivatives modified by various amines, diamines and aminoethanol derivatives as well as amide groups.

The reaction of monoamines with $M(OR)_4$ led to the formation of crystalline adducts of the composition $M_2(OR)_8(NHR'R'')_2$ ($M = Ti, Zr$; $R = iPr, Et$; $R' = H, alkyl$; $R'' = alkyl$), in which the metal atoms are bridged by two OR groups and the amine ligands are *trans* to each other. Bonding of the amines is supported by hydrogen bridges to adjacent OR ligands. In solution, 1H -NMR spectra showed time-averaged signals due to rapid site exchange. Amine coordination was evidenced by ^{15}N - and 1H -, ^{13}C -NMR investigations at low temperature.

When diamines, $(H_2NCH_2CH_2)_2NH$ or $(H_2NCH_2CH_2)_3N$ were reacted with $M(O^iPr)_4$, the amines bridge different $M_2(O^iPr)_8$ moieties resulting in chain-like or layered coordination polymers. Coordination of the amino groups and formation of coordination polymers in solution was followed by 1H -, ^{13}C - and ^{15}N -NMR spectroscopy.

When lithiumdiisopropylamid was added to solutions of $M_2(OR)_8(NH_2R'')_2$, oxo clusters of the composition $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NR'')_2$ were obtained. 1H -, ^{13}C - and 7Li -NMR investigations showed that these compounds are not dynamic in solution at room temperature.

Reaction of $Ti(OR)_4$ with different aminoethanol derivatives resulted in the crystalline compounds $[Ti(OR)_3(OR'NH_2)]_2$ ($R = iPr, Et$; $R' = alkylene$). The structures are related to that of the $Ti_2(OR)_8(NHR'R'')_2$ adducts, with the chelating aminoethanolate ligands occupying the position of the neutral amino groups and a neighbouring OR ligand. The structures are not dynamic in solution at room temperature as evidenced by NMR-spectroscopy. The use of $NaTi(O^iPr)_5$ yielded $[Ti(O^iPr)_2(OCH_2CH_2NH_2)_2]_2$ where two additional aminoethanolate ligands bridge the metal centres via their OCH_2 groups. The amino groups of these aminoethanolate ligands are not coordinated.

In contrast to the dimeric titanium compounds, reaction of $Zr(OBu)_4$ with 2-aminoethanol yielded $[Zr(OBu)_3(OCH_2CH_2NH_2)]_6$ which can also be considered to be an adduct of two $Zr(OBu)_4$ molecules to $Zr_4(OBu)_{10}(OCH_2CH_2NH_2)_6$ with chelating bridging aminoethanolate ligands. When the same experiments were carried out with $Zr(O^iPr)_4$, the monomer $Zr(OCH_2CH_2NH_2)_4$ was obtained.

When four equivalents of water were added to $[Ti(OEt)_3(OCH_2CH_2NH_2)]_2$, the hydrolysis product $Ti_8O_6(OEt)_{12}(OCH_2CH_2NH_2)_8$ was obtained, in which the original Ti:aminoethanolate ratio was retained. It can structurally be derived from condensed $[Ti(OEt)_3(OCH_2CH_2NH_2)]_2$ -dimers. The tetrameric oxo cluster $[TiO(O^iPr)(OCHPhCHMeCHNHMe)]_4$ was obtained when $HOCHPhCHMeCHNHMe$ was reacted with $Ti(O^iPr)_4$ and water. It can structurally be derived from tetrameric $Ti_4(OR)_{16}$ ($R = Et, Me$) where four titanium octahedrons are connected via shared edges. In solution every ligand position can clearly be assigned to its 1H -, ^{13}C - and ^{15}N -NMR signals. Two of four OR positions undergo rapid site exchange with free alcohol while the others do not.

Kurzfassung

Die Herstellung anorganisch-organischer Hybridmaterialien über den Sol-Gel-Prozess erfordert die Weiterentwicklung organisch substituierter Metallalkoxide. Diese Arbeit behandelt die Strukturchemie von Titan- und Zirkonalkoxiden, die durch verschiedene Amine, Diamine und Aminoethanolderivate, oder durch Amidgruppen modifiziert sind.

Die Reaktion von Monoaminen mit $M(OR)_4$ führt zur Bildung von kristallinen Addukten der Zusammensetzung $M_2(OR)_8(NHR'R'')_2$ ($M = Ti, Zr$; $R = iPr, Et$; $R' = H, Alkyl$; $R'' = Alkyl$) in denen die Metallatome durch zwei OR-Gruppen verbrückt und die Aminoliganden *trans* zueinander angeordnet sind. Die Anbindung der Amine wird durch Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten OR-Gruppen unterstützt. 1H -NMR-Spektren in Lösung zeigen zeitlich gemittelte Signale aufgrund raschen Austauschs. Die Koordination der Amine wurde durch ^{15}N - sowie 1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen nachgewiesen.

Werden Diamine, $(H_2NCH_2CH_2)_2NH$ oder $(H_2NCH_2CH_2)_3N$ mit $M(O^iPr)_4$ umgesetzt, so verbrücken die Amine verschiedene $M_2(O^iPr)_8$ -Einheiten was zur Ausbildung von kettenförmigen oder schichtartigen Koordinationspolymeren führt. Die Koordination der Aminogruppen sowie die Ausbildung von Koordinationspolymeren in Lösung wurde mittels 1H -, ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Spektroskopie verfolgt.

Wird Lithiumdiisopropylamid zu Lösungen von $M_2(OR)_8(NHR'R'')_2$ zugefügt, so werden Oxocluster der Zusammensetzung $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NR'')_2$ erhalten. 1H -, ^{13}C - und 7Li -NMR-Untersuchungen in Lösung zeigten bei Raumtemperatur kein dynamisches Verhalten der Verbindungen.

Die Reaktion von $Ti(OR)_4$ mit verschiedenen Aminoethanolen führte zu kristallinem $[Ti(OR)_3(OR'NH_2)]_2$ ($R = iPr, Et$; $R' = Alkyl$). Die Strukturen sind mit den $Ti_2(OR)_8(NHR'R'')_2$ -Addukten verwandt, wobei die chelatisierenden Aminoethanolatliganden die Position der neutralen Aminogruppe und einer benachbarten OR-Gruppe besetzen. Die Strukturen sind in Lösung bei Raumtemperatur nicht dynamisch, was durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Der Einsatz von $NaTi(O^iPr)_5$ lieferte $[Ti(O^iPr)_2(OCH_2CH_2NH_2)_2]_2$ bei dem zwei weitere Aminoethanolatliganden die Metallzentren über ihre OCH_2 -Gruppen verbrücken; die Aminogruppen dieser Liganden sind nicht koordiniert. Im Unterschied lieferte die Reaktion von $Zr(OBu)_4$ mit 2-Aminoethanol $[Zr(OBu)_3(OCH_2CH_2NH_2)]_6$ das auch als Addukt zweier $Zr(OBu)_4$ -Moleküle an $Zr_4(OBu)_{10}(OCH_2CH_2NH_2)_6$ beschrieben werden kann; die Aminoethanolatliganden sind verbrückend-chelatisierend gebunden. Wird die gleiche Reaktion mit $Zr(O^iPr)_4$ durchgeführt wird monomeres $Zr(OCH_2CH_2NH_2)_4$ erhalten.

Die Zugabe von vier Äquivalenten Wasser zu $[Ti(OEt)_3(OCH_2CH_2NH_2)]_2$ liefert das Hydrolyseprodukt $Ti_8O_6(OEt)_{12}(OCH_2CH_2NH_2)_8$; das ursprüngliche Ti:Aminoethanolat-Verhältnis ist unverändert. Die Struktur kann von kondensierten $[Ti(OEt)_3(OCH_2CH_2NH_2)]_2$ -Dimeren abgeleitet werden. Der vierkernige Oxocluster $[TiO(O^iPr)(OCHPhCHMeCHNHMe)]_4$ wurde durch die Reaktion von $Ti(O^iPr)_4$ mit $HOCHPhCHMeCHNHMe$ und Wasser erhalten. Die Struktur kann von vierkernigem $Ti_4(OR)_{16}$ ($R = Et, Me$) abgeleitet werden, wo vier

Titanoktaeder über gemeinsame Kanten verbunden sind. Jeder Ligand des Oxoclusters kann in Lösung einem ^1H -, ^{13}C - and ^{15}N -NMR-Signal zugeordnet werden kann. Zwei der vier OR-Gruppen tauschen mit freiem Alkohol aus, die anderen beiden nicht.

Ein Teil der Ergebnisse dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht:

H. Fric, M. Puchberger, U. Schubert: "*Coordination of Mono- and Diamines to Titanium and Zirconium Alkoxides*"; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, im Druck.

H. Fric, U. Schubert: "*Amine adducts of titanium tetraalkoxides*"; *New Journal of Chemistry*, **29** (2005), 232 - 236.

U. Schubert, U. Bauer, H. Fric, M. Puchberger, W. Rupp, V. Torma: "*Modification of Metal Alkoxide Precursors by Organofunctional Bidentate Ligands: Chemical Problems and Opportunities for Materials Syntheses*"; *Materials Research Society Symposia Proceedings*, **847** (2005), 533 - 539.

H. Fric, F.R. Kogler, M. Puchberger, U. Schubert: "*Structural Chemistry of Titanium Alkoxides Substituted by the Chelating Bidentate Ligands Isoeugenolate or 2-Aminoethanolate*"; *Zeitschrift für Naturforschung*, **59b** (2004), 1241 - 1245.

1. EINLEITUNG

1.1	Der Sol-Gel-Prozeß und anorganisch-organische Hybridmaterialien	1
1.2	Die Strukturchemie der Alkoxide der 4. Nebengruppe $M(OR)_4$	7
	Die Strukturen von $Ti_4(OMe)_6(O^iPr)_{10}$ (1) und $Ti_4Cl_2(OMe)_6(O^iPr)_8$ (2)	9
1.3	Aufgabenstellung	15

2. HAUPTTEIL

2.1	Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit Monoaminen	16
2.1.1	Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit 1-Propylamin und 1-Butylamin	16
2.1.1.1	Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NC_3H_7)_2$ (3) und $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NC_4H_9)_2$ (4)	16
2.1.1.2	Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NR)_2$ R= <i>n</i> -Propyl (3), <i>n</i> -Butyl (4)	16
2.1.1.3	NMR- spektroskopische Untersuchung an 3	17
2.1.1.4	NMR-spektroskopische Untersuchung an 4	22
2.1.2	Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit Benzylamin	23
2.1.2.1	Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2C_6H_5)_2$ (5), $Ti_2(OEt)_2(O^iPr)_6(H_2NCH_2C_6H_5)_2$ (5a) und $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2C_6H_5)_2$ (6)	23
2.1.2.2	Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2C_6H_5)_2$ (5) und $Ti_2(OEt)_2(O^iPr)_6(H_2NCH_2C_6H_5)_2$ (5a)	23
2.1.2.3	NMR-spektroskopische Untersuchung an 5	27
2.1.2.4	Kristallstrukturuntersuchung an $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2C_6H_5)_2$ (6)	29
2.1.2.5	NMR-spektroskopische Untersuchung an 6	29
2.1.3	Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit 3-(Triethoxysilyl)propylamin	32
2.1.3.1	Darstellung von $Ti_2(OEt)_2(O^iPr)_6[NH_2(CH_2)_3Si(O^iPr)_3]_2$ (7)	32
2.1.3.2	Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(OEt)_2(O^iPr)_6[NH_2(CH_2)_3Si(O^iPr)_3]_2$ (7)	32
2.1.3.3	NMR-spektroskopische Untersuchung an 7	33
2.1.4	Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit Cyclohexylamin	37
2.1.4.1	Darstellung von $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NC_6H_{11})_2$ (8)	37
2.1.4.2	Kristallstrukturuntersuchung an $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NC_6H_{11})_2$ (8)	37
2.1.4.3	NMR-spektroskopische Untersuchung an 8	38
2.1.5	Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit Piperidin	41
2.1.5.1	Darstellung von $Ti_2(OEt)_8(HNC_5H_{10})_2$ (9)	41
2.1.5.2	Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(OEt)_8(HNC_5H_{10})_2$ (9)	41
2.1.5.3	NMR-spektroskopische Untersuchung an 9	42
2.1.6	Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit Tributylamin	45
2.1.6.1	Darstellung von $Bu_3NH^+ \cdot Ti_2Cl_3(O^iPr)_6^-$ (10)	45
2.1.6.2	Kristallstrukturuntersuchung an $Bu_3NH^+ \cdot Ti_2Cl_3(O^iPr)_6^-$ (10)	45
2.1.7	Zusammenfassung	49
2.2	Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit Diaminen	55
2.2.1	Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit Ethylendiamin	55

2.2.1.1	Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (11) und $\text{Ti}_2(\text{OMe})_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (11a)	55
2.2.1.2	Kristallstrukturuntersuchung an $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (11) und $\text{Ti}_2(\text{OMe})_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (11a)	55
2.2.2	Die Reaktion von $\text{M}(\text{OR})_4$ mit langkettigen aliphatischen Diaminen	61
2.2.2.1	Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$ (12) und $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2] \cdot \text{Toluol}$ (13)	61
2.2.2.2	Kristallstrukturuntersuchung an $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$ (12)	61
2.2.2.3	NMR-spektroskopische Untersuchung an 12	62
2.2.2.4	Kristallstrukturuntersuchung an $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2] \cdot \text{Toluol}$ (13)	66
2.2.2.5	NMR-spektroskopische Untersuchung an 13	66
2.2.3	Die Reaktion von $\text{M}(\text{OR})_4$ mit 3-(Aminomethyl)benzylamin	69
2.2.3.1	Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (14)	69
2.2.3.2	Kristallstrukturuntersuchung an $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (14)	69
2.2.3.3	NMR-spektroskopische Untersuchung an 14	70
2.2.4	Die Reaktion von $\text{M}(\text{OR})_4$ mit N-Methylethylendiamin	73
2.2.4.1	Darstellung von $\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})_2$ (15)	73
2.2.4.2	Kristallstrukturuntersuchung an $\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})_2$ (15)	73
2.2.4.3	NMR-spektroskopische Untersuchung an 15	74
2.2.5	Die Reaktion von $\text{M}(\text{OR})_4$ mit N-(Trimethoxysilylpropyl)ethylendiamin	77
2.2.5.1	Experimentelle Untersuchungen	77
2.2.5.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen	77
2.2.6	Zusammenfassung	80
2.3	Die Reaktion von $\text{M}(\text{OR})_4$ mit Bis(2-aminoethyl)amin und Tris(2-aminoethyl)amin	83
2.3.1	Die Reaktion von $\text{M}(\text{OR})_4$ mit Bis(2-aminoethyl)amin	83
2.3.1.1	Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (16) und $\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (17)	83
2.3.1.2	Kristallstrukturuntersuchung an $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (16)	84
2.3.1.3	NMR-spektroskopische Untersuchung an 16	85
2.3.1.4	Kristallstrukturuntersuchung an $\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (17)	91
2.3.1.5	NMR-spektroskopische Untersuchung an 17	92
2.3.2	Die Reaktion von $\text{M}(\text{OR})_4$ mit Tris(2-aminoethyl)amin	96
2.3.2.1	Darstellung von $[\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]_3[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2 \cdot \text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$ (18) und $[\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]_2[\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{HO}^i\text{Pr})][\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2$ (19)	96
2.3.2.2	Kristallstrukturuntersuchung an $[\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]_3[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2 \cdot \text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$ (18)	96
2.3.2.3	NMR-spektroskopische Untersuchung an 18	98
2.3.2.4	Kristallstrukturuntersuchung an $[\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]_2[\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_7(\text{HO}^i\text{Pr})][\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2$ (19)	104
2.3.2.5	NMR-spektroskopische Untersuchung an 19	105
2.3.3	Zusammenfassung	110

2.4 Die Reaktion von $Ti_2(O^iPr)_8(R)_2$ (R= Monoamin, Ethylendiamin) mit	
<u>Lithiumdiisopropylamid</u>	114
2.4.1 Einführung	114
2.4.2 Die Reaktion von $Ti_2(O^iPr)_8(R)_2$ (R= 1-Butylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Ethylendiamin) mit Lithiumdiisopropylamid	114
2.4.2.1 Darstellung von $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NR)_2$ R= C_4H_9 (20), C_6H_{11} (21), $CH_2C_6H_5$ (22)	114
2.4.2.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NR)_2$ R= C_4H_9 (20), C_6H_{11} (21), $CH_2C_6H_5$ (22)	116
2.4.2.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen an 22	124
2.4.3 Zusammenfassung	125
2.5 Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit Aminoalkoholen	127
2.5.1. Die Reaktion von $Ti(OR)_4$ mit 2-Aminoethanol	127
2.5.1.1 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (23), $Ti_2(OEt)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (24) und $Ti_2(O^iPr)_4(H_2NCH_2CH_2O)_4$ (25)	127
2.5.1.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(O^iPr)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (23) und $Ti_2(OEt)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (24)	127
2.5.1.3 NMR-spektroskopische Untersuchung an 23	129
2.5.1.4 NMR-spektroskopische Untersuchung an 24	129
2.5.1.5 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(O^iPr)_4(H_2NCH_2CH_2O)_4$ (25)	134
2.5.1.6 NMR-spektroskopische Untersuchung an 25	135
2.5.2 Die Reaktion von $Zr(OR)_4$ mit 2-Aminoethanol	139
2.5.2.1 Darstellung von $Zr(OCH_2CH_2NH_2)_4 \cdot 2^iPrOH$ (26) und $[Zr(OBu)_3(OCH_2CH_2NH_2)]_6 \cdot 2 BuOH$ (27)	139
2.5.2.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Zr(OCH_2CH_2NH_2)_4 \cdot 2^iPrOH$ (26)	139
2.5.2.3 Kristallstrukturuntersuchung an $[Zr(OBu)_3(OCH_2CH_2NH_2)]_6 \cdot 2 BuOH$ (27)	142
2.5.2.4 NMR-spektroskopische Untersuchung an 27	143
2.5.3 Die Reaktion von $Ti(OR)_4$ mit 1-Amino-2-propanol und Alaninol	147
2.5.3.1 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_6(OCHCH_3CH_2NH_2)_2$ (28) und $Ti_2(O^iPr)_6(OCH_2CHCH_3NH_2)_2$ (29)	147
2.5.3.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(O^iPr)_6(R)_2$ R=1-Amino-2-propanol (28), Alaninol (29)	147
2.5.3.3 NMR-spektroskopische Untersuchung an 28	148
2.5.3.4 NMR-spektroskopische Untersuchung an 29	148
2.5.4 Die Reaktion von $Ti(OR)_4$ mit 2-Aminoethanol und Wasser	155
2.5.4.1 Darstellung von $Ti_8O_6(OEt)_{12}(H_2NCH_2CH_2O)_8$ (30) und $Ti_4O_4(O^iPr)_4(OCHC_6H_5CHCH_3CHNHCH_3)_4$ (31)	155
2.5.4.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_8O_6(OEt)_{12}(OCH_2CH_2NH_2)_8$ (30)	155
2.5.4.3 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_4O_4(O^iPr)_4(OCHC_6H_5CHCH_3CHNHCH_3)_4$ (31)	161
2.5.4.4 NMR-spektroskopische Untersuchung an 31	162
2.5.5 Zusammenfassung	169

3. ZUSAMMENFASSUNG	175
4. EXPERIMENTALTEIL	
4.1. Arbeitstechniken und Messmethoden	187
4.2. Arbeitsvorschriften und Messergebnisse	189
4.2.1 Darstellung von $Ti_4(OMe)_6(O^iPr)_{10}$ (1)	189
4.2.2 Darstellung von $Ti_4Cl_2(OMe)_6(O^iPr)_8$ (2)	189
4.2.3 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_8(NH_2C_3H_7)_2$ (3)	189
4.2.4 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_8(NH_2C_4H_9)_2$ (4)	189
4.2.5 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2Ph)_2$ (5) und $Ti_2(OEt)_2(O^iPr)_6(H_2NCH_2Ph)_2$ (5a)	190
4.2.6 Darstellung von $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2C_6H_5)_2$ (6)	190
4.2.7 Darstellung von $Ti_2(OEt)_2(O^iPr)_6[NH_2(CH_2)_3Si(O^iPr)_3]_2$ (7)	191
4.2.8 Darstellung von $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NC_6H_{11})_2$ (8)	191
4.2.9 Darstellung von $Ti_2(OEt)_8(NHC_5H_{10})_2$ (9)	192
4.2.10 Darstellung von $Bu_3NH^+ \cdot [Ti^{6+}_2Cl_3(O^iPr)_6]^-$ (10)	192
4.2.11 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_8(NH_2CH_2CH_2NH_2)$ (11) und $Ti_2(OMe)_2(OPr^i)_6(NH_2CH_2CH_2NH_2)$ (11a)	192
4.2.12 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_8[NH_2CH_2CHCH_3(CH_2)_3NH_2]$ (12)	193
4.2.13 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_8[H_2N(CH_2)_6NH_2] \cdot Toluol$ (13)	193
4.2.14 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_8(NH_2CH_2C_6H_4CH_2NH_2)$ (14)	194
4.2.15 Darstellung von $Zr_2(O^iPr)_8(NH_2CH_2CH_2NHMe)_2$ (15)	194
4.2.16 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_4(H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)$ (16)	194
4.2.17 Darstellung von $Zr_2(O^iPr)_4(H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)$ (17)	195
4.2.18 Darstellung von $[Ti_2(O^iPr)_8]_3[N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2 \cdot Ti_2(O^iPr)_8$ (18)	195
4.2.19 Darstellung von $[Zr_2(O^iPr)_8]_2[Zr_2(O^iPr)_8(HO^iPr)]_2[N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2$ (19)	195
4.2.20 Darstellung von $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NC_4H_9)_2$ (20)	196
4.2.21 Darstellung von $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NC_6H_{11})_2$ (21)	196
4.2.22 Darstellung von $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NCH_2C_6H_5)_2$ (22)	196
4.2.23 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (23)	197
4.2.24 Darstellung von $Ti_2(OEt)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (24)	197
4.2.25 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_4(H_2NCH_2CH_2O)_4$ (25)	198
4.2.26 Darstellung von $Zr(OCH_2CH_2NH_2)_4 \cdot 2^iPrOH$ (26)	198
4.2.27 Darstellung von $[Zr(OBu)_3(OCH_2CH_2NH_2)]_6 \cdot 2 BuOH$ (27)	198
4.2.28 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_6(OCHCH_3CH_2NH_2)_2$ (28)	199
4.2.29 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_6(OCH_2CHCH_3NH_2)_2$ (29)	199
4.2.30 Darstellung von $Ti_8O_6(OEt)_{12}(H_2NCH_2CH_2O)_8$ (30)	199
4.2.31 Darstellung von $Ti_4O_4(O^iPr)_4(OCHC_6H_5CHCH_3CHNHCH_3)_4$ (31)	199
5. LITERATURVERZEICHNIS	

1. EINLEITUNG

1.1 Der Sol-Gel-Prozeß und anorganisch-organische Hybridmaterialien

Beim Sol-Gel-Prozess werden durch Polykondensationsreaktionen molekularer Vorstufen in einem flüssigen Medium Oxidnetzwerke geschaffen (Brinker & Scherer, 1990). Dies erlaubt Materialsynthesen ausgehend von einem Sol (kolloidale Lösung von festen Partikeln), aus dem durch fortschreitende Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen ein Gel (amorpher, poröser Festkörper) gebildet wird. Durch Entfernen des im Festkörper („nasses Gel“) eingelagerten Lösungsmittels können amorphe oxidische Materialien erhalten werden. Silikatische Gele stellen die am besten untersuchten Systeme auf dem Gebiet der Sol-Gel-Chemie dar. Die wichtigsten molekularen Vorstufen für diese Systeme sind wässrige Lösungen von Natriumsilikaten („Wasserglas“) oder Siliziumalkoxide. Bei der weiteren Verarbeitung eines Sols oder Gels können Pulver, Fasern oder dichte keramische Werkstoffe erhalten werden. Die wichtigste Anwendung ist jedoch die Herstellung von dünnen Filmen oder Beschichtungen. Generell ist die Sol-Gel-Chemie als sanfte Chemie („chimie douce“) anzusehen, da oxidische Materialien ohne hohe Drucke und Temperaturen erhalten werden können.

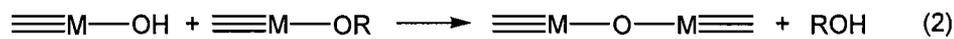
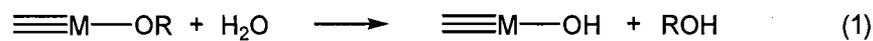
Eine interessante Erweiterung besteht in der Möglichkeit Metallalkoxide $M(OR)_x$ als Ausgangssubstanzen für die Herstellung von Gelen heranzuziehen. Des Weiteren kann eine gemeinsame Reaktion von Metallalkoxiden mit Siliziumalkoxiden erfolgen, wodurch Zweikomponentengelnetzwerke erhalten werden können. Derartige gemischt oxidische Systeme werden auch oft durch Einsatz von molekularen Vorstufen, die beide Anteile des späteren Gelnetzwerkes aufweisen („single-source Precursoren“), hergestellt. Als Beispiel für derartige Vorstufen ist $(RO)_{4-n}Ti[OSi(O^tBu)_3]_n$ ($n= 2-4$) (vgl. Gunji et al., 1998 oder Coles et al., 2000) zu nennen.

Neben der Anwendung in der Sol-Gel-Chemie werden insbesondere Übergangsmetallalkoxide wie $Ti(OR)_4$ ($R=$ Alkyl) auch für MOCVD-Prozesse (metal-organic chemical vapor depositon) eingesetzt, wodurch reine Metalloxide in Form von dünnen Filmen erhalten werden (Hubert-Pfalzgraf, 1987; O'Brien, 1992). Ein entscheidender Vorteil von Metallalkoxiden gegenüber den häufig genutzten Chloriden dieser Metalle, liegt in den niedrigeren ($< 400^\circ C$) Verdampfungstemperaturen (Yokazawa et al., 1968).

(Übergangs-)Metallalkoxide weisen gegenüber den Siliziumalkoxiden eine Reihe von Besonderheiten auf. Aufgrund ihrer, verglichen mit Siliziumalkoxiden niedrigeren Elektronegativität stellen Metallalkoxide starke Lewis-Säuren dar, wodurch ein nukleophiler Angriff an das Metallzentrum, wie er bei Sol-Gel-Reaktionen stattfindet, leichter als bei $Si(OR)_4$ -Verbindungen erfolgt. Ein weiterer, nukleophile Angriffe begünstigender Unterschied besteht in der Möglichkeit vieler Metalle in unterschiedlichen stabilen Koordinationszahlen aufzutreten, was zur Solvatisierung oder zur Aggregation unter Ausbildung von Oligomeren

führt, wodurch die Reaktivität stark beeinflusst wird. Generell ist die Reaktivität vieler Metallalkoxide gegenüber Wasser so hoch, dass oftmals sofortige Niederschlagsbildung statt Gelbildung stattfindet. Die Hydrolysegeschwindigkeit von $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ist etwa 10^5 mal schneller als die von $\text{Si}(\text{OR})_4$ bei gleichem Alkylrest R (Schubert & Hüsing, 2004). Bei den stets als Monomer ($\text{Si}(\text{OR})_4$ -Tetraeder) und nie solvatisiert vorliegenden Siliziumalkoxiden werden hingegen oftmals Katalysatoren benötigt um die Reaktionsgeschwindigkeit soweit zu erhöhen, dass Gelierung stattfinden kann.

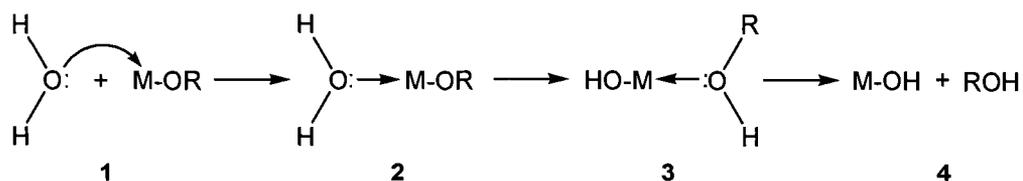
Der Ablauf der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen bei Metallalkoxiden entspricht weitgehend denen der Siliziumalkoxide: In einer Additions-Eliminierungsreaktion werden im Hydrolyseschritt (Gl. 1) die Alkoxidgruppen schrittweise zum Teil oder vollständig gegen Hydroxogruppen substituiert. Durch die in weiterer Folge stattfindende Kondensation der Einheiten unter Ausbildung von Metalloxidbrücken werden entweder Alkohol (Gl. 2) oder Wasser freigesetzt (Gl. 3).



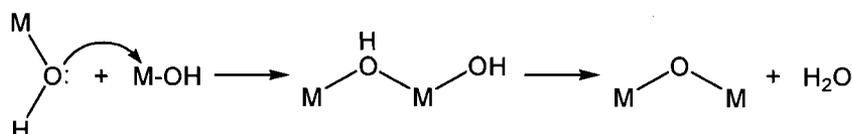
Da Hydrolyse und Kondensation stets nebeneinander gleichzeitig ablaufen, kann die Sol-Gel-Reaktion nicht durch voneinander unabhängige Reaktionsabläufe beschrieben werden.

Im Sol liegen dementsprechend viele verschiedene Spezies vor, wodurch das System als weitaus komplizierter anzusehen ist, als durch die Gleichungen angegeben. Bei Livage et al. (1988), Sanchez et al. (1988) und Livage & Henry (1988) wird bei der Hydrolysereaktion in einem neutralen Medium ein nukleophiler Substitutionsmechanismus in drei Schritten vorgeschlagen.

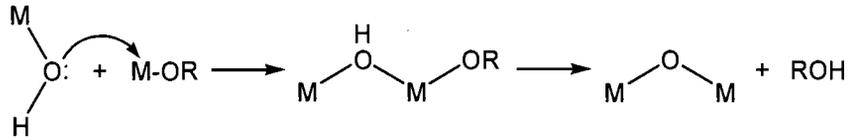
Im Schritt 1 findet die nukleophile Addition eines Wassermoleküls an das elektropositive Metallzentrum statt, wobei ein Übergangszustand 2 durchlaufen wird, bei dem die Koordinationszahl des Metalls erhöht ist. Es folgt der Protonentransfer vom Wassermolekül zu einer benachbarten Alkoholatgruppe 3, wodurch ein Alkoholmolekül abgespalten werden kann und das Metallhydroxid 4 verbleibt.



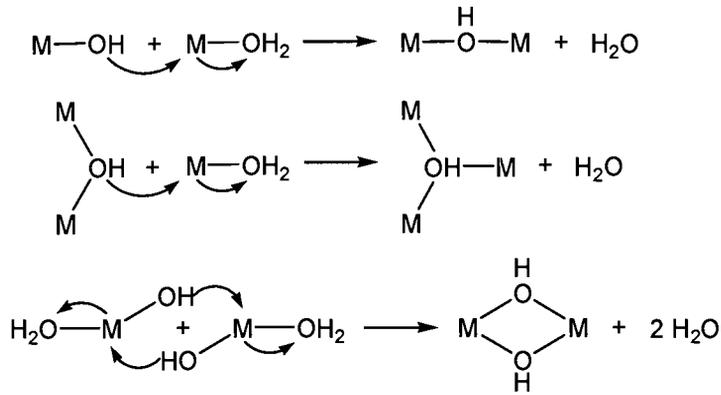
(Poly-)Kondensation von Metallalkoxiden kann nach drei unterschiedlichen Mechanismen ablaufen. Die *Oxolation* ist ein zweistufiger Additions-Eliminierungsprozess. Durch Eliminierung eines Wassermoleküls verbleibt eine M-O-M-Oxobrücke.



Wird anstelle eines Wassermoleküls ein Alkohol abgespalten, so spricht man von *Alkoxolation*.



Die *Olation* ist ein Kondensationsprozeß bei dem eine Hydroxobrücke zwischen zwei Metallzentren ausgebildet wird. Diese nukleophile Additionsreaktion findet dann statt, wenn das Metallzentrum zwar koordinativ ungesättigt ist, die Koordinationszahl jedoch durch Koordination eines Lösungsmittelmoleküls erhöht wird. Durch Eliminierung dieser Solvensmoleküle (häufig Alkohol oder Wasser) können Hydroxobrücken ausgebildet werden (Ardon et al., 1987).



Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen bei sowohl Siliziumalkoxid-, als auch Metallalkoxidsystemen werden durch eine Reihe von Parametern beeinflusst. Darunter fallen vor allem die Art der molekularen Vorstufe, das Verhältnis von Alkoholatgruppe zu Wasser, die Art des Lösungsmittels (meist Alkohol), die Temperatur, der pH-Wert und die relative sowie absolute Konzentration der Komponenten in der Reaktionslösung (Schubert & Hüsing, 2004). Als zusätzlicher Parameter bei Metallalkoxiden muss der Oligomerisationsgrad sowie eine mögliche Solvatation der $\text{M}(\text{OR})_x$ oder generell das Vorliegen von verschiedenen Spezies im Gleichgewicht miteinander beachtet werden. Bei der Kondensation entstehen nach Hench & West (1990) aus zunächst monomeren Metallhydroxiden kleine kolloidale Teilchen. Diese Partikel weisen eine Größe zwischen 1 und 100 nm auf. Nach Iler (1986) erfolgt die Polykondensation des Sols zum Gel für Siliziumalkoxide in drei Schritten: Polykondensation von monomeren Einheiten zu größeren Partikeln, gefolgt von Partikelwachstum sowie von der Verknüpfung zu Polymeren, wodurch ein festes Oxidnetzwerk (Gel) ausgebildet wird. Bei einem Gel handelt es sich um ein amorphes, dreidimensional unendliches Netzwerk mit lösungsmittelgefüllten Poren unterschiedlicher Größe. Ist das Lösungsmittel Alkohol, wie es häufig der Fall ist, da er bei Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen freigesetzt wird, liegt nach Hench & West (1990) ein *Alkogel* vor. Wird das Entfernen der Porenflüssigkeit durch Verdampfen unter Normalbedingungen durchgeführt, so verursachen Kapillarspannungen ein starkes Schrumpfen des Gelnetzwerks, das zu Spannungsrissen sowie zum Zerfall des amorphen Feststoffes führen

Ich danke für die Unterstützung

Hiermit möchte ich mich bei O. Prof. Dr. Ulrich Schubert bedanken, der mich als Mineralogen und Kristallographen ohne präparative Erfahrung in seiner Arbeitsgruppe aufgenommen hat. Auch eine Anstellung als Projektassistent (FWF) über den gesamten Zeitraum der Dissertation ist nicht selbstverständlich. Ich danke Ihnen.

Besonderer Dank gilt Dr. Michael Puchberger, unseren NMR-Administrator, mit dem ich mich anfangs ausschließlich auf fachlicher Ebene, bald auch auf privater Ebene immer gerne und gut unterhalten habe. Vielen Dank für das Einrichten der exotischeren Kerne (^7Li und ^{15}N) am NMR-Spektrometer, die die Vielzahl meiner Röntgenstrukturen mit der Seite des für die Sol-Gel-Chemie wichtigen Lösungsverhaltens in Übereinstimmung gebracht haben. Ohne deinen Einsatz beim Diskutieren aller Ergebnisse wäre diese Arbeit wohl nicht so geworden wie sie jetzt ist.

Ich bedanke mich auch bei den hilfsbereiten Kollegen der Arbeitsgruppe Schubert an der TU Wien, insbesondere bei Guido, Dini, Sorin, Ralf, Phillip, Claudia F., Christian und Christoph. Aber auch allen anderen Mitarbeitern sei Dank, die ich wahrscheinlich oft durch meinen Humor zu verwunderten Blicken verleitet habe.

Besonders gerne besuchte ich die im fünften Stock beheimatete DI. Dr. Eva Becker, da dort nette Ansprache und gute Ideen für meine Arbeit wenn auch nicht gerade der beste Kaffee Wiens zu Hause war. Vielen Dank für auch für das Praktikum bei dir.

Schön war auch der fachliche und private Austausch mit den Kollegen meines „alten“ Instituts für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien. Besonderer Dank gilt dabei Ao. Prof. Dr. Manfred Wildner, Dr. Uwe Kolitsch, Ao. Prof. Dr. Gerald Giester und natürlich Mag. Karolina Schwendtner, die mich durch Messungen unterstützten und deren Gesellschaft gerne zum Verweilen am Institut eingeladen hat.

Nicht vergessen werden darf die Unterstützung durch meine Familie, Schwiegerfamilie und meine Freunde, allen voran durch Mag. (FH) Florian Egger, der schon seit der Schulzeit immer ein offenes Ohr für mich hat.

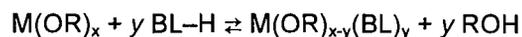
Meiner Verena möchte ich hiermit besonderen Dank aussprechen, da sie mir meine Begeisterung und Leidenschaft für die Kristallographie immer nachgesehen hat, und mich in allen Stadien dieser Arbeit, wie auch schon im Magisterstudium und bei der Diplomarbeit, immer unterstützt hat. Danke für dein Verständnis und deine aufmunternden Worte wenn das (Synthese-)Glück mal auf sich warten ließ.

kann. Das über diesen Weg hergestellte trockene pulverförmige Gel wird als *Xerogel* bezeichnet; es weist jedoch lediglich einen geringen Grad an Porosität verglichen mit dem nassen Gel auf. Durch spezielle Methoden, wie durch Trocknung mit überkritischen Fluiden die die Kapillarkräfte ausschalten, kann die Poren- und Netzwerkstruktur des nassen Gels weitgehend konserviert werden. Die Porenflüssigkeit wird dabei gegen Luft ausgetauscht, wodurch so genannte *Aerogele* erhalten werden. Sie weisen eine hohe Porosität auf.

Sollen Metallalkoxide zur Herstellung von Metalloxidnetzwerken herangezogen werden, so muss die Reaktivität der molekularen Vorstufen durch die Zugabe von chemischen Additiven herabgesetzt werden. Solche Additive können Lösungsmittel (Chen et al., 1986) und nach Leautic et al. (1989), Sanchez et al. (1992) und Sanchez & Ribot (1994) vor allem komplexierende organische Liganden sein. Gerade komplexierende Liganden werden auch dazu eingesetzt um molekulare Vorstufen für CVD-Anwendungen zu erhalten, da die somit erhaltene koordinative Sättigung Aggregation erschwert und damit die Flüchtigkeit der Verbindung erhöht (Roeder et al., 1996; Beach & Vallet, 1996; Jones et al., 1998).

Durch den Einsatz von chemischen Additiven können auch in Metallalkoxidsystemen transparente Sole und Gele erhalten werden. Die höhere Reaktivität von Übergangsmetallalkoxiden gegenüber nukleophilen Reaktionen, wie Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen kann somit durch chemische Modifikation der molekularen Vorstufe herabgesetzt werden. Die chemische Modifikation wird durch Ersatz einer oder mehrerer Alkoxidliganden durch schwerer hydrolysierbare Gruppen erreicht, die nicht nur stärker an das Metallzentrum gebunden sind (z.B.: Chelateffekt bei zweizähligen organischen Liganden), sondern auch Koordinationsstellen am Metallzentrum blockieren. Bei Einwirkung von Wasser werden die verbliebenen Alkoholatgruppen bevorzugt hydrolysiert (Sanchez et al., 1988; Sanchez & Livage, 1990).

Zweizählige Liganden werden durch Substitutionsreaktionen in das System eingebracht; häufig zu diesem Zweck eingesetzte zweizählige organische Liganden (BL) sind Carboxylate oder β -Diketonate. Durch Substitution von Alkoholatliganden gegen anionische zweizählige Liganden wird eine neue molekulare Vorstufe geschaffen. Des Weiteren wird dadurch eine Baueinheit in das System eingebracht, die den Aufbau des Gelnetzwerks beeinflussen kann. Die neue molekulare Vorstufe ist ein Metallkomplex $M(OR)_{x-y}(BL)_y$ und weist eine von $M(OR)_x$ abweichende Struktur sowie eine niedrigere Reaktivität auf. Die Stabilität der Komplexverbindung ist durch folgendes Gleichgewicht gegeben.



Zwei- oder mehrzählige Liganden sind aufgrund des Chelateffekts weitaus stärker an das jeweilige Metallzentrum gebunden als einzählige Liganden. Aber selbst durch den Einsatz von neutralen einzähligen organischen Liganden kann zumindest eine Koordinationsstelle am Metallzentrum blockiert werden, wodurch die Reaktivität der molekularen Vorstufe verändert wird. Nichtsdestotrotz kann eine, zumindest teilweise Abspaltung der organischen Liganden wegen der Koordinationsgleichgewichte nicht verhindert werden. Zweizählige Liganden können auch stereochemisch die Angriffspunkte für nukleophile Reaktionen

(Hydrolyse und Kondensation) bestimmen; die Gelierung wird durch den niedrigeren Anteil an Quervernetzung begünstigt, da weniger Alkoholatgruppen im System vorhanden sind. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit der Niederschlagsbildung herabgesetzt.

Des Weiteren kann die Mikrostruktur des Materials durch Wahl eines entsprechenden Liganden beeinflusst werden. Der Einsatz von organischen Liganden kann auch dazu verwendet werden um Funktionalitäten in das System einzubringen, die Auswirkung auf die die Materialeigenschaften haben.

Der größte Vorteil der Sol-Gel-Chemie gegenüber anderen Methoden liegt in der Möglichkeit aufgrund der milden Reaktionsbedingungen anorganisch-organische Hybridmaterialien herzustellen. Dies wird durch Verwendung von anorganischen und organischen molekularen Baueinheiten erreicht. Der Vorteil dieser Materialien liegt in der Kombination der typischen Materialeigenschaften organischer Verbindungen wie Funktionalisierbarkeit und Zähigkeit mit typisch anorganischen Charakteristika wie Härte oder thermische und chemische Beständigkeit. Somit können Materialien mit neuartigen Materialeigenschaften geschaffen werden, die über andere Methoden der Materialsynthese nicht zugänglich sind. Werden organische Gruppen in anorganische Sol-Gel-Systeme eingebracht, so können sie eine Reihe unterschiedlicher Funktionen innehaben. Neben der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktanten, der Rheologie des Sols (wichtig für Beschichtungen oder Sprayverfahren) kann auch die Mikrostruktur beeinflusst werden. Die organische Gruppe kann jedoch auch für eine Modifizierung oder Funktionalisierung im Gelnetzwerk eingelagert werden; das Material besteht dann aus einem von organischen Gruppen durchsetzten anorganischen Netzwerk.

Die somit eingebrachten organischen Funktionalitäten können für unterschiedliche Zwecke verwendet werden, z.B. für Katalysatoren, Sensoren oder Modifizierung der optischen Eigenschaften. Anorganisch-organische Hybridmaterialien können in zwei Gruppen eingeteilt werden. So können die organischen Komponenten in eine anorganisch Matrix eingebettet sein oder umgekehrt. Der Zusammenhalt wird durch lediglich schwache Wechselwirkungen ausgebildet. Die zweite Möglichkeit liegt in der Verbindung beider Spezies über eine stabile kovalente Bindung wie es bei durch organische Liganden modifizierten Metallalkoxiden der Fall ist. Voraussetzung ist die Anbindung der organischen Gruppe über eine hydrolysestabile Bindung an die das Oxidnetzwerk ausbildende Komponente. Werden Alkoxidgruppen partiell gegen einfache organische Gruppen wie Alkyl- oder Arylgruppen ausgetauscht, so nimmt der Vernetzungsgrad des durch die Sol-Gel-Reaktion gebildeten Oxidnetzwerks ab.

Insbesondere interessant ist die Verwendung von molekularen Vorstufen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{XR}'\text{Si}(\text{OR})_3$, deren organische Gruppe (R') eine Funktionalität (X) aufweist. Einige häufig verwendete Organotrialkoxysilane weisen polymerisierbare Gruppen (reaktive Doppelbindungen) auf, wodurch Hybridpolymere geschaffen werden können. Weitere Funktionalitäten sind vor allem Koordinationsstellen für Metalle oder Metallkomplexe und potentielle Verknüpfungspunkte für organische Reaktionen, wie Amino-, Thio- oder

Epoxyfunktionalitäten. In der Sol-Gel-Chemie sind vor allem einfachsubstituierte Alkoxysilane $R'Si(OR)_3$ in Verwendung. Diorganodialkoxysilane der allgemeinen Zusammensetzung $R'_2Si(OR)_2$ finden bevorzugt in der Silikonchemie Verwendung.

1.2 Die Strukturchemie der Alkoxide der 4. Nebengruppe

M(OR)₄

Die Alkoxide M(OR)₄ (M= Ti, Zr, Hf) neigen aufgrund ihres ausgeprägt Lewis-sauren Charakters in Verbindung mit der Lewis-Basizität ihrer Alkoholatgruppen zur Aggregation durch Ausbildung von Alkoholatbrücken zwischen zwei oder drei Metallatomen. Ein Grund dafür ist, dass die Valenz des Metalls niedriger als seine bevorzugte Koordinationszahl, was die Tendenz zur Bildung von Oligomeren [M(OR)₄]_n unterstützt. Der Oligomerisierungsgrad des Alkoxids bestimmt, bedingt durch die Abstättigung der Koordinationssphäre des Metalls, seine physikalischen Eigenschaften sowie seine chemische Reaktivität. So weisen koordinativ ungesättigte Spezies eine weitaus höhere Reaktivität bei Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen auf als koordinativ gesättigte Spezies. Nach Bradley (1958) soll die vom jeweiligen Metall bevorzugte Koordinationsumgebung durch einen möglichst geringen Grad von Oligomerisierung erreicht werden. Die Tendenz Alkoxidbrücken auszubilden nimmt mit dem Radius des Metalls zu. Das Ausmaß der Aggregation oder Oligomerisierung nimmt mit steigender räumlicher Inplatznahme der Alkoxo- bzw. Aryloxogruppen ab, was auf eine Abschirmung des Metallzentrums zurückzuführen ist. Bradley et al. (1952) und Mehrotra (1954) beschreiben das Abnehmen der molekularen Aggregation bei isomeren Vertretern der Summenformel Ti(OC₅H₁₁)₄ von 1,4 bis zu 1,0 mit zunehmender Verzweigung der Alkylreste, bzw. bei Zr(OC₅H₁₁)₄ von 3,3 bis 1,0. In gleicher Weise nimmt auch der Siedepunkt dieser Vertreter ab.

So wird bei Titanalkoxiden durch μ_3 -OR- und μ_2 -OR-Verbrückungen für alle Metallatome oktaedrische Koordination erhalten, wie durch Kristallstrukturuntersuchungen an Ti(OMe)₄ und Ti(OEt)₄ festgestellt werden konnte (Ibers, 1963; Wright & Williams, 1968). In der Festkörperstruktur werden somit vierkernige Moleküle der allgemeinen Zusammensetzung Ti₄(OR)₁₆, bzw. Ti₄(μ_3 -OR)₂(μ_2 -OR)₄(OR)₁₀ erhalten (Abb. 1).

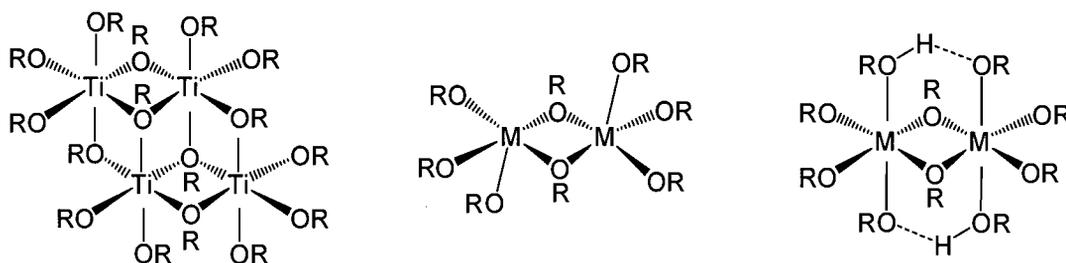


Abb. 1 Die verschiedenen Aggregate und Alkoholsolvate von M(OR)₄; R=Alkyl

Vier deutlich verzerrte Titanoktaeder sind über Kanten verknüpft, wobei die Ti–O-Abstände der μ_3 -verbrückten Alkoholate länger als die der μ_2 -verbrückten Alkoholate sind. Die M–O-Abstände der endständigen Gruppen sind durchwegs am kürzesten. Nach Babonneau et al. (1988) liegt bei Ti₄(OEt)₁₆ in Lösung ein Gleichgewicht zwischen oktaedrisch koordinierten Ti-Atomen wie in der Festkörperstruktur, und fünffach koordinierten Ti-Atomen wie bei dreikernigem Ti₃(OEt)₁₂ vor, wie durch XANES- und EXAFS-Untersuchungen gezeigt werden

konnte. Sterisch anspruchsvollere Alkylreste führen zur Ausbildung von Dimeren mit fünffach koordinierten Zentralatomen (Abb. 1) wie in kristallinem $\text{Ti}(\text{OCH}_2^i\text{Bu})_4$ (Boyle et al., 1997), $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3(\text{O}-2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ (James et al., 1998) oder $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3(\text{O}-2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3)$ (Click et al., 1999). Des Weiteren liegt $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2$ ebenfalls als dimere Verbindung vor (Fisher et al., 1993), wobei hier neben sterischen Gründen möglicherweise auch ein elektronischer Einfluss des Alkoholats vorhanden ist. Bei den dimeren Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Ti}(\text{OR})_4]_2$ sind die Übergangsmetallatome fünffach koordiniert; demnach sind zwei trigonale Bipyramiden über eine gemeinsame Kante zur dimeren Struktur verknüpft.

Noch sperrigere Substituenten führen zur Ausbildung monomerer Verbindungen, wie bei $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})(\text{OCPh})_3$ (Mahrwald et al., 1996), $\text{Ti}(\text{O}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4$ (Durfee et al., 1985) oder $\text{Ti}(\text{temp})_4$ (temp=2,3,5,6,-tetramethylphenoxy) und $\text{Ti}(\text{tbp})_4$ (tbp=2-*tert*-butylphenoxy) (Toth & Stephan, 1991). Bei Zirkonalkoxiden erhielten Samuels et al. (1993) die monomere Verbindung $\text{Zr}(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_4$ mit tetraedrischer Koordination des Zr-Atoms. Generell muss stets davon ausgegangen werden, dass Gleichgewichte zwischen verschiedenen molekularen Aggregaten in Lösung vorliegen, wobei der Art des Lösungsmittels dabei strukturdirektierend wirkt. So sind sowohl nach Caughlan et al. (1951), als auch nach Bradley & Holloway (1968) mono-, di-, aber auch trimere Vertreter von $\text{Ti}(\text{OR})_4$ (R= Me, Et, ⁱBu) in benzolischer Lösung miteinander im Gleichgewicht. Die trimere Spezies tritt dabei bei Raumtemperatur bevorzugt auf. Wird die räumliche Inplatznahme der Alkylreste durch den Einsatz von OⁱPr- oder OⁱBu-Gruppen erhöht, so werden nach Babonneau et al. (1988) und Boyle et al. (1997) monomere Spezies beobachtet.

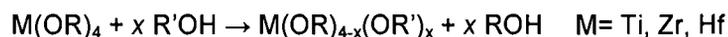
Liegen die Übergangsmetallalkoxide hingegen in alkoholischer Lösung vor, so werden aufgrund der Wechselwirkung mit dem Lewis-basischen Lösungsmittel keine Alkoholatbrücken ausgebildet; der Grad der Aggregation bzw. Oligomerisation wird herabgesetzt. Es kommt zur Ausbildung von Alkoholaddukten, deren Stabilität mit der Lewis-Basizität des Lösungsmittels und dem Lewis-sauren Charakter sowie mit der Koordinationszahl des Metalls ansteigt (Bradley et al., 2001).

Turevskaya & Turova (1977) berichten von dimerem Titanethoxid in Form eines Alkoholaddukts der Zusammensetzung $\text{Ti}_2(\text{OEt})_8(\text{HOEt})_2$ bei niedrigen Temperaturen in Lösung (Abb. 1). Im Unterschied dazu liegt in kristallinem Zustand das Tetramer $\text{Ti}_4(\mu_3\text{-OR})_2(\mu_2\text{-OR})_4(\text{OR})_{10}$ (Abb. 1) vor. Somit scheint in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dimeren Alkoholaddukt und tetramerer alkoxidverbrückter Spezies sowie einer Reihe anderer Spezies vorzuliegen.

In kristalliner Form werden bei Vaartstra et al. (1990) und bei Veith et al. (1997) dimere Alkoholaddukte der Alkoxide $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ und $\text{Hf}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ der allgemeine Zusammensetzung $\text{M}_2(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{HO}^i\text{Pr})_2$ (M= Zr, Hf) beschrieben. Zwei oktaedrisch koordinierte Metallatome sind über zwei Alkoxidbrücken miteinander verbunden, wodurch ein $\text{M}_2(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_2$ -Ring aufgebaut wird (Abb. 1). Äquatorial zu diesem Ring sind vier endständige Alkoholate; axial darauf befinden sich pro Metall je ein Alkoholatligand und ein Alkoholigand.

Der neutrale Alkoholigand ist zusätzlich durch eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ O-H...O in seiner Position stabilisiert. Durch den Zusatz von Li(OⁱPr)₄ zu einer Lösung von Hf₂(OⁱPr)₈(HOⁱPr)₂ wird von Veith et al. (1997) $[\{\text{LiHf}(\text{O}^i\text{Pr})_5\}_2]$ erhalten, wobei die Li-Atome zwischen den beiden axialen Alkoholatliganden zu liegen kommen. Dies zeigt die Stabilität sowie die bevorzugte Ausbildung des dimeren Strukturtyps. Es muss davon ausgegangen werden, dass eine gleichartige Alkoholadduktstruktur auch für Ti(OⁱPr)₄ vorliegt, ein Nachweis konnte sowohl kristallographisch als auch spektroskopisch bis dato nicht erbracht werden. Moran et al. (1998) fanden durch IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen an Ti(OⁱPr)₄ das gleichzeitige Vorliegen von monomeren und assoziierten Spezies in Lösung; ein Nachweis von schwach gebundenen Alkoholen ist spektroskopisch schwierig.

Das Lewis-saure Verhalten des Titans und, damit verbunden, seine Tendenz Addukte zu bilden, kann durch Einsatz von elektronegativen Substituenten noch gesteigert werden. So berichten Campell et al. (1994) von kristallinem Ti₂(OR_F)₈(ROH)₂ (OR_F= Fluoralkoxid; R= Et, ⁱPr); Svetich & Voge (1972) erhielten Ti₂(OPh)₈(HOPh)₂ ebenfalls in Form von Einkristallen. Die Alkoholaddukte sind möglicherweise Zwischenprodukte bei Austauschreaktionen der Alkoxidgruppen. Die Alkoholaustauschreaktion formuliert sich allgemein nach:



Durch nukleophilen Angriff des R'OH auf das Lewis-saure Übergangsmetallzentrum in Verbindung mit Protonenübertrag von R'OH nach OR und darauf folgender Eliminierung des ROH, findet die Alkoholaustauschreaktion statt. Jeder elektronische Effekt, der die Lewis-Säureeigenschaften des Metalls bzw. die Lewis-Basizität des R'OH gegenüber RO erhöht, erleichtert die Alkoholaustauschreaktion.

Festkörperstrukturen von frühen Übergangsmetallalkoxiden bei denen teilweise Alkoholaustausch zu beobachten ist, wurden schon von Witters & Caughlan (1965) anhand von Ti₄(OMe)₄(OEt)₁₂ beschrieben, wobei die μ₃- und μ₂-Positionen am Molekül durch das kurzkettigere Alkoholat eingenommen werden. Der Strukturtyp Ti₄(μ₃-OR)₂(μ₂-OR)₄(OR)₁₀ bleibt durch die Alkoholaustauschreaktion unverändert. Nach Biechel et al. (2004) laufen bei verbrückenden Alkoholatpositionen bevorzugt Alkoholaustauschreaktionen ab. Dieses Verhalten ist nach Henry (2003) und Weymann-Schildknecht & Henry (2001) von der negativeren Partialladung des Alkoxoliganden in verbrückenden Positionen verglichen mit endständigen Positionen abzuleiten. Biechel et al. (2004) fanden, dass die Partialladung eines O-Atoms umso negativer ist, je größer die Anzahl seiner Bindungspartner ist. Die Bindungslängen, an denen das O-Atom beteiligt ist folgen diesem Trend: sie werden umso länger, je mehr Bindungspartner beteiligt sind.

Die Strukturen von Ti₄(OMe)₆(OⁱPr)₁₀ (1) und Ti₄Cl₂(OMe)₆(OⁱPr)₈ (2)

Im Rahmen dieser Arbeit konnten als Nebenprodukt einer Reaktion von Ti(OⁱPr)₄ mit N-(Trimethoxysilylpropyl)ethylendiamin bei tiefen Temperaturen Einkristalle eines weiteren Alkoxids gefunden werden bei dem teilweiser Alkoholaustausch stattgefunden hat. Die

Verbindung $Ti_4(\mu_2-OMe)_6(O^iPr)_{10}$ (1) (Abb. 2) stellt einen bisher nicht bekannten Strukturtyp bei den Titanalkoxiden dar. Auch hier werden die verbrückenden Positionen von Methanolaten eingenommen; die Schweratomvektoren bilden eine verdrehte zick-zack-Kette aus. Während die beiden zentralen Ti-Atome oktaedrisch von vier verbrückenden Methanolaten und zwei endständigen O^iPr -Gruppen koordiniert sind, sind die das Molekül nach außen begrenzenden Ti-Atome von zwei verbrückenden Alkoholaten und drei endständigen Isopropanolaten lediglich fünffach koordiniert. Eine derart geringe Koordinationszahl ist nicht ungewöhnlich. Hier erscheint dies jedoch verwunderlich, da unterschiedliche Alkohole im Überschuss vorhanden sind, die zur Ausbildung von Alkoholaddukten verwendbar wären.

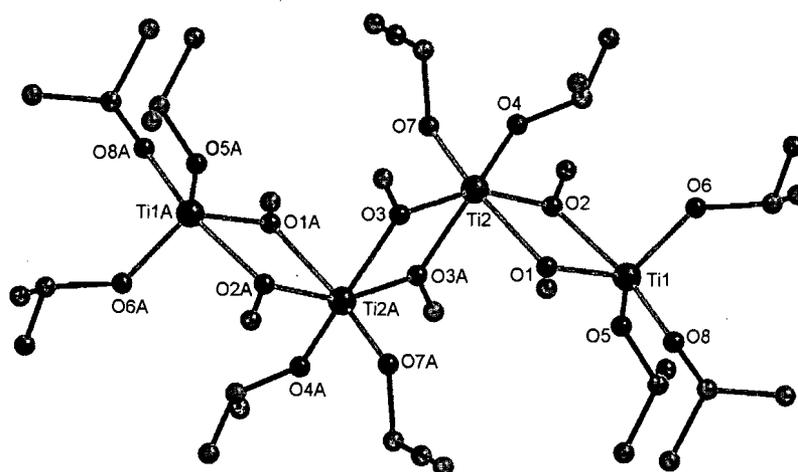


Abb. 2 Fünf- und sechsfach koordinierte Ti-Atome bei $Ti_4(\mu_2-OMe)_6(O^iPr)_{10}$ (1)

Barnhart et al. (1994) beschreiben eine verwandte Struktur der Zusammensetzung $Th_4(O^iPr)_{16}(Pyridin)_2$. Obwohl alle interatomaren Abstände aufgrund des anderen Metalls durchwegs bedeutend länger sind, bilden auch hier vier Metallatome eine verdrehte zick-zack-Kette aus. Die verbrückenden Positionen werden jedoch durch Isopropanolatliganden eingenommen. Des weiteren sind die nach außen begrenzenden Th-Atome durch die Koordination von Pyridin oktaedrisch. Interessant in diesem Zusammenhang ist weiters das dimere Vorliegen von $Th_2(\mu_2-O^iPr)_2(O^iPr)_6(Pyridin)_2$ analog zu den bei den frühen Übergangsmetallalkoxiden auftretenden dimeren Verbindungen.

Eine Möglichkeit um die Lewisäureeigenschaften der Metallalkoxide zu erhöhen ist ein teilweiser Ersatz der Alkoholatreste durch Cl. So beschreiben Gau et al. (1997) sowohl monomere als auch dimere Addukte bei der Reaktion von $TiCl_3(O^iPr)$ mit THF, Benzaldehyd oder Methylbenzoat.

Nunes et al. (2003) beschreiben ein dimeres Alkoholaddukt der Zusammensetzung $Ti_2Cl_2(\mu_2-O^iPr)_2(O^iPr)_4(HO^iPr)_2$ (Abb. 3). Auch hier sind die beiden Ti-Atome durch verbrückende Alkoholate verbunden. Die Cl-Atome sind äquatorial bezogen auf den $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring orientiert; axial auf den Ring stehen in *trans*-Orientierung je ein Alkoholat-, wie

auch ein Alkoholligand, die über eine Wasserstoffbrückenbindung miteinander wechselwirken. Wird $TiCl(O^iPr)_3$ mit zehn Äquivalenten MeOH zur Reaktion gebracht, so können Einkristalle der Zusammensetzung $Ti_4Cl_2(\mu_3-OMe)_2(\mu_2-OMe)_4(O^iPr)_8$ (**2**) in geringer Ausbeute isoliert werden (Abb. 4). Hyvarinen et al. (1995) beschreiben $Ti_4Cl_2(\mu_3-OMe)_2(\mu_2-OMe)_4(OMe)_8$; eine strukturell gleiche Verbindung. Beide Strukturen lassen sich von $Ti_4(OR)_{16}$ ableiten (Abb. 1). Der Anteil der durch OMe-Gruppen besetzten μ_2 -Positionen bei **2** ist bei gleichem Strukturtyp größer als bei $Ti_4(OMe)_4(OEt)_{12}$ (Witters & Caughlan, 1965).

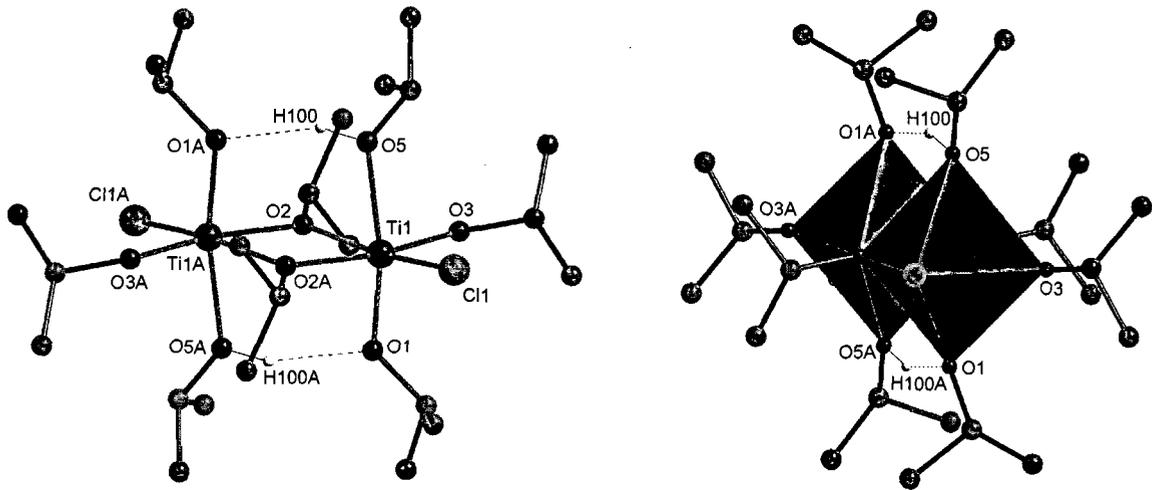


Abb. 3 $Ti_2Cl_2(O^iPr)_6(HO^iPr)_2$ (Nunes et al., 2003) in verschiedener Orientierung

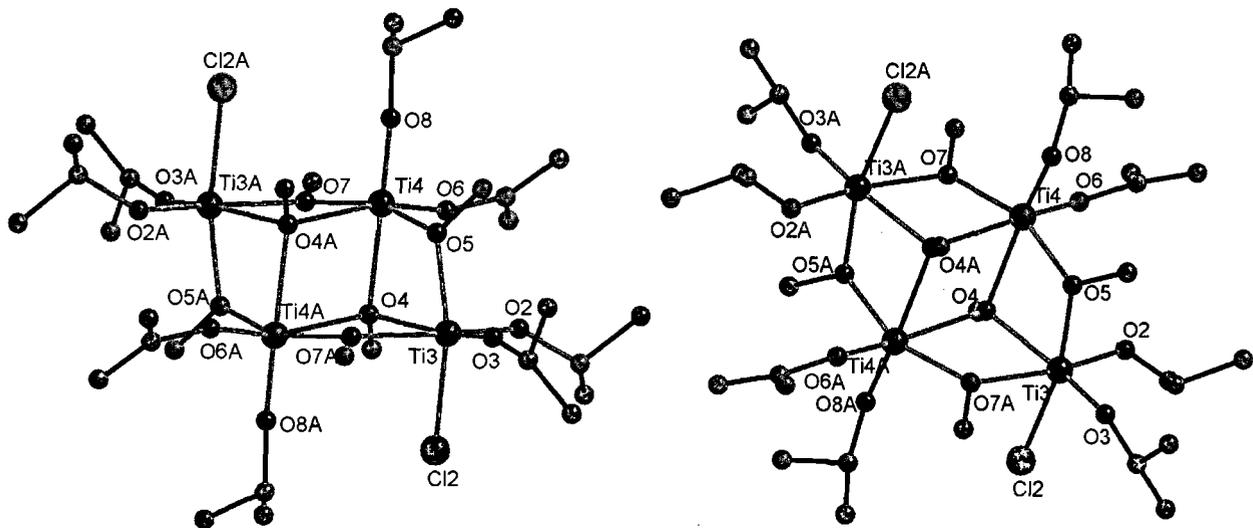


Abb. 4 $Ti_4Cl_2(OMe)_6(O^iPr)_8$ (**2**) in verschiedener Orientierung

Ein Alkoholaddukt analog zum dimeren $Ti_2Cl_2(\mu_2-O^iPr)_2(O^iPr)_4(HO^iPr)_2$ (Nunes et al., 2003) wird hier nicht ausgebildet. Es scheint somit der kurzkettinge Alkohol eine Stabilisierung der jeweiligen Struktur durch Wasserstoffbrückenbindungen analog zu Isopropanol nicht auszubilden. Somit wird bei der Anwesenheit von großen Mengen an mehr aziden Alkoholen wie Methanol oder Ethanol in der Synthese eher die Ausbildung von kondensierten Strukturen zu erwarten sein. Der Einfluss verschiedener Alkohole während der Synthese hat

somit eine strukturdirigierende Rolle. Besonders interessant ist die Ähnlichkeit von **1** und **2** bezogen auf das Verhältnis der vertretenen Alkoholatliganden. So ist das Verhältnis der Alkoholatliganden O^iPr (endständig) zu OMe (verbrückend) bei $Ti_4(OMe)_6(O^iPr)_{10}$ (**1**) gleich 5:3. Das gleiche Verhältnis liegt bei $Ti_4Cl_2(OMe)_6(O^iPr)_8$ (**2**) vor, wenn alle endständigen Liganden (inklusive der zwei Cl-Atome) den verbrückenden Methanolatliganden gegenübergestellt werden. Trotzdem liegen verschiedene Strukturtypen vor.

Tab.1 Kristallographische Daten von 1

Chemische Formel	Ti ₄ (OMe) ₆ (O ⁱ Pr) ₁₀ (1)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	968,66
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Punktgruppensymmetrie	C _i
a [Å]	9,994(4)
b [Å]	10,669(4)
c [Å]	14,071(5)
α [°]	69,326(6)
β [°]	84,278(8)
γ [°]	71,373(8)
V [Å ³]	1330,1(9)
Zellinhalt (Z)	1
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,209
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,634
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,15 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,02 x 0,02 x 0,02
F(000)	520
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	97,8
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9874 / 0,9812
Gemessene Reflexe	7118
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	4586
Reflexe mit I > 2σ(I)	4586
R(int)	0,0605
h =	-11<=h<=10
k =	-12<=k<=12
l =	-16<=l<=13
R1 [I > 2σ(I)], R (alle Daten)	0,1177 / 0,1768
wR2 [I > 2σ(I)], wR2 (alle Daten)	0,3190 / 0,3380
GoF	1,03
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	255
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P1P) ² + P2P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P1 / P2	0,2000 / 0,000000
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δσ) max	< 0,001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,92
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,555
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf420
CCDC-Nummer	----

Tab. 2 Kristallographische Daten von 2

Chemische Formel	Ti ₄ Cl ₂ (OMe) ₆ (O ⁱ Pr) ₈ (2)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	921,39
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Punktgruppensymmetrie	C _i
a [Å]	11,370(2)
b [Å]	11,830(2)
c [Å]	16,780(3)
α [°]	77,40(3)
β [°]	80,40(3)
γ [°]	79,90(3)
V [Å ³]	2149,1(8)
Zellinhalt (Z)	2
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,424
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,897
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,36 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,03 x 0,03 x 0,02
F(000)	976
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	99,7
Messzeit pro Aufnahme [sec]	10
Transmissionsfaktoren	0,9823 / 0,9736
Gemessene Reflexe	20781
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	7536
Reflexe mit I > 2σ(I)	7536
R(int)	0,0536
h =	-13<=h<=13
k =	-14<=k<=14
l =	-19<=l<=19
R1 [I > 2σ(I)], R (alle Daten)	0,0440 / 0,0739
wR2 [I > 2σ(I)], wR2 (alle Daten)	0,1099 / 0,1176
GoF	0,910
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	451
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P1P) ² + P2P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P1 / P2	0,086300 / 0,000000
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,583
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,547
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf140
CCDC-Nummer	----

1.3 Aufgabenstellung

Zum Herabsetzen der hohen Reaktivität der Metallalkoxide gegenüber nukleophilen Substitutionsreaktionen wird die chemische Modifikation molekularer Vorstufen herangezogen, wobei eine oder mehrere Alkoholatgruppen durch organische Liganden substituiert werden.

Die chemische Modifikation ermöglicht auch das Einbringen von neuen Funktionalitäten in Sol-Gel-Systeme, wodurch neuartige Materialeigenschaften erhalten werden können. Anorganisch-organische Hybridmaterialien die auf Metallalkoxiden basieren können nur dann auf gleich hohem Niveau wie dem der Siliziumchemie entwickelt werden, wenn die Chemie der organisch modifizierten molekularen Vorstufen weiterentwickelt wird. Das setzt systematische Strukturuntersuchungen sowohl im Festkörper als auch in Lösung voraus. Während sich die Untersuchungen bisher auf anionische zweizählige Liganden wie Carboxylate oder β -Diketonate konzentriert haben, sind andere Möglichkeiten wie der Einsatz stickstoffhaltiger Liganden kaum untersucht worden.

Die hier vorliegende Arbeit soll hier ansetzen und mögliche Vorteile, aber auch Einschränkungen beim Einsatz unterschiedlicher einzähliger und zweizähliger stickstoffhaltiger Liganden in Metallalkoxidsystemen gegenüber bekannten Systemen untersuchen. Um das Koordinationsverhalten verschiedener Aminofunktionalitäten an unterschiedlichen Titan- und Zirkonalkoxiden untersuchen zu können, werden die jeweiligen Komplexverbindungen kristallisiert und mittels Röntgenbeugung an Einkristallen untersucht. Die somit erhalten Informationen über Stoffumsätze und Strukturen sowie über die Art der Koordination der Liganden stellen den Ausgangspunkt für NMR-spektroskopische Untersuchungen an dem für Sol-Gel-Systeme wichtigen Lösungszustand dar.

Um Einblick in das Hydrolyse- und Kondensationsverhalten stickstoffhaltiger Systeme zu erhalten sollen auch teilhydrolysierte Zwischenprodukte hergestellt und charakterisiert werden. Über diesen Weg erhaltene Informationen geben Anhaltspunkte für den Einsatz von besser geeigneten organischen Liganden für chemische Modifikationen. Des Weiteren sollten durch den Einsatz von netzwerkbildenden stickstoffhaltigen Liganden die Möglichkeiten der Ausbildung von Koordinationspolymeren, die zu Mikrostrukturveränderungen in Solen oder Gelen führen können, untersucht werden.

2. HAUPTTEIL

2.1 Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit Monoaminen

2.1.1. Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit 1-Propylamin und 1-Butylamin

2.1.1.1 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NC_3H_7)_2$ (3) und $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NC_4H_9)_2$ (4)

Die Reaktion der Übergangsmetallalkoxide $Ti(OBu)_4$, $Ti(OPr)_4$ sowie $Ti(OEt)_4$ mit 1-Propylamin oder 1-Butylamin in verschiedenen molaren Verhältnissen führten zu keinen kristallinen Produkten. Setzt man jedoch $Ti(O^iPr)_4$ mit diesen Aminen in einem äquimolaren Verhältnis oder mit Aminüberschuss in isopropanolischer Lösung um, so werden in beiden Fällen nach 3 bis 4 Tagen bei 4°C farblose kurz-prismatische Kristalle erhalten. Die Produkte werden zweimal aus iPrOH umkristallisiert um Kristalle ausreichend guter Reflexqualität zu erhalten. Die Ausbeute beträgt für **3** nach dem Umkristallisieren 60%; **4** kann in 66%iger Ausbeute erhalten werden. Die hier vorliegenden Komplexverbindungen sind nur bei 4°C stabil und zersetzen sich innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur. Werden die Kristalle von der Mutterlauge getrennt und einem Vakuum ausgesetzt, so verflüchtigt sich der Komplex vollständig. Somit ist sowohl ein Trocknen der Kristalle mittels Vakuum, als auch eine exakte Bestimmung des Zersetzungspunkts nicht möglich.

2.1.1.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NR)_2$ R= *n*-Propyl (3), *n*-Butyl (4)

Die Verbindung $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NC_3H_7)_2$ (**3**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abb. 5). Das analoge Butylaminaddukt $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NC_4H_9)_2$ (**4**) kristallisiert in der ebenfalls monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 6, Abb. 7). Diese Raumgruppe entspricht nicht der Standardaufstellung im monoklinen Kristallsystem, wurde aber aufgrund des geringeren monoklinen Winkels gewählt. Der Zelleninhalt beträgt bei beiden Verbindungen zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle; die kristallographische Symmetrie beider Aminadduktmoleküle ist C_i . Die zentrale $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Einheit eines Dimers der allgemeinen Zusammensetzung $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NR)_2$ ist ein zentrosymmetrischer rhombisch planarer Ti–O–Ti–O–Oxometallazyklus. Jeweils ein kristallographisch unabhängiges Ti-Atom bindet kovalent zu drei endständigen O^iPr -Gruppen, zwei verbrückenden μ_2-O^iPr -Gruppen und bindet des weiteren koordinativ an das einsame Elektronenpaar der Aminogruppe des Neutralliganden. Die zwei Ti-Atome verbindenden μ_2-O^iPr -Liganden liegen mit 2,049(1) Å und 2,082(1) Å für **3** und mit 2,048(2) Å und 2,085(2) Å bei **4** leicht asymmetrisch zwischen den beiden Metallzentren vor, und weisen durchwegs längere Ti–O-Abstände als die der endständigen O^iPr -Gruppen mit durchschnittlich 1,838 Å bei **3** und 1,836 Å bei **4** auf. Die vollständige molekulare Struktur lässt sich als stark verzerrtes Dimer, das sich aus zwei durch eine gemeinsame Kante verknüpften $[TiO_5N]$ -Oktaedern zusammensetzt,

beschreiben. Die Struktur des Dimers ist durch eine $(RO)_2Ti(\mu_2-OR)_2Ti(OR)_2$ -Ebene charakterisiert, auf der axial in *trans*-Orientierung sowohl ein O^iPr -Ligand als auch ein neutraler Aminligand stehen. Die entsprechenden interatomaren Abstände betragen 1,869(1) Å (Ti1–O2) und 2,311(2) Å (Ti1–N1) für **3**, sowie 1,865(2) Å (Ti1–O2) und 2,286(2) Å (Ti1–N1) für **4**. Damit ist der Ti–N-Kontakt bei **4** deutlich kürzer als bei **3**.

Die NH-Gruppe des Aminliganden bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu der axial auf dem zentralen $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring stehenden O^iPr -Gruppe des benachbarten Ti-Atoms aus. Die langen $Ti\cdots Ti$ -Separationen von 3,3279(6) Å bei **3** und 3,3320(9) Å bei **4** würden die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung verhindern, wenn nicht die beiden parallel zueinander stehenden, an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Liganden in Richtung des Schweratomvektors geneigt wären. Die Bindungswinkel Ti1–Ti1A–N1 betragen für **3** 78,22(4)° und 78,16(7)° für **4**. Die Akzeptoren dieser Bindung sind nicht in Richtung Donor geneigt, die Bindungswinkel Ti1–Ti1A–O2A betragen 92,11(4)° bei **3** und 91,68(6)° bei **4**. Der Donor-Akzeptor-Abstand (N1 \cdots O2A) der Wasserstoffbrückenbindung beträgt für das Propylaminaddukt 2,952(2) Å; der Winkel N1–H1B–O2A beträgt 160,0°. Beim Butylaminaddukt betragen die entsprechenden Werte 2,942(3) Å und 156,0°.

2.1.1.3 NMR- spektroskopische Untersuchung von 3

Das Protonenspektrum von in CD_2Cl_2 gelösten Kristallen von **3** bei Raumtemperatur zeigt ein aufgelöstes Septett für die CH-Gruppe der O^iPr -Gruppen bei 4.51 (^{13}C : 76.4) ppm. Die drei chemisch verschiedenen O^iPr -Gruppen können demnach im Spektrum nicht unterschieden werden. Dieses Verhalten ist auf raschen inter- und/oder intramolekularen Austausch der Alkoholatpositionen zurückzuführen. Bei 2.63 (^{13}C : 44.4) ppm tritt das Triplett für die der Aminogruppe benachbarte CH_2 -Gruppe des Propylamins auf. Ein Sextett bei einer chemischen Verschiebung von 1.44 (^{13}C : 27.1) ppm ist der $H_2NCH_2CH_2$ -Gruppe zuzuordnen. Bei 1.26 (^{13}C : 26.4) ppm tritt das Duplett der Methylgruppen der O^iPr -Liganden auf. Die Protonen der Aminogruppe finden sich, wie zu erwarten, als breites Signal im Bereich von etwa 1.00 ppm wieder. Bei 0.92 (^{13}C : 11.3) ppm ist das Triplett für die Methylgruppe des Aminliganden zu beobachten. Um den möglichen Einfluss des polaren, möglicherweise koordinierenden, Lösungsmittels auf weiterführende Untersuchungen ausschließen zu können, wurde ein Wechsel des Lösungsmittels auf d_8 -Toluol vorgenommen. Aufgrund der auftretenden Überlagerung der Signale der Alkoxygruppen erschienen Tieftemperaturmessungen als notwendig um strukturelle Informationen über das Molekül in Lösung zu erhalten. Die Probenlösung wurde somit in 20°C Schritten auf -100°C abgekühlt (Abb. 8). Im Laufe der Abkühlung wurden alle Signale breiter, schlechter aufgelöst und tieffeld verschoben. Während bei 0°C lediglich das Signal für die Protonen der Aminogruppe stark tieffeld verschoben ist, treten keine neuen Signale auf. Bei -40°C treten neben dem einen Signal der CH-Gruppe drei weitere breite Signale geringer Intensität im Bereich von 4.5-5.3 ppm auf. Der Signalreichtum in diesem Bereich nimmt mit abnehmender Temperatur bis -80°C zu, wo fünf bis sechs verschiedene, breite CH-Signale zu beobachten

sind. Auffällig ist das Auftreten eines neuen, bei Raumtemperatur nicht beobachteten Signals bei einer chemischen Verschiebung von 4.00 ppm (¹³C: 63.3 ppm), dem die CH-Gruppe von freiem Isopropanol zugeordnet werden kann. Ein ¹³C-HSQC-Spektrum bei dieser Temperatur zeigt ebenfalls fünf verschiedene Signale für die CH-Atome der Alkoxogruppen. Bei weiterer Abkühlung auf -100°C reduziert sich die Anzahl der Signale im ¹H- wie im ¹³C-Bereich auf drei verschiedene CH-Signale mit drei entsprechenden Signalen für die Methylgruppen. Somit steht bei dieser Temperatur die Anzahl der beobachteten Signale mit der von der Molekülsymmetrie (C_{2h}, wenn die Ligandenorientierung vernachlässigt wird) ableitbaren Anzahl in Übereinstimmung. Zusätzlich tritt das Signal für freies ¹PrOH auf; es kann durch Umkristallisieren nicht entfernt werden. Das Auftreten von fast doppelt so vielen Signalen bei -60°C und -80°C kann nicht eindeutig erklärt werden. Aufgrund der tiefen Temperatur kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Bewegungsfreiheit der Liganden eingeschränkt wird. Daraus lässt sich mit fortschreitender Abkühlung das Auftreten weiterer Signale bei tiefen Temperaturen erklären, da die am Molekül vorhandenen Gruppen inäquivalent werden. Die Temperatur bei der die Alkoxogruppen nicht ineinander überführbar sind, würde zu vier (entsprechend einer Molekülsymmetrie von C_i), oder höchstens acht (entsprechend einer Molekülsymmetrie von C₁) verschiedenen Signallagen führen. Somit ist das Auftreten weiterer Signale verschiedener oder wechselnder Intensität nicht unwahrscheinlich. Eine Temperatur wo die aus der Kristallstruktur abgeleitete Molekülsymmetrie (C_i) mit der dazugehörigen Anzahl an Signalen ausschließlich erreicht wird kann jedoch genauso wenig eindeutig gefunden werden, wie eine Zuordnung der Alkoxogruppen zu spezifischen Positionen am Molekül. Das Abnehmen der Signalanzahl bei einer Temperatursenkung von -80°C auf -100°C kann nicht erklärt werden.

Tab. 3 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 3

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]		
Ti1	—	O3	1,805(1)	O3 — Ti1 — O4	95,92(6)
Ti1	—	O4	1,840(1)	O3 — Ti1 — O1	165,37(5)
Ti1	—	O2	1,869(1)	O2 — Ti1 — O1	90,61(5)
Ti1	—	O1	2,049(1)	O4 — Ti1 — O1A	161,97(5)
Ti1	—	O1A	2,081(1)	O2 — Ti1 — O1A	92,78(5)
Ti1	—	N1	2,311(2)	O1 — Ti1 — O1A	72,64(5)
Ti1	... Ti1A		3,3279(6)	O1 — Ti1 — N1	80,61(5)
H-Brückenbindung [Å, °]			O1A — Ti1 — N1	80,45(5)	
N1	... O2A		2,952(2)	N1 — Ti1 — Ti1A	78,22(4)
H1B	... O2A		2,07	O2 — Ti1 — Ti1A	92,11(4)
N1	— H ... O2A		160	O1 — Ti1 — Ti1A	36,65(3)

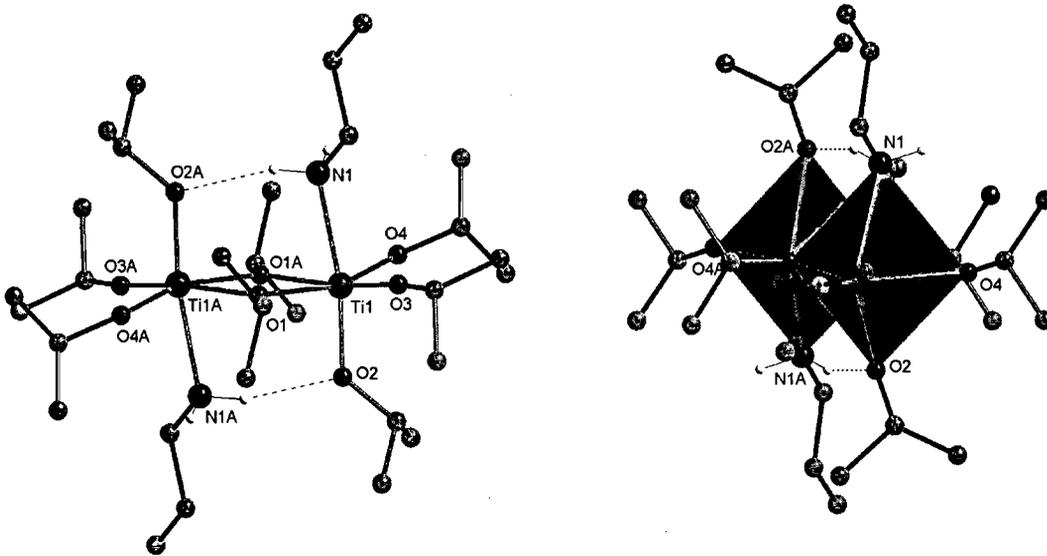


Abb. 5 $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NC_3H_7)_2$ (3) in verschiedener Orientierung

Tab. 4 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 4

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]		
Ti1	—	O4	1,808(2)	O4 — Ti1 — O3	96,46(10)
Ti1	—	O3	1,835(2)	O4 — Ti1 — O1	165,39(9)
Ti1	—	O2	1,865(2)	O2 — Ti1 — O1	89,83(8)
Ti1	—	O1	2,048(2)	O3 — Ti1 — O1A	161,90(9)
Ti1	—	O1A	2,085(2)	O2 — Ti1 — O1A	92,85(8)
Ti1	—	N1	2,286(2)	O1 — Ti1 — O1A	72,56(8)
Ti1	... Ti1A	3,3320(9)	O1 — Ti1 — N1	80,75(8)	
H-Brückenbindung [Å, °]			O1A — Ti1 — N1	80,21(9)	
N1	... O2A	2,942(3)	N1 — Ti1 — Ti1A	78,16(7)	
H1A	... O2A	2,08	O2 — Ti1 — Ti1A	91,68(6)	
N1 — H	... O2A	156	O1 — Ti1 — Ti1A	36,65(5)	

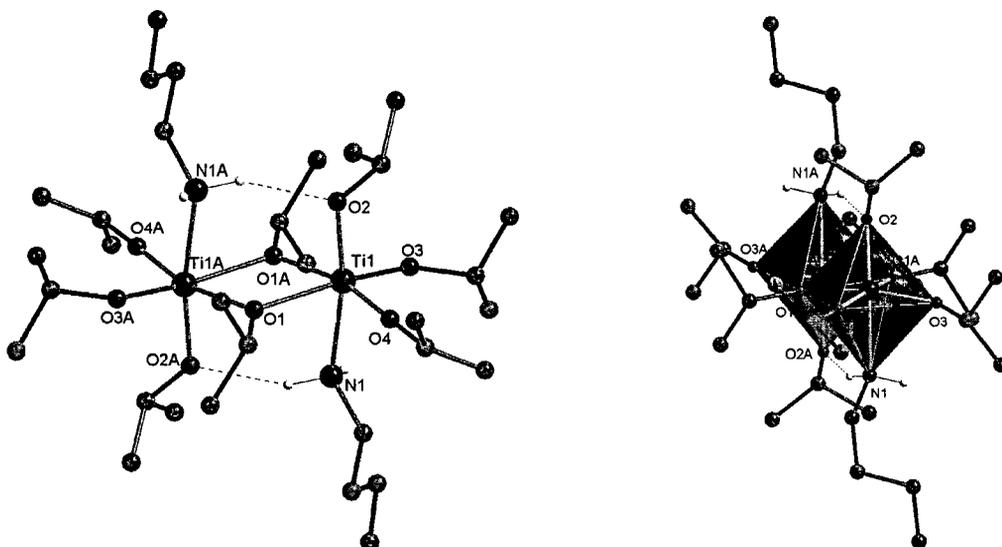


Abb. 6 $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NC_4H_9)_2$ (4) in verschiedener Orientierung

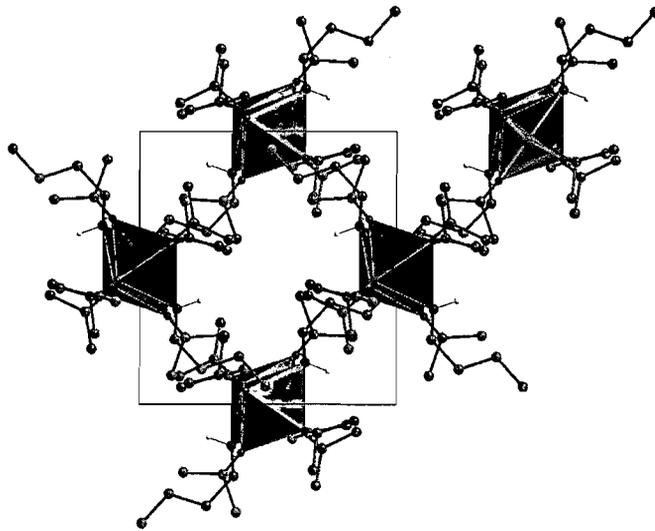


Abb. 7 Die Kristallstruktur von $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NC_4H_9)_2$ (**4**) in Blickrichtung der c -Achse

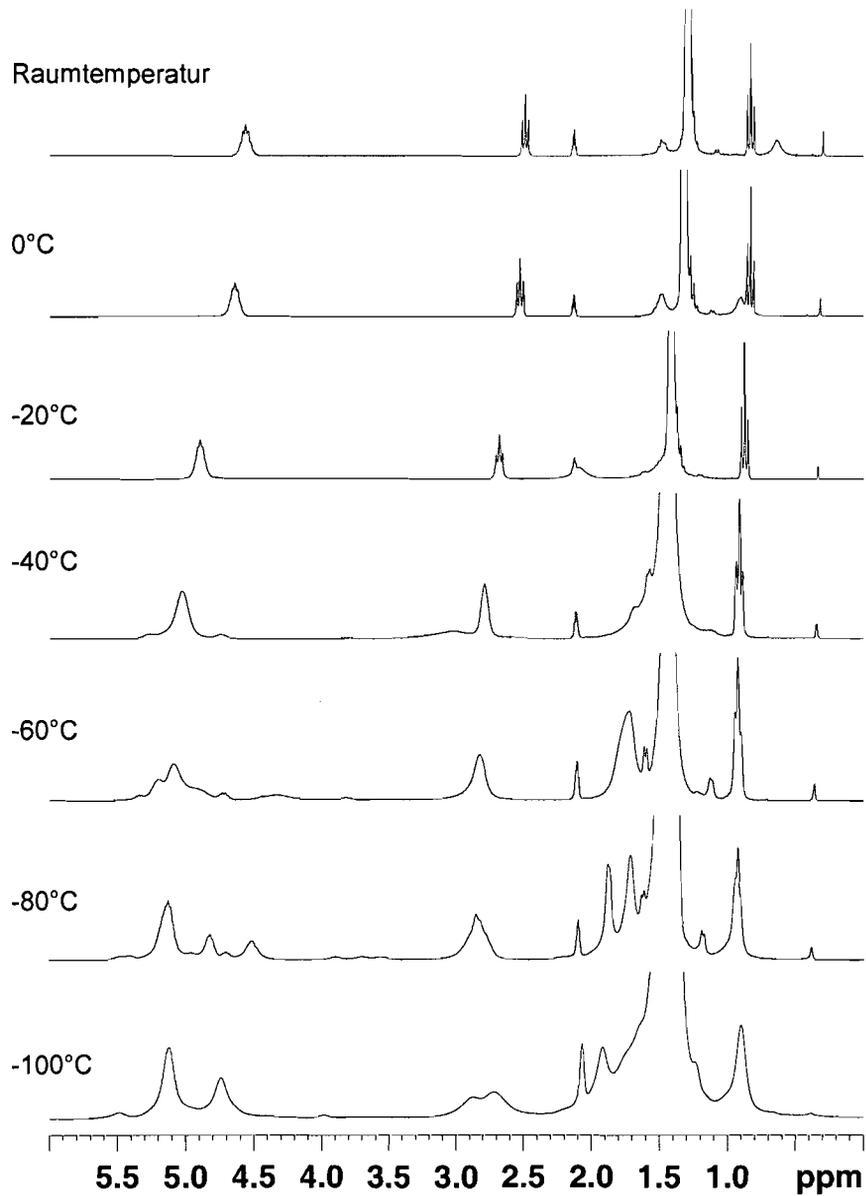


Abb. 8 1H -NMR-Spektren von gelösten Kristallen (d_8 -Toluol) von **3** im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis $-100^\circ C$

Tab. 5 Kristallographische Daten von **3** und **4**

Chemische Formel	Ti ₂ (O ⁱ Pr) ₈ (H ₂ NC ₃ H ₇) ₂ (3)	Ti ₂ (O ⁱ Pr) ₈ (NH ₂ C ₄ H ₉) ₂ (4)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	686,71	714,76
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> ₂ / <i>c</i>	monoklin, <i>P</i> ₂ / <i>n</i>
Punktgruppensymmetrie	C _i	C _i
a [Å]	10,0686(7)	9,7403(11)
b [Å]	17,8421(12)	10,1158(11)
c [Å]	12,4515(8)	21,808(2)
α [°]	---	---
β [°]	113,4270(10)	91,160(2)
γ [°]	---	---
V [Å ³]	2052,5(2)	2148,4(4)
Zellinhalt	2	2
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,111	1,105
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,430	0,413
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,48 / 25,00	2,22 / 25,00
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallform	Prisma	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,91 x 0,63 x 0,43	0,82 x 0,67 x 0,38
F(000)	752	784
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit [%]	99,5	95,8
Messzeit/Aufnahme [sec]	20	20
Transmissionsfaktoren	0,8368 / 0,6958	0,8589 / 0,7282
Gemessene Reflexe	10890	10539
Symmetrieunabhängige Reflexe	3585	3620
Reflexe mit I > 2σ(I)	3585	3620
R(int)	0,0218	0,0275
h =	-11<=h<=11	-11<=h<=11
k =	-21<=k<=12	-12<=k<=10
l =	-14<=l<=14	-23<=l<=25
R1 [I > 2σ(I)] / R (alle Daten)	0,0383 / 0,0419	0,0573 / 0,0668
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 (alle Daten)	0,1128 / 0,1157	0,1637 / 0,1716
GoF	1,084	1,064
Variable Parameter (p)	190	199
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P1P) ² + P2P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3		
P ₁ / P ₂	0,0742 / 0,6093	0,1105 / 1,0885
Anzahl der Einschränkungen	0	0
(Δ/σ) max	< 0,0001	< 0,0001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,640	0,971
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,282	-0,371
Anmerkungen		
Identifikationsbezeichnung	hf_prnh2	hf_butyl
CCDC-Nummer	245949	290211

2.1.1.4 NMR-spektroskopische Untersuchung von 4

Das Protonenspektrum von in CD_2Cl_2 gelösten Kristallen von **4** bei Raumtemperatur zeigt ein gut aufgelöstes Septett für die CH-Gruppe der OⁱPr-Gruppen bei 4.51 (^{13}C : 76.3) ppm. Die chemisch verschiedenen OⁱPr-Gruppen können im Spektrum nicht unterschieden werden. Es kann lediglich *ein* zeitlich gemitteltes Signal, das auf schnellen intra- und/oder intermolekularen Austausch dieser Liganden hinweist, beobachtet werden. Bei 2.67 (^{13}C : 42.1) ppm tritt das Triplet für die der Aminogruppe benachbarte CH_2 -Gruppe des Aminliganden auf. Ein Multiplett bei 1.38 (^{13}C : 36.3) ppm wird durch die $H_2NCH_2CH_2$ -Gruppe bewirkt. Das Signal der darauf folgenden $H_2NCH_2CH_2CH_2$ -Gruppe kommt bei einer chemischen Verschiebung von 1.25 (^{13}C : 26.3) ppm zu liegen. Die Methylgruppen der Alkoxoliganden liefern ein scharfes Duplett bei 1.26 (^{13}C : 26.4) ppm. Die Protonen der Aminogruppe finden sich bei 0.98 ppm als breites Signal wieder. Die Methylgruppe desamins stellt ein Triplet bei 0.94 (^{13}C : 13.8) ppm dar. Aufgrund der auch hier auftretenden Überlagerung der Signale der Alkoxogruppen erschienen Tieftemperaturmessungen zum Erhalt von strukturellen Informationen als notwendig. Ein COSY-Spektrum bei $-80^\circ C$ in CD_2Cl_2 zeigt deutlich die Kopplung von vier breiten, schlecht aufgelösten Signalen im Bereich von 3.8 bis 5.2 ppm mit dem breiten Signalbereich der Methylgruppen bei 1.26 ppm. Eines davon kann freiem Isopropanol zugeordnet werden; drei Signale entsprechen den gebundenen Alkoholaten. Das freie Isopropanol kann durch Umkristallisieren nicht entfernt werden. Das Auftreten zusätzlicher Signale bei niedrigen Temperaturen erscheint jedoch als wahrscheinlich, da das Brechen der maximal möglichen Molekülsymmetrie des Moleküls (C_{2h}) aufgrund des Inäquivalentwerdens von Ligandenpositionen am Molekül mit größerem Signalreichtum einhergeht. Ein ^{13}C -HSQC-Spektrum bei $-80^\circ C$ lässt ebenfalls vier CH-Signale unterscheiden: drei Signale finden sich bei ^{13}C -NMR-Werten um 76 ppm, ein weiteres Signal tritt um 63 ppm auf. Dieses bei Raumtemperatur nicht beobachtbare Signal kann freiem Isopropanol zugeordnet werden. Die von der Molekülsymmetrie ableitbaren Signale finden sich demnach erst bei niedrigen Temperaturen wieder, da der intra- und/oder intermolekulare Austausch von Alkoholatpositionen am Molekül bei niedrigen Temperaturen verlangsamt und dadurch zumindest teilweise, bedingt durch die Zeitskala der NMR-Spektroskopie, auflösbar wird.

2.1.2. Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit Benzylamin

2.1.2.1 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2C_6H_5)_2$ (**5**), $Ti_2(OEt)_2(O^iPr)_6(H_2NCH_2C_6H_5)_2$ (**5a**) und $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2C_6H_5)_2$ (**6**)

Reaktionen der Übergangsmetallalkoxide $Zr(OBu)_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OPr)_4$, $Ti(OEt)_4$ und Benzylamin in verschiedenen molaren Verhältnissen führten zu keinem kristallinen Produkt. Setzt man $Ti(O^iPr)_4$, gelöst in *n*-Heptan, in einem äquimolaren Verhältnis oder auch im Überschuss mit Benzylamin um, so wird unter exothermer Reaktion ein weißer mikrokristalliner Niederschlag von $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2Ph)_2$ (**5**) erhalten. Der Niederschlag wird in der Hitze gelöst und liefert nach wenigen Minuten rhomboederförmige Kristalle. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet und zweimal aus Methylchlorid umkristallisiert. Die somit erhaltenen Einkristalle werden im Vakuum getrocknet und liefern eine Ausbeute von 91%. $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2Ph)_2$ (**5**) wird auch bei der Reaktion von $TiCl(O^iPr)_3$ mit Benzylamin erhalten, wenn die Edukte zu gleichen Teilen eingesetzt werden. Auch in diesem Fall läuft die Reaktion exotherm ab. Wird **5** zweimal aus EtOH umkristallisiert, so werden Kristalle der Zusammensetzung $Ti_2(OEt)_2(O^iPr)_6(H_2NCH_2Ph)_2$ (**5a**) erhalten; an den verbrückenden Positionen des zentralen $Ti_2(\mu_2-OR)_2$ -Rings hat ein Austausch der O^iPr -Gruppen gegen OEt -Gruppen stattgefunden. Alle verbrückenden Positionen sind nach Biechel et al. (2004) für chemische Reaktionen wie Alkoholaustauschreaktionen begünstigt (vgl. Einleitung); somit werden bevorzugt die verbrückenden Positionen im Molekül durch weniger basische Alkoholatgruppen besetzt.

Setzt man eine 70-75%ige Lösung von $Zr(O^iPr)_4$ in *n*-Heptan unter Rühren langsam mit Benzylamin in einem äquimolaren Verhältnis oder mit Aminüberschuss um, so wird ebenfalls ein weißer mikrokristalliner Niederschlag erhalten. Der Niederschlag wird im Vakuum getrocknet, mit Methylchlorid aufgenommen und in der Hitze gelöst. Die klare Reaktionslösung wird konzentriert und liefert nach 2 Tagen bei 4°C farblose prismatische Kristalle der Zusammensetzung $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2Ph)_2$ (**6**). Das Produkt wird zweimal aus Methylchlorid umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 63%.

2.1.2.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2C_6H_5)_2$ (**5**) und $Ti_2(OEt)_2(O^iPr)_6(H_2NCH_2C_6H_5)_2$ (**5a**)

Die dimeren Verbindung $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2Ph)_2$ (**5**) und $Ti_2(OEt)_2(O^iPr)_6(H_2NCH_2Ph)_2$ (**5a**) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abb. 9). Der Zellinhalt beträgt für **5** eine Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Elementarzelle von **5a** enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle; der Zellinhalt beträgt zwei Formeleinheiten. Die Punktgruppensymmetrie der Moleküle ist C_i . Die zentrale Ti-O-Einheit des Dimers ist ein zentrosymmetrischer rhombisch planarer $Ti_2(\mu_2-OR)_2$ -Ring ($R=^iPr, Et$). Sowohl bei **5** als auch bei **5a** bindet ein kristallographisch unabhängiges Ti-Atom zu drei endständigen O^iPr -Gruppen und zwei verbrückenden μ_2-OR -Gruppen, und bindet des weiteren koordinativ an das einsame Elektronenpaar der Aminogruppe des Neutralliganden. Die zwei Ti-Atome

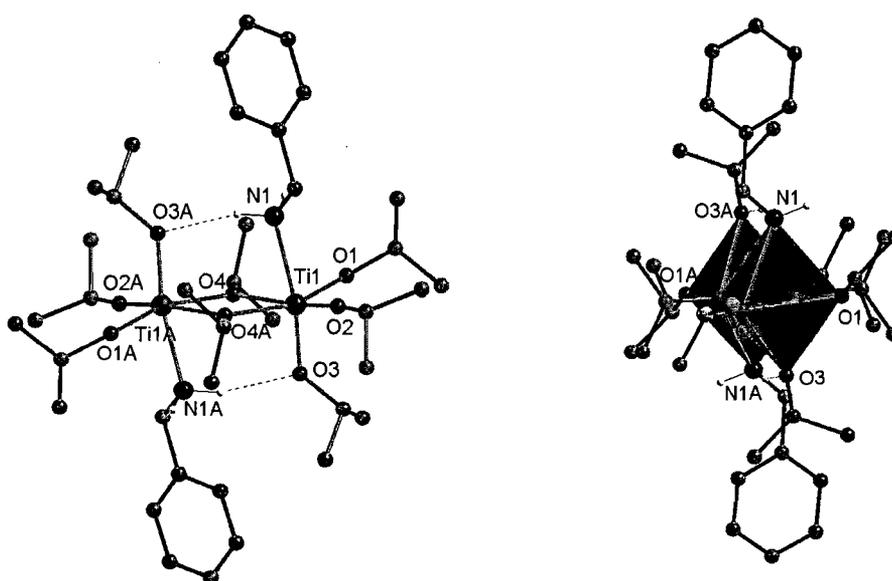
verbindenden μ_2 -OⁱPr-Liganden bei **5** liegen mit 2,051(2) Å und 2,075(2) Å deutlich asymmetrisch zwischen den beiden Metallzentren. Die interatomaren Ti-O-Abstände der endständigen OⁱPr-Gruppen betragen im Mittel 1,836 Å. Die entsprechenden Ti- μ_2 -OEt-Abstände bei **5a** betragen 2,047 Å und 2,056 Å (Mittel der beiden Moleküle) und sind somit symmetrischer ausgebildet. Die interatomaren Ti-O-Abstände der endständigen OⁱPr-Gruppen betragen bei **5a** im Mittel 1,827 Å. Die vollständige molekulare Struktur lässt sich als stark verzerrtes Dimer, das sich aus zwei durch eine gemeinsame Kante verknüpften [TiO₅N]-Oktaedern zusammensetzt, beschreiben. Axial zur (RO)₂Ti(μ_2 -OR)₂Ti(OR)₂-Ebene stehen in *trans*-Orientierung sowohl ein OⁱPr-Ligand (**5**: Ti-O3 1,855(2) Å; **5a**: Ti1-O7: 1,854(3) Å, Ti2-O5: 1,856(2) Å), als auch ein neutraler Aminligand (**5**: Ti1-N1 2,321(2) Å; **5a**: Ti1-N2: 2,298(4) Å, Ti2-N1: 2,313(3) Å). Die NH-Gruppe der Aminogruppe bildet eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N-H...O zu dem O-Atom der axial stehenden OⁱPr-Gruppe des benachbarten Ti-Atoms aus. Die mit 3,317(1) Å bei **5** und mit 3,314(1) Å und 3,321(1) Å bei **5a** langen Ti...Ti-Separationen würden die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung verhindern, wenn nicht die beiden parallel zueinander stehenden, an der Bindung beteiligten Liganden in Richtung des Ti₂(μ_2 -OⁱPr)₂-Rings geneigt wären. Der Bindungswinkel Ti-Ti-N ist bei **5** mit 77,88(6)° (Ti1-Ti1A-N1) und bei **5a** mit 78,53(9)° (Ti1-Ti1A-N2) und 78,00(7)° (Ti2-Ti2A-N1) deutlich stärker als bei analogen Verbindungen geneigt; die Verzerrung der Oktaedergeometrie ist demnach deutlicher ausgeprägt. Der Bindungswinkel Ti-Ti-O_{axial} beträgt bei **5** 92,39(6)° (Ti1-Ti1A-O2A) und bei **5a** 92,68(9)° (Ti1-Ti1A-O7A) und 92,47(8)° (Ti2-Ti2A-O5A). Der Donor-Akzeptor-Abstand N1...O3A beträgt bei **5** 2,938(3) Å; der Winkel N1-H1B-O2A beträgt 156,5°. Bei **5a** betragen die entsprechenden interatomaren Abstände 2,949(4) Å (N1...O5A) und 2,971(4) Å (N2...O7A); die Winkel betragen 160,6° und 155,0°. Die Werte der Wasserstoffbrückenbindungen stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur (vgl. Jeffrey & Saenger, 1994).

Tab. 6 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei **5**

Interatomare Abstände [Å]				Bindungswinkel [°]							
Ti1	—	O2	1,8083(10)	O2	—	Ti1	—	O1	96,03(4)		
Ti1	—	O1	1,8434(9)	O2	—	Ti1	—	O4	164,53(4)		
Ti1	—	O3	1,8627(9)	O3	—	Ti1	—	O4	89,89(4)		
Ti1	—	O4	2,0425(9)	O1	—	Ti1	—	O4A	162,06(4)		
Ti1	—	O4A	2,0886(9)	O3	—	Ti1	—	O4A	93,64(4)		
Ti1	—	N1	2,3075(11)	O4	—	Ti1	—	O4A	72,82(4)		
Ti1	...	Ti1A	3,3247(4)	O1	—	Ti1	—	N1	85,04(4)		
H-Brückenbindung [Å, °]				O4A	—	Ti1	—	N1	79,94(4)		
N1	...	O3A	2,934(1)	N1	—	Ti1	—	Ti1A	77,72(3)		
H1A	...	O3A	2,05	O3	—	Ti1	—	Ti1A	92,21(3)		
N1	—	H	...	O3A	161,4	O4	—	Ti1	—	Ti1A	36,88(2)

Tab. 7 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 5a

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]		
Ti1	—	O6	1,804(3)	O6 — Ti1 — O8	98,70(13)
Ti1	—	O8	1,812(3)	O6 — Ti1 — O4	94,01(11)
Ti1	—	O7	1,854(3)	O7 — Ti1 — O4	91,71(12)
Ti1	—	O4	2,042(2)	O8 — Ti1 — O4A	93,10(11)
Ti1	—	O4A	2,055(2)	O7 — Ti1 — O4A	92,62(12)
Ti1	—	N2	2,298(4)	O4 — Ti1 — O4A	72,01(10)
Ti1	... Ti1A	3,3143(12)	O4 — Ti1 — N2	81,16(12)	
Ti2	—	O3	1,810(2)	O4A — Ti1 — N2	80,32(12)
Ti2	—	O2	1,826(2)	N2 — Ti1 — Ti1A	78,53(9)
Ti2	—	O5	1,856(2)	O7 — Ti1 — Ti1A	92,67(9)
Ti2	—	O1	2,050(2)	O4 — Ti1 — Ti1A	36,14(6)
Ti2	—	O1A	2,056(2)	O3 — Ti2 — O2	98,72(11)
Ti2	—	N1	2,313(3)	O3 — Ti2 — O1A	94,27(10)
Ti2	... Ti2A	3,3208(11)	O5 — Ti2 — O1A	92,12(10)	
H-Brückenbindungen [Å, °]			O2 — Ti2 — O1	92,49(10)	
N2	... O7A	2,971(4)	O5 — Ti2 — O1	91,88(9)	
H2B	... O7A	2,09	O1A — Ti2 — O1	72,07(9)	
N2 — H	... O7A	160,6	O1A — Ti2 — N1	81,48(10)	
N1	... O5B	2,949(4)	O1 — Ti2 — N1	79,15(9)	
H1B	... O5B	2,09	N1 — Ti2 — Ti2A	78,00(7)	
N1 — H	... O5B	155	O5 — Ti2 — Ti2A	92,47(8)	
			O1A — Ti2 — Ti2A	35,98(6)	

Abb. 9 $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2Ph)_2$ (5) in verschiedener Orientierung

Tab. 8 Kristallographische Daten von **5** und **5a**

Chemische Formel	$Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2Ph)_2$ (5)	$Ti_2(OEt)_2(O^iPr)_6(H_2NCH_2Ph)_2$ (5a)
Formelgewicht [$g \cdot mol^{-3}$]	782,79	754,74
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P-1$	triklin, $P-1$
Punktgruppensymmetrie	C_1	C_1
a [Å]	9,6594(4)	9,6737(6)
b [Å]	11,1021(5)	11,9167(7)
c [Å]	11,2408(5)	18,8415(11)
α [°]	113,4700(10)	79,3740(10)
β [°]	100,4260(10)	88,2190(10)
γ [°]	91,1200(10)	85,5440(10)
V [Å ³]	1081,85(8)	2128,0(2)
Zellinhalt (Z)	1	2
ρ (rönt) [$g \cdot cm^{-3}$]	1,202	1,178
μ (MoK α) [mm^{-1}]	0,416	0,421
θ - Bereich der Datensammlung [°]	2,79 / 25,00	2,22 / 25,00
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallform	Prisma	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,21 x 0,21 x 0,18	0,22 x 0,18 x 0,11
F(000)	424	816
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit [%]	99,6	99,1
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20	20
Transmissionsfaktoren	0,9289 / 0,9177	0,9131 / 0,9552
Gemessene Reflexe	11692	17034
Symmetrieunabhängige Reflexe	3799	7434
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3799	7434
$R_{(int)}$	0,0256	0,0316
$h =$	-11 $\leq h \leq$ 11	-11 $\leq h \leq$ 11
$k =$	-13 $\leq k \leq$ 13	-14 $\leq k \leq$ 14
$l =$	-13 $\leq l \leq$ 13	-22 $\leq l \leq$ 22
$R_1 [I > 2\sigma(I)] / R$ (alle Daten)	0,0272 / 0,0301	0,0613 / 0,0870
$wR_2 [I > 2\sigma(I)] / wR_2$ (alle Daten)	0,0774 / 0,0788	0,1708 / 0,1842
GoF	1,077	0,999
Variable Parameter (p)	226	465
Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (P_1P)^2 + P_2P]$; $P = (F_o^2 + 2Fc^2)/3$		
P_1 / P_2	0,0462 / 0,2433	0,1219 / 0,000
Anzahl der Einschränkungen	0	0
(Δ/σ) max	< 0,001	< 0,001
$\Delta\rho$ max [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0,576	1,679
$\Delta\rho$ min [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-0,240	-0,495
Anmerkungen		
Identifikationsbezeichnung	hf414	hf423
CCDC-Nummer	290209	---

2.1.2.3 NMR-spektroskopische Untersuchung von 5

Wie auch bei den beiden zuvor besprochenen, bezogen auf ihre Punktgruppensymmetrie gleichen, dimeren Verbindungen, müssen bei einer Betrachtung der maximal möglichen Symmetrie des Moleküls in Lösung, die durch die Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung ermittelten Orientierungen der einzelnen Liganden vernachlässigt werden. Somit ist auch hier, die maximal mögliche Molekülsymmetrie C_{2h} anstelle von C_i . Die Signalintensitäten für die O^iPr -Gruppen sollten sich demnach wie 2 (axial):2 (verbrückend):4 (äquatorial) folglich wie 1:1:2, anstelle von 1:1:1:1 für C_i , erhalten; die verbrückenden OR-Gruppen sind symmetrisch wodurch keinen unterschiedlicher *trans*-Effekt auf die äquatorialen OR-Gruppen wirkt. Um den Einfluß der deuterierten Lösungsmittel auf den Komplex zu begrenzen wurden die mittels Hochvakuum (4 mbar) 8 Stunden getrockneten Kristalle sowohl in polaren sowie auch in apolaren Lösungsmitteln gelöst und Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen vorgenommen. Das Protonenspektrum des in CD_2Cl_2 gelösten kristallinen Produkts **5** bei Raumtemperatur zeigt im Bereich von 7.36-7.26 (^{13}C : 128.2, 127.0, 126.3) ppm die überlagerten Signale der Protonen des Phenylrings als Multipllett. Bei einer chemischen Verschiebung von 4.51 (^{13}C : 76.3) ppm wird ein gut aufgelöstes Septett für die CH-Gruppe der an das Metallzentrum gebundenen O^iPr -Gruppen beobachtet. Es folgt bei einer chemischen Verschiebung von 4.00 (^{13}C : 63.4) ppm ein weiteres Septett mit weitaus geringerer Intensität, aber gleicher Kopplungskonstante. Aufgrund des, gegenüber den gebundenen Alkoxogruppen deutlich hochfeld verschobenen ^{13}C -NMR-Wertes kann dieses Signal der CH-Gruppe des freien iPrOH zugeordnet werden; das iPrOH kann durch Umkristallisieren und Trocknen im Hochvakuum nicht entfernt werden. Ein bei Raumtemperatur aufgenommenes Austauschspektrum (EXSY, $t_{mix}=1.2$ s) zeigt die zu beiden Gruppen gehörenden Korrelationssignale, die den raschen Austausch zwischen gebundenen und freiem iPrO -Gruppen bei dieser Temperatur nachweisen. Bei 3.87 (^{13}C : 45.9) ppm tritt das Signal für die CH_2 -Gruppe des Benzylamins auf; das breite Signal der Aminprotonen findet sich bei 1.38 ppm. Bei 1.27 (^{13}C : 26.2) ppm und 1.19 (^{13}C : 25.0) ppm tritt je ein Duplett für die Methylgruppen von iPrO bzw. iPrOH auf. Da der möglicherweise koordinierende Einfluss des Lösungsmittels nicht ausgeschlossen werden konnte, wurden weiterführende Untersuchungen in d_8 -Toluol durchgeführt. Im Protonenspektrum bei $-80^\circ C$ zeigt sich eine starke Aufspaltung der Signale der Alkoxogruppen, die auf deren Nichtäquivalenz hinweist. Ein ^{13}C -HSQC-Spektrum bei dieser Temperatur zeigt klar fünf verschiedene CH-Korrelationssignale für die O^iPr -Liganden. So lassen sich für die koordinierten Alkoholate vier Signale bei ^{13}C -Werten von 76.6, 75.3, 74.1 und 73.1 ppm unterscheiden. Das Signal für den ungebundenen Alkohol tritt hochfeld verschoben bei 63.5 ppm davon deutlich entfernt auf. Die dazugehörigen Signale der Methylgruppen lassen sich aufgrund von Überlagerungen kaum zuordnen (Abb. 10). Ein COSY-Spektrum bei dieser Temperatur (Abb. 11) zeigt ein paarweises Aufspalten von drei CH- CH_3 -Korrelationen der O^iPr -Gruppen; das ist auf Nichtäquivalenz der Methylgruppen als Effekt der Temperatur aufgrund von verminderter Rotationsfreiheit zurückzuführen. Somit

erscheint es als wahrscheinlich, dass die Alkoholatgruppe die axial auf den $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring steht aufgrund von geringerer sterischer Hinderung dem nicht aufgespalteten Signal zugeordnet werden kann. Eine vollständige Zuordnung aller Gruppen zu spezifischen Positionen am Molekül ist aufgrund der in einem engen Bereich liegenden ^{13}C -Verschiebungen nicht möglich. Interessant ist, dass bei dieser Temperatur die drei aziden Protonen (OH, NH_2) als drei verschiedene breite Signale bei 0.66, 3.17 und 4.35 ppm auftreten. Obwohl eine exakte Zuordnung dieser Signale nicht möglich ist, kann Nichtäquivalenz der beiden Protonen der Aminogruppe nachgewiesen werden, die auf das Vorhandensein einer, den Neutralliganden in seiner Position stabilisierenden, Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen ist. Um die Koordination des Aminliganden in Lösung nachzuweisen, wurden ^{15}N -HMBC-Spektren aufgenommen: nach dem Auflösen der Kristalle werden, verglichen mit den entsprechenden Werten für den reinen Liganden, lediglich geringe Verschiebungsdifferenzen detektiert. So tritt ein ^{15}N -NMR-Signal bei 6.9 ppm auf; es ist verglichen mit dem Edukt um 1.7 ppm tieffeld verschoben. Dieses Verhalten ist auf ein Koordinations-/Dekoordinationsgleichgewicht zurückzuführen.

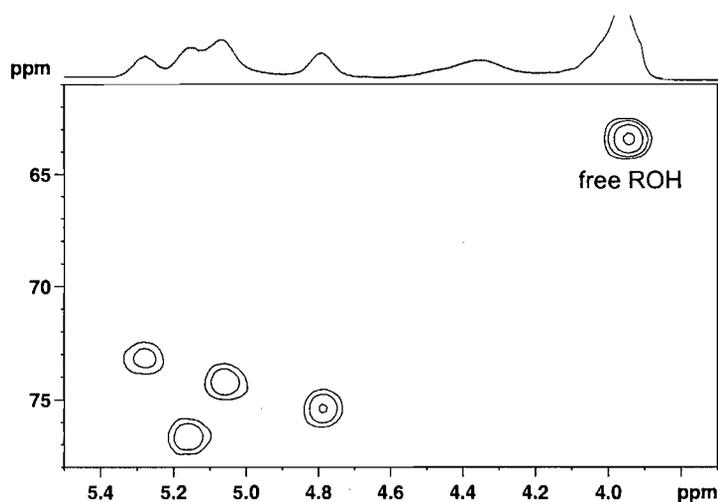


Abb. 10 ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum (CH-Region) von gelösten Kristallen von **5** bei $-80^\circ C$ in d_8 -Toluol

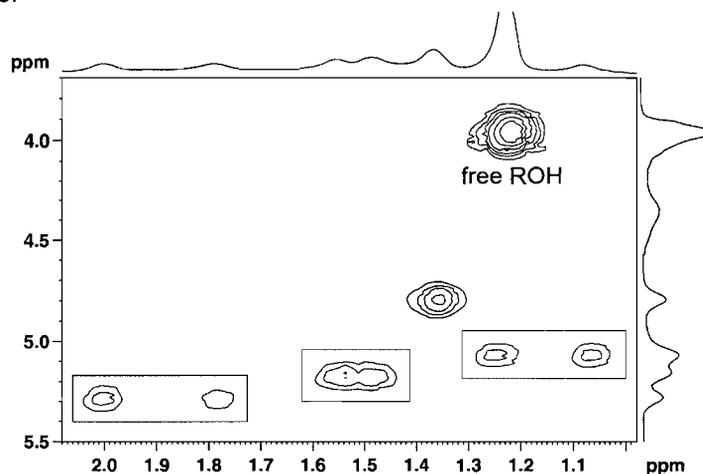


Abb. 11 COSY-NMR-Spektrum (CH-Region) von gelösten Kristallen von **5** bei $-80^\circ C$ in d_8 -Toluol

2.1.2.4 Kristallstrukturuntersuchung an $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2C_6H_5)_2$ (6)

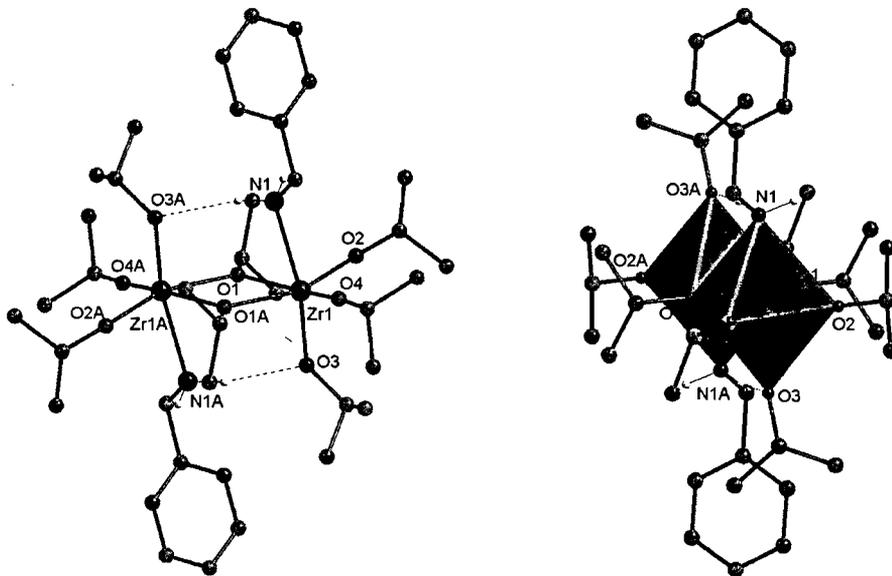
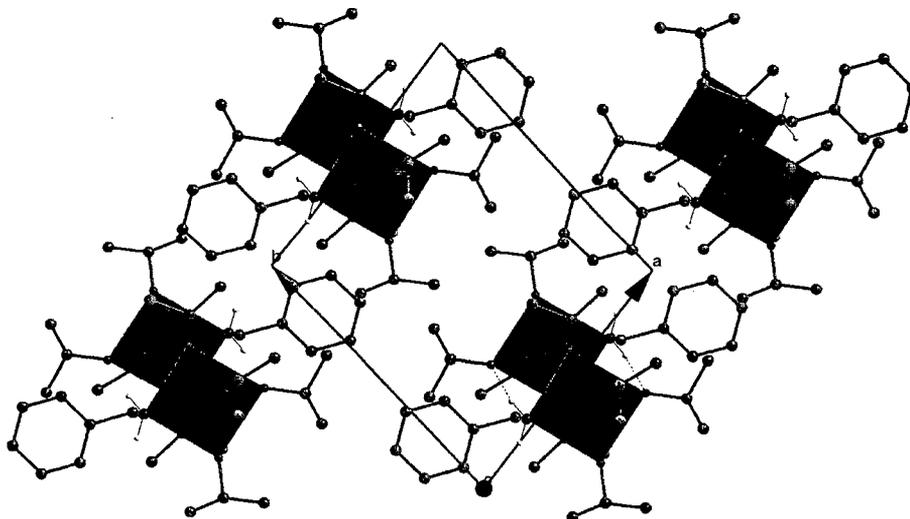
Die dimere Verbindung $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2Ph)_2$ (**6**) kristallisiert wie auch ihre analogen Titanverbindungen **5** und **5a** in der triklinen Raumgruppe $P-1$ (Abb. 12). Die Punktgruppensymmetrie des dimeren Moleküls ist C_i ; der Zellinhalt beträgt eine Formeleinheit pro Elementarzelle (Abb. 13). Die zentrale Zr-O-Einheit eines Dimers ist ein zentrosymmetrischer rhombisch planarer $Zr_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring. Ein kristallographisch unabhängiges Zr-Atom bindet zu drei endständigen O^iPr -Gruppen und zwei verbrückenden μ_2-O^iPr -Gruppen, und bindet des weiteren koordinativ über das einsame Elektronenpaar an die Aminogruppe des Neutralliganden. Zwei symmetrieäquivalente Schweratome sind 3,533(1) Å voneinander entfernt. Die zwei Zr-Atome verbindenden μ_2-O^iPr -Liganden liegen mit 2,173(3) Å und 2,187(2) Å weitaus symmetrischer zwischen den beiden Metallzentren vor, als in den analogen Titanverbindungen. Die vollständige molekulare Struktur lässt sich als stark verzerrtes Dimer, das sich aus zwei durch eine gemeinsame Kante verknüpften $[ZrO_5N]$ -Oktaedern zusammensetzt, beschreiben. Axial zur $(RO)_2Zr(\mu_2-OR)_2Zr(OR)_2$ -Ebene stehen in *trans*-Orientierung sowohl ein O^iPr -Ligand (Zr1–O3 1,989(3) Å), als auch ein neutraler Aminligand (Zr1–N1 2,453(3) Å). Die oktaedrische Koordination des Zr-Atoms wird durch die Ausbildung von Bindungen zu zwei weiteren Alkoxogruppen 1,937(3) Å (O4) und 1,948(3) Å (O2) vervollständigt. Eine zusätzliche Stabilisierung erhält die Aminogruppe durch eine Wasserstoffbrückenbindung die ein H-Atom der Aminogruppe zu einem O3A-Atom der axial stehenden O^iPr -Gruppe des benachbarten Zr-Atoms ausbildet. Die axial stehenden an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Liganden sind mit 76,63(9)° (Zr1–Zr1A–N1) und für Zr1–Zr1A–O3A mit 91,94(8)° in Richtung des Schweratomvektors geneigt. Die Werte für die Wasserstoffbrückenbindung betragen somit für den Donor-Akzeptor-Abstand N1...O3A 3,061(4) Å; der Winkel N1–H1B–O3A beträgt 158,8°.

2.1.2.5 NMR-spektroskopische Untersuchung von 6

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von Verbindung **6** mit **5** wurden keine detaillierten NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt. Das ^{13}C -HSQC-Spektrum des kristallinen Produkts bei Raumtemperatur, gelöst in d_8 -Toluol, zeigt im Bereich von 7.32-6.95 (^{13}C : 129.5, 128.2, 126.9) ppm überlagerte Signale der Protonen des Phenylrings als Multiplett. Bei 5.20 (^{13}C : 71.2) und 4.51 (^{13}C : 71.3) ppm treten die breiten Signale der CH-Gruppe der gebundenen O^iPr -Gruppen auf. Es folgt bei einer chemischen Verschiebung von 3.89 (^{13}C : 64.0) ppm das ebenfalls breite Signal der CH-Gruppe des freien Isopropanols. Bei 3.51 (^{13}C : 48.3) ppm tritt das Signal für die CH_2 -Gruppe des Benzylamins auf. Die Methylgruppensignale finden sich als Multiplett im Bereich von 1.82-0.78 ppm mit den Signalen der Protonen der Aminogruppe überlagert. Drei verschiedene Signale für die Methylgruppen können bei 28.3, 26.3 und 26.2 ppm klar voneinander unterschieden werden.

Tab. 9 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 6

Interatomare Abstände [Å]				Bindungswinkel [°]					
Zr1	—	O4	1,937(3)	O4	—	Zr1	—	O2	97,93(13)
Zr1	—	O2	1,948(3)	O4	—	Zr1	—	O1	161,80(9)
Zr1	—	O3	1,989(3)	O3	—	Zr1	—	O1	90,49(11)
Zr1	—	O1	2,173(3)	O2	—	Zr1	—	O1A	161,60(11)
Zr1	—	O1A	2,187(2)	O3	—	Zr1	—	O1A	92,65(10)
Zr1	—	N1	2,453(3)	O1	—	Zr1	—	O1A	71,72(12)
Zr1	...	Zr1A	3,533(1)	O1	—	Zr1	—	N1	78,94(12)
H-Brückenbindung [Å, °]				O1A	—	Zr1	—	N1	79,45(11)
N1	...	O3A	3,061(4)	N1	—	Zr1	—	Zr1A	76,63(9)
H1A	...	O3A	2,18	O3	—	Zr1	—	Zr1A	91,94(8)
N1	—	H	...	O3A	—	Zr1	—	Zr1A	36,00(6)
			158,8						

Abb. 12 $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2Ph)_2$ (6) in verschiedener OrientierungAbb. 13 Die Kristallstruktur von $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2Ph)_2$ (6) in Blickrichtung der c-Achse

Tab. 10 Kristallographische Daten von **6**

Chemische Formel	$Zr_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2C_5H_6)_2$ (6)
Formelgewicht [$g \cdot mol^{-3}$]	869,46
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Punktgruppensymmetrie	C_i
a [Å]	9,633(2)
b [Å]	10,871(3)
c [Å]	11,547(3)
α [°]	77,228(5)
β [°]	81,706(7)
γ [°]	78,492(5)
V [Å ³]	1149,2(5)
Zellinhalt (Z)	1
ρ (rönt) [$g \cdot cm^{-3}$]	1,256
μ (MoK α) [mm^{-1}]	0,498
θ - Bereich der Datensammlung [°]	3,16 / 24,99
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,05 x 0,05 x 0,02
F(000)	460
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei $\theta=25^\circ$ [%]	52
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9901 / 0,9755
Gemessene Reflexe	2102
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	2099
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2099
$R_{(int)}$	0,0013
$h =$	-11 $\leq h \leq$ 7
$k =$	-4 $\leq k \leq$ 12
$l =$	-11 $\leq l \leq$ 8
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$, R (alle Daten)	0,0326 / 0,0386
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$, wR_2 (alle Daten)	0,0821 / 0,0846
GoF	1,041
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	215
Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (P_1P)^2 + P_2P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
P_1 / P_2	0,0584
Anzahl der Einschränkungen	3
(Δ/σ) max	< 0,001
$\Delta\rho$ max [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0,409
$\Delta\rho$ min [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-0,239
Anmerkungen	
Art der Einschränkung	FLAT (Sheldrick, 1997)
Identifikationsbez. / CCDC-Nr.	hf118 / 290210

2.1.3. Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit 3-(Triethoxysilyl)propylamin

2.1.3.1 Darstellung von $Ti_2(OEt)_2(O^iPr)_6[NH_2(CH_2)_3Si(O^iPr)_3]_2$ (7)

Die Reaktionen von $Ti(OBu)_4$, $Ti(OPr)_4$ sowie $Ti(OEt)_4$ und 3-(Triethoxysilyl)propylamin in verschiedenen molaren Verhältnissen führten zu keinem kristallinen Produkt. Setzt man jedoch $Ti(O^iPr)_4$ bei Raumtemperatur im äquimolaren Verhältnis oder mit einem zweifachen Überschuss von 3-(Triethoxysilyl)propylamin um, so wird nach 3 Tagen bei 4°C quantitativ ein voluminöser amorpher Feststoff erhalten. Nach Zugabe von Toluol wird der Feststoff in der Hitze gelöst und die klare Reaktionslösung bei 4°C gelagert. Nach 4 Tagen können kleine farblose langprismatische Kristalle von geringer mechanischer Stabilität in voluminöser amorpher Matrix identifiziert werden, die im Laufe von einigen Wochen zu einer für Einkristallstrukturuntersuchungen ausreichenden Qualität heranreifen. Die Ausbeute beträgt 74%. Die nur bei tiefen Temperaturen beständigen Einkristalle von **7** konnten nicht getrocknet werden; sie zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten zur Lösung.

2.1.3.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(OEt)_2(O^iPr)_6[NH_2(CH_2)_3Si(O^iPr)_3]_2$ (7)

Die Verbindung $Ti_2(OEt)_2(O^iPr)_6[NH_2(CH_2)_3Si(O^iPr)_3]_2$ (**7**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abb. 14). Die Ausrichtung der Moleküle in Bezug auf die kristallographischen Achsen entspricht der Richtung [101] (Abb. 15). Die Punktgruppensymmetrie des Moleküls lautet C_i . Der Zelleninhalt beträgt eine Formeleinheit pro Elementarzelle. Ein kristallographisch unabhängiges Ti-Atom bindet zu drei endständigen O^iPr -Gruppen und zwei verbrückenden μ_2 - O^iPr -Gruppen und bindet des weiteren koordinativ an das einsame Elektronenpaar der Aminogruppe des Neutralliganden. Die zwei Ti-Atome verbindenden μ_2 -OEt-Liganden liegen mit 2,016(4) Å und 2,051(5) Å weitaus ausgeprägter asymmetrisch zwischen den beiden Metallzentren vor als bei analogen dimeren Verbindungen, bei denen Isopropoxygruppen verbrückend wirken.

Die OEt-Gruppen des zentralen $Ti_2(\mu_2-OR)_2$ -Rings stammen vom eingesetzten $(EtO)_3SiCH_2CH_2CH_2NH_2$, dessen Alkoxogruppen vollständig durch O^iPr -Gruppen des $Ti(O^iPr)_4$ ausgetauscht wurden. Diese Form von Alkoholaustauschreaktion ist in der hier vorliegenden Verbindungsgruppe nicht ungewöhnlich wenn verschiedenartige Alkohole oder Alkoholatreste bei der Synthese vertreten sind.

Die äquatorialen Ti– O^iPr -Abstände sind mit durchschnittlich 1,783 Å deutlich kürzer als die entsprechenden interatomaren Abstände bei verwandten Monoaminaddukten des $Ti(O^iPr)_4$. Die vollständige molekulare Struktur lässt sich als stark verzerrtes Dimer, das sich aus zwei durch eine gemeinsame Kante verknüpften $[TiO_5N]$ -Oktaedern zusammensetzt, beschreiben. Axial zur $(^iPrO)_2Ti(\mu_2-OEt)_2Ti(O^iPr)_2$ -Ebene stehen in *trans*-Orientierung sowohl ein O^iPr -Ligand (Ti1–O4 1,823(6) Å), als auch ein neutraler Aminligand (Ti1–N1 2,295(7) Å). Die NH-Gruppe des Aminliganden bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem O4A-Atom der axial stehenden O^iPr -Gruppe des benachbarten symmetrieäquivalenten Ti-Atoms

aus. Aufgrund des mit 3,283(3) Å langen Metall-Metall-Vektors sind die axial stehenden Gruppen zueinander in Richtung des Schwertatomvektors geneigt. Der Ti1–Ti1A–N1-Winkel ist mit 78,07(17)° stärker geneigt als der Ti1–Ti1A–O4A-Winkel mit 94,04(18)°. Diese deutliche Verzerrung der Oktaedergeometrie steht in guter Übereinstimmung mit dem Vorhandensein einer Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N–H···O. Der Donor-Akzeptor-Abstand beträgt 2,971(9) Å; der Winkel N1–H1A–O4A beträgt 160,8°. Beide Werte stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur (vgl. Jeffrey & Saenger, 1994).

Das Si-Atom der Silylgruppe ist von drei O-Atomen der Alkoholate und dem C-Atom einer CH₂-Gruppe koordiniert. Die mittlere Si-O-Bindungslänge beträgt 1,600 Å. Der Abstand zur Methylengruppe ist mit 1,824(9) Å deutlich länger. Die Bindungswinkel O–Si1–O betragen durchschnittlich 108,3° und weichen somit um etwa ein Grad von den Werten eines idealen Tetraeders ab. Die Bindungswinkel C11–Si1–O betragen im Mittel 110,7°. Die Koordination um das Si-Atom lässt sich somit als ein in Richtung des C11-Atoms verzerrtes Tetraeder beschreiben. Die Si–O–C-Winkel der Alkoholatgruppen am Si sind mit durchschnittlich 126,7° weitaus größer, als die exozyklischen Ti–O–C-Winkel des zentralen Dimers. Im Laufe der Kristallstrukturverfeinerung war eine Fehlordnung im Bereich der Alkoholatreste am Si-Atom erkennbar. Während zwei der drei Alkoholatpositionen leicht in der Elektronendichtekarte lokalisiert werden konnten, war die verbleibende Isopropoxygruppe weitaus schlechter zu identifizieren. Diese Gruppe konnte jedoch in den letzten Zyklen der Verfeinerung eindeutig als Isopropoxygruppe verfeinert werden. Diese Ergebnisse stehen jedoch im Widerspruch mit den NMR-spektroskopischen Daten, die ein Verhältnis von OⁱPr-Gruppe: EtO-Gruppe am Si-Atom von 2:1 nachweisen.

2.1.3.3 NMR-spektroskopische Untersuchung von 7

Das Protonenspektrum von in CD₂Cl₂ gelösten Kristallen von **7** bei Raumtemperatur zeigt im Bereich der CH-Gruppen breite unstrukturierte Signale für die OⁱPr-Gruppen am Titan bei chemischen Verschiebungen von 4.51 (¹³C: 71.2) und 4.33 (¹³C: 72.5) ppm. Ein gut aufgelöstes Septett lässt sich bei 4.22 (¹³C: 64.8) ppm beobachten; durch ein ²⁹Si-HMBC-Spektrum ist es wegen einer Korrelation mit einem Si-Signal bei -46.73 ppm eindeutig eine OⁱPr-Gruppe. Bei 4.00 (¹³C: 63.5) ppm tritt ein breites Signal für freien Isopropylalkohol auf; er stammt vom Ti(OⁱPr)₄. Aufgelöste Quartetts treten bei 3.82 und 3.80 (¹³C: 58.1) ppm auf; sie sind ebenfalls durch Kopplung mit dem Signal für das Si-Atom (-46.7 ppm) als Ethoxysilylgruppen bestimmbar. Durch Vergleich der Signalintensitäten lässt sich somit ableiten, dass pro Si-Atom eine EtO-Gruppe und zwei OⁱPr-Gruppen gebunden sind. Ein aufgelöstes Triplett, das der der Aminogruppe benachbarten CH₂-Gruppe zugeordnet werden kann, tritt bei 2.65 (¹³C: 45.4) ppm auf. Als Multiplett von 1.57 bis 1.44 (¹³C: 27.6) ppm tritt die darauf folgende CH₂-Gruppe des Alkoxysilylpropylrests auf. Ebenfalls als Multiplett von 1.38 bis 1.12 ppm überlagern alle Signale der Methylgruppen der Alkoholatliganden. Als breites Signal finden sich die Protonen der Aminogruppe bei 1.12 ppm. Schlecht aufgelöst tritt die ans Si-Atom gebundene CH₂-Gruppe als Multiplett von 0.66

bis 0.53 (¹³C: 8.6) ppm auf. Die Abkühlung dieser Probe auf -60°C ändert an dem bei Raumtemperatur erhaltenen Bild in Bezug auf den Signalreichtum wenig, jedoch lassen sich die CH-Signale der am Titan gebundenen Alkoholate, die bei Raumtemperatur nicht vom Rauschen zu trennen waren, nun eindeutig zuordnen. Anhand einer ¹³C-HSQC-Korrelation bei dieser Temperatur lassen sich drei Methingruppen am Titan bei chemischen Verschiebungen von 4.08, 4.35 und 4.78; (¹³C: 66.2, 69.6, 75.0) ppm klar voneinander unterscheiden. Des Weiteren tritt bei 3.93 (¹³C: 63.9) ppm die CH-Gruppe des freien Isopropanols auf. Die Anzahl der Signale im Tieftemperaturspektrum von 7 steht mit der maximal möglichen Molekülsymmetrie (C_{2h}) in Übereinstimmung. Aussagen über die Position der verschiedenen Gruppen am Molekül können allerdings nicht getroffen werden. Das von der Festkörperstruktur ableitbare Auftreten von EtO-Gruppen an der μ₂-Position des zentralen Dimers, sowie das ausschließliche Auftreten von OⁱPr-Gruppen an der Siloxaneinheit konnte nicht bestätigt werden, und weist auf die in den hier vorliegenden Systemen hoch dynamischen Charakter hin.

Tab. 11 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 7

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]		
Ti1	—	O2	1,778(6)	O2 — Ti1 — O1	98,3(3)
Ti1	—	O1	1,784(5)	O2 — Ti1 — O3	93,6(2)
Ti1	—	O4	1,823(6)	O4 — Ti1 — O3	94,1(2)
Ti1	—	O3	2,016(4)	O1 — Ti1 — O3A	93,5(2)
Ti1	—	O3A	2,051(5)	O4 — Ti1 — O3A	92,5(2)
Ti1	—	N1	2,295(7)	O3 — Ti1 — O3A	72,3(2)
Ti1	...	Ti1A	3,283(3)	O3 — Ti1 — N1	81,6(2)
H-Brückenbindung [Å, °]			O3A — Ti1 — N1	79,2(2)	
N1	...	O4A	2,971(9)	N1 — Ti1 — Ti1A	78,07(2)
H1A	...	O4A	2,09	O4 — Ti1 — Ti1A	94,04(2)
N1 — H	...	O4A	160,8	O3 — Ti1 — Ti1A	36,53(1)

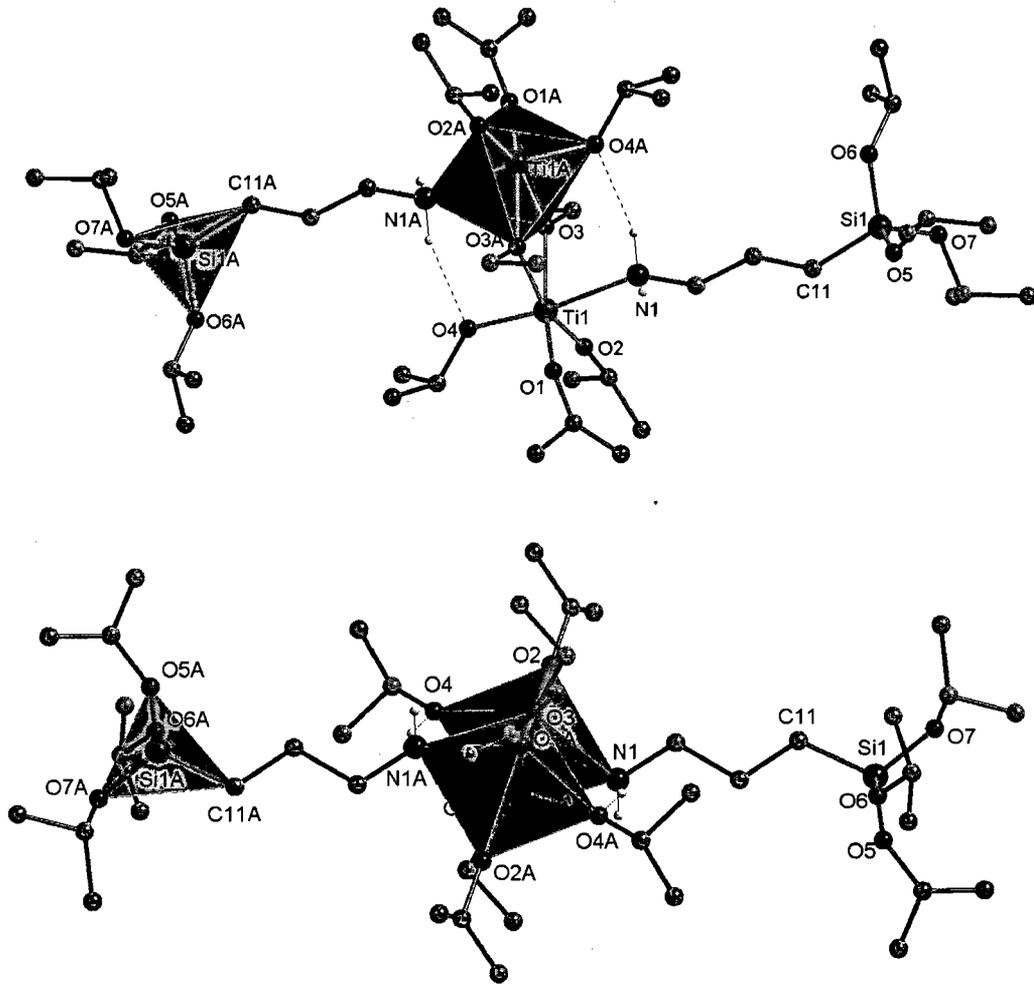


Abb. 14 $Ti_2(O^iPr)_6(OEt)_2[NH_2(CH_2)_3Si(O^iPr)_3]_2$ (7) in verschiedener Orientierung

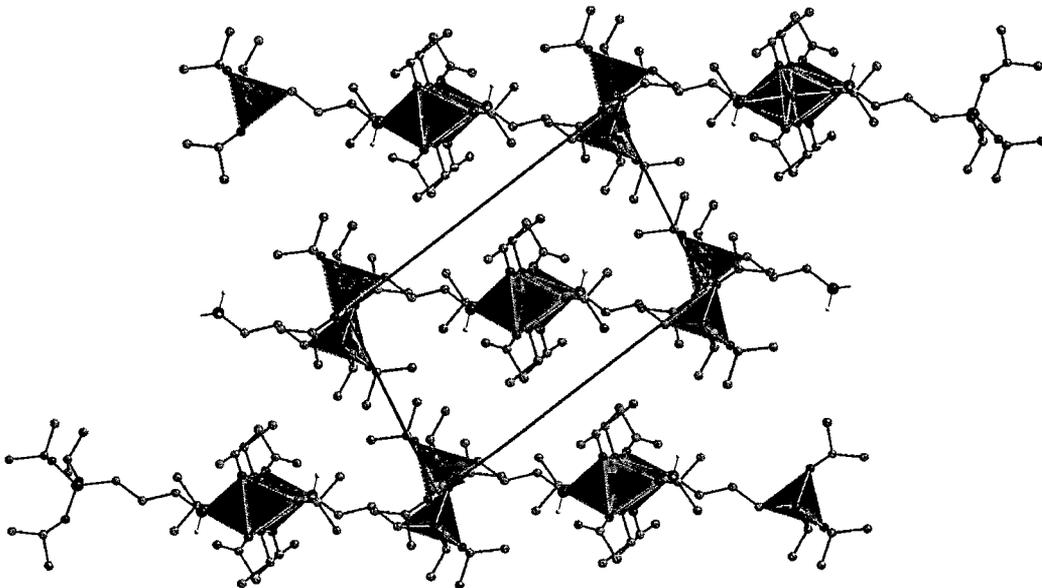


Abb. 14 $Ti_2(O^iPr)_6(OEt)_2[NH_2(CH_2)_3Si(O^iPr)_3]_2$ (7) in verschiedener Orientierung

Tab. 12 Kristallographische Daten von 7

Chemische Formel	Ti ₂ (OEt) ₂ (O ⁱ Pr) ₆ [NH ₂ (CH ₂) ₃ Si(O ⁱ Pr) ₃] ₂ (7)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	1067,34
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1
Punktgruppensymmetrie	C _i
a [Å]	9,394(6)
b [Å]	12,441(9)
c [Å]	14,435(9)
α [°]	100,633(14)
β [°]	95,931(16)
γ [°]	111,947(12)
V [Å ³]	1510,1(17)
Zellinhalt (Z)	1
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,174
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,360
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,38 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Rhomboeder
Kristallabmessungen [mm]	0,98 x 0,86 x 0,74
F(000)	584
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	97,3
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,7767 / 0,7194
Gemessene Reflexe	7279
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	5188
Reflexe mit I > 2σ(I)	5188
R(int)	0,1631
h =	-11<=h<=11
k =	-14<=k<=14
l =	-17<=l<=13
R1 [I > 2σ(I)] / R (alle Daten)	0,1159 / 0,2755
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 (alle Daten)	0,2524 / 0,2912
GoF	0,829
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	298
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P1P) ² + P2P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P1 / P2	0,1238 / 0,0000
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δσ) max	< 0,001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,770
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,746
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf_sil2
CCDC-Nummer	245950

2.1.4 Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit Cyclohexylamin

2.1.4.1 Darstellung von $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NC_6H_{11})_2$ (**8**)

Die Reaktion von $Ti(OBu)_4$, $Ti(OPr)_4$ sowie $Ti(OEt)_4$ mit Cyclohexylamin in verschiedenen molaren Verhältnissen führten zu keinem kristallinen Produkt. Auch durch Einsatz von $Ti(O^iPr)_4$ konnte kein kristallines Produkt erhalten werden. Setzt man jedoch man eine 70-75%ige Lösung von $Zr(O^iPr)_4$ in *n*-Heptan unter Rühren langsam in einem äquimolaren Verhältnis oder mit dreifachen Aminüberschuss mit Cyclohexylamin um, so wird unter exothermer Reaktion ein weißer mikrokristalliner Niederschlag erhalten. Nach Trocknen des Niederschlags im Vakuum erfolgt das Aufnehmen in Methylenchlorid; nach einer Stunde werden farblose Einkristalle von **8** erhalten. Das Produkt wird zweimal aus Methylenchlorid umkristallisiert und im Vakuum getrocknet; die Ausbeute beträgt 79%.

2.1.4.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NC_6H_{11})_2$ (**8**)

Die Verbindung $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NC_6H_{11})_2$ (**8**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abb. 16). Das Dimer weist die Punktsymmetrie C_i auf. Der Zellinhalt beträgt eine Formeleinheit pro Elementarzelle (Abb. 17). Die zentrale Einheit des Dimers ist ein zentrosymmetrischer rhombisch planarer Ti–O–Ti–O-Oxometallazyklus. Ein kristallographisch unabhängiges Zr-Atom bindet zu drei endständigen O^iPr -Gruppen und zwei verbrückenden μ_2-O^iPr -Gruppen, und bindet des weiteren koordinativ an das einsame Elektronenpaar der Aminogruppe des Neutralliganden. Die zwei Zr-Atome verbindenden μ_2-O^iPr -Liganden liegen mit 2,194(1) Å und 2,198(1) Å verglichen mit verwandten dimeren Aminaddukten des $Ti(O^iPr)_4$ fast symmetrisch zwischen den beiden Metallzentren vor. Die bezogen auf das Dimer äquatorialen Zr– O^iPr -Abstände sind mit 1,949(1) Å für O4 und 1,954(1) Å für O5 deutlich kürzer als die μ_2-OR -Abstände. Ebenfalls kürzer ist der Zr1–O3-Abstand zur axial auf dem Oxometallazyklus stehenden O^iPr -Gruppe, mit einer Bindungslänge von 1,994(1) Å. Die vollständige molekulare Struktur lässt sich demnach als stark verzerrtes Dimer, das sich aus zwei durch eine gemeinsame Kante verknüpften $[ZrO_5N]$ -Oktaedern zusammensetzt, beschreiben. Axial zur $(RO)_2Zr(\mu_2-OR)_2Zr(OR)_2$ -Ebene stehen in *trans*-Orientierung sowohl ein O^iPr -Ligand als auch ein neutraler Aminligand. Der längere interatomare Abstand der axial auf dem $Zr_2(\mu_2-OR)_2$ -Ring stehenden Alkoxogruppe ist auf den *trans*-Effekt desamins zurückzuführen. Die NH-Gruppe des Aminliganden bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem O3A-Atom der axial stehenden O^iPr -Gruppe des benachbarten symmetrieäquivalenten Zr-Atoms aus. Aufgrund des mit 3,5815(5) Å langen Metall-Metall-Vektors sind die axial stehenden Gruppen zueinander geneigt. Der Zr1–Zr1A–N1-Winkel ist mit 76,38(4)° stärker geneigt als der Zr1–Zr1A–O3A-Winkel mit 91,97(4)°. Diese deutliche Verzerrung der Oktaedergeometrie steht in guter Übereinstimmung mit der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N–H⋯O wie sie auch in verwandten Verbindungen beobachtet wird. Der Donor-Akzeptor-Abstand beträgt 3,101(2) Å; der N1–H1A–O4A-Winkel beträgt 148,8°.

2.1.4.3 NMR-spektroskopische Untersuchung von 8

Das Protonenspektrum von in CD₂Cl₂ gelösten Kristallen von **8** bei Raumtemperatur zeigt im Bereich der CH-Signale mehrere überlagerte breite Signale für die OⁱPr-Gruppen im Bereich von 5.10 bis 4.28 ppm. Anhand eines COSY-Spektrums lassen sich in diesem Bereich neben einem erhöhten Untergrund im wesentlichen drei Signale für die Methingruppen der Isopropoxyliganden unterscheiden, die mit Signalen im Bereich der Methylgruppen koppeln. Anhand einer ¹³C-HSQC-Korrelation lassen sich diesen Signalen auch ¹³C-Verschiebungen bei 71.48, 71.08 und 70.15 ppm zuordnen. Alle weiteren Signale sind ebenfalls durchwegs schlecht aufgelöst und breit. So tritt das Signal für die CH-Gruppe des Aminliganden bei 2.72 (¹³C: 50.1) ppm auf, während die CH₂-Signale des Rings ebenfalls breit und überlagert bei 1.95 (¹³C: 36.8), 1.75 (¹³C: 25.6) sowie bei 1.63 (¹³C: 25.1) ppm zu beobachten sind. Die Methylgruppen der OⁱPr-Gruppen treten als Multipllett im zu erwartenden Bereich von 1.45 bis 1.00 ppm auf. Die Protonen der Aminogruppe sind ebenfalls in diesem Bereich zu erwarten; sie sind mit den Methylgruppensignalen überlagert. Die ¹³C-NMR-Verschiebung für OCH(CH₃)₂ beträgt 26.8 ppm. Wie auch bei den vorangehend diskutierten dimeren Verbindungen kann als maximal mögliche Molekülsymmetrie C_{2h} zur Ableitung der Anzahl der auftretenden Signale im Lösungs-NMR-Spektrum herangezogen werden. Die Spektren der hier vorliegenden Verbindung spiegeln, wenn auch breit und schlecht aufgelöst, schon bei Raumtemperatur die theoretisch abgeleitete Signalanzahl wider.

Tab. 13 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei **8**

Interatomare Abstände [Å]				Bindungswinkel [°]							
Zr1	—	O4	1,950(1)	O4	—	Zr1	—	O5	98,57(6)		
Zr1	—	O5	1,954(1)	O4	—	Zr1	—	O2	161,25(6)		
Zr1	—	O3	1,994(1)	O3	—	Zr1	—	O2	92,11(6)		
Zr1	—	O2	2,194(1)	O5	—	Zr1	—	O2A	162,34(6)		
Zr1	—	O2A	2,198(1)	O3	—	Zr1	—	O2A	91,11(5)		
Zr1	—	N1	2,451(2)	O2	—	Zr1	—	O2A	70,73(5)		
Zr1	...	Zr1A	3,5815(5)	O2	—	Zr1	—	N1	76,18(5)		
H-Brückenbindung [Å, °]				O2A	—	Zr1	—	N1	81,65(5)		
N1	...	O3A	3,101(2)	N1	—	Zr1	—	Zr1A	76,38(4)		
H1A	...	O3A	2,28	O3	—	Zr1	—	Zr1A	91,97(4)		
N1	—	H	...	O3A	148,8	O2	—	Zr1	—	Zr1A	35,39(3)

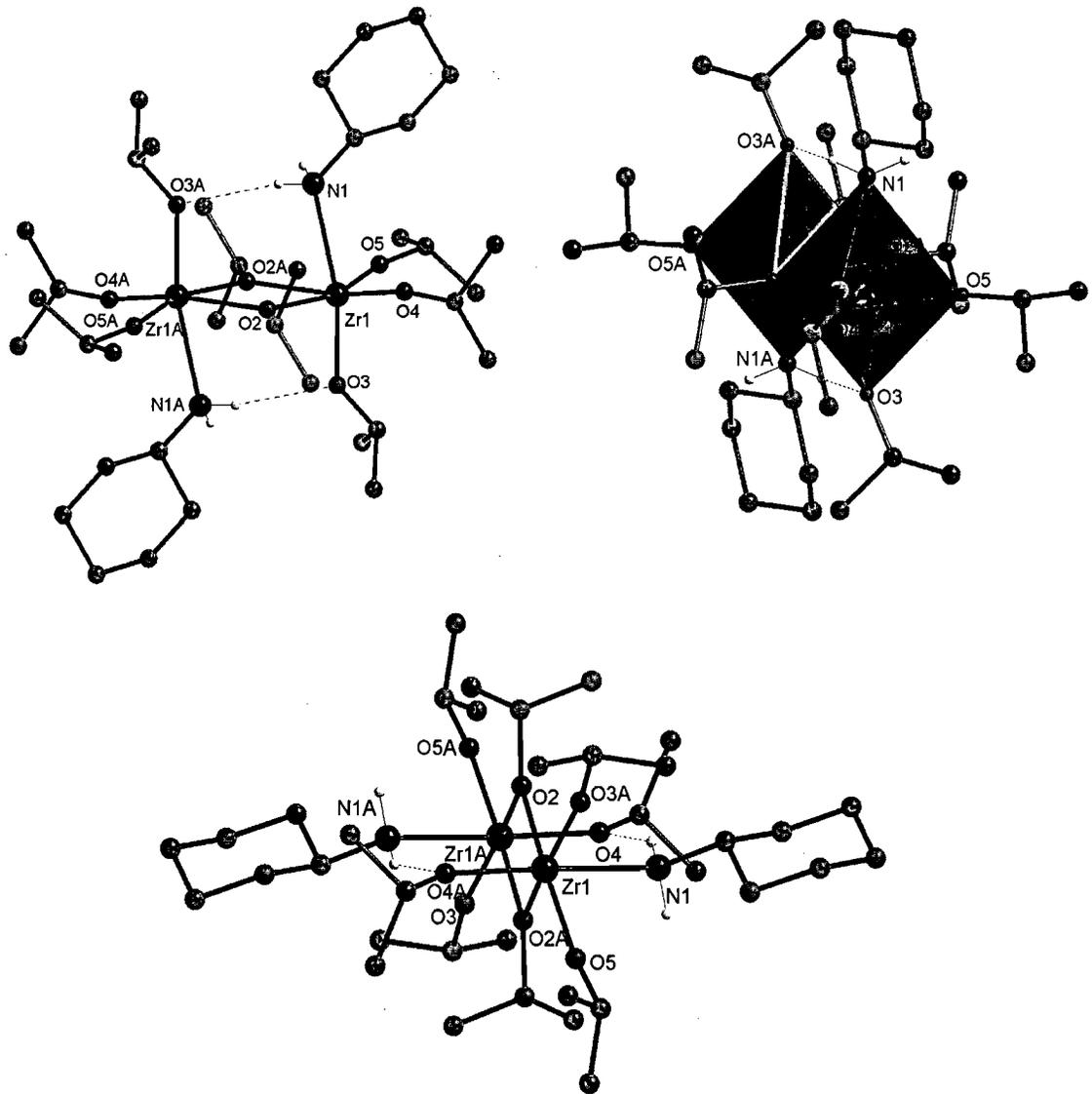


Abb. 16 $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NC_6H_{11})_2$ (**8**) in unterschiedlicher Orientierung

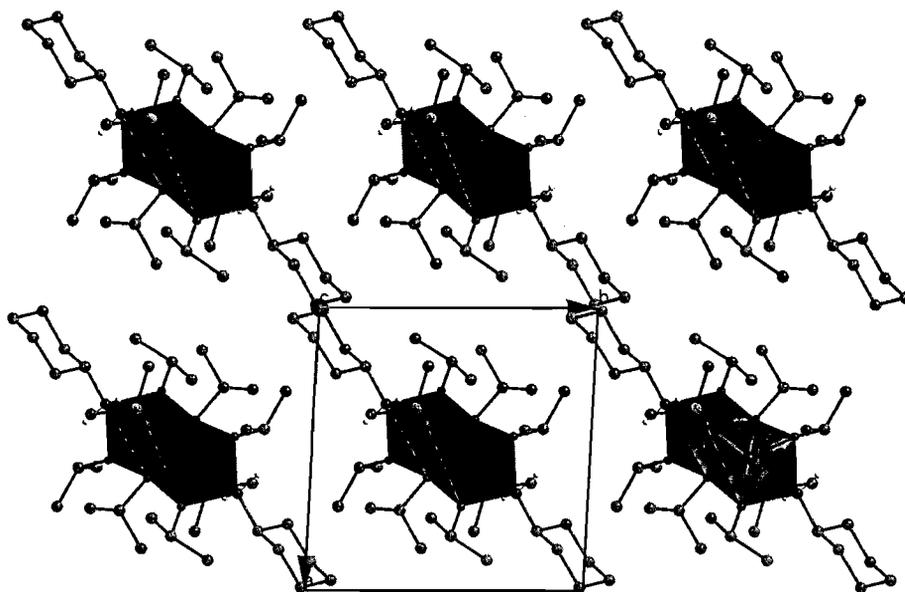


Abb. 17 Die Kristallstruktur von $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NC_6H_{11})_2$ (**8**) in Blickrichtung der *c*-Achse

Tab. 14 Kristallographische Daten von **8**

Chemische Formel	Zr ₂ (O ⁱ Pr) ₈ (H ₂ NC ₆ H ₁₁) ₂ (8)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	853,48
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Punktgruppensymmetrie	C _i
a [Å]	9,6581(12)
b [Å]	10,0491(12)
c [Å]	12,5293(15)
α [°]	111,412(2)
β [°]	96,173(2)
γ [°]	90,529(2)
V [Å ³]	1124,0(2)
Zellinhalt (Z)	1
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,261
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,508
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,59 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,06 x 0,05 x 0,03
F(000)	456
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	95,6
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9849 / 0,9702
Gemessene Reflexe	9750
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	3778
Reflexe mit I > 2σ(I)	3778
R(int)	0,0306
h =	-11 ≤ h ≤ 11
k =	-11 ≤ k ≤ 11
l =	-14 ≤ l ≤ 14
R1 [I > 2σ(I)], R (alle Daten)	0,0256 / 0,0272
wR2 [I > 2σ(I)], wR2 (alle Daten)	0,0683 / 0,0690
GoF	1,083
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	217
Wichtungsschema: w = 1/[σ ² (F _o ²) + (P ₁ P) ² + P ₂ P]; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P ₁ / P ₂	0,039000 / 0,162700
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δσ) max	< 0,002
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,660
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,448
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf126
CCDC-Nummer	290212

2.1.5. Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit Piperidin

2.1.5.1 Darstellung von $Ti_2(OEt)_8(HNC_5H_{10})_2$ (9)

Die Reaktion des sekundären Amins mit $Ti(OBu)_4$, $Ti(OPr)_4$ und $Ti(O^iPr)_4$ sowie mit $ZrOBu_4$ und $Zr(O^iPr)_4$ in verschiedenen molaren Verhältnissen führte zu keinem kristallinen Produkt; es konnten lediglich klare Reaktionslösungen erhalten werden. Die Umsetzung von $Ti(OEt)_4$ mit zehn Äquivalenten Piperidin liefert eine gelb gefärbte Reaktionslösung, die nach Erhitzen unter Rückfluss bei 4°C gelagert wurde. Nach 12 Stunden wird ein mikrokristalliner voluminöser Feststoff beobachtet, der sich bei Raumtemperatur sofort zersetzte. Die Reaktionslösung wurde auf die Hälfte ihres Volumens konzentriert und bei -20°C gelagert. Nach 3 Tagen werden Kristallaggregate erhalten; die Ausbeute beträgt 81%. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität von **9** in Verbindung mit der starken Hydrolyseempfindlichkeit konnte keine Bestimmung des Zersetzungspunktes durchgeführt werden.

2.1.5.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(OEt)_8(HNC_5H_{10})_2$ (9)

Die Verbindung $Ti_2(OEt)_8(HNC_5H_{10})_2$ (**9**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abb. 18). Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige, jedoch strukturell gleiche Moleküle der Zusammensetzung $Ti_2(OEt)_8(HNC_5H_{10})_2$. Die Punktgruppensymmetrie beider Strukturisomere ist C_i . Der Zellinhalt beträgt zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die zentrale Einheit beider dimerer Moleküle ist ein zentrosymmetrischer rhombisch planarer $Ti_2(\mu_2-OEt)_2$ -Ring. Die interatomaren Abstände der beiden Moleküle differieren geringfügig in den $Ti \cdots Ti$ -Abständen sowie in ihren $Ti-O$ -Bindungslängen. Molekül A: Die beiden Ti -Atome des leicht asymmetrischen Oxometallazyklus werden durch zwei μ_2 -OEt-Gruppen miteinander verbunden. Die Bindungslängen betragen 2,057(2) Å ($Ti1-O1$) und 2,064(2) Å ($Ti1-O1A$). Die analogen interatomaren Abstände für Molekül B betragen $Ti2-O5$ 2,064(2) Å und $Ti2-O5A$ 2,047(3) Å und variieren untereinander wenig. Des Weiteren bindet jedes Ti -Atom zu zwei, bezogen auf den zentralen $Ti_2(\mu_2-OR)_2$ -Ring, äquatorialen OEt-Gruppen; die Bindungslängen sind stets kürzer als die der verbrückenden Liganden: $Ti1-O2$ 1,824(3) Å und $Ti1-O3$ 1,830(3) Å bzw. $Ti2-O4$ 1,817(3) Å und $Ti2-O7$ 1,833(3) Å. Die Koordination jedes Schweratoms wird durch Bindung zu einem weiteren OEt-Liganden sowie zu einem neutralen Aminliganden als stark verzerrter Oktaeder vervollständigt. Diese beiden Liganden stehen axial auf der $(RO)_2Ti(\mu-OR)_2Ti(OR)_2$ -Ebene und zueinander *trans*. Die vollständige molekulare Struktur lässt sich demnach als stark verzerrtes Dimer, das sich aus zwei durch eine gemeinsame Kante verknüpften $[TiO_5N]$ -Oktaedern zusammensetzt, beschreiben. Die interatomaren Abstände der axial stehenden OEt-Gruppen sind mit 1,854(3) Å ($Ti1-O6$) und 1,857(3) Å ($Ti2-O8$) länger als die der äquatorialen Gruppen. Der $Ti-N$ -Abstand des als Neutralligand an das jeweilige Metallzentrum koordinativ gebundene Piperidinliganden ist innerhalb der Standardabweichung in beiden Molekülen gleich ($Ti1-N1$: 2,359(3) Å, $Ti2-N2$: 2,343(4) Å). Die deutliche Verzerrung der Oktaedergeometrie steht in guter Übereinstimmung mit dem Vorhandensein einer Wasserstoffbrückenbindung vom Typ $N-$

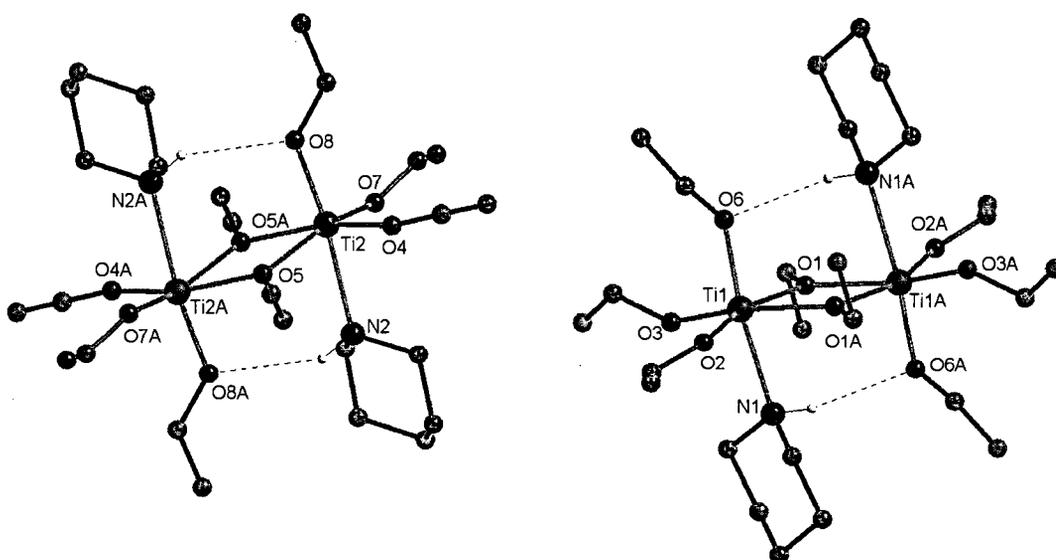
H...O wie sie auch in verwandten Verbindungen beobachtet wird. Das Wasserstoffatom jedes Piperidinliganden, das in der Elektronendichtekarte der Differenzfouriersynthese lokalisiert werden konnte, bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu der ebenfalls axial stehenden OEt-Gruppe des benachbarten symmetrieäquivalenten Ti-Atoms aus. Da die langen Metall-Metall-Separationen der Bindungsbildung entgegen wirken, sind die an der Bindung beteiligten Gruppen in Richtung des Schweratomvektors geneigt. Die Donor-Akzeptor-Abstand beträgt für Molekül A: $N1...O6A$ 3,067(4) Å und für Molekül B: $N2...O8A$ 3,060(5) Å. Die Bindungswinkel $N1-H1-O6A$ und $N2-H2-O8A$ betragen $146,2^\circ$ und $137,1^\circ$. In beiden Molekülen sind die Aminliganden mit $80,22(8)^\circ$ ($Ti1-Ti1A-N1$) und $81,13(9)^\circ$ ($Ti2-Ti2A-N2$) stärker in Richtung des $Ti_2(\mu_2-OR)_2$ -Rings geneigt, als die beiden axialen OⁱPr-Gruppen. Die entsprechenden Winkel betragen $93,45(9)^\circ$ ($Ti1-Ti1A-O6A$) und $92,68(10)^\circ$ ($Ti2-Ti2A-O8A$).

2.1.5.3 NMR-spektroskopische Untersuchung von 9

Das Protonenspektrum von **9** bei Raumtemperatur in $CDCl_3$ zeigt ein breites Signal für die CH_2 -Gruppe der Ethoxidliganden bei 4.38 (^{13}C : 70.0) ppm. Als Multipllett von 2.90-2.75 (^{13}C : 47.5) ppm treten die Signale der dem Stickstoff benachbarten CH_2 -Gruppen (C1, C5, Piperidin) auf. Ebenfalls als Multipllett von 1.63-1.51 (^{13}C : C2, C4: 27.2, C3: 26.2) ppm überlagern die restlichen Signale des Piperidinrings. Bei einer chemischen Verschiebung von 1.44 ppm ist das, wie zu erwarten, breite Signal der beiden Protonen der Aminogruppe zu finden. Die Methylgruppen der Ethoxidliganden erscheinen als Multipllett im Bereich von 1.38 bis 1.19 (^{13}C : 19.0) ppm. Wie schon bei einigen analogen $Ti(OR)_8(H_2NR')_2$ -Verbindungen kann aus dem Protonenspektrum bei Raumtemperatur keine strukturelle Information abgeleitet werden. Lediglich *ein* Signal für die drei verschiedenen Gruppen am Molekül kann aufgelöst werden. Dieses Verhalten ist auf raschen intramolekularen Austausch der Ligandenpositionen zurückzuführen. Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen wurden aufgrund der geringen Möglichkeiten des Aufarbeitens von **9** nicht durchgeführt.

Tab. 15 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 9

Interatomare Abstände [Å]				Bindungswinkel [°]					
Ti1	—	O2	1,824(3)	O2	—	Ti1	—	O3	99,41(14)
Ti1	—	O3	1,830(3)	O2	—	Ti1	—	O1	93,22(12)
Ti1	—	O6	1,854(3)	O6	—	Ti1	—	O1	93,55(11)
Ti1	—	O1	2,057(2)	O3	—	Ti1	—	O1A	92,62(12)
Ti1	—	O1A	2,064(2)	O6	—	Ti1	—	O1A	92,01(11)
Ti1	—	N1	2,359(3)	O1	—	Ti1	—	O1A	72,72(10)
Ti1	... Ti1A	3,318(1)		O1	—	Ti1	—	N1	82,35(10)
Ti2	—	O4	1,817(3)	O1A	—	Ti1	—	N1	81,92(10)
Ti2	—	O7	1,833(3)	N1	—	Ti1	—	Ti1A	80,22(8)
Ti2	—	O8	1,857(3)	O6	—	Ti1	—	Ti1A	93,45(9)
Ti2	—	O5A	2,047(3)	O1	—	Ti1	—	Ti1A	36,43(7)
Ti2	—	O5	2,064(2)	O4	—	Ti2	—	O7	99,26(15)
Ti2	—	N2	2,343(4)	O4	—	Ti2	—	O5A	164,21(13)
Ti2	... Ti2A	3,297(1)		O8	—	Ti2	—	O5A	88,58(13)
H-Brückenbindungen [Å, °]				O7	—	Ti2	—	O5	161,62(14)
N1	... O6A	3,067(4)		O8	—	Ti2	—	O5	95,70(13)
H1A	... O6A	2,25		O5A	—	Ti2	—	O5	73,32(11)
N1—H	... O6A	146,2		O5A	—	Ti2	—	N2	81,23(11)
				O5	—	Ti2	—	N2	81,23(11)
N2	... O8A	3,060(5)		N2	—	Ti2	—	Ti2A	81,13(9)
H1A	... O8A	2,31		O8	—	Ti2	—	Ti2A	92,68(10)
N1—H	... O8A	137,1		O5A	—	Ti2	—	Ti2A	36,83(7)

Abb. 18 Die beiden Strukturisomere der Zusammensetzung $Ti_2(OEt)_8(HNC_5H_{10})_2$ in kristallinem 9

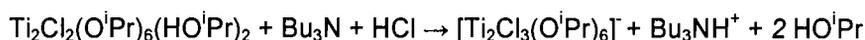
Tab. 16 Kristallographische Daten von 9

Chemische Formel	Ti ₂ (OEt) ₈ (HNC ₅ H ₁₀) ₂ (9)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	626,58
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Punktgruppensymmetrie	C ₁
a [Å]	9,4848(7)
b [Å]	12,0609(9)
c [Å]	17,2920(13)
α [°]	94,669(2)
β [°]	98,332(2)
γ [°]	111,632(2)
V [Å ³]	1799,7(2)
Zellinhalt	2
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,156
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,484
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,35 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Rhomboeder
Kristallabmessungen [mm]	0,18 x 0,09 x 0,05
F(000)	680
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	94,7
Messzeit/Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9762 / 0,9179
Gemessene Reflexe	9820
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	6004
Reflexe mit I > 2σ(I)	6004
R(int)	0,0096
h =	-10<=h<=11
k =	-12<=k<=14
l =	-16<=l<=20
R1 [I > 2σ(I)] / R (alle Daten)	0,0771 / 0,0887
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 (alle Daten)	0,2222 / 0,2337
GoF	1,055
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	343
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P1P) ² + P2P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P1 / P2	0,1500 / 1,571400
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,0001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,961
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,559
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf_etpip
CCDC-Nummer	290213

2.1.6 Die Reaktion von M(OR)₄ mit Tributylamin

2.1.6.1 Darstellung von Bu₃NH⁺ · Ti₂Cl₃(OⁱPr)₆⁻ (10)

Die Reaktion des tertiären Amins mit Ti(OBu)₄, Ti(OPr)₄ und Ti(OⁱPr)₄ sowie mit ZrOBu₄ und Zr(OⁱPr)₄ in verschiedenen molaren Verhältnissen führte zu keinem kristallinen Produkt. Lediglich die Umsetzung von TiCl(OⁱPr)₃ mit Tributylamin ließ auf eine Wechselwirkung der Edukte schließen, wobei allerdings nur das Auskristallisieren von Bu₃NH⁺ · Ti₂Cl₃(OⁱPr)₆⁻ (10) erreicht werden konnte. Eine mögliche Reaktionsgleichung ausgehend von TiCl(OⁱPr)₃, exakt eigentlich Ti₂Cl₂(OⁱPr)₆(HOⁱPr)₂ lautet:



Die an der Reaktion beteiligte HCl kann durch Zersetzungs- oder Umlagerungsreaktionen gebildet, und so der Reaktion geliefert werden. TiCl(OⁱPr)₃ wird in *n*-Heptan gelöst und unter Rühren auf -40°C abgekühlt. Durch die Zugabe von zwei Äquivalenten Tributylamin wird eine gelb gefärbte Reaktionslösung erhalten, die nach Erreichen von Raumtemperatur auf die Hälfte ihres Volumens konzentriert, und für einige Minuten am Rückfluss erhitzt wird. Nach 12 Stunden bei Raumtemperatur werden einzelne farblose kurzprismatische Kristalle neben einem mikrokristallinen Niederschlag von Tributylhydrochlorid erhalten. Die erhaltenen Kristalle konnten nicht vollständig vom Niederschlag getrennt werden, wodurch keine aussagekräftigen spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Die somit geschätzte Ausbeute beträgt etwa 10%.

2.1.6.2 Kristallstrukturuntersuchung an Bu₃NH⁺ · Ti₂Cl₃(OⁱPr)₆⁻ (10)

Die Verbindung Bu₃NH⁺ · Ti₂Cl₃(OⁱPr)₆⁻ (10) kristallisiert als Dimer in der der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abb. 19). Die Punktgruppensymmetrie ist C_s. Der Zellinhalt beträgt zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 20). Jedes der beiden kristallographisch unabhängigen Ti-Atome bildet sowohl Bindungen zu zwei verbrückenden Alkoholaten, als auch zu einem verbrückenden Cl-Atom aus. Die durchschnittlichen Bindungslängen betragen für Ti1-μ₂O 2,013 Å, und für Ti3-μ₂O 2,047 Å; sie sind somit von deutlich asymmetrischer Natur. Die interatomaren Abstände zu den die beiden Metallzentren verbrückenden Cl2-Atom betragen 2,6657(6) Å für Ti1-Cl2 und 2,6381(7) Å für Ti3-Cl2. Die oktaedrische Koordination jedes Ti-Atoms wird durch Anbindung zweier endständiger OⁱPr-Gruppen und einem endständigem Cl-Atom vervollständigt. Zwei [TiCl₂O₄]-Oktaeder sind über eine gemeinsame Oktaederfläche (Cl2-O3-O7) miteinander zu einer dimeren Struktureinheit verknüpft. Wegen der Ausbildung von drei verbrückenden Liganden, d.h. Flächenverknüpfung der Titanoktaeder, kommen sich die beiden Metallzentren auf lediglich 3,083(1) Å nahe. Die Distanzen der Ti-Atome zu den endständigen Alkoholatgruppen sind mit durchschnittlich 1,782 Å deutlich kürzer als die zu den verbrückenden Positionen. Die Abstände der in Richtung des Gegenions ausgerichteten endständigen Cl-Atome sind mit 2,4085(7) Å (Ti1-Cl3) und 2,3548(7) Å (Ti3-Cl1) wie zu erwarten kürzer als die des verbrückenden Cl-Atoms. Interessant ist, dass das Gegenion Wasserstoffbrückenbindungen

vom Typ N-H...Cl sowohl zu einem endständigen als auch zum verbrückenden Cl-Atom ausgebildet, und somit dem Dimer asymmetrisch gegenübersteht. Die Donor-Akzeptorabstände nehmen dabei Werte von 3,393(2) Å für den Abstand N1–Cl3 und 3,242(2) Å für den Abstand N1–Cl2 an; diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur (vgl. Jeffrey & Saenger, 1994). Zum Cl1-Atom wird keine Wechselwirkung ausgebildet. Das H100-Atom des Ammoniumgegenions konnte in der Elektronendichtekarte der endgültigen Differenzfouriersynthese eindeutig lokalisiert und verfeinert werden.

Tab. 17 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei **10**

Interatomare Abstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ti1 — O2	1,779(2)	O2 — Ti1 — O1	97,54(8)
Ti1 — O1	1,783(2)	O2 — Ti1 — O7	99,32(7)
Ti1 — O7	1,992(2)	O3 — Ti1 — O7	74,49(6)
Ti1 — O3	2,034(2)	O3 — Ti1 — Cl3	91,22(5)
Ti1 — Cl3	2,4085(7)	O7 — Ti1 — Cl2	76,21(5)
Ti1 — Cl2	2,6657(6)	O3 — Ti1 — Cl2	76,25(4)
Ti3 — Cl2	2,6381(7)	O1 — Ti1 — O7	101,86(7)
Ti3 — O5	1,783(2)	O1 — Ti1 — O3	95,65(7)
Ti3 — O4	1,783(2)	O1 — Ti1 — Cl3	98,24(6)
Ti3 — O7	2,039(2)	Cl2 — Ti1 — Cl3	82,12(2)
Ti3 — O3	2,055(2)	O4 — Ti3 — O5	96,57(8)
Ti3 — Cl1	2,3548(7)	O5 — Ti3 — O7	95,70(7)
Ti3 ... Ti3	3,083(1)	O3 — Ti3 — O7	73,04(6)
H-Brückenbindung [Å, °]		O3 — Ti3 — Cl1	89,78(5)
N1 ... Cl3	3,393(2)	O7 — Ti3 — Cl2	76,15(5)
H100 ... Cl3	2,73	O3 — Ti3 — Cl2	76,57(4)
N1 — H100 ... Cl3	127,1	O4 — Ti3 — O7	97,34(7)
N1 ... Cl2	3,242(2)	O4 — Ti3 — O3	101,17(7)
H100 ... Cl2	2,39	O4 — Ti3 — Cl1	96,81(6)
N1 — H100 ... Cl2	148,9	Cl1 — Ti3 — Cl2	89,34(2)

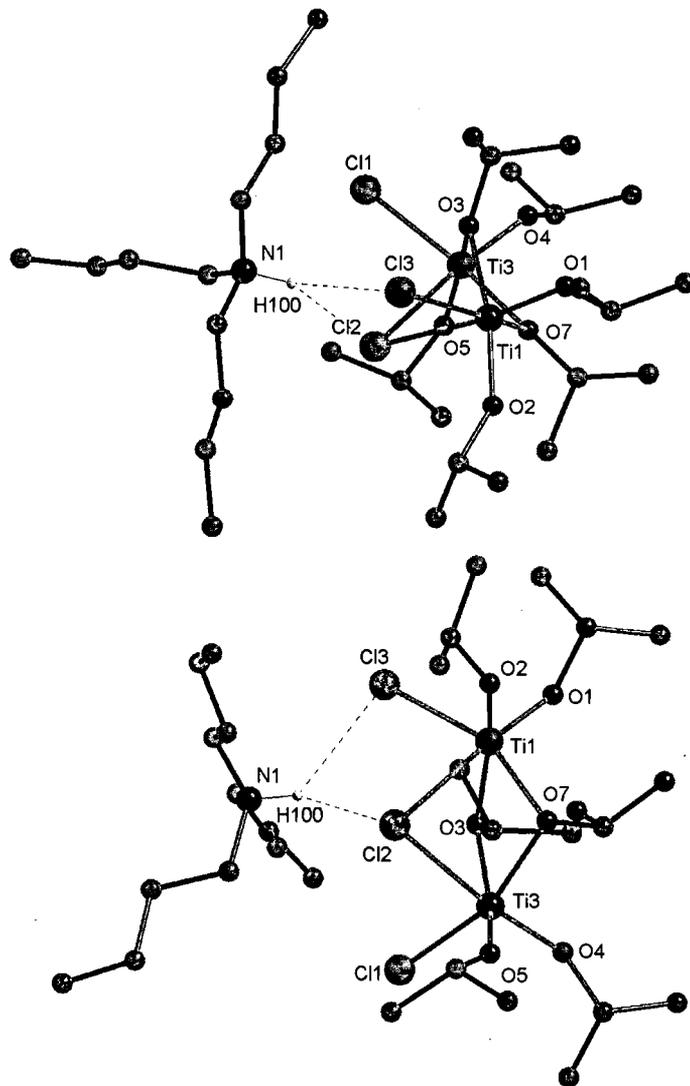


Abb. 19 $Bu_3NH^+ \cdot Ti_2Cl_3(O^iPr)_6^-$ (**10**) in unterschiedlicher Orientierung

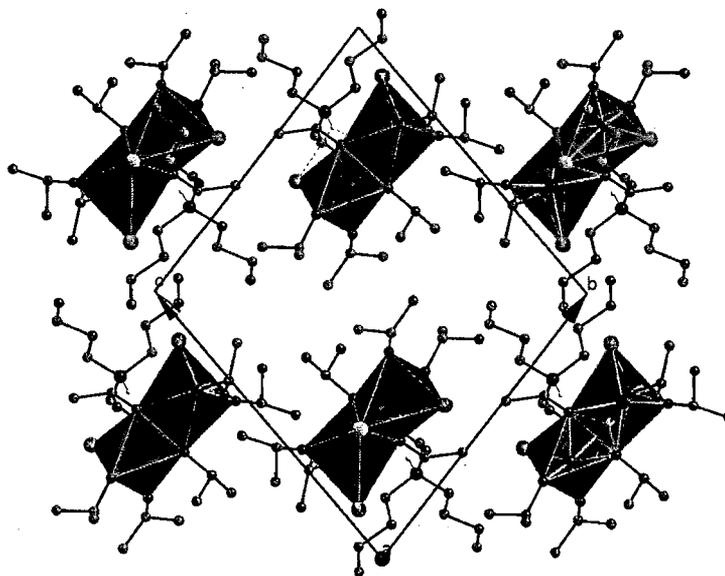


Abb. 20 Die Kristallstruktur von $Bu_3NH^+ \cdot Ti_2Cl_3(O^iPr)_6^-$ (**10**) in Blickrichtung der *a*-Achse

Tab. 18 Kristallographische Daten von **10**

Chemische Formel	$Bu_3NH^+ \cdot Ti_2Cl_3(O^iPr)_6$ (10)
Formelgewicht [$g \cdot mol^{-3}$]	743,02 (186,35 + 556,61)
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P-1$
Punktgruppensymmetrie	C_s
a [Å]	12,7839(7)
b [Å]	13,1084(7)
c [Å]	13,4732(8)
α [°]	75,9390(10)
β [°]	79,1260(10)
γ [°]	73,9380(10)
V [Å ³]	2086,7(2)
Zellinhalt	2
ρ (rönt) [$g \cdot cm^{-3}$]	1,183
μ (MoK α) [mm^{-1}]	0,609
θ - Bereich der Datensammlung [°]	2,44 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,30 x 0,21 x 0,09
F(000)	800
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei $\theta=25^\circ$ [%]	98,6
Messzeit/Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9472 / 0,8383
Gemessene Reflexe	11356
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	7250
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7250
$R_{(int)}$	0,015
$h =$	$-15 \leq h \leq 15$
$k =$	$-9 \leq k \leq 15$
$l =$	$-15 \leq l \leq 16$
$R1 [I > 2\sigma(I)] / R$ (alle Daten)	0,0426 / 0,0503
$wR2 [I > 2\sigma(I)] / wR2$ (alle Daten)	0,1228 / 0,1275
GoF	1,092
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	380
Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (P_1P)^2 + P_2P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
P_1 / P_2	0,0807 / 0,3988
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,001
$\Delta\rho$ max [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	1,501
$\Delta\rho$ min [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-0,378
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf_bu31
CCDC-Nummer	---

2.1.7 Zusammenfassung

Die im hier vorliegenden Kapitel vorgestellten Verbindungen sind Addukte von primären und sekundären Monoaminen mit verschiedenen, in der Sol-Gel-Chemie häufig eingesetzten, Titan- und Zirkonalkoxiden. Bei der Synthese werden die Edukte entweder als solche oder in Lösung, äquimolar oder mit Aminüberschuss zur Reaktion gebracht. Nach Stunden bis wenigen Tagen werden die Produkte in Form von Kristallaggregaten unterschiedlicher thermischer Stabilität erhalten. Nach Umkristallisieren werden in allen Fällen Einkristalle ausreichend guter Reflexqualität erhalten. Bei den durch die Reaktion mit aliphatischen primären Monoaminen wie 1-Propylamin erhaltenen Kristallen ist eine geringe thermische Stabilität zu beobachten; die kristallinen Produkte zerfallen innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur in die Ausgangsverbindungen. Unvorhersehbarerweise wurden bis auf einen, gesondert zu diskutierenden Fall, ausschließlich durch den Einsatz von $Zr(O^iPr)_4$, $Ti(O^iPr)_4$ oder dem verwandten Chloralkoxid $TiCl(O^iPr)_3$ mikrokristalline Niederschläge und in weiterer Folge Einkristalle erhalten; somit ist es augenscheinlich, dass die O^iPr -Gruppen die Kristallisation begünstigen. Verallgemeinernde Aussagen über das Kristallisationsverhalten im hier vorliegendem System lassen sich jedoch nicht uneingeschränkt tätigen: so liefert der Umsatz von $Zr(O^iPr)_4$ mit Cyclohexylamin Verbindung **8**; mit $Ti(O^iPr)_4$ kann jedoch weder ein Niederschlag, noch ein kristallines Produkt erhalten werden. Lange Alkylreste im Fall von $Ti(OBu)_4$ sowie $Ti(OPr)_4$ wirken aufgrund von erhöhter Bewegungsfreiheit der Liganden einer Kristallisation entgegen. Die bevorzugte molekulare Aggregation der unterschiedlichen Übergangsmetallalkoxide ist gut untersucht (vgl. Einleitung), wobei auch die jeweilige Lösungsmittelabhängigkeit berücksichtigt werden muss. Sehr anschaulich werden diese Überlegungen für $Ti(OEt)_4$. Wegen der kurzen Alkylreste des Alkoxides wäre eine geringere Abschirmung des Metallzentrum und somit eine höhere Reaktivität verglichen mit den übrigen Alkoxiden gleichen Metalls zu erwarten. Die tatsächliche Reaktivität gegenüber den hier untersuchten Aminen ist jedoch als weitaus geringer, da die Tendenz die bevorzugte oktaedrische Koordination einzunehmen durch die Ausbildung von Alkoholatbrücken zwischen den Metallzentren erreicht wird. Im Gegensatz dazu würde ein Alkoholaddukt (vgl. Einleitung) stehen. Eine Bestätigung dafür wird durch das Auskristallisieren von $Ti(OEt)_4$ in vierkerniger Form $[Ti(OR)_4]_4$ ($R = Et, Me$; vgl. Ibers, 1963; Wright & Williams, 1968) bei der Umsetzung mit verschiedenen Aminen geliefert.

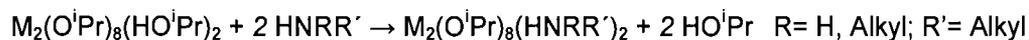
Alle Aminaddukte lassen sich auf einen dimeren alkoholatverbrückten Grundstrukturtyp der allgemeinen Zusammensetzung $M(OR)_8(HNRR')_2$ ($M = Ti, Zr$; $R = Alkyl$, $R' = H$ oder $Alkyl$) zurückführen. Zentrales Strukturelement eines Dimers ist ein zentraler, stets leicht asymmetrischer $M_2(\mu_2-OR)_2$ -Ring, der eine $(RO)_2M(\mu_2-OR)_2M(OR)_2$ -Ebene aufbaut. Axial auf diesem Ring stehen in *trans*-Orientierung sowohl ein neutraler, koordinativ gebundener Aminligand, als auch ein kovalent gebundener Alkoholatligand. Die beiden axialen Liganden stehen über eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ $N-H \cdots O$ in Verbindung. Die interatomaren Abstände der verbrückenden Alkoholate zu den Schweratomen betragen

dabei im Mittel 2,047 Å und 2,085 Å und sind somit bei allen Monoaminaddukten des $Ti(O^iPr)_4$ von deutlich asymmetrischer Natur.

Bei Verbindung $Ti_2(OEt)_8(HNC_5H_{10})_2$ (**9**) ist aufgrund des kurzkettigeren Ethanolats der $Ti_2(\mu_2-OEt)_2$ -Ring weitaus symmetrischer ausgebildet. Bei Verbindung $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NC_6H_{11})_2$ (**8**) sind die $Zr-\mu_2-O$ -Bindungslängen ebenfalls annäherungsweise gleich. Findet aufgrund der Anwesenheit eines zusätzlichen, kurzkettigeren und somit azideren Alkohols eine Alkoholaustauschreaktion statt, so sind ausschließlich die verbrückenden Positionen am Molekül davon betroffen (vgl. Biechel et al, 2004). Dieses Verhalten ist unabhängig von der Konzentration des jeweiligen Alkohols. Diese Art von Alkoholaustauschreaktion wird in der Alkoxidchemie häufig beobachtet (vgl. Einleitung bzw. Bradley et al., 1978; Varma & Mehrotra, 1960).

Bei den Titanverbindungen sind die interatomaren Ti–O-Abstände der, bezogen auf den $M_2(OR)_2$ -Ring, äquatorialen Alkoholatliganden mit durchschnittlich 1,817 Å stets kürzer als die der axial auf den Ring stehenden Alkoxogruppen (im Mittel 1,855 Å). Die Koordination unterschiedlicher Amine hat weder einen Einfluss auf diese Bindungslängen, noch auf die $M-M-O_{axial}$ -Winkel dieser Alkoholate. Zusammenfassend sind die interatomaren Abstände der axialen Liganden kürzer als die der verbrückenden Gruppen, aber länger als die der äquatorialen Gruppen. Alle vorangehend diskutierten Bindungslängen sind bei der verwandten Zirkonverbindung **8** länger, was vom Metall abzuleiten ist.

Im Falle des $Zr(O^iPr)_4$ (Vaartstra et al., 1990), als auch des $Hf(O^iPr)_4$ (Veith et al., 1997) ist ein kristallines Alkoholaddukt der Zusammensetzung $M_2(O^iPr)_8(HO^iPr)_2$ bekannt; ein in alkoholischer Lösung analoges Vorliegen von $Ti(O^iPr)_4$ muss aufgrund der hier gleichen Bindung der Aminliganden anstelle des ebenfalls neutralen Alkoholliganden angenommen werden. Die Umsetzung mit Aminen verläuft nach folgender Gleichung:



Die Umsetzung von $Ti(OEt)_4$ mit Piperidin führte zur Ausbildung eines ebenfalls dimeren Komplexes. Hier scheint jedoch die Ethanolatgruppe des Übergangsmetallalkoxides sich günstig auf die Komplexbildung und auf die Kristallisation auszuwirken. Bei der Reaktion des sekundären Amins Piperidin mit $Ti(OEt)_4$ bewirkt der stark basische Charakter des Amins eine Koordination an das Metallzentrum. Bei eingehender Betrachtung der hier vorgestellten kristallinen Verbindungen die durch die Umsetzung von Monoaminen mit Titan- und Zirkonalkoxiden dargestellt wurden, fällt auf, dass die eingesetzten Amine sich in Bezug auf ihre Basizität stark voneinander unterscheiden. Wie zu erwarten, scheint ausgeprägt Lewis-basischer Charakter die koordinative Anbindung der Aminogruppe an das Lewis-saure Metallzentrum stark zu begünstigen. Je höher die Basizität (Tab. 19) des eingesetzten Amins, desto stärker ist sein Donorvermögen, aber umso schwächer fungiert seine NH-Gruppe als Donor für die Wasserstoffbrückenbindung $N-H\cdots O$; diese ist jedoch für die Stabilität des Addukts entscheidend. Auch die sterischen Eigenschaften der eingesetzten Amine müssen berücksichtigt werden. So finden wir für das Butylaminaddukt **4** des $Ti(O^iPr)_4$ aufgrund des pK_a -Werts des eingesetzten Amins von 10,64 die mit 2,286(2) Å kürzeste Ti–

N-Bindung. Die entsprechende Ti–N-Bindungslänge beim Benzylaminaddukt **5** ist folglich mit 2,308(1) Å etwas länger. Das mit einem pK_a -Wert von 11,12 deutlich basischere sekundäre Amin Piperidin bildet jedoch aufgrund seiner schwächeren N–H···O-Bindung lediglich mit $Ti(OEt)_4$ ein thermisch äußerst instabiles Addukt aus.

Tab. 19 Gegenüberstellung der Basizität der eingesetzten Monoamine

Amin	pK_a -Wert	kristallines Produkt	Literatur
Anilin	4,60	nein	D'Ans & Lax (1992)
Pyridin	5,06	nein	D'Ans & Lax (1992)
Benzylamin	9,36	5, 5a, 6	Christen (1982)
Propylamin	10,57	3	Perrin & Dempsey (1979)
Butylamin	10,64	4	D'Ans & Lax (1992)
Cyclohexylamin	10,66	8	Weast (1983)
Piperidin	11,12	9	D'Ans & Lax (1992)

Die durchschnittliche Ti–N-Bindungslänge des Piperidins ist mit 2,351 Å (Mittel zweier kristallographisch unabhängiger Moleküle) auch länger.

Interessant ist, dass wenn Amine mit deutlich weniger basischem Charakter wie Anilin eingesetzt werden, kein kristallines Produkt erhalten wird. Ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei der Reaktion von aromatischen Aminen wie Pyridin mit den oben angeführten Übergangsmetallalkoxiden. In beiden Fällen werden lediglich klare Reaktionslösungen erhalten; weder durch starkes Konzentrieren, noch durch Abkühlen der Lösungen konnten abtrennbare Produkte erhalten werden. Eine Reaktion dieser Amine mit den Übergangsmetallalkoxiden kann somit weder ausgeschlossen noch bestätigt werden.

Im Unterschied dazu konnten Veith et al. (1997) durch die Umsetzung des stärker Lewis-sauren $Hf(O^iPr)_4$ mit Pyridin eine dimere Verbindung der Zusammensetzung $Hf_2(O^iPr)_8(Pr^iOH)(NC_5H_5)$ erhalten. So findet sich ein Pyridinmolekül fehlgeordnet in axialer Position, analog zu den im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Aminaddukten wider. Der interatomare Abstand Hf–N liegt mit 2,30(2) Å im erwarteten Bereich.

Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung scheint zusätzlich einer der maßgeblichen Faktoren für die Stabilität eines Aminaddukts zu sein. Der kürzeste Donor-Akzeptorabstand (N···O) liegt beim Benzylaminaddukt des $Ti(O^iPr)_4$ **5** mit 2,934(1) Å vor. Bei den Butyl- und Propylaminaddukten liegen mit 2,942(3) Å und 2,952(2) Å geringfügig längere Abstände vor, beim Piperidinaddukt beträgt der Donor-Akzeptorabstand 3,064 Å (Mittel zweier kristallographisch unabhängiger Moleküle). Aufgrund dieser zusätzlichen Stabilisierung des Aminliganden ist die Aminogruppe als Donor der Wasserstoffbrückenbindung in Richtung des Schweratomvektors geeignet. Die entsprechenden Winkel M–M–N sind für **5** mit 77,72(3)° am deutlichsten, und mit durchschnittlich 80,68° bei **9** am geringsten. Setzt man tertiäre Amine wie Triethylamin oder Tributylamin mit den oben angeführten Titan- und Zirkonalkoxiden um, so sind diese zwar stärker basisch, können aber keine N–H···O-

Wasserstoffbrückenbindung eingehen; sie sind auch sterisch anspruchsvoller. Eine Adduktbildung findet somit nicht statt.

Bei der Reaktion von $TiCl(O^iPr)_3$ mit Tributylamin in einem annäherungsweise äquimolaren Verhältnis kristallisiert zwar das Hydrochlorid des Amins neben Verbindung **10** aus, eine Koordination des tertiären Amins an das Metallzentrum findet aber nicht statt.

Zusammenfassend lässt sich die Anbindung von Aminen folgendermaßen beschreiben: Die Wechselwirkung des Metallzentrum mit dem einsamen Elektronenpaar der Aminogruppe ist stark genug um bevorzugt gegenüber dem immer im System vorliegenden freien Alkohol an das Metallzentrums anzubinden. Jedoch lässt sich, unabhängig von der molaren Menge des Amins, lediglich eine Koordinationsstelle am Metallatom besetzen. Die Koordination der Amine ist also nicht stark genug um die Alkoxidbrücken aufzubrechen und Addukte $M(OR)_4(NH_2R)_2$ zu bilden. Dabei spielt die Stabilisierung der dimeren Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen sicherlich auch eine Rolle. Die Ausbildung dimerer Struktureinheiten scheint somit thermodynamisch stark begünstigt gegenüber anderen molekularen Aggregationen zu sein.

Als besonders interessant gestalten sich die NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei den Monoaminaddukten. Aufgrund des potentiellen Einsatzes der Verbindungen in der Sol-Gel-Chemie erschienen Untersuchungen in Hinblick auf die Stabilität der Aminkoordination an Modellverbindungen in Lösung als besonders wichtig. Eine hinreichend starke Koordination der Aminliganden an das Metallzentrum ist jedoch schon durch das in allen Fällen mögliche Umkristallisieren der Produkte bewiesen.

Während die Koordinationsverbindungen von primären aliphatischen Aminen aufgrund ihres geringen Zersetzungspunktes nicht aufreinigbar waren, wurden detaillierte Untersuchungen an **5** als repräsentative Modellverbindung vorgenommen. Es zeigte sich jedoch schon bei Tieftemperaturmessungen an **3**, dass die Signalanzahl mit sinkender Temperatur zunimmt, da die Dynamik der Liganden abnimmt. Tatsächlich werden bei allen untersuchten Verbindungen bei Raumtemperatur weniger Signale im 1H -NMR-Spektrum gefunden, als von der maximal möglichen Punktgruppensymmetrie eines Dimers der allgemeinen Zusammensetzung $M_2(OR)_8(HNRR')_2$ abgeleitet werden kann. Aufgrund der kristallographischen Punktgruppensymmetrie können vier kristallographisch wie chemisch verschiedene Alkoholatliganden unterschieden werden. Die Molekülsymmetrie C_i würde somit zu vier verschiedenen Signalen für die Alkoholatliganden führen, wobei die integralen Verhältnisse der 1H -NMR-Signale sich wie 1:1:1:1 verhalten würden. Im Lösungszustand muss dem Molekül jedoch eine größere Bewegungsfreiheit seiner Liganden zugebilligt werden, wodurch die beiden verbrückenden OR-Reste und damit die äquatorialen Positionen am Molekül äquivalent werden, und als Molekülsymmetrie C_{2h} angenommen werden kann. Die integralen Verhältnisse der NMR-Signale verhalten sich dann wie 1:1:2 (eigentlich 2:2:4), gemäß dem Verhältnis von verbrückender Gruppe:axial stehender Gruppe : äquatorial stehender Gruppe. Tatsächlich ist bei allen untersuchten Verbindungen bei Raumtemperatur nur ein Satz an Signalen für die verschiedenen Alkoholatliganden zu

beobachten. Des Weiteren tritt ein Satz an Signalen auf, der freiem Isopropanol zuzuordnen ist. Der freie Alkohol stammt vom Übergangsmetallalkoxid; er kann weder durch Umkristallisieren, noch durch Trocknen des Produkts aus dem System entfernt werden. Diese Koaleszenz von Signalen ist auf raschen intra- und intermolekularen Austausch zwischen Ligandenpositionen im Addukt, bzw. zwischen Alkoholatliganden und unkoordiniertem Alkohol zurückzuführen; es kann nur ein zeitlich gemitteltes Signal beobachtet werden. Um genauere strukturelle Informationen über die jeweilige Verbindungen in Lösung zu erhalten, wurden Tieftemperaturmessungen durchgeführt. Einerseits sollte die Koordination des Amins an das Metallzentrum im Lösungszustand nachgewiesen werden, des weiteren sollte das Vorliegen einer der Festkörperstruktur ähnlichen Struktur in Lösung bestätigt werden. Bei fortschreitender Abkühlung der Probenlösung nimmt der Signalreichtum in den Spektren zu. Bei -80°C in d_8 -Toluol konnten bei **5** mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie (HSQC) vier verschiedene Alkoholate klar voneinander unterschieden werden. Diese Signalanzahl entspricht einer Molekülsymmetrie von C_i ; sie entspricht den Ergebnissen der Kristallstrukturuntersuchung. Besonders interessant ist das paarweise Aufspalten von drei CH-CH_3 -Korrelationen der Alkoxogruppen im COSY-Spektrum. Dieses Verhalten ist auf Nichtäquivalenz der Methylgruppen als Effekt der Temperatur aufgrund von verminderter Rotationsfreiheit zurückzuführen. Somit erscheint es als wahrscheinlich, dass die Alkoholatgruppe die axial auf dem zentralen $\text{Ti}_2(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_2$ -Ring steht aufgrund von geringerer sterischer Hinderung dem nicht aufgespalteten Signal zugeordnet werden kann. Eine vollständige Zuordnung aller Gruppen zu spezifischen Positionen am Addukt ist aufgrund der in einem engen Bereich auftretenden ^{13}C -NMR-Verschiebungen nicht möglich. Interessant ist, dass bei -80°C die drei aziden Protonen (OH , NH_2) als drei verschiedene, breite Signale auftreten. Obwohl eine exakte Zuordnung dieser Signale nicht möglich ist, kann eine Nichtäquivalenz der beiden Protonen der Aminogruppe nachgewiesen werden, die auf das Vorhandensein einer Wasserstoffbrückenbindung analog der Festkörperstruktur zurückzuführen ist.

Zusammenfassend kann durch Tieftemperaturuntersuchungen die durch die Röntgenstrukturanalyse bestimmte molekulare Struktur auch in Lösung gefunden werden, wobei jedoch Monomer-Oligomer-Gleichgewichte nicht ausgeschlossen werden können. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine andere Spezies die gleiche Anzahl an Signalen liefern kann, ist jedoch als gering anzusehen. Ein weiterer Nachweis für die Koordination des Amins im Lösungszustand konnte durch ^{15}N -NMR-Untersuchungen erbracht werden. Obwohl die Verschiebungsdifferenzen, verglichen mit den Edukten, gering sind, kann eine Wechselwirkung der beiden Edukte eindeutig nachgewiesen werden. Die Tatsache, dass ein Großteil der hier vorgestellten Monoaminaddukte umkristallisierbar ist, weist jedoch eine ausreichend starke Koordination des Amins an das Metallzentrum ohnehin nach.

In Hinblick auf die Materialwissenschaft sind die im Rahmen dieses Kapitels erhaltenen Ergebnisse als Modellverbindungen für molekulare Vorstufen für die Sol-Gel-Chemie von besonderem Interesse. In der Alkoxidchemie werden häufig aminofunktionalisierte

Trialkoxosilane für mannigfaltige Anwendungen eingesetzt, besonders auch als Mitreaktanten zusammen mit Übergangsmetallalkoxiden. Verbindung **7** ist eines der wenigen Beispiele eines Übergangsmetallalkoxids mit einem koordinierten aminofunktionellen Silan. Der Einsatz von Aminen oder aminofunktionellen Silanen bei Materialsynthesen über den Sol-Gel-Prozeß unter Verwendung von Übergangsmetallalkoxiden ist jedoch nicht günstig, da lediglich eine Koordinationsstelle des Übergangsmetalls besetzt werden kann, und die Wechselwirkung des Metalls mit der Aminogruppe lediglich eine schwache koordinative Bindung ist. Ein Vorteil gegenüber den in der Regel bei der Materialsynthese eingesetzten anionischen zweizähligen Liganden (vgl. Einleitung) kann somit nicht gefunden werden. Auf der anderen Seite ist die Koordination des Amins an das Metallzentrum hinreichend stark um grundsätzlich den Zweck einer Koordinationsstellenabsättigung zu erfüllen, wie durch Lösungs-NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden konnte.

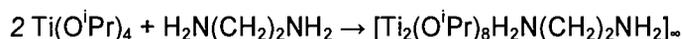
2.2 Die Reaktion von M(OR)₄ mit Diaminen

2.2.1 Die Reaktion von M(OR)₄ mit Ethylendiamin

2.2.1.1 Darstellung von Ti₂(OⁱPr)₈(H₂NCH₂CH₂NH₂) (11) und

Ti₂(OMe)₂(OⁱPr)₆(H₂NCH₂CH₂NH₂) (11a)

Reaktionen der Übergangsmetallalkoxide Ti(OBu)₄, Ti(OPr)₄ sowie Ti(OEt)₄ mit Ethylendiamin in verschiedenen molaren Verhältnissen führten zu keinem kristallinen Produkt. Setzt man jedoch Ti(OⁱPr)₄ gelöst in *n*-Heptan in einem äquimolaren Verhältnis oder mit zwei Äquivalenten Ethylendiamin um, so wird weißer mikrokristalliner Niederschlag erhalten. Der Niederschlag wird mit großen Mengen Toluol aufgenommen, und in der Hitze gelöst. Die resultierende leicht trübe Lösung wird bei 4°C gelagert und liefert nach vier Tagen kleine nadelförmige Kristalle von **11**. Nach Trocknen der Kristalle im Vakuum werden 75% Produkt erhalten. Ein möglicher Reaktionsablauf ist wie folgt:



Verbindung **11** wird ebenfalls bei der Reaktion von TiCl(OⁱPr)₃ mit Ethylendiamin in einem äquimolaren Verhältnis erhalten.

Setzt man Ti(OⁱPr)₄ gelöst im gleichen Volumen an MeOH in einem äquimolaren Verhältnis mit Ethylendiamin um, so werden Kristalle der Zusammensetzung Ti₂(OMe)₂(OⁱPr)₆[H₂N(CH₂)₂NH₂] (**11a**) erhalten. Auch hier ist die Morphologie der erhaltenen Kristalle nadelig.

Nach dem Trocknen sind die Kristalle von **11** und **11a** unlöslich in Chloroform sowie in einer Reihe anderer gängiger organischer Lösungsmittel. Aufgrund der schlechten Löslichkeit ist ein Umkristallisieren und eine damit verbundene Verbesserung der Reflexqualität nicht möglich, was sich in teilweise hohen R-Werten bei den Kristallstrukturverfeinerungen widerspiegelt. Auch NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung waren nicht möglich.

2.2.1.2 Kristallstrukturuntersuchung an Ti₂(OⁱPr)₈(H₂NCH₂CH₂NH₂) (11) und

Ti₂(OMe)₂(OⁱPr)₆(H₂NCH₂CH₂NH₂) (11a)

Die Verbindungen **11** (Abb. 21, Abb. 22) und **11a** (Abb. 23, Abb. 24) kristallisieren als polymere Kettenstrukturen in der triklinen Raumgruppe *P*-1; der Zelleninhalt beträgt eine Formeleinheit pro Elementarzelle. In beiden Verbindungen werden dimere Ti₂(OR)₈-Einheiten durch den zweizähligen, verbrückend wirkenden Liganden zu Ketten der Zusammensetzung Ti₂(OⁱPr)₈(H₂NCH₂CH₂NH₂) (**11**) bzw. Ti₂(OMe)₂(OⁱPr)₆(H₂NCH₂CH₂NH₂) (**11a**) verknüpft. Die verbrückende Koordination des Diamins war von vorneherein nicht absehbar und wird unabhängig von der Ligandenkonzentration erhalten. Die Ketten bei **11** pflanzen sich in Richtung [100] der Elementarzelle fort, wobei zwei Ketten 11,719(6) Å voneinander entfernt sind. Die zentrale Ti-O-Einheit eines Dimers ist ein zentrosymmetrischer, rhombisch planarer Ti-O-Ti-O-Oxometallazyklus. Ein

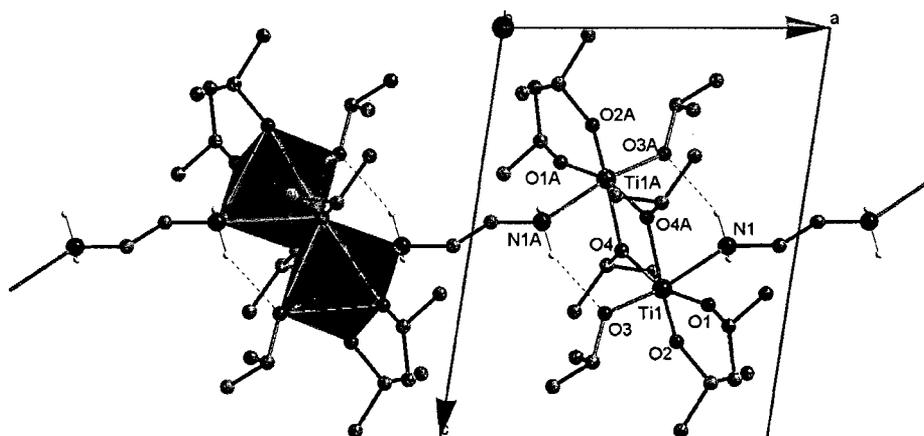
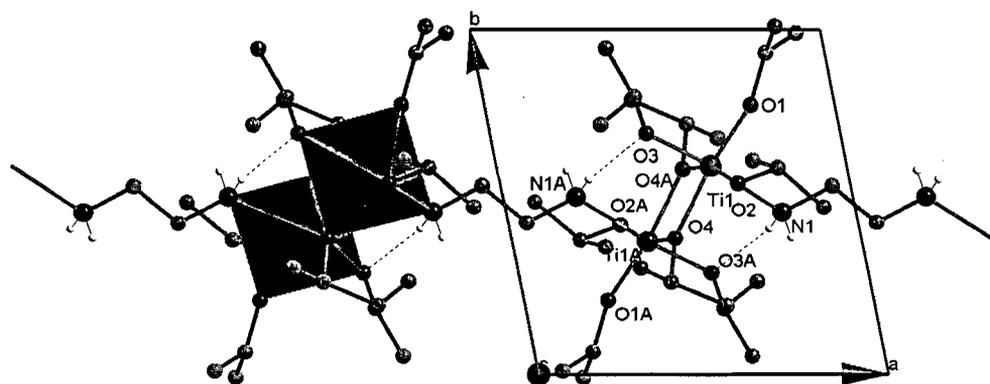
kristallographisch unabhängiges Ti-Atom bindet zu drei endständigen O^iPr -Gruppen, zu zwei verbrückenden μ_2-O^iPr -Gruppen und des weiteren koordinativ an das einsame Elektronenpaar der Aminogruppe des neutralen Diaminliganden. Die zwei verbrückenden μ_2-O^iPr -Liganden liegen mit 2,058(3) Å (O4) und 2,073(2) Å (O4A) verglichen mit verwandten Verbindungen deutlich asymmetrisch zwischen den beiden Metallzentren vor. Die, bezogen auf den $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring, äquatorialen, endständigen Ti– O^iPr -Abstände sind mit 1,816(3) Å für O1 und 1,827(3) Å für O2 deutlich kürzer als die μ_2 -Abstände. Ebenfalls kürzer ist auch der Ti1–O3-Abstand zur axial auf den Oxometallazyklus stehende O^iPr -Gruppe, mit einem interatomaren Abstand von 1,853(3) Å. Die der Gesamtkristallstruktur zugrunde liegende molekulare Struktur lässt sich demnach als verzerrtes Dimer aus zwei kantenverknüpften $[TiO_5N]$ -Oktaedern beschreiben.

Axial zur $(RO)_2Ti(\mu_2-OR)_2Ti(OR)_2$ -Ebene stehen in *trans*-Orientierung sowohl ein O^iPr -Ligand, als auch ein neutraler Aminligand. Der längere interatomare Abstand der axial auf dem $Ti_2(\mu_2-OR)_2$ -Ring stehenden O^iPr -Gruppe ist auf den *trans*-Effekt des Amins zurückzuführen. Ein Wasserstoffatom der Aminogruppe bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem O3A-Atom der axial stehenden O^iPr -Gruppe des benachbarten symmetrieäquivalenten Ti-Atoms aus, wodurch der Neutralligand eine weitere Stabilisierung erlangt. Beide axial stehenden Gruppen liegen in einer Ebene, die näherungsweise senkrecht auf der $(RO)_2Ti(\mu_2-OR)_2Ti(OR)_2$ -Ebene steht; die Aminogruppe ist in Richtung des Schweratomvektors geneigt. Die Schweratome selbst sind 3,324(1) Å voneinander entfernt. Der Ti1–Ti1A–N1-Winkel ist mit 78,63(8)° deutlich geneigt. Der N...O-Abstand beträgt 2,976(4) Å, der Winkel N1–H1B–O4A beträgt 154,1°; beide Werte stehen mit der Literatur in guter Übereinstimmung (vgl. Jeffrey & Saenger, 1994).

Verbindung **11a** unterscheidet sich **11** durch verschiedene Alkoholatgruppen in der verbrückenden Position des zentralen $Ti_2(OR)_2$ -Rings; bei **11a** besetzen OMe-Gruppen diese Positionen. Auch bei **11a** sind die $Ti_2(OR)_8$ -Einheiten durch das Diamin verknüpft. Ketten der Zusammensetzung $Ti_2(OMe)_2(O^iPr)_6[H_2N(CH_2)_2NH_2]$ pflanzen sich in Richtung [101] der triklinen Elementarzelle fort (Abb. 24). Der Einfluss der verbrückenden Alkoholatgruppen schlägt sich in Unterschieden bei den interatomaren Abständen sowie in den Bindungswinkeln von **11** und **11a** nieder (vgl. Tab. 20, Tab. 22). Die Bindungslängen der verbrückenden Methanolate (Ti1–O1 2,046(2) Å, Ti1–O1A 2,057(2) Å) sind kürzer, was sich auch durch eine deutlich kürzere Schweratomseparation von 3,311(1) Å gegenüber 3,324(1) Å bei **11** ausdrückt. Aufgrund der geringeren räumlichen Inplatznahme der Methanolatgruppen gegenüber den Isopropanolatgruppen ist die Geometrie des $Ti_2(\mu_2-OR)_2$ -Rings symmetrischer. Auf die Bindungslänge der Ti–N-Bindung, sowie auf den Bindungswinkel Ti1–Ti1A–N1 bzw. die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung scheint der Alkoholaustausch jedoch keine maßgebliche Auswirkung zu haben.

Tab. 20 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 11

Interatomare Abstände [Å]				Bindungswinkel [°]							
Ti1	—	O1	1,816(3)	O1	—	Ti1	—	O2	96,33(13)		
Ti1	—	O2	1,827(3)	O1	—	Ti1	—	O4	163,36(12)		
Ti1	—	O3	1,853(3)	O3	—	Ti1	—	O4	93,58(12)		
Ti1	—	O4	2,058(3)	O2	—	Ti1	—	O4A	163,71(11)		
Ti1	—	O4A	2,073(2)	O3	—	Ti1	—	O4A	90,28(12)		
Ti1	—	N1	2,304(3)	O4	—	Ti1	—	O4A	72,80(11)		
Ti1	...	Ti1A	3,324(1)	O4	—	Ti1	—	N1	79,82(11)		
H-Brückenbindung [Å, °]				O4A	—	Ti1	—	N1	81,90(11)		
N1	...	O3A	2,976(4)	N1	—	Ti1	—	Ti1A	78,63(8)		
H1A	...	O3A	2,12	O3	—	Ti1	—	Ti1A	92,39(9)		
N1	—	H	...	O3A	154,1	O4	—	Ti1	—	Ti1A	36,56(7)

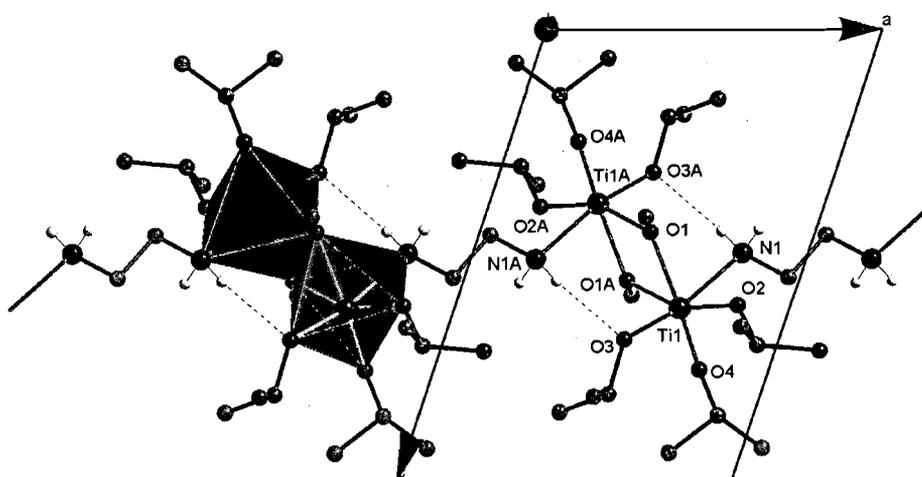
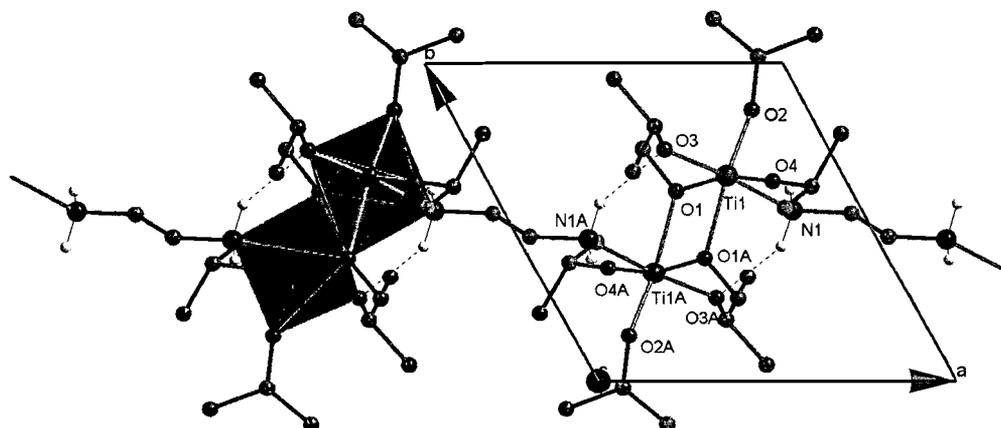
Abb. 21 Die Kristallstruktur von $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2CH_2NH_2)$ (11) in Blickrichtung der b -AchseAbb. 22 Die Kristallstruktur von $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2CH_2NH_2)$ (11) in Blickrichtung der c -Achse

Tab. 21 Kristallographische Daten von **11**

Chemische Formel	$Ti_2(O^iPr)_8[H_2N(CH_2)_2NH_2]$ (11)
Formelgewicht [$g \cdot mol^{-3}$]	628,59
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Kette in Richtung	[100]
a [Å]	8,7185(14)
b [Å]	9,4747(15)
c [Å]	11,7188(19)
α [°]	110,982(3)
β [°]	95,184(3)
γ [°]	98,534(3)
V [Å ³]	883,0(2)
Zellinhalt	1
ρ (rönt) [$g \cdot cm^{-3}$]	1,182
μ (MoK α) [mm^{-1}]	0,494
θ - Bereich der Datensammlung [°]	2,35 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Nadel
Kristallabmessungen [mm]	0,30 x 0,30 x 0,05
F(000)	342
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei $\theta=25^\circ$	97,8
Messzeit/Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9757 / 0,8661
Gemessene Reflexe	6962
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	3040
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3040
R(int)	0,0534
$h =$	-10 $\leq h \leq$ 10
$k =$	-11 $\leq k \leq$ 11
$l =$	-13 $\leq l \leq$ 13
R1 [$I > 2\sigma(I)$] / R (alle Daten)	0,0622 / 0,0847
wR2 [$I > 2\sigma(I)$] / wR2 (alle Daten)	0,1631 / 0,1727
GoF	1,000
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	172
Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (P1P)^2 + P2P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
P1 / P2	0,1070 / 0,0000
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,001
$\Delta\rho$ max [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0,821
$\Delta\rho$ min [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-0,556
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf413
CCDC-Nummer	290214

Tab. 22 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 11a

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]		
Ti1	—	O4	1,794(2)	O4 — Ti1 — O3	98,15(9)
Ti1	—	O3	1,849(2)	O4 — Ti1 — O1	165,27(8)
Ti1	—	O2	1,853(2)	O2 — Ti1 — O1	91,85(8)
Ti1	—	O1	2,046(2)	O3 — Ti1 — O1A	96,32(8)
Ti1	—	O1A	2,057(2)	O2 — Ti1 — O1A	157,25(8)
Ti1	—	N1	2,304(2)	O1 — Ti1 — O1A	72,42(8)
Ti1	...	Ti1A	3,311(1)	O1 — Ti1 — N1	80,92(8)
H-Brückenbindung [Å, °]			O1A — Ti1 — N1	80,96(7)	
N1	...	O2A	2,984(3)	N1 — Ti1 — Ti1A	78,75(6)
H1A	...	O2A	2,16	O2 — Ti1 — Ti1A	92,56(6)
N1 — H	...	O2A	147,9	O1 — Ti1 — Ti1A	36,33(5)

Abb. 23 Die Kristallstruktur von $Ti_2(OMe)_2(O^iPr)_6[H_2N(CH_2)_2NH_2]$ (11a) in Blickrichtung der *b*-AchseAbb. 24 Die Kristallstruktur von $Ti_2(OMe)_2(O^iPr)_6[H_2N(CH_2)_2NH_2]$ (11a) in Blickrichtung der *c*-Achse

Tab. 23 Kristallographische Daten von **11a**

Chemische Formel	$Ti_2(OMe)_2(O^iPr)_6[H_2N(CH_2)_2NH_2]$ (11a)
Formelgewicht [$g \cdot mol^{-3}$]	572,49
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Kette in Richtung	[101]
a [Å]	8,8027(16)
b [Å]	9,0361(17)
c [Å]	11,563(2)
α [°]	101,675(4)
β [°]	101,566(4)
γ [°]	114,559(3)
V [Å ³]	776,3(2)
Zellinhalt	1
ρ (rönt) [$g \cdot cm^{-3}$]	1,225
μ (MoK α) [mm^{-1}]	0,555
θ - Bereich der Datensammlung [°]	2,62 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Nadel
Kristallabmessungen [mm]	0,52 x 0,37 x 0,24
F(000)	310
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei $\theta=25^\circ$	96,3
Messzeit/Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,8601 / 0,7464
Gemessene Reflexe	3714
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	2641
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2641
$R_{(int)}$	0,0221
$h =$	$-10 \leq h \leq 10$
$k =$	$-8 \leq k \leq 10$
$l =$	$-12 \leq l \leq 13$
$R1 [I > 2\sigma(I)] / R$ (alle Daten)	0,0452 / 0,0600
$wR2 [I > 2\sigma(I)] / wR2$ (alle Daten)	0,1184 / 0,1254
GoF	1,022
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	154
Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (P1P)^2 + P2P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$P1 / P2$	0,0859 / 0,0000
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,0001
$\Delta\rho$ max [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0,663
$\Delta\rho$ min [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-0,474
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf_sil_zentrisch
CCDC-Nummer	---

2.2.2 Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit langkettigen aliphatischen Diaminen

2.2.2.1 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_8[NH_2CH_2CHCH_3(CH_2)_3NH_2]$ (12) und

$Ti_2(O^iPr)_8[H_2N(CH_2)_6NH_2] \cdot Toluol$ (13)

Die Umsetzung von $Ti(OPr)_4$ oder $Ti(OEt)_4$ mit 2-Methyl-1,5-pentandiamin führte zu klaren Reaktionslösungen, aber zu keinen Niederschlägen oder Einkristallen. Ebenfalls zu keinem Resultat führte die Umsetzung dieses Diamins mit Zirkonalkoxiden; es wurden durchwegs klare Lösungen erhalten. Löst man jedoch $Ti(O^iPr)_4$ bei Raumtemperatur in *n*-Heptan und versetzt es in einem äquimolaren Verhältnis mit 2-Methyl-1,5-pentandiamin, so wird eine exotherme Reaktion beobachtet. Die Reaktionslösung wird für einige Minuten am Rückfluss erhitzt und dann bei 4°C gelagert. Aus der Lösung kristallisieren nach 3 Stunden schlecht lösliche farblose Kristalle von $Ti_2(O^iPr)_8[NH_2CH_2CHCH_3(CH_2)_3NH_2]$ (12), die am Vakuum getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 88% kristallines Produkt.

Reaktionen mit $Ti(OPr)_4$ oder $Ti(OEt)_4$ und 1,6-Diaminohexan in verschiedenen molaren Verhältnissen führten zu keinem kristallinen Produkt. Setzt man jedoch $Ti(O^iPr)_4$ gelöst in größeren Mengen Toluol in einem äquimolaren Verhältnis mit 1,6-Diaminohexan um und erhitzt das Reaktionsgemisch solange bis der Aminligand vollständig in Lösung ist, erhält man nach etwa 2 Stunden bei Raumtemperatur quantitativ farblose langprismatische Einkristalle der Zusammensetzung $Ti_2(O^iPr)_8[H_2N(CH_2)_6NH_2] \cdot Toluol$ (13). Nach Dekantieren der Lösung werden die Kristalle im Vakuum für 8 Stunden getrocknet. Durch den Einsatz von Toluol kommt es zu einem geordneten Lösungsmiteleinbau in die Kristallstruktur. Das Kristallsolvat konnte bei der Kristallstrukturverfeinerung eindeutig lokalisiert werden. Im Gegensatz zu den beiden vorangehend diskutierten Kettenstrukturen $Ti_2(O^iPr)_8[H_2N(CH_2)_2NH_2]$ (11) und $Ti_2(OMe)_2(O^iPr)_6[H_2N(CH_2)_2NH_2]$ (11a) sind die Kristalle von 12 und 13 besser löslich. Dieses Verhalten ist von der Kettenlänge des Diamins, und der damit verbunden leichteren Solvatisierbarkeit abzuleiten.

2.2.2.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(O^iPr)_8[NH_2CH_2CHCH_3(CH_2)_3NH_2]$ (12)

Verbindung 12 kristallisiert als polymere Kettenstruktur (Abb. 25) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$; der Zelleninhalt beträgt vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 26). Die Raumgruppe $P2_1/a$ wurde zur Kristallstrukturverfeinerung herangezogen, obwohl sie nicht der Standardaufstellung ($P2_1/c$) entspricht. Da das hier eingesetzte Diamin 2-Methyl-1,5-pentandiamin ein Chiralitätszentrum aufweist, wurde aufgrund des Einsatzes des Racemats eine zentrische Raumgruppe erhalten.

Dimere $Ti_2(O^iPr)_8$ -Einheiten werden durch das zweizählige, verbrückende Amin zu Ketten der Zusammensetzung $Ti_2(O^iPr)_8[NH_2CH_2CHCH_3(CH_2)_3NH_2]$ verknüpft, die sich in Richtung [10-1] der Elementarzelle fortpflanzen (Abb. 27). Zwei Ketten sind 9,103(1) Å voneinander entfernt. Die zentrale Ti-O-Einheit eines $Ti_2(O^iPr)_8$ -Dimers ist ein zentrosymmetrischer, rhombisch planarer $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring. In der Kristallstruktur können zwei kristallographisch verschiedene Ti-Einheiten unterschieden werden, die über das Diamin in Verbindung

stehen. Beide Metallzentren weisen eine verzerrt oktaedrische Koordination auf, die sich aus jeweils zwei verbrückenden und drei endständigen Alkoxoliganden zusammensetzt. Jeweils eine Ecke des Oktaeders wird durch die koordinative Anbindung der Aminogruppe des Diaminliganden eingenommen. Zwei Oktaeder sind über eine gemeinsame Kante, die die verbrückenden Alkoxoliganden darstellen, miteinander zu einer dimeren Einheit verknüpft. Die Aminogruppen eines Dimers stehen zueinander *trans*. Die interatomaren Abstände der beiden Titanoktaeder weisen lediglich Unterschiede im Bereich der Standardabweichung auf. Die Ti–O-Bindungslängen der verbrückenden Alkoholate betragen für Ti1 2,063(2) Å (O4A) und 2,073(2) Å (O4); für Ti2 2,063(3) Å (O3A) und 2,076(3) Å (O3). Der mittlere Ti–O-Abstand der endständigen Gruppen beträgt für Ti1 1,832 Å, und für Ti2 1,828 Å. Der Abstand der axial auf dem $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring stehenden Alkoxogruppe ist signifikant länger als die beiden anderen Abstände. Die Ti–N-Abstände betragen 2,292(3) Å (Ti1–N1) und 2,290(3) Å (Ti2–N2). Beide Aminogruppen erfahren, zusätzlich zur koordinativen Anbindung an das Metallzentrum, eine weitere Stabilisierung durch eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N–H \cdots O, an der die beiden axial auf die $(RO)_2Ti(\mu_2-OR)_2Ti(OR)_2$ -Ebene stehenden Alkoxogruppen beteiligt sind. In beiden Dimeren sind die N-Atome der Aminogruppen deutlich in Richtung des Schweratomvektors geneigt, was die Annahme einer Wasserstoffbrückenbindung unterstreicht. Die entsprechenden Winkel betragen für Ti1–Ti1A–N1 77,59(9)° und für Ti2–Ti2A–N2 78,33(9)°. Die Donor-Akzeptorabstände betragen 2,932(4) Å für N1–H1A \cdots O6A und 2,966(5) Å für N2–H2A \cdots O2A und liegen damit in einer zu erwartenden Größenordnung (vgl. Jeffrey & Saenger, 1994). Der mittlere Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindung beträgt 150,0°.

2.2.2.3 NMR-spektroskopische Untersuchung an 12

Das 1H -NMR-Spektrum von in CD_2Cl_2 gelösten Kristallen von **12** zeigt bei Raumtemperatur ein aufgelöstes Septett für die CH-Gruppe der O^iPr -Gruppen bei 4.51 (^{13}C : 76.2) ppm. Die drei am Molekül vorhandenen chemisch verschiedenen O^iPr -Gruppen können demnach im Spektrum nicht unterschieden werden, was auf schnellen intramolekularen Austausch von Ligandenpositionen am Molekül hinweist. Ein weiteres Septett tritt bei einer chemischen Verschiebung von 4.00 (^{13}C : 64.1) ppm auf; es wird freiem Isopropanol zugeordnet, das hier schon bei Raumtemperatur im Spektrum auflösbar ist. Bei einer chemischen Verschiebung von 2.66 (^{13}C : 48.7) ppm tritt die der Aminogruppe benachbarte CH_2 -Gruppe als Triplett auf. Bei 2.60 ppm tritt ein duplettisches Duplett der beiden Protonen einer CH_2 -Gruppe auf, die durch das Chiralitätszentrum mit seinem benachbarten H-Atom diastereotop wird. Ebenfalls als duplettisches Duplett tritt das zweite H-Atom dieser CH_2 -Gruppe auf. Im ^{13}C -HSQC-Spektrums tritt das entsprechende Signal des C-Atoms bei einer chemischen Verschiebung von 48.7 ppm auf. Die Signale für H_2NCH_2CH und $H_2NCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$ überlagern einander in Form eines Multipletts im Bereich von 1.45 ppm im Protonenspektrum. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich die zwei Signale bei 31.5 (H_2NCH_2CH und $H_2NCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$) erkennen. Ein Duplett bei 1.26 ppm (^{13}C : 26.2) ist den

Methylgruppen der gebundenen Alkoholatliganden zuzuordnen. Die Methylgruppen des freien Alkohols finden sich bei höherem Feld bei einer chemischen Verschiebung von 1.24 (¹³C: 24.1) ppm und jene der H₂NCH₂CH(CH₃)CH₂-Gruppe als Multiplett bei 1.15 (¹³C: 43.6) ppm. Als, wie zu erwarten, breites Signal bei 0.94 ppm treten die Protonen der Aminogruppen auf. Am weitesten hochfeld verschoben, bei 0.87 (¹³C: 17.1) ppm findet sich das Signal für die Methylgruppe des Diaminliganden. Von Tieftemperatur-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde aufgrund der mäßigen Löslichkeit Abstand genommen.

Tab. 24 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 12

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]		
Ti1	—	O5	1,816(3)	O5 — Ti1 — O7	96,99(15)
Ti1	—	O7	1,823(3)	O5 — Ti1 — O4A	163,63(12)
Ti1	—	O6	1,858(2)	O6 — Ti1 — O4A	91,97(10)
Ti1	—	O4A	2,063(2)	O7 — Ti1 — O4	163,19(11)
Ti1	—	O4	2,073(2)	O6 — Ti1 — O4	91,42(11)
Ti1	—	N1	2,292(3)	O4A — Ti1 — O4	72,71(10)
Ti1	...	Ti1A	3,3312(2)	O4A — Ti1 — N1	79,10(11)
Ti2	—	O1	1,817(3)	O4 — Ti1 — N1	80,97(12)
Ti2	—	O8	1,820(3)	N1 — Ti1 — Ti1A	77,59(9)
Ti2	—	O2	1,847(3)	O6 — Ti1 — Ti1A	92,11(8)
Ti2	—	O3B	2,063(3)	O4A — Ti1 — Ti1A	36,46(7)
Ti2	—	O3	2,076(3)	O1 — Ti2 — O8	97,41(16)
Ti2	—	N2	2,290(3)	O1 — Ti2 — O3	163,32(12)
Ti2	...	Ti2B	3,3358(2)	O2 — Ti2 — O3	91,71(12)
H-Brückenbindungen [Å, °]			O8 — Ti2 — O3B	162,98(14)	
N1	...	O6A	2,932(4)	O2 — Ti2 — O3B	91,60(12)
H1	...	O6A	2,06	O3 — Ti2 — O3B	72,58(10)
N1 — H	...	O6A	157,2	O3 — Ti2 — N2	79,15(11)
				O3B — Ti2 — N2	82,08(11)
N2	...	O2B	2,966(5)	N2 — Ti2 — Ti2B	78,33(9)
H2	...	O2B	2,18	O2 — Ti2 — Ti2B	92,05(10)
N1 — H	...	O2B	142,9	O3 — Ti2 — Ti2B	36,16(7)

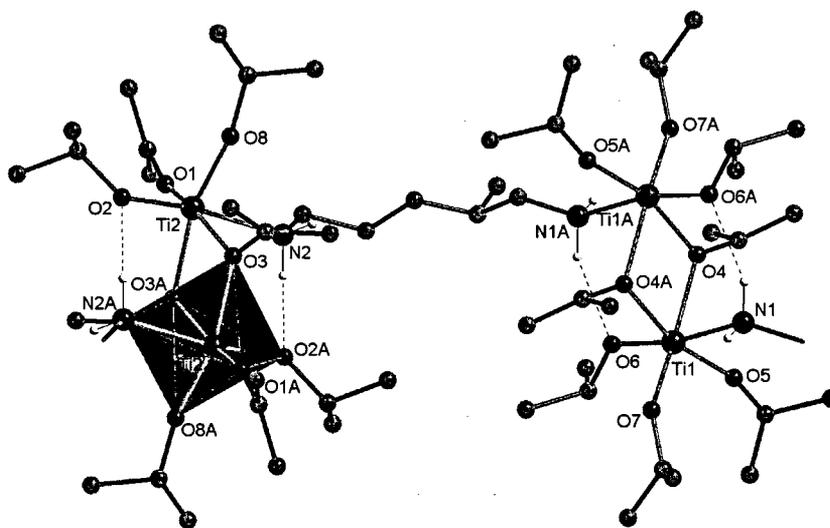


Abb. 25 Die $Ti_2(O^iPr)_8[H_2NCH_2CHCH_3(CH_2)_3NH_2]$ -Ketten bei **12**

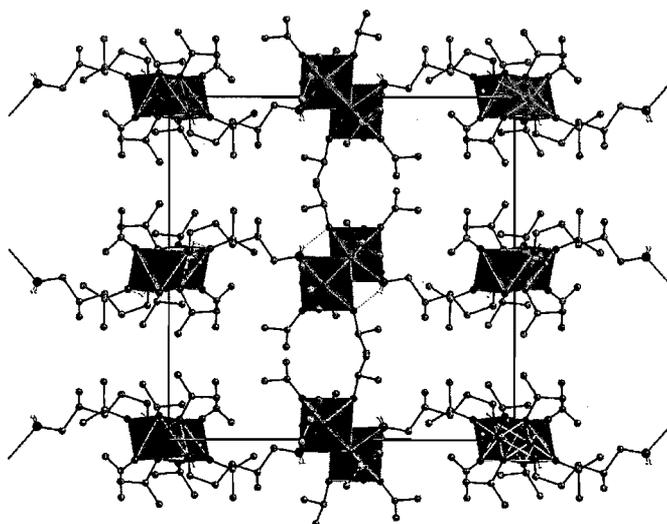


Abb. 26 Die Kristallstruktur von $Ti_2(O^iPr)_8[H_2NCH_2CHCH_3(CH_2)_3NH_2]$ (**12**) in Blickrichtung der *a*-Achse

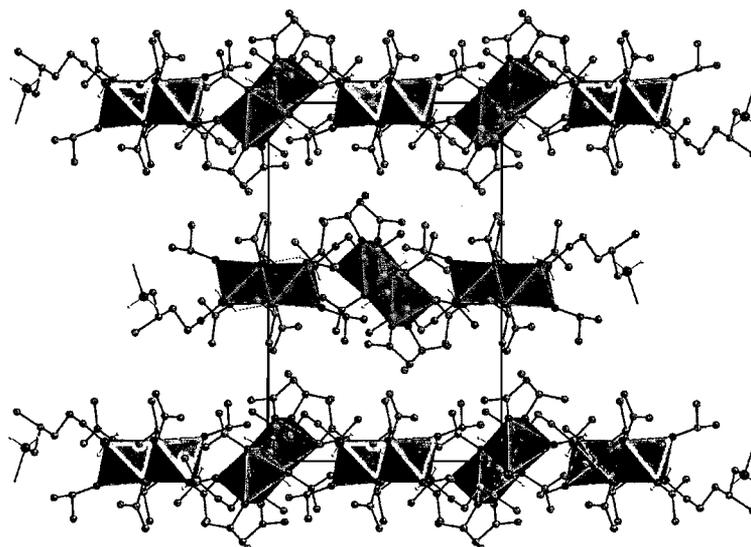


Abb. 27 Die Kristallstruktur von $Ti_2(O^iPr)_8[H_2NCH_2CHCH_3(CH_2)_3NH_2]$ (**12**) in Blickrichtung der *c*-Achse

Tab. 25 Kristallographische Daten von 12

Chemische Formel	Ti ₂ (O ⁱ Pr) ₈ [H ₂ NCH ₂ CHMe(CH ₂) ₃ NH ₂] (12)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	684,65
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /a
Kette in Richtung	[10-1]
a [Å]	12,0057(10)
b [Å]	18,2046(14)
c [Å]	19,0057(15)
α [°]	---
β [°]	77,797(2)
γ [°]	---
V [Å ³]	4060,0(6)
Zellinhalt	4
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,120
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,434
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,16 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,67 x 0,51 x 0,26
F(000)	1496
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	99,2
Messzeit/Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,8954 / 0,7596
Gemessene Reflexe	21656
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	7115
Reflexe mit I > 2σ(I)	7115
R(int)	0,0442
h =	-14<=h<=6
k =	-21<=k<=21
l =	-22<=l<=20
R1 [I > 2σ(I)] / R (alle Daten)	0,0671 / 0,1112
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 (alle Daten)	0,1907 / 0,2116
GoF	1,042
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	379
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P1P) ² + P2P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P1 / P2	0,1334 / 0,0000
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,879
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,319
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf_dytek
CCDC-Nummer	290216

2.2.2.4 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(O^iPr)_8[H_2N(CH_2)_6NH_2] \cdot Toluol$ (13)

Verbindung **13** kristallisiert als polymere Kettenstruktur (Abb. 28) in der triklinen Raumgruppe $P-1$; der Zellinhalt beträgt eine Formeleinheit pro Elementarzelle. Dimere $Ti_2(O^iPr)_8$ -Einheiten werden durch das zweizählige, verbrückende Diamin zu Ketten der Zusammensetzung $Ti_2(O^iPr)_8[H_2N(CH_2)_6NH_2]$ verknüpft. Die Ketten pflanzen sich in Richtung $[1-10]$ (Abb. 29) der Elementarzelle fort, wobei zwei Ketten $12,219(3)$ Å voneinander entfernt vorliegen. Interessant ist der geordnete Einbau von Toluol zwischen den $Ti_2(O^iPr)_8[H_2N(CH_2)_6NH_2]$ -Ketten. Da das Zentrum des aromatischen Rings des Moleküls auf einem Inversionszentrum liegt, sind die Atomlagen der Methylgruppe nur halbbesetzt.

Die zentrale Ti-O-Einheit eines Dimers ist ein zentrosymmetrischer, rhombisch planarer $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring. Ein kristallographisch unabhängiges Ti-Atom bindet zu drei endständigen O^iPr -Gruppen, zwei deutlich asymmetrisch verbrückenden μ_2-O^iPr -Gruppen (Ti1–O4: $2,049(1)$ Å, Ti1–O4A: $2,091(1)$ Å) und des weiteren koordinativ an das einsame Elektronenpaar einer Aminogruppe des neutralen Diaminliganden an. Die äquatorialen Ti– O^iPr -Abstände sind mit $1,806(1)$ Å für O3 und $1,841(1)$ Å für O1 deutlich länger als in verwandten Verbindungen. Ebenfalls länger ist auch der Ti1–O2-Abstand der axial auf dem Oxometallazyklus stehenden O^iPr -Gruppe, mit einem interatomaren Abstand von $1,866(1)$ Å. Die der Gesamtkristallstruktur zugrundeliegende molekulare Struktur lässt sich demnach als verzerrtes Dimer zweier kantenverknüpfter $[TiO_5N]$ -Oktaeder beschreiben. Axial zur $(RO)_2Ti(\mu_2-OR)_2Ti(OR)_2$ -Ebene stehen in *trans*-Orientierung sowohl ein O^iPr -Ligand als auch ein neutraler Aminligand (Ti–N1: $2,298(1)$ Å). Der längere interatomare Abstand der axial auf dem $Ti_2(\mu_2-OR)_2$ -Ring stehenden O^iPr -Gruppe ist auf den *trans*-Effekt desamins zurückzuführen. Ein Wasserstoffatom der Aminogruppe bildet eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N–H \cdots O zu dem ebenfalls axial stehenden Alkoxoliganden des Ti1A-Atoms aus. Die Aminogruppe ist in Richtung des Schweratomvektors gekippt. Der Bindungswinkel Ti1–Ti1A–N1 ist mit $77,91(4)^\circ$ deutlich geneigt; der entsprechende Winkel Ti1–Ti1A–O2A beträgt $91,86(4)^\circ$. Der Donor-Akzeptor-Abstand der Wasserstoffbrückenbindung beträgt $2,951(2)$ Å, der Winkel N1–H1A–O2A beträgt $161,7^\circ$; beide Werte stehen mit der Literatur (Jeffrey & Saenger, 1994) in guter Übereinstimmung.

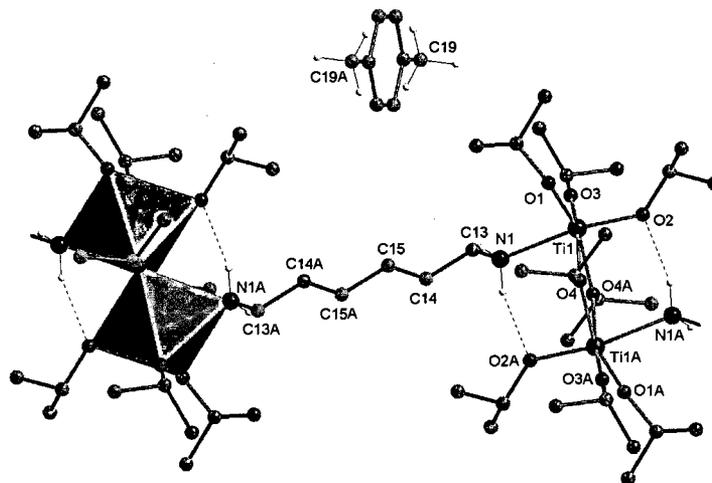
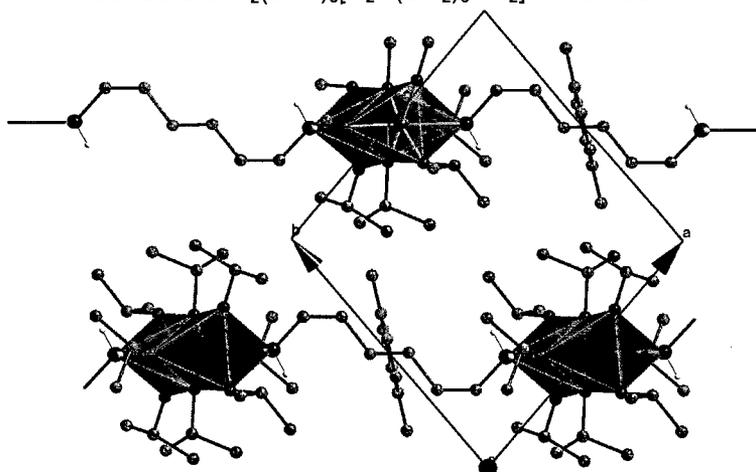
2.2.2.5 NMR-spektroskopische Untersuchung an 13

Das Protonenspektrum der in d_8 -Toluol gelösten Kristalle von **13** zeigt bei Raumtemperatur ein aufgelöstes Septett für die CH-Gruppe der O^iPr -Gruppen bei 4.51 (^{13}C : 76.2) ppm. Die drei am Molekül vorhandenen chemisch verschiedenen O^iPr -Gruppen können demnach im Spektrum nicht unterschieden werden, was auf schnellen intramolekularen Austausch von Ligandenpositionen am Molekül hinweist. Ein weiteres Septett tritt bei einer chemischen Verschiebung von 4.00 (^{13}C : 64.1) ppm auf; es wird freiem Isopropanol zugeordnet, das hier schon bei Raumtemperatur im Spektrum auflösbar ist. Bei 2.66 (^{13}C : 42.3) ppm tritt das Triplett der der Aminogruppen benachbarten CH_2 -Gruppen auf. Die $H_2NCH_2CH_2$ -Gruppen liefern ein Multiplett bei 1.42 (^{13}C : 34.2) ppm. Ebenfalls als Multiplett tritt die

$H_2NCH_2CH_2CH_2$ -Gruppe bei 1.35 (^{13}C : 34.3) auf. Die Methylgruppen der Alkoxoliganden als auch des freien Alkohols finden sich als zwei scharfe Dupletts bei 1.26 (^{13}C : 26.4) und 1.19 (^{13}C : 25.3) auf. Als breites Signal bei 0.94 treten die Protonen der Aminogruppen auf. Von Tieftemperatur-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde aufgrund der mäßigen Löslichkeit Abstand genommen.

Tab. 26 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei **13**

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]		
Ti1	—	O3	1,806(1)	O3 — Ti1 — O1	96,73(6)
Ti1	—	O1	1,841(1)	O3 — Ti1 — O4	164,87(5)
Ti1	—	O2	1,866(1)	O2 — Ti1 — O4	89,58(5)
Ti1	—	O4	2,049(1)	O1 — Ti1 — O4A	161,21(5)
Ti1	—	O4A	2,091(1)	O2 — Ti1 — O4A	93,40(5)
Ti1	—	N1	2,298(1)	O4 — Ti1 — O4A	72,11(5)
Ti1	... Ti1A	3,3465(7)	O4 — Ti1 — N1	81,09(5)	
H-Brückenbindung [Å, °]			O4A — Ti1 — N1	79,43(5)	
N1	... O2A	2,951(2)	N1 — Ti1 — Ti1A	77,91(4)	
H1A	... O2A	2,06	O2 — Ti1 — Ti1A	91,86(4)	
N1 — H	... O2A	161,7	O4 — Ti1 — Ti1A	36,48(3)	

Abb. 28 Die $Ti_2(O^iPr)_8[H_2N(CH_2)_6NH_2]$ -Ketten bei **13**Abb. 29 Die Kristallstruktur von $Ti_2(O^iPr)_8[H_2N(CH_2)_6NH_2]$ (**13**) in Blickrichtung der *b*-Achse

Tab. 27 Kristallographische Daten von **13**

Chemische Formel	Ti ₂ (O ⁱ Pr) ₈ [H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂] · Toluol (13)
Formelgewicht [g · mol ⁻³]	775,82
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Kette in Richtung	[1-10]
a [Å]	9,6481(11)
b [Å]	9,8787(11)
c [Å]	12,2188(14)
α [°]	78,936(2)
β [°]	82,489(2)
γ [°]	78,503(2)
V [Å ³]	1114,8(2)
Zellinhalt	1
ρ(rönt) [g · cm ⁻³]	1,156
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,403
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,16 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,82 x 0,73 x 0,32
F(000)	423
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	98,4
Messzeit/Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,8818 / 0,7334
Gemessene Reflexe	6084
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	3871
Reflexe mit I > 2σ(I)	3871
R(int)	0,0168
h =	-9 ≤ h ≤ 11
k =	-10 ≤ k ≤ 11
l =	-14 ≤ l ≤ 14
R1 [I > 2σ(I)] / R (alle Daten)	0,0369 / 0,0401
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 (alle Daten)	0,0993 / 0,1013
GoF	1,036
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	234
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P ₁ P) ² + P ₂ P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P ₁ / P ₂	0,0581 / 0,5002
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,001
Δρ max [e · Å ⁻³]	0,470
Δρ min [e · Å ⁻³]	-0,364
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf_diahex
CCDC-Nummer	245951

2.2.3 Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit 3-(Aminomethyl)benzylamin

2.2.3.1 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_8(NH_2CH_2C_6H_4CH_2NH_2)$ (**14**)

Die Umsetzung von $Ti(OPr)_4$ oder $Ti(OEt)_4$ mit 3-(Aminomethyl)benzylamin führt zu klaren Reaktionslösungen, aber zu keinem kristallinen Niederschlägen oder Einkristallen. Ebenfalls zu keinem Resultat führte die Umsetzung von Zirkonalkoxiden; es wurden durchwegs klare Lösungen erhalten. Setzt man jedoch $Ti(O^iPr)_4$ gelöst *n*-Heptan in einem äquimolaren Verhältnis mit 3-(Aminomethyl)benzylamin um, so wird nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur ein weißer Niederschlag erhalten. Nach Aufnehmen des mikrokristallinen Produkts mit *n*-Heptan, erfolgt Erhitzen unter Rückfluss bis der Niederschlag gelöst ist. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur werden farblose langprismatische Einkristalle von **14** erhalten. Ein Umkristallisieren war aufgrund der guten kristalloptischen Qualität nicht notwendig. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet; die Ausbeute beträgt 62%.

2.2.3.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(O^iPr)_8(NH_2CH_2C_6H_4CH_2NH_2)$ (**14**)

Verbindung **14** kristallisiert als polymere Kettenstruktur (Abb. 30) in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$; der Zellinhalt beträgt vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Dimere $Ti_2(O^iPr)_8$ -Einheiten werden durch das zweizählige, verbrückende Diamin zu Ketten der Zusammensetzung $Ti_2(O^iPr)_8(NH_2CH_2C_6H_4CH_2NH_2)$ verknüpft, die sich in Richtung $[001]$ der Elementarzelle fortpflanzen (Abb. 31). Zwei Ketten sind $11,089(4)$ Å voneinander entfernt (Abb. 32). Die zentrale Ti-O-Einheit eines Dimers ist ein zentrosymmetrischer, rhombisch planarer $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring. Ein kristallographisch unabhängiges Ti-Atom bildet Bindungen zu zwei verbrückenden Alkoholatgruppen ($Ti1-O1A$: $2,054(4)$ Å, $Ti1-O1$: $2,091(4)$ Å), sowie zu drei endständigen O^iPr -Gruppen aus. Der mittlere Ti-O-Abstand der endständigen Alkoholate beträgt $1,831$ Å.

Die äquatorialen Ti-O-Abstände sind mit $1,798(5)$ Å ($Ti1-O4$) und $1,835(4)$ Å ($Ti1-O3$) deutlich kürzer als die axial auf den Oxometallazyklus stehende Alkoholatgruppe mit $1,860(4)$ Å ($Ti1-O2$). Die verzerrte oktaedrische Koordination wird durch die koordinative Anbindung der Aminogruppe des Liganden an das Metallzentrum vervollständigt. Der interatomare Abstand $Ti1-N1$ beträgt $2,311(4)$ Å. Ein Dimer der Zusammensetzung $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NR)_2$ setzt sich aus einer $(RO)_2Ti(\mu_2-OR)_2Ti(OR)_2$ -Ebene zusammen; axial auf dieser Ebene stehen in *trans*-Orientierung sowohl ein O^iPr -Ligand, als auch ein neutraler Aminligand. Ein Wasserstoffatom der Aminogruppe bildet eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ $N-H\cdots O$ zu dem ebenfalls axial stehenden Alkoxoliganden des $Ti1A$ -Atoms aus. Bestätigt wird diese zusätzliche Stabilisierung des Neutralliganden durch die Verkippung der Aminogruppe in Richtung des Schweratomvektors. Der Bindungswinkel $Ti1-Ti1A-N1$ ist mit $78,45(13)^\circ$ deutlich in Richtung des Schweratomvektors geneigt; der entsprechende Winkel $Ti1-Ti1A-O2A$ beträgt $91,68(15)^\circ$. Der Donor-Akzeptor-Abstand der Wasserstoffbrückenbindung beträgt $2,964(7)$ Å, der Winkel $N1-H1A-O2A$ beträgt $160,0^\circ$; beide Werte stehen somit mit der Literatur (Jeffrey & Saenger, 1994) in guter Übereinstimmung.

2.2.3.3 NMR-spektroskopische Untersuchung an 14

Das Protonenspektrum von in CD₂Cl₂ gelösten Kristallen von **14** zeigt bei Raumtemperatur die Signale der aromatischen H-Atome im zu erwartenden Bereich von 7.48-7.14 ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum werden drei C-Atome unterschieden, bei chemischen Verschiebungen von 128.7, 125.7 und 125.5. Die Signale der drei chemisch verschiedenen Alkoholatliganden treten gemittelt als *ein* Septett bei einer chemischen Verschiebung von 4.51 (¹³C: 76.4) ppm auf. Die drei im Molekül vorhandenen chemisch verschiedenen OⁱPr-Gruppen können demnach im Spektrum nicht unterschieden werden, was auf schnellen intramolekularen Austausch von Ligandenpositionen am Molekül hinweist.

Ein Signal für freies Isopropanol tritt weiter hochfeld verschoben bei 4.05 (¹³C: 64.7) ppm auf; es stammt vom Ti(OⁱPr)₄ und kann weder durch Umkristallisieren noch Trocknen entfernt werden. Das Signal der H₂NCH₂-Gruppe kommt als breites Signal bei 3.89 (¹³C: 46.8) ppm zu liegen, während die Protonen der Aminogruppe als breites Signal, bei einer chemischen Verschiebung von 1.42 ppm auftreten. Die Methylgruppensignale der Alkoholatliganden bzw. des Alkohols treten als Dupletts bei 1.27 (¹³C: 26.5) und 1.23 (¹³C: 25.4) ppm auf.

Tab. 28 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei **14**

Interatomare Abstände [Å]				Bindungswinkel [°]	
Ti1	—	O4	1,798(5)	O4 — Ti1 — O3	97,4(2)
Ti1	—	O3	1,835(4)	O4 — Ti1 — O1	93,89(18)
Ti1	—	O2	1,860(4)	O3 — Ti1 — O1	161,24(19)
Ti1	—	O1	2,054(4)	O2 — Ti1 — O1A	90,08(19)
Ti1	—	O1A	2,091(4)	O3 — Ti1 — O1A	94,05(19)
Ti1	—	N1	2,311(4)	O1 — Ti1 — O1A	72,42(17)
Ti1	...	Ti1A	3,345(2)	O1 — Ti1 — N1	79,89(16)
H-Brückenbindung [Å, °]				O1A — Ti1 — N1	81,52(17)
N1	...	O2A	2,964(7)	N1 — Ti1 — Ti1A	78,45(13)
H1A	...	O2A	2,08	O2 — Ti1 — Ti1A	91,68(15)
N1	— H ...	O2A	160	O1 — Ti1 — Ti1A	35,84(11)

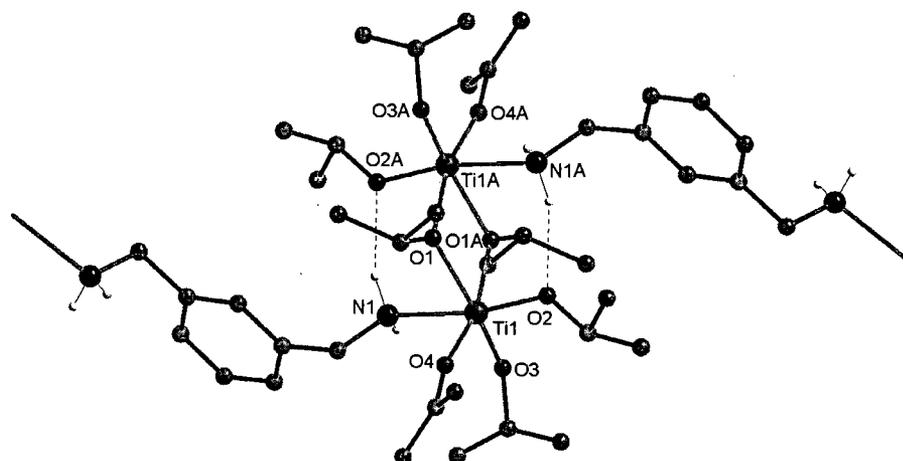


Abb. 30 Die $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2C_6H_4CH_2NH_2)$ -Ketten bei **14**

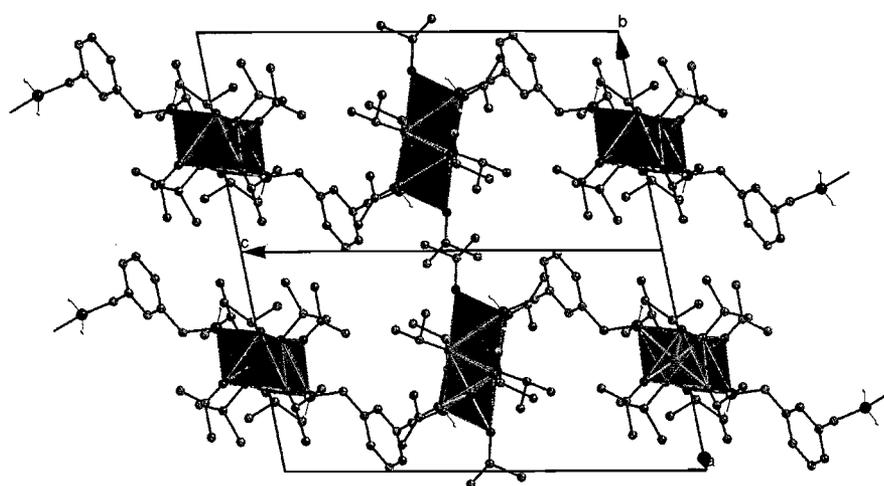


Abb. 31 Die Kristallstruktur von $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2C_6H_4CH_2NH_2)$ (**14**) in Blickrichtung $[110]$

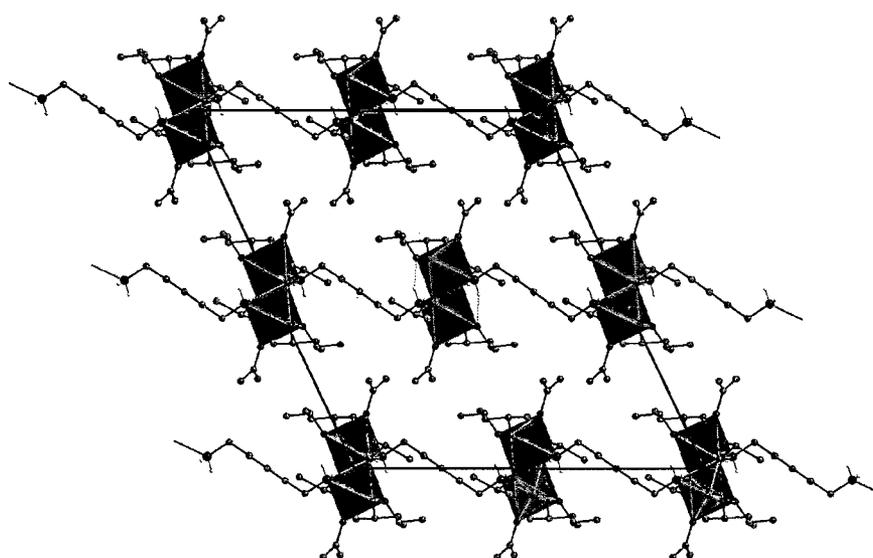


Abb. 32 Die Kristallstruktur von $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2C_6H_4CH_2NH_2)$ (**14**) in Blickrichtung der b -Achse

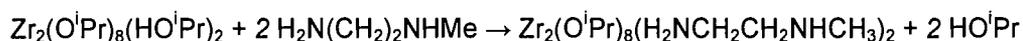
Tab. 29 Kristallographische Daten von **14**

Chemische Formel	Ti ₂ (O ⁱ Pr) ₈ (H ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ NH ₂) (14)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	704,62
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c
Kette in Richtung	[001]
a [Å]	21,683(6)
b [Å]	10,387(3)
c [Å]	19,289(5)
α [°]	---
β [°]	114,760(5)
γ [°]	---
V [Å ³]	3945,0(18)
Zellinhalt	4
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,186
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,449
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,22 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,32 x 0,21 x 0,09
F(000)	1528
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	97,2
Messzeit/Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9607 / 0,8696
Gemessene Reflexe	9233
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	3382
Reflexe mit I > 2σ(I)	3382
R(int)	0,0831
h =	-25<=h<=25
k =	-12<=k<=9
l =	-22<=l<=22
R1 [I > 2σ(I)] / R (alle Daten)	0,0946 / 0,1179
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 (alle Daten)	0,2263 / 0,2383
GoF	1,106
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	200
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P1P) ² + P2P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P1 / P2	0,0698 / 32,0173
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,535
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,827
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf265
CCDC-Nummer	290215

2.2.4 Die Reaktion von M(OR)₄ mit N-Methylethyldiamin

2.2.4.1 Darstellung von Zr₂(OⁱPr)₈(NH₂CH₂CH₂NHMe)₂ (15)

Setzt man eine 70-75%ige Lösung von Zr(OⁱPr)₄ in *n*-Heptan unter Rühren langsam mit N-Methylethyldiamin in einem äquimolaren Verhältnis oder mit Aminüberschuss um, so wird ein weißer mikrokristalliner Niederschlag erhalten. Der Niederschlag wird am Vakuum getrocknet, mit Methylenchlorid aufgenommen und in der Hitze gelöst. Die klare Reaktionslösung wird konzentriert und liefert nach 20 Minuten bei Raumtemperatur farblose prismatische Kristalle. Die Ausbeute beträgt 72% kristallines Produkt **15**. Die Reaktionsgleichung lässt sich folgendermaßen formulieren:



Ein Umkristallisieren erschien aufgrund der guten kristallographischen Qualität der Kristalle als nicht notwendig. Auffällig ist, dass durch die Umsetzung von Ti(OⁱPr)₄ kein analoges Produkt erhalten wird. Nach Mischen der beiden Edukte wird eine klare Reaktionslösung erhalten, die weder durch Überschichten mit kalten Alkanen noch durch starkes Konzentrieren zum Ausfällen eines Komplexes gebracht werden konnte.

2.2.4.2 Kristallstrukturuntersuchung an Zr₂(OⁱPr)₈(NH₂CH₂CH₂NHMe)₂ (15)

Die dimere Verbindung Zr₂(OⁱPr)₈(H₂NCH₂CH₂NHCH₃)₂ (**15**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* (Abb. 33). Die Molekülsymmetrie ist C₁. Überraschenderweise bindet der zwei Aminogruppen aufweisende Ligand lediglich durch die NH₂-Gruppe koordinativ an das Metallzentrum an, während die NHMe-Gruppe keinerlei Koordination eingeht (Abb. 34, Abb. 35). Obwohl das sekundäre Amin für eine Koordination an ein Metallzentrum ausreichend basisch wäre, ist die Fähigkeit der Gruppe eine Wasserstoffbrückenbindung einzugehen gering (vgl. Kapitel 2.1); eben diese ist jedoch für die Stabilität von Aminaddukten entscheidend.

Die zentrale Einheit eines Dimers ist ein rhombisch planarer Zr₂(μ₂-OⁱPr)₂-Ring. Ein kristallographisch unabhängiges Zr-Atom ist verzerrt oktaedrisch von zwei verbrückenden OⁱPr-Gruppen, drei endständigen OⁱPr-Gruppen, sowie von einem N-Atom des Aminliganden umgeben. Zwei [ZrO₅N]-Oktaeder sind über eine gemeinsame Kante zu einem Dimer verknüpft. Die Geometrie des Zr₂(μ₂-OⁱPr)₂-Ringes ist aufgrund der interatomaren Abstände der verbrückenden Alkoholatliganden mit 2,186(1) Å (O4A) und 2,204(1) Å (O4) deutlich asymmetrisch. Der mittlere Abstand zu den endständigen Gruppen beträgt 1,964 Å, wobei die Distanz des axial auf die (RO)₂Zr(μ₂-OR)₂Zr(OR)₂-Ebene stehenden Alkoholatliganden mit 1,991(1) Å (Zr-O3) deutlich länger als die in der Ebene liegenden Alkoholatgruppen (Zr-O2: 1,948(1) Å, Zr-O1: 1,954(1) Å) ist. Ebenfalls senkrecht auf diese Ebene steht der Aminligand. Die Bindungslänge der koordinativen Bindung des N-Atoms an das Metallzentrum beträgt 2,428(2) Å, und ist damit wie auch alle anderen interatomaren Abstände, deutlich länger als in verwandten Titanverbindungen. Die Aminogruppe ist in Richtung des Schweratomvektors um 76,51(4)° geneigt, was durch eine

Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N-H...O bewirkt wird, die die beiden axial stehenden Liganden ausbilden. Der Donor-Akzeptorabstand beträgt 3,035(2) Å; der Winkel N1-H1A...O3A beträgt 164,5°. Beide Werte liegen somit im Grenzbereich der entsprechenden Werte für Wasserstoffbrückenbindung (Jeffrey & Saenger, 1994), wodurch die Bindungsstärke als gering, verglichen mit den verwandten Titanverbindungen, angesehen werden muss.

2.2.4.3 NMR-spektroskopische Untersuchung an **15**

Das Protonenspektrum von in CD₂Cl₂ gelösten Kristallen von **15** ist bei Raumtemperatur äußerst linienreich und durchwegs schlecht aufgelöst. Im Bereich einer chemischen Verschiebung von 4.72 bis 4.36 ppm treten mehrere breite Signale der Alkoholatgruppen auf. Im ¹³C-Bereich ist jedoch nur ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 70.6 auflösbar. Auch hier tritt ein breites Signal für freies Isopropanol bei 4.01 (¹³C: 63.8) ppm auf. Bei einer chemischen Verschiebung von 3.37 ppm überlagern sich die Signale der aziden Protonen (NH, OH) in Form eines breiten Signals. Im Bereich von 3.29 bis 2.13 erscheinen sowohl die Signale aller CH₂-Gruppen als auch die Signale der Methylgruppe des eingesetzten Aminliganden stark überlagert. Mittels eines ¹³C-HSQC-Spektrums lassen sich die den Gruppen entsprechenden C-Atome finden: bei 54.8 ppm das Signal für H₂NCH₂CH₂, bei 41.4 ppm das Signal für die H₂NCH₂, und bei einer chemischen Verschiebung von 36.0 ppm das Signal der Methylgruppe des Liganden. Ebenfalls als Multiplett von 1.57 bis 0.86 ppm treten die Methylgruppensignale der Isopropanolatliganden stark überlagert auf. Die dazugehörigen ¹³C-Werte finden sich bei chemischen Verschiebungen von 26.8 ppm (Alkoholat) und 26.3 ppm (Alkohol).

Tab. 30 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei **15**

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]			
Zr1	—	O2	1,948(1)	O2	— Zr1 — O1	98,26(6)
Zr1	—	O1	1,954(1)	O2	— Zr1 — O4A	95,96(5)
Zr1	—	O3	1,991(1)	O3	— Zr1 — O4A	89,46(5)
Zr1	—	O4A	2,186(1)	O1	— Zr1 — O4	92,05(5)
Zr1	—	O4	2,204(1)	O3	— Zr1 — O4	91,53(5)
Zr1	—	N1	2,428(2)	O4A	— Zr1 — O4	71,75(5)
Zr1	... Zr1A	3,5572(5)	O4A	— Zr1 — N1	79,94(5)	
H-Brückenbindung [Å, °]			O4	— Zr1 — N1	78,27(5)	
N1	... O3A	3,035(2)	N1	— Zr1 — Zr1A	76,51(4)	
H1A	... O3A	2,14	O3	— Zr1 — Zr1A	90,62(4)	
N1	— H ... O3A	164,5	O4A	— Zr1 — Zr1A	36,04(3)	

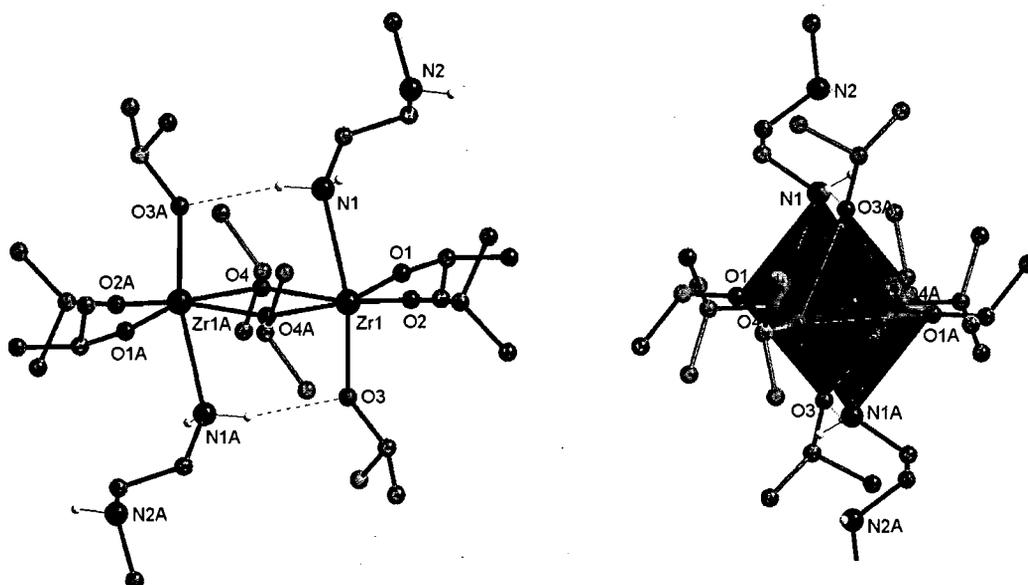


Abb. 33 $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2CH_2NHCH_3)_2$ (**15**) in verschiedener Orientierung

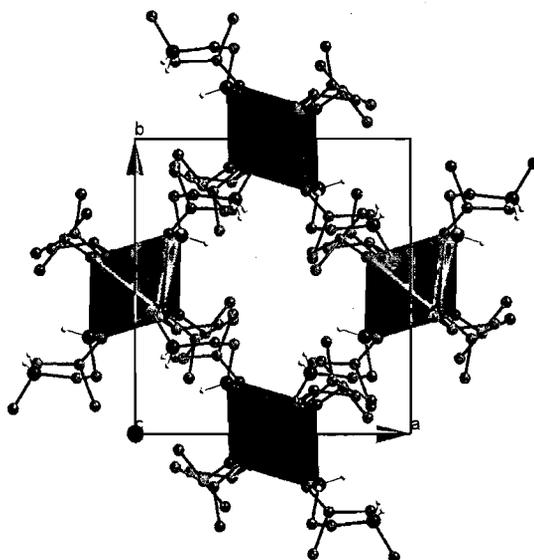


Abb. 34 Die Kristallstruktur von $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2CH_2NHCH_3)_2$ (**15**) in Blickrichtung der *c*-Achse

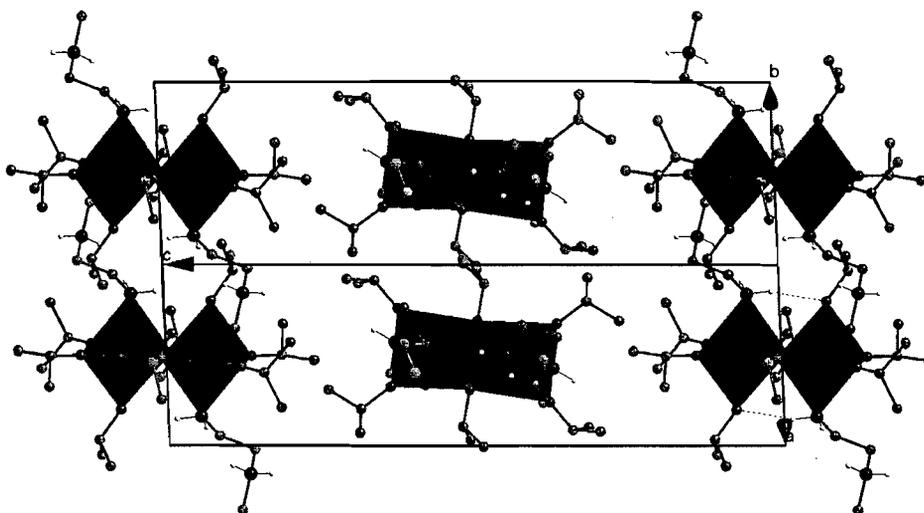


Abb. 35 Die Kristallstruktur von $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2CH_2NHCH_3)_2$ (**15**) in Blickrichtung [110]

Tab. 31 Kristallographische Daten von **15**

Chemische Formel	Zr ₂ (O ⁱ Pr) ₈ (H ₂ NCH ₂ CH ₂ NHCH ₃) ₂ (15)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	803,39
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Punktgruppensymmetrie	C _i
a [Å]	9,4820(11)
b [Å]	9,8092(11)
c [Å]	23,079(3)
α [°]	---
β [°]	93,557(2)
γ [°]	---
V [Å ³]	2142,4(4)
Zellinhalt (Z)	2
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,245
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,529
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,26 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,06 x 0,04 x 0,02
F(000)	856
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	99,5
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9895 / 0,9689
Gemessene Reflexe	21390
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	3761
Reflexe mit I > 2σ(I)	3761
R(int)	0,0183
h =	-11<=h<=11
k =	-11<=k<=11
l =	-27<=l<=27
R1 [I > 2σ(I)], R (alle Daten)	0,0264 / 0,0280
wR2 [I > 2σ(I)], wR2 (alle Daten)	0,0711 / 0,0723
GoF	1,062
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	200
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P1P) ² + P2P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P1 / P2	0,042000 / 1,291600
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,650
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,390
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf120
CCDC-Nummer	290217

2.2.5 Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit N-(Trimethoxysilylpropyl)ethylendiamin

2.2.5.1 Experimentelle Untersuchungen

Die Reaktion von $Ti(OBu)_4$, $Ti(OPr)_4$, $Ti(O^iPr)_4$ sowie $Zr(OBu)_4$ und $Zr(O^iPr)_4$ mit N-(Trimethoxysilylpropyl)ethylendiamin äquimolar oder mit dem Silan im Überschuss lieferte kein kristallines Produkt. Durch Lagerung einer äquimolaren Reaktionslösung von $Ti(O^iPr)_4$ und Trimethoxysilylpropylethylendiamin bei $-20^\circ C$ wurden Kristalle der Zusammensetzung $Ti_4(OMe)_6(O^iPr)_{10}$ (**1**) in geringer Ausbeute erhalten (vgl. Einleitung Abb. 2). Die Umsetzung dieses Silans mit $Ti(OEt)_4$ führte zum Auskristallisieren von $Ti_4(OMe)_4(OEt)_{12}$ (Witters & Caughlan, 1965). Es wurden aber detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung durchgeführt.

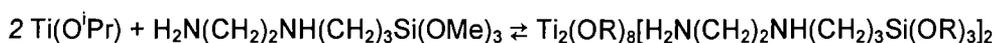
2.2.5.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen

N-(Trimethoxysilylpropyl)ethylendiamin wurde in CD_2Cl_2 gelöst und in einem äquimolaren Verhältnis mit $Ti(O^iPr)_4$ umgesetzt. Das Protonenspektrum der klaren Reaktionslösung bei Raumtemperatur (Abb. 36) zeigt ein breites Signal von 4.98 bis 4.50 ppm sowie zwei überlagerte Septetts bei 4.22 ppm für die CH-Gruppen der OⁱPr-Liganden. Bei 4,04 ppm treten als ein breites Signal die Protonen des primären und des sekundären Amins auf.

Bei 3.54 ppm tritt das Multiplett der OMe-Gruppen am Si-Atom auf. Ein Multiplett im Bereich von 2.83 bis 2.72 ppm ist der H_2NCH_2 -Gruppe zuordenbar. Die $H_2NCH_2CH_2NH$ -Gruppe sowie die $NHCH_2$ -Gruppe treten überlagert im Bereich von 2.72 bis 2.53 ppm auf. Ebenfalls als Multiplett kommt die $NHCH_2CH_2$ -Gruppe von 1.75 bis 1.47 ppm zu liegen. Die Methylgruppen der OⁱPr-Gruppen treten überlagert als Multipletts von 1.33 bis 1.09 ppm auf. Die CH_2Si -Gruppe bildet ein Multiplett von 0.71 bis 0.54 ppm. Ein ^{15}N -HMBC-Spektrum nach der Mischung der Edukte zeigt ein „long-range“-Signal für das primäre Amin bei 2.67 ppm; das sekundäre Amin tritt bei 14.28 ppm auf. Die entsprechenden Signale bei frisch destillierten Silan kommen bei den chemischen Verschiebungen von -4.01 ppm (NH_2) und 13.37 ppm (NH) zu liegen; die Tieffeldverschiebung des H_2N -Signals weist somit eine Wechselwirkung der Edukte nach.

Werden die gleichen Untersuchungen nach einer Woche Standzeit bei Raumtemperatur durchgeführt, so nimmt der Signalreichtum im Protonenspektrum zu tiefem Feld im Bereich der CH_2 -Gruppen zu; alle anderen Signale bleiben nahezu unverändert (Abb. 36). Neben den überlagerten Multipletts der $H_2NCH_2CH_2NHCH_2$ -Gruppen, die gering zu tiefem Feld verschoben sind, treten drei neue Tripletts bei 3.48 (H_2NCH_2), 2.61 ($H_2NCH_2CH_2NH$) und 2.44 ($H_2NCH_2CH_2NHCH_2$) auf; sie sind dem koordinierten Liganden zuzuordnen. Ein ^{15}N -HMBC-Spektrum zeigt jeweils zwei „long-range“-Signale im CH_2 -Bereich des Spektrums bei 20.7 ppm (H_2N) und 36.6 ppm (NH); beide Signale sind, verglichen mit der ersten Messung, deutlich in Richtung niedrigeren Feldes verschoben (Abb. 37). Nach zwei Monaten Standzeit der Probenlösung bei Raumtemperatur zeigt das Protonenspektrum mehrere überlagerte

Multipletts im Methingruppenbereich und das fast ausschließliche Auftreten der neuen Signale für die $H_2NCH_2CH_2NHCH_2$ -Gruppen. Eine ^{13}C -HSQC-Korrelation lässt im Wesentlichen zwei CH-Signale für die O^iPr -Gruppen am Ti-Atom bei 4.89 (^{13}C : 82.7) ppm und 4.52 (^{13}C : 76.1) ppm neben mehreren gering intensiven Signalen unterscheiden. Bei höherem Feld treten bei 4.36 (^{13}C : 66.7) und 4.22 (^{13}C : 65.1) ppm zwei Methingruppensignale für O^iPr -Gruppen am Si-Atom neben mehreren schlecht aufgelösten Signalen auf. Die Methoxygruppen am Si-Atom kommen als überlagertes Multipllett bei 3.53 (^{13}C : 50.3) ppm zu liegen. Im CH_2 -Gruppenbereich treten die $H_2NCH_2CH_2NH$ -Gruppe bei 3.31 (^{13}C : 42.8) ppm und die $H_2NCH_2CH_2NHCH_2$ -Gruppe bei 3.04 (^{13}C : 51.2) ppm als Triplet auf. Die nach der Mischung der Edukte beobachteten CH_2 -Gruppensignale treten schlecht aufgelöst mengenmäßig stark untergeordnet ebenfalls in diesem Bereich auf. Das Triplet der $H_2NCH_2CH_2NHCH_2$ -Gruppe erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 2.74 (^{13}C : 55.8) ppm. Als Multipletts von 1.73 bis 1.60 (^{13}C : 21.7) ppm und von 0.72 bis 0.55 (^{13}C : 8.3) ppm treten die $NHCH_2CH_2$ -Gruppe und die $NHCH_2CH_2CH_2$ -Gruppe auf. Die Methylgruppensignale der O^iPr -Gruppen am Ti- und am Si-Atom treten überlagert bei chemischen Verschiebungen von 1.37 (^{13}C : 25.7), 1.35 (^{13}C : 24.2) und 1.18 (^{13}C : 25.4) ppm auf; eine genaue Zuordnung ist nicht möglich. Ein ^{15}N -HMBC-Spektrum nach zwei Monaten zeigt zwei „long-range“-Signale im CH_2 -Bereich des Spektrums bei 31.3 ppm (H_2N) und 37.8 ppm (NH); beide Signale sind, verglichen mit den ersten beiden Messungen, zu tiefem Feld verschoben (Abb. 38). Ein ^{29}Si -HMBC-Spektrum zeigt das Vorliegen von zwei bis drei unterschiedlichen $Si(OR)$ -Gruppen; dies ist auf Alkoholaustauschreaktionen (vgl. Einleitung) zurückzuführen. Die Signale der Methoxygruppen am Si-Atom treten bei -48.6 und -45.9 ppm auf; ein Signal für eine O^iPr -Gruppe am Si-Atom tritt von den Methoxygruppensignalen überlagert auf. Stellt man die NMR-Untersuchungen gegenüber, so liegt ein Gleichgewicht zwischen Eduktspezies und Aminaddukt des Metallalkoxids vor:



Nach Mischung der Edukte unterscheidet sich das Protonenspektrum kaum von den Spektren der Edukte. Das ^{15}N -NMR-Signal der primären Aminogruppe ist verglichen mit dem Edukt zu tiefem Feld verschoben, was eine Koordination an das Metallzentrum nachweist. Mit fortschreitender Zeitdauer verschiebt sich das Gleichgewicht auf die rechte Seite: die ^{15}N -NMR-Signale beider Aminogruppen verschieben stark zu tiefem Feld. Die unkoordinierte Spezies tritt nach zwei Monaten nur mehr untergeordnet auf. Aufgrund von Koaleszenz der Signale kann keine strukturelle Information in Lösung erhalten werden. In Analogie zu $Zr_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2CH_2NHCH_3)_2$ (**15**) wird das Vorliegen eines dimeren Addukts erwartet. Eine ausschließliche Koordination des Silans über das primäre Amin muss aufgrund der schlechten Donorfähigkeit der NH-Gruppe für eine Wasserstoffbrückenbindung ($N-H\cdots O$) angenommen werden (vgl. Kapitel 2.1).

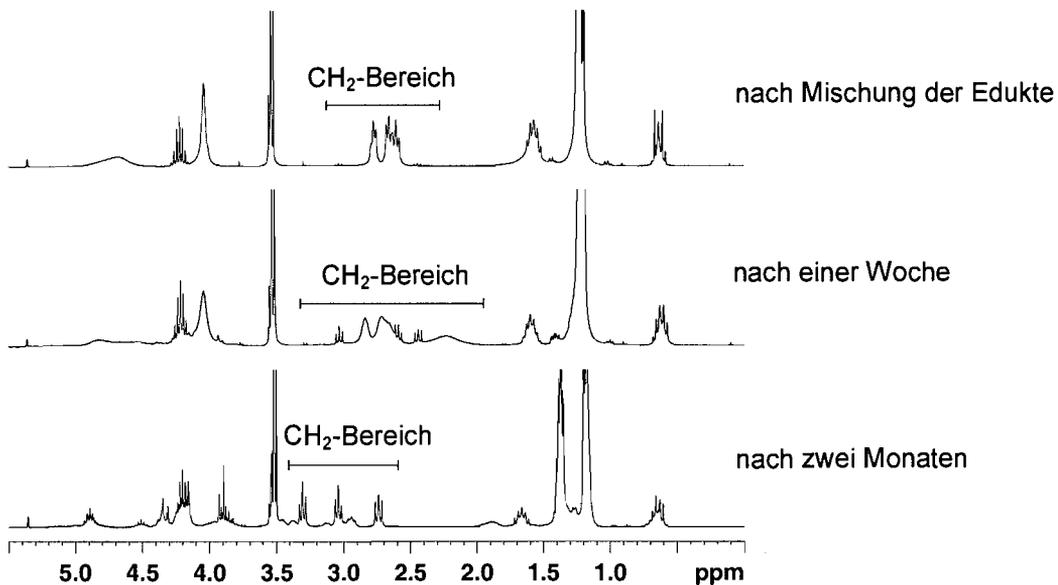


Abb. 36 ^1H -NMR-Spektrum einer äquimolaren Mischung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ und N-(Trimethoxysilylpropyl)ethylendiamin in CD_2Cl_2 über den Zeitraum von zwei Monaten

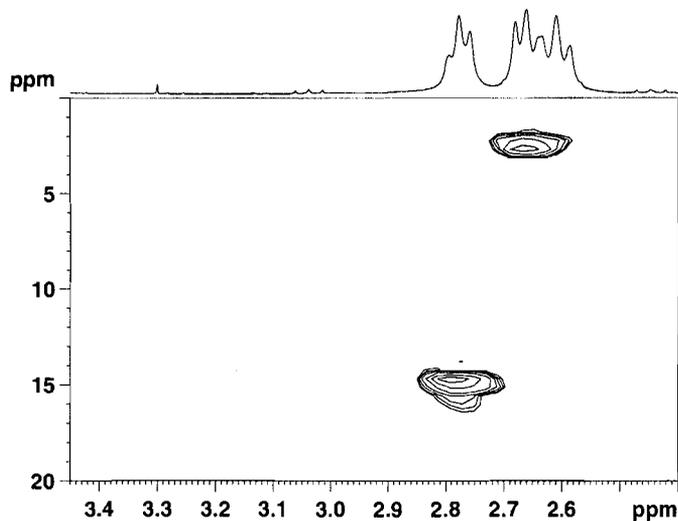


Abb. 37 ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 einer äquimolaren Mischung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ und N-(Trimethoxysilylpropyl)ethylendiamin nach einer Woche

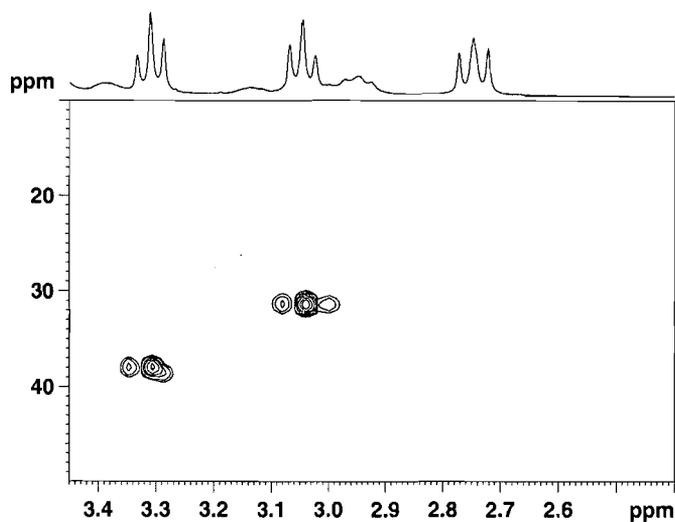
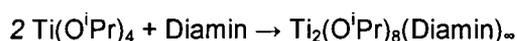


Abb. 38 ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 einer äquimolaren Mischung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ und N-(Trimethoxysilylpropyl)ethylendiamin nach zwei Monaten

2.2.6 Zusammenfassung

Die im Rahmen dieses Kapitels untersuchten Verbindungen wurden durch Reaktion von in der Sol-Gel-Chemie häufig eingesetzten Titan- und Zirkonalkoxiden mit verschiedenen primären, meist aliphatischen Diaminen erhalten. Die erhaltenen Produkte sind durchwegs Diaminaddukte der eingesetzten Alkoxide. Auffällig ist, dass ausschließlich durch Einsatz von sterisch anspruchsvollen Alkoholatgruppen kristalline Produkte erhalten werden konnten. Der Einsatz von Übergangsmetallalkoxiden mit geradkettigen Alkoholatresten führte lediglich zu klaren Lösungen. Sowohl durch Eindampfen, als auch durch Einfrieren der Reaktionslösungen, die in verschiedenen molaren Verhältnissen hergestellt wurden, konnten keine festen Produkte erhalten werden. So liefert nur die Umsetzung von M(OⁱPr)₄ (M= Ti, Zr) mikrokristalline Niederschläge und in weiterer Folge Einkristalle ausreichend guter Reflexqualität. In jedem Fall ist die Löslichkeit der Produkte, die durch den Einsatz von Ti(OⁱPr)₄ erhalten wurden sehr gering. Sind die Stickstoffatome des Diaminliganden nicht durch Alkylreste substituiert, dann verbrückt das primäre Diamin dimere Ti₂(OⁱPr)₈-Einheiten zu Ketten. Dieses Verhalten ist unabhängig von der Länge des Alkylrestes zwischen den Aminogruppen. Es wird auch bei kurzkettigen Diaminen wie Ethylendiamin eine Verknüpfung zu Ketten beobachtet; eine durch den Chelateffekt begünstigte zweizählige Anbindung findet nicht statt. Bei der Reaktion von Ti(OⁱPr)₄ oder von TiCl(OⁱPr)₃ mit Diaminen werden somit eindimensional unendliche Koordinationspolymere der allgemeinen Zusammensetzung Ti₂(OⁱPr)₈(Diamin)_n erhalten. Die Reaktionsgleichung lautet:



Unabhängig von der eingesetzten Aminkonzentration kann höchstens eine Koordinationsstelle des Metallzentrums besetzt werden. Diese Beobachtung konnte auch schon bei den Monoaminaddukten der hier untersuchten Übergangsmetallalkoxide gemacht werden (vgl. Kapitel 2.1).

Die Umsetzung von Zr(OⁱPr)₄ mit N-Methylethylendiamin führte zur Ausbildung der molekularen Verbindung **15**; eine Verknüpfung zu Ketten findet nicht statt. Entscheidend für die Adduktbildung ist die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung die das Amin in seiner Koordination stabilisiert. Die Donorfähigkeit der NHMe-Gruppe für eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N–H···O ist bei **15** nicht stark genug; es wird eine molekulare Verbindung ausgebildet.

Eines der beiden H-Atome der Aminogruppen der Diaminliganden bildet stets eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N–H···O zu einem benachbarten Alkoholatliganden aus. Die strukturgebende dimere M₂(OⁱPr)₈-Einheit setzt sich aus einem leicht asymmetrischen, rhombisch planaren M₂(OⁱPr)₂-Ring zusammen. Axial auf diesen Ring stehen in *trans*-Orientierung sowohl ein Alkoholatligand, als auch ein neutraler Aminligand. Die Schweratome sind durchschnittlich 3,332 Å voneinander entfernt. Die interatomaren Abstände der verbrückenden Alkoxoliganden sind mit durchschnittlich 2,069 Å stets länger als die der endständigen Gruppen ausgebildet. Findet im System, bewirkt durch die Anwesenheit eines weiteren Alkohols, eine Alkoholaustauschreaktion statt, so sind lediglich

die zwei verbrückenden OR-Gruppen davon betroffen. Diese Position wird bevorzugt von kurzkettigen Alkoholen besetzt, wie bei **11a** (vgl. Biechel et al., 2004). Die Asymmetrie des zentralen Ringes ist dann aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der Methoxygruppen geringer ausgeprägt.

Die strukturgebende $M_2(O^iPr)_8$ -Einheit setzt sich aus zwei, miteinander über eine gemeinsame Alkoholatkante verbundenen $[MO_5N]$ -Oktaedern zusammen. Axial zur $(RO)_2M(\mu_2-OR)_2M(OR)_2$ -Ebene stehen in *trans*-Orientierung je ein neutraler Diaminligand und ein Alkoholatligand. Die Bindungslängen der Metallatome zu den äquatorialen Alkoholatliganden sind mit durchschnittlich 1,820 Å deutlich kürzer, als die im Mittel 1,856 Å betragenden Bindungslängen des Metalls zu den axial stehenden Alkoxogruppen. Die interatomaren Abstände der Schweratome zu den N-Atomen der Aminogruppe variiert von 2,290(3) Å bei Verbindung **14** bis zu 2,311(4) Å bei Verbindung **13**. Im Mittel beträgt dieser Abstand 2,299 Å, und ist somit kürzer als bei den verwandten Monoaminaddukten. Bedingt durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung, die eines der beiden H-Atome der Aminogruppe zu einem ebenfalls *trans*-stehenden Alkoholatliganden des benachbarten Ti-Atoms ausbildet, ist die Aminogruppe in Richtung des Schweratomvektors um durchschnittlich 78,28° geneigt. Die als Akzeptor fungierende Alkoholatgruppe ist nicht in Richtung des Schweratomvektors geneigt; die entsprechenden Winkel betragen im Mittel 92,11°. Der Donor-Akzeptor-Abstand der Wasserstoffbrückenbindung, die das Diamin in seiner Position stabilisiert, beträgt im Mittel 2,962 Å, und liegt somit wie auch der durchschnittliche N-H...O-Winkel von 153,97° im zu erwartenden Bereich. Die M-O-C-Winkel der endständigen Alkoholatliganden betragen durchschnittlich 166,3°, und bestätigen somit die ausgeprägte π -Bindung zwischen Metallzentrum und Alkoholatligand.

Zusammenfassend sind die Unterschiede in den interatomaren Abständen sowie in den Geometrien der Koordinationsoktaeder der Ti-Atome, bedingt durch den Einsatz unterschiedlichster Diamine, auffällig gering. Allen Kettenstrukturen ist ihre schlechte Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln gemein. Während kurze Diamine wie Ethylendiamin unlösliche Verbindungen liefern, sind durch den Einsatz von länger-kettigen oder aromatische Anteile enthaltenden Diaminliganden besser lösliche Komplexverbindungen zu erhalten. Ist eine sekundäre Aminogruppe vorhanden, so werden molekulare Verbindungen ausgebildet; das sekundäre Amin wechselwirkt dann nicht mit einem weiteren Metallatom.

Die Koordination der Diamine ist, wie auch schon bei den Monoaminenaddukten (vgl. Kapitel 2.1) angeführt, von ihrer Basizität abzuleiten. Dem gegenüber stehen sterische Gründe und die Fähigkeit als Donor für eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N-H...O zu fungieren; eben diese Bindung ist für die Stabilität derartiger Addukte entscheidend. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der im Rahmen der hier vorliegenden Untersuchungen erhaltenen kettenförmigen Verbindungen konnten mittels NMR-Spektroskopie keine Untersuchungen in Lösung durchgeführt werden. Es konnten, wenn die untersuchten Verbindungen löslich waren, lediglich geringe Verschiebungsdifferenzen der jeweils auftretenden Signale

vergleichen mit den Eduktsignalen festgestellt werden. Besonders interessant sind die NMR-spektroskopischen Untersuchungen über einen Zeitraum von zwei Monaten an einer äquimolaren Reaktionsmischung von $Ti(O^iPr)_4$ und N-(Trimethoxysilylpropyl)ethylendiamin. Unmittelbar nach Mischung der Edukte sind sowohl im 1H - als auch im ^{15}N -NMR-Spektrum lediglich geringe Verschiebungsdifferenzen, verglichen mit den Eduktspektren, zu beobachten. Mit fortschreitender Zeitdauer nimmt der Signalreichtum im Bereich der $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2$ -Gruppen zu; es liegt ein Gleichgewicht zwischen Eduktspezies und Aminaddukt vor. Neue CH_2 -Gruppensignale, die der Adduktspezies zuzuordnen sind, treten neben den CH_2 -Gruppensignalen des Edukts auf. Mit zunehmender Zeitdauer verschiebt das Gleichgewicht in Richtung Addukt: die ^{15}N -NMR-Signale der Aminogruppen verschieben im Laufe der Gleichgewichtseinstellung von 2,6 nach 31,3 ppm (H_2N) und von 14,3 nach 37,8 ppm (NH). Nach zwei Monaten treten die Signale des Edukts nur mehr untergeordnet auf.

Die Ausbildung von kettenförmigen Koordinationspolymeren bei frühen Übergangsmetallkoxiden durch Einsatz organischer Liganden ist als neuer und interessanter Ansatz für die Sol-Gel-Chemie zu sehen, da dies zur Ausbildung von zumindest teilweise Ordnung in amorphen Festkörpern führen kann. Ob diese Strukturen bei der Hydrolyse zumindest teilweise erhalten bleiben oder ob die Ketten annähernd geordnet kondensieren, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht festgestellt werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der untersuchten kettenförmigen Verbindungen nach erfolgter Koordination des Amins sind die Einsatzmöglichkeiten der hier vorliegenden Produkte allerdings als eingeschränkt anzusehen. Dieser Nachteil ist jedoch bei kurzkettigen Diaminen besonders hervorzuheben; mit steigender Kettenlänge nimmt ja die Löslichkeit der Diaminaddukte bedeutend zu.

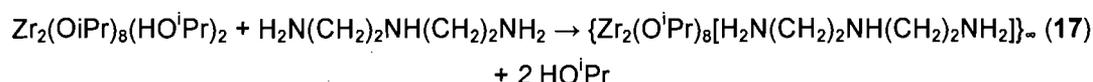
2.3 Die Reaktion von M(OR)₄ mit Bis(2-aminoethyl)amin und Tris(2-aminoethyl)amin

2.3.1 Die Reaktion von M(OR)₄ mit Bis(2-aminoethyl)amin

2.3.1.1 Darstellung von Ti₂(OⁱPr)₈(NH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂) (16) und Zr₂(OⁱPr)₈(NH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂) (17)

Reaktion von Ti(OBu)₄, Ti(OPr)₄ oder Ti(OEt)₄ und Bis(2-aminoethyl)amin in verschiedenen molaren Verhältnissen führten zu keinem kristallinen Produkt. Setzt man jedoch Ti(OⁱPr)₄ gelöst in Isopropanol mit Bis(2-aminoethyl)amin in einem äquimolaren Verhältnis oder mit dem Amin im Überschuss um, so wird eine klare Reaktionslösung erhalten. Bei Lagerung der Lösung bei 4°C werden nach zwölf Stunden farblose Einkristalle erhalten. Das Produkt der Zusammensetzung Ti₂(OⁱPr)₈(NH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂) (**16**) wird zweimal aus CH₂Cl₂ umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 83%.

Lässt man eine 70-75%ige Lösung von Zr(OⁱPr)₄ in *n*-Heptan in einem ebenfalls äquimolaren Verhältnis mit dem Amin reagieren, so wird ein weißer feinkörniger Niederschlag erhalten. Der Niederschlag wird mit einem 1:1-Gemisch von Isopropanol und Methylenchlorid aufgenommen; innerhalb weniger Stunden kristallisieren regelmäßig verzwilligte kleine Kristalle der Zusammensetzung Zr₂(OⁱPr)₈[H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂] (**17**). Die Kristalle werden im Vakuum getrocknet; die Ausbeute beträgt 94%. Nimmt man die mittels Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung ermittelte Zusammensetzung des Addukts auch im Lösungszustand als überwiegend vorliegende Spezies an, so lässt sich die zur Bildung von **17** führende Reaktionsgleichung folgendermaßen formulieren:



Eine analoge Reaktionsgleichung muss auch für Ti(OⁱPr)₄ angenommen werden. Da aufgrund der Verzwilligung von (**17**) keine Zellmetrik erstellt werden konnte, wurden die Kristalle in viel Toluol gelöst und über zwei Wochen mittels langsamen Abkühlens umkristallisiert. Die erhaltenen großen, ebenfalls verzwilligten Einkristalle wurden entlang der Zwillingebenen geschnitten und einer Datensammlung an einem automatischen Röntgeneinkristalldiffraktometer unterzogen. Fehlordnungen im Bereich der C-Atome einer OⁱPr-Gruppe wurde mittels geometrischer Einschränkungen (DFIX, DANG; Sheldrick, 1997) verfeinert. Beide hier vorgestellten Verbindungen sind besser löslich als die Diaminkettenstrukturen des Kapitels 2.2. Somit konnten detaillierte Gleichgewichtsuntersuchungen der erhaltenen Verbindungen im Lösungszustand durchgeführt werden.

2.3.1.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(O^iPr)_8(NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)$ (16)

Verbindung **16** kristallisiert als kettenförmiges Koordinationspolymer in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Der Zellinhalt beträgt zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Dimere $Ti_2(O^iPr)_8$ -Einheiten werden durch den zweizähligen, ausschließlich verbrückend wirkenden Liganden zu Ketten der Zusammensetzung $Ti_2(O^iPr)_8(NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)$ (Abb. 39) verknüpft. Das zentrale Stickstoffatom des sekundärenamins des Liganden koordiniert nicht. Die schlechte Koordination von sekundären Aminen ist auf die mangelnde Donorfähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen vom Typ N–H...O zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.1 und 2.2). Die zweizählige Koordination des eingesetzten Liganden war von vorneherein nicht absehbar, und wird unabhängig von der Ligandenkonzentration beobachtet.

Die Ketten pflanzen sich in Richtung der Raumdiagonalen der Elementarzelle fort, wobei zwei Ketten 8,694(4) Å voneinander entfernt sind (Abb. 40, Abb. 41, Abb. 42). Die zentrale Ti-O-Einheit ist ein zentrosymmetrischer, rhombisch planarer $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring. Zwei kristallographisch unabhängige Ti-Atome binden jeweils zu drei endständigen O^iPr -Gruppen, und zwei verbrückenden μ_2-O^iPr -Gruppen. Die oktaedrische Koordination wird jeweils durch die koordinative Anbindung des einsamen Elektronenpaares der Aminogruppe des Diaminliganden vervollständigt. Die zwei symmetrieäquivalenten Ti-Atome verbindenden μ_2-O^iPr -Liganden liegen mit 2,050(2) Å (O4) und 2,088(2) Å (O4A) für Ti1 und mit 2,049(2) Å (O5) und 2,098(2) Å (O5A) für Ti2 asymmetrisch zwischen den beiden Metallzentren. Die, bezogen auf den zentralen $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring, äquatorialen Ti– O^iPr -Abstände sind mit durchschnittlich 1,823 Å für Ti1 und mit 1,820 Å für Ti2, wie zu erwarten, deutlich kürzer. Die molekulare Struktur lässt sich demnach als stark verzerrtes Dimer, das sich aus zwei durch eine gemeinsame Kante verknüpften $[TiO_5N]$ -Oktaedern zusammensetzt, beschreiben. Die Schweratome selbst sind 3,3361(9) Å (Ti1–Ti1A) und 3,3582(10) Å (Ti2–Ti2A) voneinander entfernt. Die axial auf der $(RO)_2Ti(\mu_2-OR)_2Ti(OR)_2$ -Ebene in *trans*-Orientierung stehenden Alkoholatliganden O1 und O7 sind mit 1,865(2) Å und 1,866(2) Å jeweils etwas weiter vom Metallzentrum entfernt. Ebenfalls axial auf diese Ebene stehen die Aminogruppen des Aminliganden. Die interatomaren Abstände Ti1–N1 und Ti2–N2 liegen mit 2,292(2) Å und 2,299(2) Å in der Größenordnung der bei den analogen Mono- und Diaminaddukten ermittelten Abstände (vgl. Kapitel A und B). Ein Wasserstoffatom jeder NH_2 -Gruppe bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem ebenfalls axial auf den $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring stehenden O^iPr -Gruppe (O1A, O7A) des benachbarten, jeweils symmetrieäquivalenten Ti-Atoms aus, wodurch der Neutralligand eine weitere Stabilisierung erlangt. Beide axial stehenden Gruppen eines Dimers liegen in einer Ebene, die näherungsweise senkrecht auf der $(RO)_2Ti(\mu_2-OR)_2Ti(OR)_2$ -Ebene steht, und sind zueinander in Richtung des Schweratomvektors geneigt. Die mit 77,97(6)° (Ti1–Ti1A–N1) und 76,75(7)° (Ti2–Ti2A–N2) deutlich zu den Zentren der $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ringe geneigten Aminogruppen unterstreichen die Annahme einer Wasserstoffbrückenbindung. Der Donor-Akzeptor-Abstand beträgt 2,937(3)

A für N2-H2...O7A und 2,941(3) Å für N1-H1C...O1A; die entsprechenden Winkel N-H...O betragen 134,2° und 159,6°.

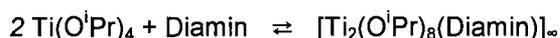
2.3.1.3 NMR-spektroskopische Untersuchung an **16**

Die im Vakuum (4 mbar) getrockneten Kristalle von **16** wurden in CD₂Cl₂ gelöst und vollständig eingedampft. Die somit von anhaftendem nichtreagierten Edukt sowie zur Synthese eingesetztem Lösungsmittel weitgehend befreiten Verbindung **16** wurden einer detaillierten NMR-spektroskopischen Untersuchung unterzogen: Das ¹³C-HSQC-Spektrum bei Raumtemperatur zeigt bei einer Verschiebung von 4,51 ppm (¹³C: 76,5) ein gut aufgelöstes Septett das allen Methingruppen der Alkoholliganden zugeordnet werden kann. Die Äquivalenz der Signale der verschiedenen Alkoholate bei Raumtemperatur wird bei dieser Verbindungsgruppe oft beobachtet und ist auf raschen intra- und/oder intermolekularen Austausch der Ligandenpositionen zurückzuführen. Bei 2,84 (¹³C: 52,8) und 2,54 (¹³C: 42,2) ppm treten als zwei voneinander getrennte Multiplikette die Signale der CH₂-Gruppen des Bis(2-aminoethyl)amins auf (Abb. 43). Die, verglichen mit dem Eduktspektrum, geringen Verschiebungsdifferenzen dieser beiden Signale waren von vornherein nicht zu erwarten. So sind die entsprechenden ¹³C-NMR-Signale des reinen Amins bei 57,7 ppm und 41,7 ppm.

Das Methylylgruppensignal aller Alkoxogruppen tritt bei einer Verschiebung von 1,26 (¹³C: 26,5) ppm als Duplett auf. In Form eines breiten Signals treten die Protonen der Aminogruppe bei 1,08 ppm auf. Ein bei Raumtemperatur aufgenommenes ¹⁵N-HMBC-Spektrum (Abb. 44) zeigt klar voneinander unterscheidbar die „long-range“-Signale der N-Atome des Liganden bei 9,1 ppm (NH) und -3,2 ppm (H₂N). Auffällig sind auch hier die geringen Verschiebungsdifferenzen gegenüber den Signalen des Edukts (9,1 und -2,3 ppm). Die geringeren Verschiebungsdifferenzen der ¹⁵N-NMR-Werte, weisen zumindest auf eine Wechselwirkung der Aminogruppen mit dem eingesetzten Übergangsmetallalkoxid hin.

Eine weitere Untersuchung an derselben Probenlösung nach einer Woche zeigt, dass der Signalreichtum im Protonenspektrum zu tiefem Feld im Bereich der CH₂-Gruppen zunimmt (Abb. 43); alle anderen Signale verbleiben unverändert. Nach einer weiteren Woche werden fast ausschließlich die komplex aufgespalteten neuen Signale beobachtet, während die ursprünglichen Signale an Intensität stark vermindert auftreten. Ein zu diesem Zeitpunkt aufgenommenes ¹⁵N-HMBC-Spektrum an dieser Probe zeigt „long-range“-Signale der Protonen im CH₂-Bereich (Abb. 45) auf 26,5 ppm (NH) und 14 ppm (MH₂). Das ¹³C-HSQC-Spektrum bei Raumtemperatur nach zwei Wochen lässt nun schon drei chemisch inäquivalente Methingruppen für die Alkoholliganden unterscheiden. Sie treten als gut aufgelöste Septette bei 78,3, 76,7 und 76,2 ppm auf. Ein weiteres Signal, das ungebundenen Alkohol zugeordnet werden kann, tritt bei 64,1 ppm von den Alkoholaten deutlich getrennt auf. Die entsprechenden Methylylgruppensignale finden sich überlagert im Bereich von 26,1 ppm wieder. Die beiden Protonen der CH₂-Gruppen sind inäquivalent und daher paarweise aufgespaltet. Das kann durch eine in Lösung ausgebildeten Kettenstruktur

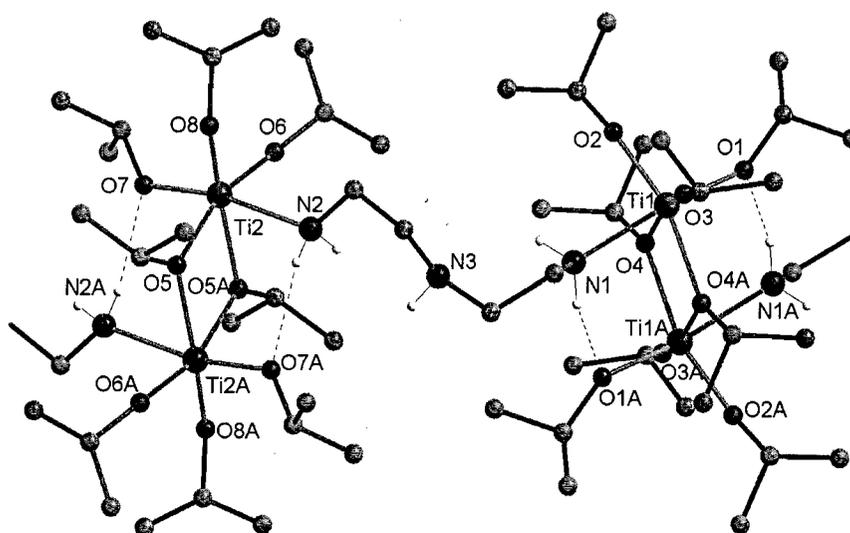
erklärt werden. Die chemischen Verschiebungen der entsprechenden C-Atome finden sich mit 39.6 ppm und 48.7 ppm gegenüber der ersten Messung auffällig weit zu höherem Feld verschoben. Bringt man die NMR-Untersuchung mit der Festkörperstruktur in Zusammenhang, so wird ein Gleichgewicht zwischen dissoziierter Eduktspezies und polymerer Kettenstruktur analog der Festkörperstruktur beobachtet, welches sich folgendermaßen formulieren läßt:



Beim Lösen der Kristalle dissoziiert die Verbindung **16** weitgehend vollständig und sowohl das Protonenspektrum als auch das ^{15}N -NMR-Spektrum unterscheidet sich kaum von den Eduktspektren; es findet folglich beim Lösen der Kristalle in CD_2Cl_2 ein Kettenabbau statt. Mit fortschreitender Zeitdauer verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der thermodynamisch günstigen polymeren Kettenstruktur, wie sie auch im Festkörper zu beobachten ist. Dabei treten neue Signale für die CH_2 -Gruppen der polymeren Spezies neben den dissoziierten Spezies auf. Der Bereich der Alkoholatgruppen ändert sich ebenfalls mit fortschreitender Zeitdauer; die zunächst überlagerten Signale trennen sich in drei klar voneinander unterscheidbare Signalgruppen auf. Zieht man zur Interpretation der Anzahl an Alkoholatsignalen die Festkörperstruktur heran, so müssen die in Bezug auf den zentralen $\text{Ti}_2(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_2$ -Ring äquatorial liegenden Alkoholate äquivalent sein, um drei Signalgruppen unterscheiden zu können. Das integrale Signalverhältnis sollte dann 1:1:2, gemäß zwei verbrückenden, zwei axialen sowie vier äquatorialen Positionen sein. Interessant ist, dass sowohl die ^1H -NMR-, als auch die ^{15}N -NMR-Verschiebungen erst nach zwei Wochen Werte annehmen die eine Koordination nahe legen. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse ist die Koordination von Aminen an das Metallzentrum der untersuchten Übergangsmetallalkoxide in CD_2Cl_2 -Lösung exemplarisch nachgewiesen. Als wichtig muss hier die lange Zeitdauer hervorgehoben werden bis sich eine vollständige Koordination des Amins an das Metall ausbildet; eine Tatsache, die noch gesondert zu diskutieren sein wird. Das Gegenexperiment, die Ausbildung der Gleichgewichtseinstellung beginnend von den Edukten, führte zu gleichem Ergebnis: $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ wurde in CD_2Cl_2 gelöst und mit Bis(2-aminoethyl)amin im Verhältnis 2:1 umgesetzt. Das Protonenspektrum bei Raumtemperatur zeigt wiederum lediglich die Signale der dissoziierten Spezies. Nach zwei Wochen werden einzelne kleine farblose Kristalle im NMR-Probenröhrchen beobachtet; das Protonenspektrum der Lösung ist deckungsgleich mit dem der gelösten Kristalle nach zweiwöchiger Standzeit (Abb. 43).

Tab. 32 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei **16**

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]		
Ti1	—	O3	1,807(2)	O3 — Ti1 — O2	96,41(9)
Ti1	—	O2	1,839(2)	O3 — Ti1 — O4	165,08(8)
Ti1	—	O1	1,865(2)	O1 — Ti1 — O4	89,51(8)
Ti1	—	O4	2,050(2)	O2 — Ti1 — O4A	161,87(8)
Ti1	—	O4A	2,088(2)	O1 — Ti1 — O4A	93,28(8)
Ti1	—	N1	2,292(2)	O4 — Ti1 — O4A	72,54(8)
Ti1	...	Ti1A	3,3361(9)	O4 — Ti1 — N1	81,17(7)
Ti2	—	O6	1,814(2)	O4A — Ti1 — N1	79,50(8)
Ti2	—	O8	1,826(2)	N1 — Ti1 — Ti1A	77,97(6)
Ti2	—	O7	1,866(2)	O1 — Ti1 — Ti1A	91,75(6)
Ti2	—	O5	2,049(2)	O4 — Ti1 — Ti1A	36,65(5)
Ti2	—	O5B	2,098(2)	O6 — Ti2 — O8	96,53(10)
Ti2	—	N2	2,299(2)	O6 — Ti2 — O5	163,06(9)
Ti2	...	Ti2B	3,358(1)	O7 — Ti2 — O5	92,20(8)
H-Brückenbindungen [Å, °]			O8 — Ti2 — O5B	163,06(10)	
N2	...	O7B	2,937(3)	O7 — Ti2 — O5B	91,73(9)
H2B	...	O7B	2,22	O5 — Ti2 — O5B	71,85(8)
N2 — H	...	O7B	134,2	O5 — Ti2 — N2	81,35(9)
N1	...	O1A	2,941(3)	O5B — Ti2 — N2	77,29(8)
H1C	...	O1A	2,06	N2 — Ti2 — Ti2B	76,75(7)
N1 — H	...	O1A	159,6	O7 — Ti2 — Ti2B	92,42(7)
				O5 — Ti2 — Ti2B	36,42(5)

Abb. 39 Die $Ti_2(O'Pr)_8[H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2]$ -Ketten bei **16**

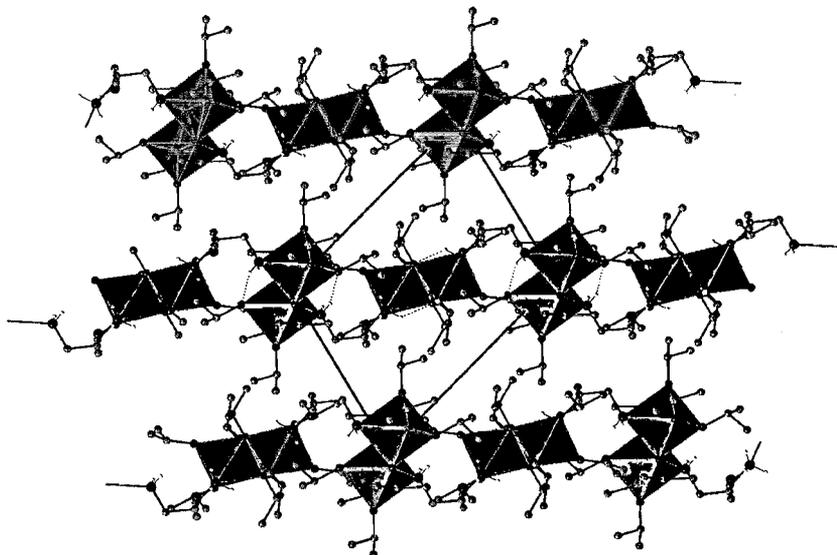


Abb. 40 Die Kristallstruktur von 16 in Blickrichtung der c-Achse

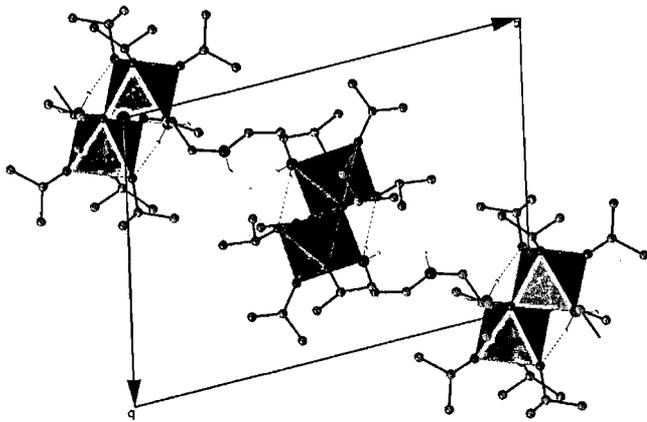


Abb. 41 Das Fortschreiten der $Ti_2(O^*Pr)_8[H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2]$ -Ketten nach [111] bei 16

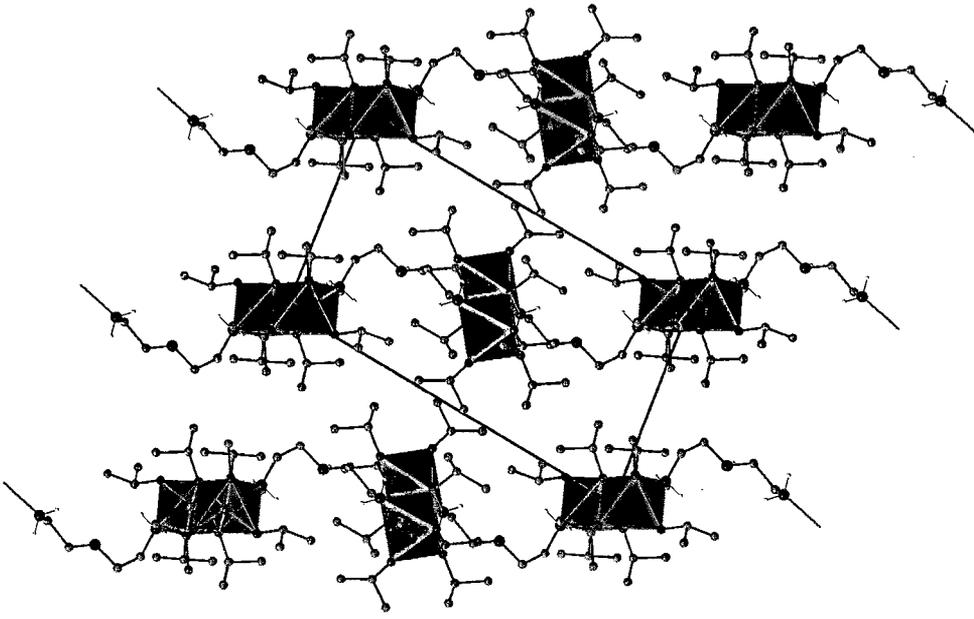


Abb. 42 Die Kristallstruktur von 16 in Blickrichtung der b-Achse

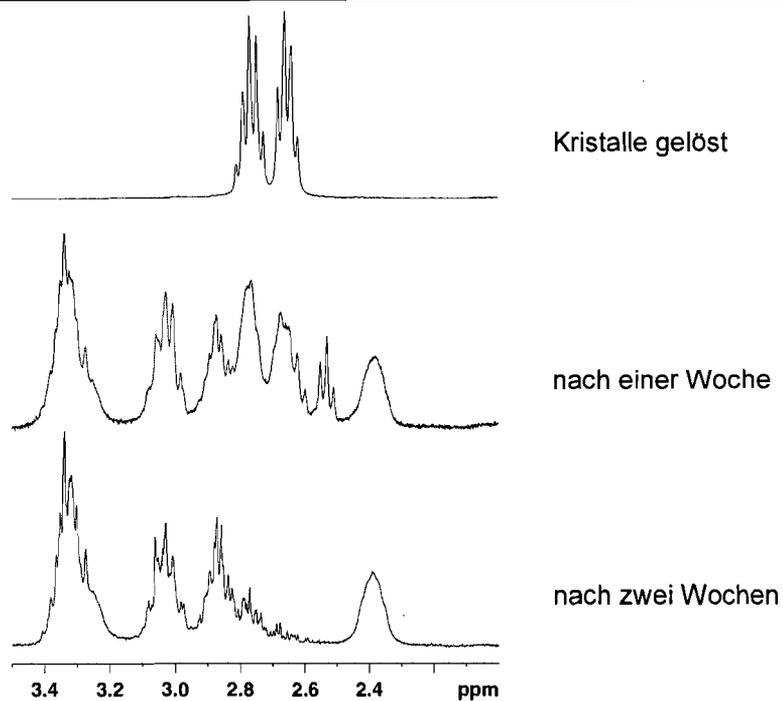


Abb. 43 1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 (CH_2 -Region) von **16** über den Zeitraum von zwei Wochen

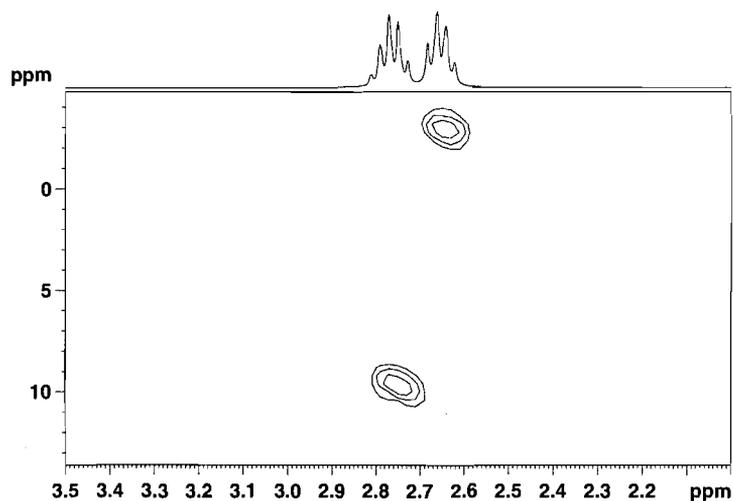


Abb. 44 ^{15}N -HMBC-Spektrum in CD_2Cl_2 (CH_2 -Region) von **16** nach Lösen der Kristalle

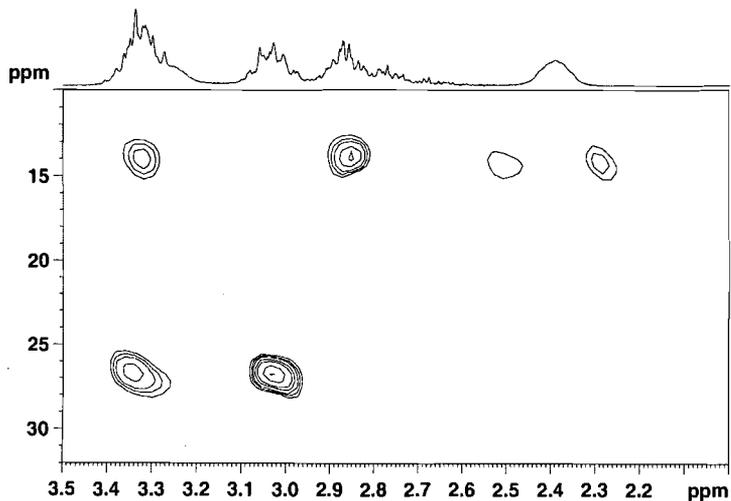


Abb. 45 ^{15}N -HMBC-Spektrum in CD_2Cl_2 (CH_2 -Region) von **16** nach zwei Wochen

Tab. 33 Kristallographische Daten von **16**

Chemische Formel	$Ti_2(O^iPr)_8[H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2]$ (16)
Formelgewicht [$g \cdot mol^{-3}$]	671,66
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Kette in Richtung	[111]
a [Å]	9,6371(6)
b [Å]	12,2646(7)
c [Å]	17,0546(10)
α [°]	99,8200(10)
β [°]	95,9700(10)
γ [°]	104,4610(10)
V [Å ³]	1900,5(2)
Zellinhalt (Z)	2
ρ (rönt) [$g \cdot cm^{-3}$]	1,174
μ (MoK α) [mm^{-1}]	0,463
θ - Bereich der Datensammlung [°]	2,42 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,26 x 0,24 x 0,22
F(000)	732
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei $\theta=25^\circ$ [%]	99,4
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9049 / 0,8890
Gemessene Reflexe	15342
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	6657
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6657
R(int)	0,0241
$h =$	-11 $\leq h \leq$ 11
$k =$	-14 $\leq k \leq$ 14
$l =$	-17 $\leq l \leq$ 20
R1 [$I > 2\sigma(I)$], R (alle Daten)	0,0497 / 0,0640
wR2 [$I > 2\sigma(I)$], wR2 (alle Daten)	0,1352 / 0,1434
GoF	1,054
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	374
Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (P_1P)^2 + P_2P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
P1 / P2	0,0816 / 1,2699
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,001
$\Delta\rho$ max [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	1,233
$\Delta\rho$ min [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-0,729
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf411
CCDC-Nummer	---

2.3.1.4 Kristallstrukturuntersuchung an $Zr_2(O^iPr)_8(NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)$ (17)

Verbindung **17** kristallisiert als kettenförmiges Koordinationspolymer in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Der Zellinhalt beträgt vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Bestimmt durch das ausschließlich verbrückende Wirken des zweizähligen Diaminliganden zwischen $Zr_2(O^iPr)_8$ -Einheiten werden $Zr_2(O^iPr)_8(NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)$ -Ketten ausgebildet (Abb. 46, Abb. 47). Das zentrale Stickstoffatom des sekundären Amins des Liganden koordiniert nicht. Die schlechte Koordination von sekundären Aminen ist auf die mangelnde Donorfähigkeit bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen vom Typ $N-H\cdots O$ zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.1 und 2.2). Das verbrückende Wirken des eingesetzten Liganden ist unabhängig von der Ligandenkonzentration. Die Ketten pflanzen sich in Richtung $[101]$ der monoklinen Elementarzelle fort; zwei Ketten sind $9,119(3)$ Å voneinander entfernt (Abb. 48, Abb. 49).

Die zentrale Struktureinheit des Dimers ist ein zentrosymmetrischer, rhombisch planarer $Zr_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring. Zwei kristallographisch unabhängige Zr-Atome binden jeweils zu drei endständigen O^iPr -Gruppen und zu zwei verbrückenden μ_2-O^iPr -Gruppen. Die oktaedrische Koordination wird jeweils durch die koordinative Anbindung einer primären Aminogruppe des Diaminliganden vervollständigt. Die zwei symmetrieäquivalente Zr-Atome verbindenden μ_2-O^iPr -Liganden liegen mit $2,190(2)$ Å ($O4A$) und $2,202(3)$ Å ($O4$) für Zr1 stärker asymmetrisch zwischen den beiden Metallzentren vor als in der analogen Titanverbindung **16**. Auffällig ist das mit $2,190(2)$ Å bzw. $2,192(3)$ Å symmetrische Vorliegen der beiden zwei symmetrieäquivalente Zr2-Atome verbindende $O6$ - und $O6A$ -Alkoxogruppen. Die, bezogen auf den zentralen $Zr_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring, äquatorialen $Zr-O^iPr$ -Abstände sind mit durchschnittlich $1,953$ Å für Zr1 und mit $1,951$ Å für Zr2 (jeweils der Mittelwert), wie zu erwarten, deutlich kürzer. Die der Gesamtkristallstruktur zugrunde liegende molekulare Struktur lässt sich als verzerrtes Dimer, das sich aus zwei durch eine gemeinsame Kante verknüpften $[ZrO_5N]$ -Oktaedern zusammensetzt, beschreiben. Die Schweratome selbst sind $3,563(1)$ Å ($Zr1-Zr1A$) und $3,548(1)$ Å ($Zr2-Zr2A$) voneinander entfernt. Die axial auf der $(RO)_2Zr(\mu_2-OR)_2Zr(OR)_2$ -Ebene in *trans*-Orientierung stehenden Alkoholatliganden $O3$ und $O8$ sind mit $1,969(3)$ Å und $1,984(3)$ Å jeweils etwas weiter vom Metallzentrum entfernt. Ebenfalls axial auf diese Ebene stehen die Aminogruppen der Aminliganden. Die interatomaren Abstände $Zr1-N2$ und $Zr2-N1$ betragen $2,417(3)$ Å und $2,439(4)$ Å. Ein Wasserstoffatom jeder NH_2 -Gruppe bildet eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ $N-H\cdots O$ zu der ebenfalls axial auf dem $Zr_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring stehenden O^iPr -Gruppe ($O3A$, $O8A$) des benachbarten jeweils symmetrieäquivalenten Zr-Atoms aus, wodurch der Neutrigand eine weitere Stabilisierung erlangt. Beide axial stehenden Gruppen eines Zirkondimers liegen in einer Ebene die näherungsweise senkrecht auf die $(RO)_2Zr(\mu_2-OR)_2Zr(OR)_2$ -Ebene steht, und sind zueinander in Richtung des Schweratomvektors geneigt. Die mit $76,77(9)^\circ$ ($Zr1-Zr1A-N2$) und $76,24(9)^\circ$ ($Zr2-Zr2A-N1$) deutlich zu den Zentren des $Zr_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Rings geneigten Aminogruppen unterstreichen die Annahme einer Wasserstoffbrückenbindung; sie sind stärker als bei der verwandten Titanverbindung **16** geneigt. Der

Donor-Akzeptor-Abstand der Wasserstoffbrückenbindung beträgt 3,152(5) Å für N2-H2B...O3A und 3,088(5) Å für N1-H1A...O8A; die entsprechenden Winkel N-H...O betragen 142,1° und 149,8°.

2.3.1.5 NMR-spektroskopische Untersuchung an 17

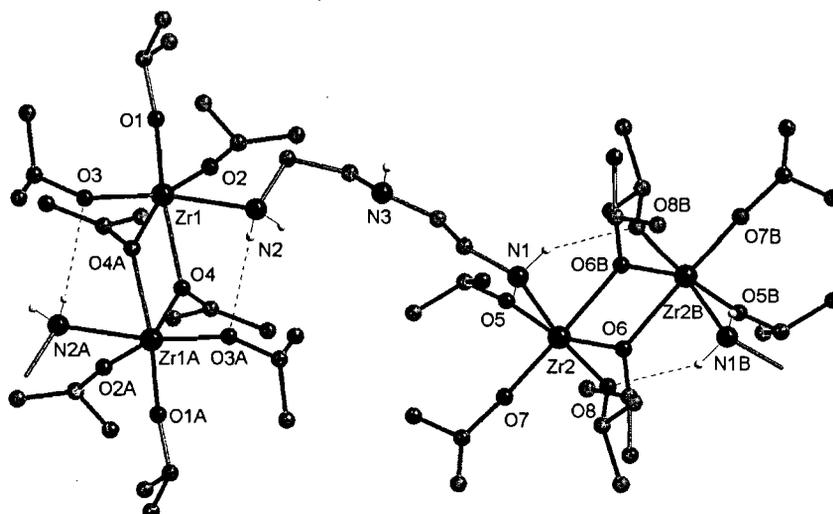
Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der zu **16** analogen Zirkonverbindung **17** ist durch eine, verglichen mit **16**, weitaus geringeren Löslichkeit in CD_2Cl_2 bestimmt.

So kristallisieren bereits nach wenigen Tagen farblose Einkristalle im NMR-Probenröhrchen aus, wodurch die polymere Spezies der Zusammensetzung $[Zr_2(O^iPr)_8(NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)]_n$ ständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Trotzdem wird gleiches Verhalten in Bezug auf die Ausbildung einer Kettenstruktur in Lösung beobachtet.

Das ^{13}C -HSQC-Spektrum bei Raumtemperatur nach Auflösen der beiden Edukte in CD_2Cl_2 zeigt exakt die gleiche Anzahl an Signalen im Spektrum wie Lösungen der im Vakuum getrockneten Kristalle. Bei chemischen Verschiebungen von 4.91 und 4.39 ppm (^{13}C : 69.9 und 69.6 ppm) treten Septetts auf; sie können den Alkoholatgruppen zugeordnet werden. Ein weiteres Signal tritt bei 3.98 ppm (^{13}C : 63.6 ppm) auf; es ist freiem Alkohol zuzuordnen. Die CH_2 -Gruppen des Diaminliganden erscheinen bei 2.80 (^{13}C : 42.1) und 2.69 (^{13}C : 52.6) ppm in Form von breiten Signalen. Der Methylgruppenbereich lässt die zu den drei Methingruppensignalen gehörenden Dupletts der Methylgruppen bei 1.32, 1.30 und 1.20 ppm (^{13}C : 24.8, 32.1 und 27.2 ppm) unterscheiden. Die 1H -NMR-Signale der Amingruppenprotonen sind mit anderen Signalen überlagert. Werden nach einigen Tagen bei Raumtemperatur erneut NMR-Messungen durchgeführt, so werden neben den schon angeführten keine neuen Signale beobachtet. Allerdings kann man davon ausgehen, dass durch die schlechte Löslichkeit des Produkts dieses aus der Lösung entzogen wird und daher nicht detektiert werden kann. Aus diesem Grund wurde auch von der Durchführung von ^{15}N -NMR-spektroskopischen Untersuchungen Abstand genommen. Die beobachteten Signale sind daher nur bedingt dem eigentlichen, durch die Kristallstrukturuntersuchung bestimmten Produkt zuschreibbar. Dieses Phänomen ist auch bei vielen NMR-Spektren der Monoaminaddukte (vgl. Kapitel 2.1) zu beobachten.

Tab. 34 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 17

Interatomare Abstände [Å]				Bindungswinkel [°]					
Zr1	—	O1	1,950(3)	O1	—	Zr1	—	O2	98,40(15)
Zr1	—	O2	1,955(3)	O1	—	Zr1	—	O4	160,29(11)
Zr1	—	O3	1,969(3)	O3	—	Zr1	—	O4	93,20(11)
Zr1	—	O4	2,190(2)	O2	—	Zr1	—	O4A	161,65(12)
Zr1	—	O4A	2,202(3)	O3	—	Zr1	—	O4A	92,33(11)
Zr1	—	N2	2,417(3)	O4	—	Zr1	—	O4A	71,58(10)
Zr1	...	Zr1A	3,563(1)	O4	—	Zr1	—	N2	77,65(11)
Zr2	—	O7	1,950(3)	O4A	—	Zr1	—	N2	80,96(11)
Zr2	—	O5	1,951(3)	N2	—	Zr1	—	Zr1A	76,77(9)
Zr2	—	O8	1,984(3)	O3	—	Zr1	—	Zr1A	93,41(9)
Zr2	—	O6B	2,192(3)	O4	—	Zr1	—	Zr1A	35,90(6)
Zr2	—	O6	2,192(3)	O7	—	Zr2	—	O5	97,91(14)
Zr2	—	N1	2,439(4)	O7	—	Zr2	—	O6B	161,26(13)
Zr2	...	Zr2B	3,548(1)	O8	—	Zr2	—	O6B	93,23(12)
H-Brückenbindungen [Å, °]				O5	—	Zr2	—	O6	161,05(13)
N2	...	O3A	3,152(5)	O8	—	Zr2	—	O6	91,14(12)
H2B	...	O3A	2,38	O6B	—	Zr2	—	O6	71,98(11)
N2—H	...	O3A	142,1	O6B	—	Zr2	—	N1	79,90(12)
				O6	—	Zr2	—	N1	77,90(12)
N1	...	O8B	3,088(5)	N1	—	Zr2	—	Zr2B	76,24(9)
H1A	...	O8B	2,26	O8	—	Zr2	—	Zr2B	92,70(9)
N1—H	...	O8B	149,8	O6B	—	Zr2	—	Zr2B	35,99(7)

Abb. 46 Die $\{Zr_2(O'Pr)_8[H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2]\}$ -Ketten bei 17

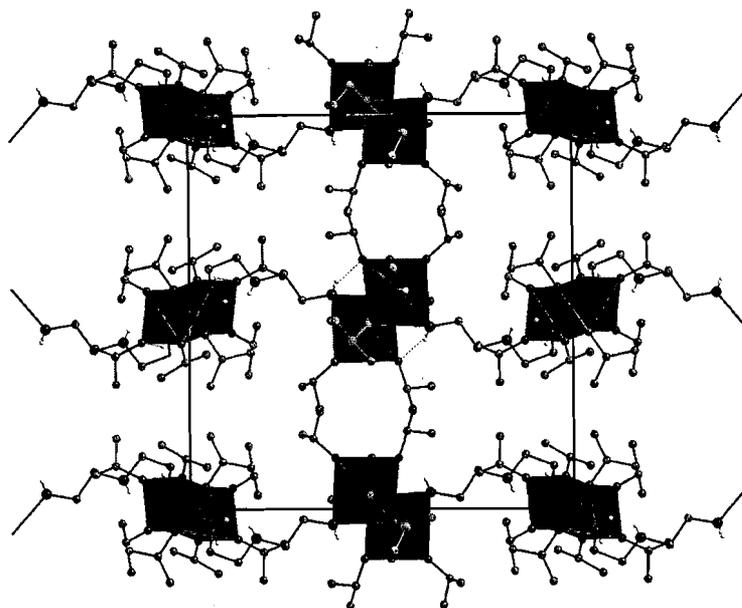


Abb. 47 Die Kristallstruktur von 17 in Blickrichtung der *c*-Achse

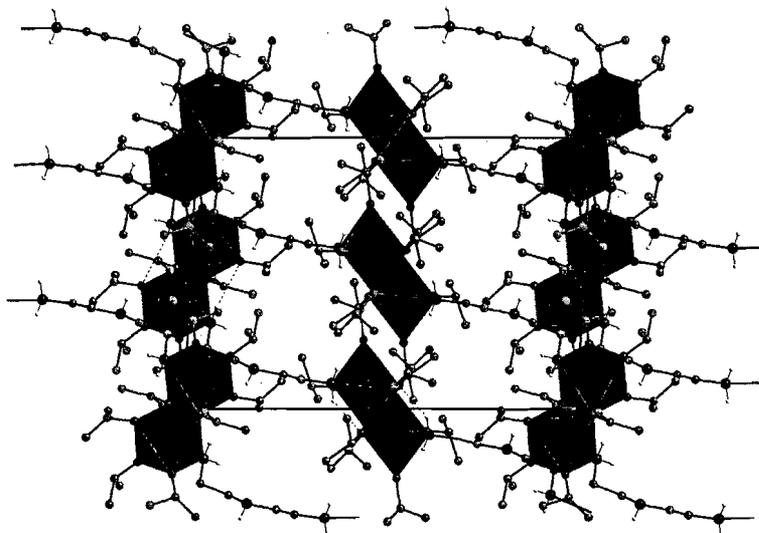


Abb. 48 Die Kristallstruktur von 17 in Blickrichtung der *b*-Achse

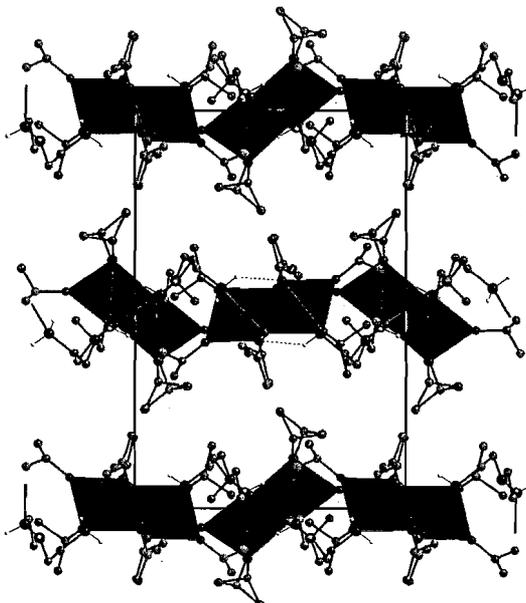


Abb. 49 Die Kristallstruktur von 17 in Blickrichtung der *a*-Achse

Tab. 35 Kristallographische Daten von 17

Chemische Formel	Zr ₂ (O ⁱ Pr) ₈ [H ₂ N(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₂ NH ₂] (17)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	758,3
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Kette in Richtung	[101]
a [Å]	18,144(4)
b [Å]	18,238(4)
c [Å]	12,366(3)
α [°]	---
β [°]	92,98(3)
γ [°]	---
V [Å ³]	4086,5(14)
Zellinhalt (Z)	4
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,233
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,55
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,28 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	prismatisch
Kristallabmessungen [mm]	0,05 x 0,03 x 0,02
F(000)	1608
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	99,5
Messzeit pro Aufnahme [sec]	30
Transmissionsfaktoren	0,9891 / 0,9730
Gemessene Reflexe	14118
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	7184
Reflexe mit I > 2σ(I)	7184
R _(int)	0,0136
h =	-21 ≤ h ≤ 21
k =	-21 ≤ k ≤ 21
l =	-14 ≤ l ≤ 14
R1 [I > 2σ(I)], R (alle Daten)	0,0781 / 0,1783
wR2 [I > 2σ(I)], wR2 (alle Daten)	0,1574 / 0,1870
GoF	1,039
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	375
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P ₁ P) ² + P ₂ P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P ₁ / P ₂	0,0842 / 3,8867
Anzahl der Einschränkungen	20
(Δσ) max	< 0,001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,957
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,562
Anmerkungen	
Identifikationsbez. / CCDC-Nr.	hf430 / ---
Art der Einschränkungen	DFIX, DANG (Sheldrick, 1997)

2.3.2 Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit Tris(2-aminoethyl)amin

2.3.2.1 Darstellung von $[Ti_2(O^iPr)_8]_3[N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2 \cdot Ti_2(O^iPr)_8$ (18) und

$[Zr_2(O^iPr)_8]_2[Zr_2(O^iPr)_8(HO^iPr)][N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2$ (19)

Reaktionen von $Zr(OBu)_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OPr)_4$ oder $Ti(OEt)_4$ und Tris(2-aminoethyl)amin in verschiedenen molaren Verhältnissen führten zu keinem kristallinen Produkt. Setzt man jedoch $Ti(O^iPr)_4$ gelöst in Methylenchlorid unter Rühren mit Tris(2-aminoethyl)amin in einem äquimolaren Verhältnis oder mit Aminüberschuss um, so werden nach Erhitzen unter Rückfluss und anschließendem Konzentrieren der Reaktionslösung nach drei Tagen bei 4°C farblose Einkristalle der Zusammensetzung $[Ti_2(O^iPr)_8]_3[N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2 \cdot Ti_2(O^iPr)_8$ (18) erhalten. Das Produkt wird zweimal aus Methylenchlorid umkristallisiert und im Vakuum getrocknet; die Ausbeute beträgt 61%.

Lässt man eine 70-75%ige Lösung von $Zr(O^iPr)_4$ in *n*-Heptan in einem ebenfalls äquimolaren Verhältnis mit dem in viel Isopropanol gelösten Amin reagieren, so werden nach Erhitzen unter Rückfluss und Konzentrieren der Reaktionslösung nach drei Wochen kleine Kristallaggregate erhalten. Zum Erhalt von für Röntgenbeugungsuntersuchungen geeigneten Einkristallen wird der Niederschlag zweimal aus Methylenchlorid umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Es werden Einkristalle der Zusammensetzung $[Zr_2(O^iPr)_8]_2[Zr_2(O^iPr)_8(HO^iPr)][N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2$ (19) in 89% Ausbeute erhalten. Beide Verbindungen sind gut löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln wodurch detaillierte Gleichgewichtsuntersuchungen im Lösungszustand durchgeführt werden konnten. Ein leichter Überschuss an Amin erwies sich als notwendig um Einkristalle guter Reflexqualität zu erhalten. Während der leichte Aminüberschuss bei 18 als nichtreagiertes Edukt mit der Mutterlösung entfernt wurde, kristallisierte der Aminligand bei 19 in Form von gelben Rhombendodekaedern als zweite Phase aus.

2.3.2.2 Kristallstrukturuntersuchung an $[Ti_2(O^iPr)_8]_3[N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2 \cdot Ti_2(O^iPr)_8$ (18)

Verbindung 18 kristallisiert als zweidimensional vernetztes Koordinationspolymer (Abb. 50) in der Raumgruppe *P*-1; der Zellinhalt beträgt eine Formeleinheit pro Elementarzelle. Der Aminligand verknüpft jeweils drei dimere $Ti_2(O^iPr)_8$ -Einheiten zu Ringen der Zusammensetzung $[Ti_2(O^iPr)_8]_3[N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2$, die wiederum zu einer Schicht verknüpft werden (Abb. 51). Diese Schichten breiten sich in Richtung [10-1] und [0-11] der triklinen Elementarzelle aus. Somit repräsentiert eine Schicht die Fläche (111) der Elementarzelle. Zwei solcher Schichten sind etwa 7 Å voneinander entfernt, wobei die einsamen Elektronenpaare eines tertiären N-Atoms jeweils einer $Ti_2(O^iPr)_8(NH_2R)_2$ -Einheit der Nachbarschicht gegenüberstehen. Diese Art von „auf Lücke“-Stapelung (Abb. 52) der $[Ti_2(O^iPr)_8]_3[N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2$ -Schichten bewirkt die Ausbildung von Tunneln, die sich in Richtung der *a*-Achse in der Kristallstruktur ausbreiten; die Tunnel haben einen Durchmesser von etwa 14 Å. In der Mitte dieser Ringe, bzw. Tunnel, sind $Ti_2(O^iPr)_8$ -Gastmoleküle (Abb. 53) eingelagert, die keinerlei Wechselwirkung mit der umgebenden

Wirtsstruktur aufweisen. Sie können also theoretisch aus dem Verband entfernt bzw. durch andere Moleküle ähnlicher Größe ausgetauscht werden; ein interessanter chemischer Aspekt des hier vorliegenden Koordinationspolymers. Die Schweratomvektoren der $Ti_2(O^iPr)_8$ -Dimere sind annähernd senkrecht zu den Schichten der umgebenden Netzwerkstruktur. Im Laufe der Verfeinerung der Kristallstruktur traten im Bereich der Alkoholatgruppen des Dimers Fehlordnung sowie der kristallchemischen Erfahrung widersprechende Ausdehnung und Form der Dislokationsellipsoide der C-Atome auf. Die C–O- und C–C-Abstände der Alkoxogruppen mussten somit unter Einbeziehung von geometrischen Einschränkungen (DFIX; Sheldrick, 1997) verfeinert werden. Ungewöhnlich ist das Auftreten von fünffach koordinierten Titanatomen im eingelagerten Dimer, da freier Alkohol in derartigen Titanalkoxid-Amin-Systemen stets vorhanden ist (vgl. Kapitel 2.1 und 2.2; für einen Literaturüberblick über verwandte dimere Verbindungen mit fünffach koordinierten Ti-Atomen siehe Einleitung). Die beiden symmetrieäquivalenten Ti-Atome bilden Bindungen zu zwei verbrückenden O^iPr -Gruppen aus; die interatomaren Abstände betragen 1,939(11) Å und 2,061(8) Å, und liegen somit deutlich stärker asymmetrisch zwischen den Metallzentren als in der Wirtsstruktur vor. Die restlichen Bindungen werden zu endständigen Alkoxogruppen ausgebildet und nehmen Werte zwischen 1,771(2) Å und 1,815(7) Å an. Beide Ti-Atome sind trigonal-bipyramidal koordiniert; zwei Pyramiden sind über eine gemeinsame Kante miteinander verbunden.

Die Verbindungselemente („linker“) des Koordinationspolymers sind dimere $Ti_2(O^iPr)_8(NH_2R)_2$ -Einheiten; die Knotenpunkte (entsprechend einer „secondary building unit“ eines „metal-organic framework“) sind die Aminliganden.

Die zentrale Ti-O-Einheit eines Dimers ist ein zentrosymmetrischer, rhombisch planarer $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring von stets asymmetrischer Geometrie. Die interatomaren Abstände der verbrückenden Alkoholate variieren dabei von mindestens 2,057(3) Å bis längstens 2,090(3) Å. Wie auch bei den Monoaminaddukten der allgemeinen Zusammensetzung $M_2(OR)_8(NHRR')_2$ (vgl. Kapitel 2.1) bindet jedes Ti-Atom zu zwei weiteren endständigen Alkoholatgruppen. Diese Abstände sind durchwegs kürzer als die der verbrückenden Alkoholate. Die mittleren Werte betragen 1,832 Å für das Ti1-Dimer, 1,826 Å für Ti2-Dimer und 1,835 Å für Ti3-Dimer. Axial auf dem zentralen $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring stehen in *trans*-Orientierung jeweils ein neutraler Aminligand und ein Alkoholatligand. Die Bindungslängen zu diesen Alkoholatliganden nehmen Werte von 1,861(4) Å (Ti1–O2 und Ti2–O6) und 1,857(3) Å (Ti3–O9) an, und sind somit länger als die äquatorialen Abstände. Die interatomaren Ti–N-Abstände variieren von 2,335(5) Å (Ti1–N1) über 2,314(4) Å (Ti2–N3) bis zu 2,317(4) Å (Ti3–N4). Die Ti–N-Bindungen sind jeweils in Richtung der Schweratomvektoren geneigt, wobei die Abweichung der Winkel Ti–Ti–N vom rechten Winkel mit 78,20(10)°, 78,79(12)° und 78,90(11)° deutlich ausgeprägt ist. Diese Verkippung wird einerseits durch die Separation der Metallzentren innerhalb einer dimeren Grundstruktureinheiten bewirkt, andererseits ermöglicht sie die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N–H···O, die die Aminogruppe und in weiterer Folge

die Netzwerkstruktur in seiner Position stabilisiert. Die Donor-Akzeptor-Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen variieren zwischen kürzestens 2,967(6) Å mit einem Winkel $N-H\cdots O$ von $145,3^\circ$, bis längstens 3,020(6) Å mit einem Winkel von $159,2^\circ$. Alle ermittelten Werte stehen somit in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten (Jeffrey & Saenger, 1994). Formal ist die Kristallstruktur von **18** mit der Struktur des schwarzen Phosphors verwandt. So setzt sich die Schichtstruktur aus kondensierten, zentrosymmetrischen, gewellten Sechsringen zusammen, wobei die Kanten durch $\{CH_2CH_2NH_2[Ti_2(O^iPr)_8]NH_2CH_2CH_2\}$ -Einheiten, und die Ecken durch pyramidale, tertiäre N-Atome eingenommen werden.

2.3.2.3 NMR-spektroskopische Untersuchung an 18

Kristalle von **18** werden im Vakuum getrocknet und in CD_2Cl_2 gelöst. Das Protonenspektrum bei Raumtemperatur zeigt zwei aufgelöste Septetts für die Alkoholatliganden bei 4.73 und 4.51 ppm. Im ^{13}C -HSQC-Spektrum sind drei unterschiedliche Alkoholatliganden bei 79.0, 76.9 und 76.3 ppm zu unterscheiden. Der CH_2 -Gruppenbereich des Amins ist im 1H -NMR-Spektrum ein breites Multiplett von 3.41 bis 2.66 ppm. Zur Zuordnung dieses schlecht aufgelösten Bereichs dienen die ^{13}C -Werte mit vier jeweils paarweise aufgespalteten Signalen. Das paarweise Aufspalten der Signale ist auf Inäquivalenz der beiden Protonen einer CH_2 -Gruppe aufgrund von verhinderter Rotationsfreiheit zurückzuführen. So treten bei 36.5 und 38.5 ppm die der Aminogruppe benachbarten CH_2 -Gruppen auf; die dem tertiären N-Atom benachbarten CH_2 -Gruppen kommen bei 53.5 und 60.2 ppm zu liegen; es liegen demnach koordinierte neben unkoordinierten Spezies vor. Die Methylgruppensignale der Alkoholatliganden finden sich als überlagerte Dupletts bei 1.26 ppm. Interessant ist das Auftreten von drei breiten Signalen bei 5.81, 2.40 und 0.96 ppm, die den Protonen der Aminogruppen zuzuordnen sind. Das Auftreten von getrennten Signalen ist auf unterschiedliche Bindungssituationen zurückzuführen. Ein ^{15}N -HMBC-Spektrum zeigt zwei Signale für die primären Aminogruppen bei 13.53 und 14.18 ppm. Der tertiäre Stickstoff liefert ein paarweise aufgespaltetes Signal bei 36.78 ppm (Abb. 54).

Folgt man dem System nicht ausgehend von den gelösten Kristallen, sondern von Seite der Edukte bis hin zur Ausbildung des Aminaddukts, so werden $Ti(O^iPr)_4$ und Tris(2-aminoethyl)amin in einem, von der Kristallstruktur abgeleiteten Verhältnis von 2:1 vorgelegt, und über einen Zeitraum von zwei Wochen NMR-spektroskopisch beobachtet. So zeigen sich im 1H -NMR-Spektrum direkt nach der Mischung der Edukte bei einer chemischen Verschiebung von 4.51 ppm ein gemittelt Septett für die Alkoholatgruppen. Die verschiedenen an der Verbindung vorhandenen Liganden lassen sich aufgrund von raschem intra- und intermolekularem Austausch nicht unterscheiden. Die CH_2 -Gruppensignale des Amins treten in Form eines strukturierten Multipletts bei 2.73 und 2.48 ppm und eines Tripletts auf (Abb. 55). Auffällig ist die geringe Verschiebung dieser Signale gegenüber den Signalen des unkoordinierten Amins bei 2.63 und 2.37 ppm (^{13}C : 39.8 und 57.6 ppm). Als Duplett zeigen sich alle Methylgruppen der Alkoholatliganden bei 1.27 ppm. Die Protonen der Aminogruppen des Addukts zeigen sich überlagert als breites Signal bei 1.11 ppm. Nach

einer Woche können im Bereich der Alkoholate zwei verschiedene Septetts unterschieden werden. Neben dem schon oben erwähnten Signal tritt ein weiteres tieffeld verschoben bei 4.73 ppm auf. Des Weiteren ist bei 3.98 ppm ein breites Signal von geringer Intensität, das freiem Alkohol zugeordnet werden kann, zu beobachten. Besonders interessant sind die Veränderungen im CH_2 -Bereich des Spektrums (Abb. 55). Neben den beiden schon eingangs erwähnten Signalen, die nun mit geringerer Intensität vorliegen, treten tieffeld verschoben in einem Bereich von 3.38 bis 2.32 ppm mehrere neue Signale auf, während der Rest des Spektrums unverändert verbleibt. Nach einer weiteren Woche zeigt sich lediglich der Bereich der CH_2 -Gruppen des Aminliganden verändert (Abb. 55). So liegen nun ausschließlich die neuen Signale vor und die ursprünglich vorhandenen Signale sind fast vollständig verschwunden. Somit kann eine vollständige Koordination angenommen werden. Ein ^{15}N -HMBC-Spektrum nach zwei Wochen liefert ein Signal bei 14.27 ppm für die Aminogruppe sowie ein Signal bei 37.55 ppm für den tertiären Stickstoff (Abb. 56).

Tab. 36 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 18

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]			
Ti1	—	O4	1,823(4)	O4	— Ti1 — O3	97,19(19)
Ti1	—	O3	1,841(4)	O4	— Ti1 — O1	93,32(18)
Ti1	—	O2	1,861(4)	O2	— Ti1 — O1	93,30(17)
Ti1	—	O1	2,083(3)	O3	— Ti1 — O1A	94,67(17)
Ti1	—	O1A	2,084(4)	O2	— Ti1 — O1A	91,06(16)
Ti1	—	N1	2,335(5)	O1	— Ti1 — O1A	72,76(17)
Ti1	...	Ti1A	3,354(2)	O1	— Ti1 — N1	80,87(16)
Ti2	—	O5	1,823(4)	O1A	— Ti1 — N1	81,12(16)
Ti2	—	O8	1,829(4)	N1	— Ti1 — Ti1A	78,79(12)
Ti2	—	O6	1,861(4)	O2	— Ti1 — Ti1A	92,71(13)
Ti2	—	O7	2,058(3)	O1	— Ti1 — Ti1A	36,37(9)
Ti2	—	O7B	2,090(3)	O5	— Ti2 — O8	96,3(2)
Ti2	—	N3	2,314(4)	O5	— Ti2 — O7	164,32(18)
Ti2	...	Ti2B	3,337(2)	O6	— Ti2 — O7	91,89(15)
Ti3	—	O12	1,822(3)	O8	— Ti2 — O7B	163,08(18)
Ti3	—	O11	1,847(3)	O6	— Ti2 — O7B	90,41(16)
Ti3	—	O9	1,857(3)	O7	— Ti2 — O7B	72,89(14)
Ti3	—	O10	2,057(3)	O7	— Ti2 — N3	79,26(15)
Ti3	—	O10C	2,088(3)	O7B	— Ti2 — N3	82,94(15)
Ti3	—	N4	2,317(4)	N3	— Ti2 — Ti2B	78,90(11)
Ti3	...	Ti3C	3,348(2)	O6	— Ti2 — Ti2B	91,43(12)
Ti4	—	O14	1,77(2)	O7	— Ti2 — Ti2B	36,12(9)
Ti4	—	O16	1,78(2)	O12	— Ti3 — O11	96,48(17)
Ti4	—	O13	1,815(7)	O12	— Ti3 — O10	163,91(13)
Ti4	—	O15	1,94(1)	O9	— Ti3 — O10	91,82(14)
Ti4	—	O15D	2,062(8)	O11	— Ti3 — O10C	162,02(16)
Ti4	...	Ti4D	3,155(7)	O9	— Ti3 — O10C	92,15(14)
H-Brückenbindungen [Å, °]			O10	— Ti3 — O10C	72,27(12)	
N1	...	O2A	3,020(6)	O10	— Ti3 — N4	80,20(12)
H1A	...	O2A	2,14	O10C	— Ti3 — N4	80,78(13)
N1	— H ...	O2A	159,2	N4	— Ti3 — Ti3C	78,20(10)
				O9	— Ti3 — Ti3C	92,46(11)
N3	...	O6B	2,967(6)	O10	— Ti3 — Ti3C	36,45(8)
H3D	...	O6B	2,16	O14	— Ti4 — O16	93,0(9)
N3	— H ...	O6B	145,3	O14	— Ti4 — O15	106,1(9)
				O16	— Ti4 — O13	115,3(6)
N4	...	O9C	2,982(5)	O15	— Ti4 — O15D	75,9(3)
H4D	...	O9C	2,21	Ti4D	— Ti4 — O16	102,0(6)
N4	— H ...	O9C	140,5	Ti4D	— Ti4 — O13	104,6(4)

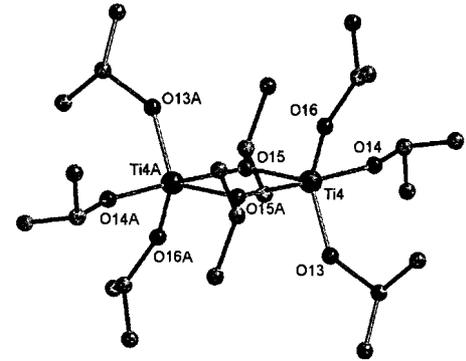
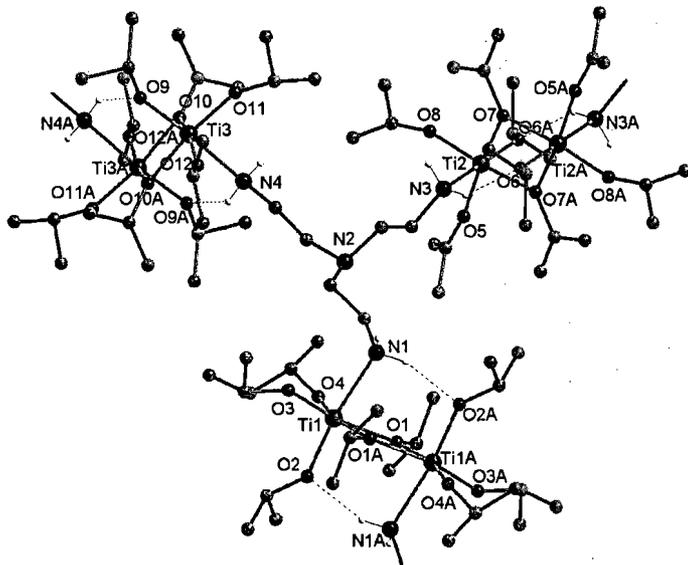


Abb. 53 Der dimere $Ti_2(O'Pr)_8$ -Gast bei **18**

Abb. 50 Die Verknüpfung von dimeren $Ti_2(O'Pr)_8$ -Einheiten durch den Aminliganden bei **18**

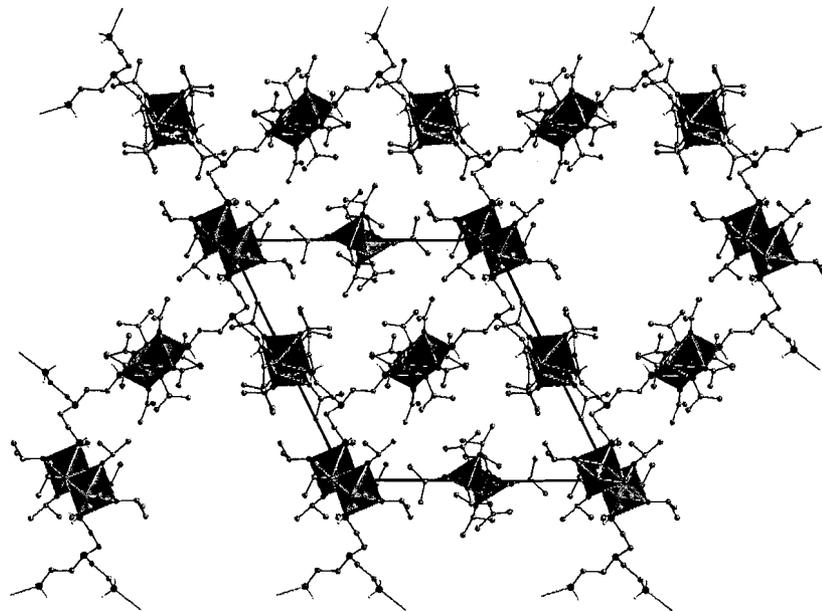


Abb. 51 Die Kanäle der Kristallstruktur von **18** in Blickrichtung der a-Achse

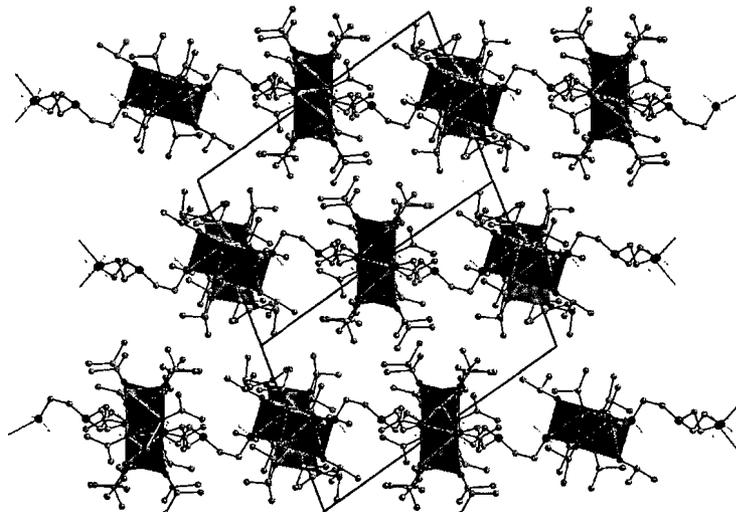


Abb. 52 Die „auf Lücke“-Packung der Schichten bei **18**

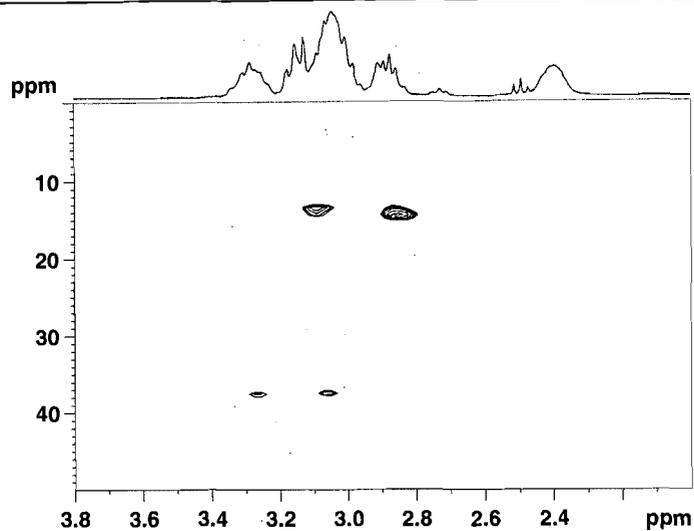


Abb. 54 ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 (CH_2 -Region) von gelösten getrockneten Kristallen von **18**

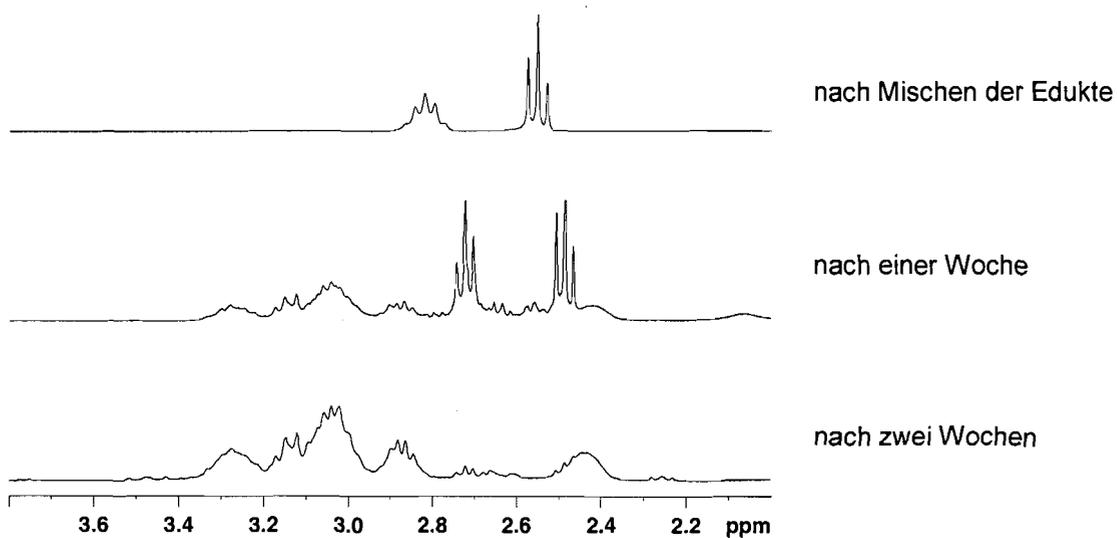


Abb. 55 1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 (CH_2 -Region) von **18** über den Zeitraum von zwei Wochen

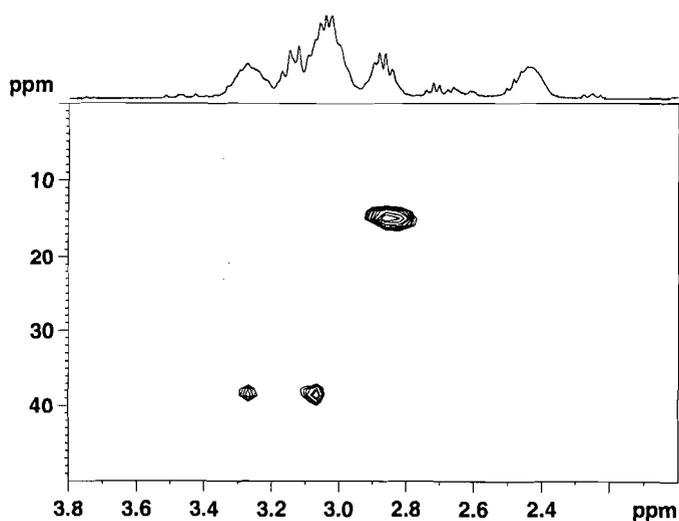


Abb. 56 ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 (CH_2 -Region) von **18** zwei Wochen nach Mischung der Edukte

Tab. 37 Kristallographische Daten von **18**

Chemische Formel	$[Ti_2(O^iPr)_8]_3[N((CH_2)_2NH_2)_3]_2 \cdot Ti_2(O^iPr)_8$ (18)
Formelgewicht [$g \cdot mol^{-3}$]	2566,44
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Schicht in Fläche	(111)
a [Å]	12,344(5)
b [Å]	18,468(7)
c [Å]	18,582(7)
α [°]	63,522(7)
β [°]	83,637(8)
γ [°]	88,171(9)
V [Å ³]	3767(2)
Zellinhalt (Z)	1
ρ (rönt) [$g \cdot cm^{-3}$]	1,131
μ (MoK α) [mm^{-1}]	0,464
θ - Bereich der Datensammlung [°]	2,02 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,29 x 0,22 x 0,19
F(000)	1396
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei $\theta=25^\circ$ [%]	98,5
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9170 / 0,8772
Gemessene Reflexe	20312
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	13064
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	13064
$R_{(int)}$	0,0331
$h =$	-14 $\leq h \leq$ 11
$k =$	-21 $\leq k \leq$ 19
$l =$	-22 $\leq l \leq$ 22
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$, R (alle Daten)	0,0881 / 0,1396
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$, wR_2 (alle Daten)	0,2440 / 0,2802
GoF	1,01
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	703
Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (P_1P)^2 + P_2P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
P_1 / P_2	0,1782 / 0,0000
Anzahl der Einschränkungen	12
(Δ/σ) max	< 0,001
$\Delta\rho$ max [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0,929
$\Delta\rho$ min [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-0,601
Anmerkungen	
Identifikationsbez. / CCDC-Nr.	hf286 / ---
Art der Einschränkung	DFIX (Sheldrick, 1997)

2.3.2.4 Kristallstrukturuntersuchung an $[Zr_2(O^iPr)_8]_2[Zr_2(O^iPr)_8(HO^iPr)][N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2$ (19)

Verbindung **19** kristallisiert als eindimensional unendlich vernetztes Koordinationspolymer in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Der Zellinhalt beträgt zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. $[Zr_2(O^iPr)_8]_2[Zr_2(O^iPr)_8(HO^iPr)][N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2$ -Ketten breiten sich in Richtung [101] der Elementarzelle aus (Abb. 57). Der Aminligand verknüpft neben zwei $Zr_2(O^iPr)_8$ -Einheiten auch eine $Zr_2(O^iPr)_8(HO^iPr)$ -Einheit, wodurch eine Weiterverknüpfung zu Schichten wie in der analogen Titanverbindung verhindert wird. Die Kettenfortpflanzung wird ausschließlich durch das Verknüpfen der $Zr_2(O^iPr)_8$ -Einheiten durch den Aminliganden ausgebildet; die das Wachstum der Kette in die zweite Dimension begrenzenden $Zr_2(O^iPr)_8(HO^iPr)$ -Einheiten weisen eine wechselweise Orientierung auf (Abb. 57). Die Ketten liegen somit in einer „zick-zack“-Konformation vor und sind zueinander auf Lücke gepackt, wobei eine $Zr_2(O^iPr)_8(HO^iPr)$ -Einheit einer Kette dem Aminliganden einer benachbarten Kette gegenübersteht (Abb. 58, Abb. 59). Alle Zirkondimere liegen annähernd in der Fläche (101). In der Kristallstruktur können vier kristallographisch verschiedene oktaedrisch koordinierte Zr-Atome unterschieden werden. Jeweils zwei Oktaeder sind über eine, aus zwei μ_2 -OⁱPr-Gruppen gebildete gemeinsame Kante miteinander verknüpft, und bauen somit eine dimere $Zr_2(O^iPr)_8$ -Einheit auf. Wie auch in den analogen Mono- und Diaminaddukten (vgl. Kapitel 2.1 und 2.2) ist an jedes Metallzentrum eine primäre Aminogruppe koordiniert. Die Amine stehen zueinander in *trans*-Orientierung. Im Fall des nicht am Aufbau der Kette beteiligten Zr2/Zr3-Dimers liegt eine dimere $Zr_2(O^iPr)_8(HO^iPr)$ -Einheit vor; eines der beiden Zr-Atome bildet eine koordinative Wechselwirkung zu einer Aminogruppe analog zu den vorher erwähnten Dimeren aus, das andere Zr-Atom bindet koordinativ ein Alkoholmolekül. Die zentrale Zr-O-Einheit jedes Dimers ist ein zentrosymmetrischer, rhombisch planarer $Zr_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring von stets asymmetrischer Geometrie. Die interatomaren Abstände der verbrückenden Alkoholate variieren dabei von 2,183(6) Å (Zr4–O1B) bis längstens 2,206(5) Å (Zr1–O5A) für die zwei die Kettenverknüpfung bildenden $Zr_2(O^iPr)_8$ -Einheiten. Die verbleibende dritte Einheit weist in Bezug auf die Bindungslängen eine interessante Asymmetrie auf: so sind die verbrückenden Abstände für das Zr2-Atom mit 2,197(5) Å (Zr2–O8) und 2,203(6) Å (Zr2–O9) deutlich länger als die entsprechenden interatomaren Abstände des Zr3-Atoms. Die Werte betragen 2,152(6) Å für Zr3–O8 und 2,161(5) Å für Zr3–O9. Dieser Unterschied in den Bindungslängen kann von der Anbindung des Alkoholliganden an das Zr2-Atom abgeleitet werden. Die in Bezug auf die zentrale Zr-O-Einheit äquatorial stehenden Alkoholatliganden sind im Mittel 1,933 Å vom jeweiligen Metallzentrum entfernt; es werden keinerlei Unterschiede in den Distanzen bei den verschiedenen Zirkondimeren beobachtet. Die Bindungslängen der axial auf den $Zr_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring stehenden Alkoholatliganden sind, wie auch bei den verwandten Monoamin- und Diaminaddukten, durchwegs länger und betragen durchschnittlich 1,977 Å. Mit 2,025(6) Å ist die Bindungslänge Zr3–O12 signifikant länger. Der Grund dafür liegt in der Akzeptorfunktion der Wasserstoffbrückenbindung zum als

Donorgruppe fungierenden H-O17 des Alkoholliganden, dessen Abstand zu Zr2 2,321(6) Å beträgt. Die zu diesem koordinierten Alkohol in *trans*-Orientierung stehende Aminogruppe des Tris(2-aminoethyl)amins findet sich im Abstand von 2,430(7) Å vom Zr3-Atom und liegt somit geringfügig näher am Metallzentrum als die übrigen Zr-N-Abstände mit durchschnittlich 2,440 Å. Jede Aminogruppe bildet über eines ihrer H-Atome eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N-H...O aus, wodurch der Aminligand zusätzlich am Metallzentrum gebunden und in seiner Position stabilisiert wird.

Die Donor-Akzeptorabstände variieren von 3,075(10) Å (N4...O2B) bis zu 3,092(9) Å (N3...O6A); die entsprechenden N-H...O-Winkel nehmen Werte zwischen 134,3° und 163,5° an und sind so überraschend heterogen. Die Abstammung der hier vorliegenden Struktur von einem dimeren Alkoholaddukt der Zusammensetzung $Zr_2(O^iPr)_8(HO^iPr)_2$ (vgl. Einleitung) wird durch das Auftreten eines, in Bezug auf den ebenfalls lediglich koordinativ gebundenen Aminliganden, *trans* stehenden Alkohols deutlich. So findet sich das Dimer der Zusammensetzung $Zr_2(O^iPr)_8(HO^iPr)(H_2NR)$ über das Amin an die Kettenstruktur kondensiert. Eine weitere Verknüpfung unter Abspaltung des verbliebenen Alkohols analog zu der verwandten Titanstruktur ist in der hier vorliegenden Kristallstruktur nicht verwirklicht.

Der Alkohol bildet, wie schon erwähnt, eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ O-H...O aus; der Donor-Akzeptorabstand beträgt 2,706(8) Å und ist somit, wie zu erwarten war, deutlich kürzer als in den durch schwächere Wechselwirkung gekennzeichneten Wasserstoffbrückenbindungen mit einem Amin als Donorgruppe. Der aufgrund der Lokalisierung des H100-Atoms des Alkohols in der Elektronendichtekarte der endgültigen Differenzfouriersumme genau definierte H...O12-Abstand beträgt 1,79(3) Å; der Winkel der Bindung 153,5(2)°. Diese Werte stehen mit der kristallchemischen Erfahrung in guter Übereinstimmung. Aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen sind die Donorgruppen in Richtung der jeweiligen Schweratomvektoren geneigt. So variieren die Zr-Zr-N-Winkel von 75,80(18)° für N3-Zr4-Zr4B bis zu 77,58(17)° für N1-Zr3-Zr2. Der koordinierte Alkoholligand findet sich um 72,74(15)° deutlich stärker in Richtung des zentralen $Zr_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Rings geneigt; dieses Verhalten ist von der stärkeren Wasserstoffbrückenbindung zwischen den O-Atomen abzuleiten. Während die *trans* zu den Aminogruppen stehenden Alkoholatliganden, von der Wasserstoffbrückenbindung unbeeindruckt, nicht in Richtung der Aminogruppen geneigt sind und einen mittleren Zr-Zr-O-Winkel von 92,06° einnehmen, ist der mit dem Alkohol wechselwirkende Alkoholatligand um 86,2(2)° in Richtung des $Zr_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Rings geneigt.

2.3.2.5 NMR-spektroskopische Untersuchung an 19

Um die mögliche Ausbildung einer dem Festkörper ähnlichen Struktur im Lösungszustand zu verfolgen, wurden $Zr(O^iPr)_4$ und Tris(2-aminoethyl)amin in einem von der Kristallstruktur von **19** abgeleiteten Verhältnis von 2:1 vorgelegt und über einen Zeitraum von mehreren Wochen mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Die Signale im 1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zeigen sich durchwegs schlecht aufgelöst und breit. Es können bei

chemischen Verschiebungen von 4.90 und 4.38 ppm zwei verschiedene Alkoholatgruppen unterschieden werden. Bei 4.00 ppm tritt ein Signal für freies Isopropanol auf. Im CH_2 -Gruppenbereich zeigen sich zwei breite Signale bei 2.80 und 2.58 ppm. Die Signale der Methylgruppen treten überlagert in einem Bereich von 1.44 bis 0.98 ppm auf; sie können dem koordinierten Liganden zugeordnet werden. Nach einer Woche bei Raumtemperatur zeigen sich zwei neue breite Signale tiefeld zu den beiden Signalen geringerer Intensität bei 3.13 (^{13}C : 37.4) und 2.98 (^{13}C : 52.5) ppm. Alle anderen Signale sind weder in ihrer Signallage noch in ihrer Intensität verändert. Nach einer weiteren Woche ist eine Zunahme der Intensität der beiden neuen Signale zu beobachten. Dieser Trend setzt sich mit zunehmender Zeitdauer weiter fort. Nach insgesamt vier Wochen, wobei im dicht schließenden NMR-Probenröhrchen farblose Einkristalle zu beobachten sind, ist die Intensität der ursprünglichen beobachteten CH_2 -Gruppensignale zugunsten der Intensität der neuen Signale stark vermindert. Ein zu diesem Zeitpunkt durchgeführtes ^{15}N -HMBC-Spektrum zeigt Verschiebungen für die Stickstoffatome bei 30.85 (N) und 9.09 (H_2N) ppm. Auffällig ist das die Signale bei deutlich tieferen Feld als die der analogen Titanverbindung auftreten. Die Signale für das freie Amin werden auch noch nach vier Wochen beobachtet. Auffällig ist, dass Verschwinden der Signale für freien Alkohol mit zunehmender Zeitdauer: nach einem Monat Probenstandzeit können vier verschiedene CH-Signale für koordinierte OⁱPr-Gruppen bei 4.48 (^{13}C : 70.8), 4.35 (^{13}C : 71.4), 4.35 (^{13}C : 70.3) und bei 4.22 (^{13}C : 68.9) ppm beobachtet werden. Der Methylgruppenbereich ist schlecht aufgelöst; drei überlagerte Signale können bei 1.39 (^{13}C : 26.3), 1.23 (^{13}C : 25.4) und bei 1.23 (^{13}C : 26.6) ppm gefunden werden.

Wie auch bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei **18** findet mit zunehmender Zeitdauer eine Zunahme der koordinierten Spezies statt. Anders als bei **18** ist selbst nach einem Monat noch unkoordinierte Spezies zu beobachten; zu diesem Zeitpunkt wird allerdings auch ein teilweises Auskristallisieren beobachtet.

Tab. 38 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 19

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]			
Zr1	—	O4	1,931(6)	O4	— Zr1 — O7	97,4(3)
Zr1	—	O7	1,939(6)	O4	— Zr1 — O5	94,9(2)
Zr1	—	O6	1,971(5)	O6	— Zr1 — O5	92,7(2)
Zr1	—	O5	2,196(5)	O7	— Zr1 — O5A	93,1(2)
Zr1	—	O5A	2,206(5)	O6	— Zr1 — O5A	90,6(2)
Zr1	—	N3	2,448(6)	O5	— Zr1 — O5A	71,8(2)
Zr1	...	Zr1A	3,566(2)	O5	— Zr1 — N3	76,92(19)
Zr2	—	O14	1,922(6)	O5A	— Zr1 — N3	81,3(2)
Zr2	—	O15	1,933(6)	N3	— Zr1 — Zr1A	76,52(15)
Zr2	—	O13	1,991(6)	O6	— Zr1 — Zr1A	91,98(17)
Zr2	—	O8	2,197(5)	O14	— Zr2 — O15	97,8(3)
Zr2	—	O9	2,203(6)	O14	— Zr2 — O8	95,6(2)
Zr2	—	O17	2,321(6)	O13	— Zr2 — O8	89,8(2)
Zr2	...	Zr3	3,520(1)	O15	— Zr2 — O9	93,2(2)
Zr3	—	O10	1,937(6)	O13	— Zr2 — O9	89,2(2)
Zr3	—	O11	1,941(6)	O8	— Zr2 — O9	71,23(19)
Zr3	—	O12	2,025(6)	O8	— Zr2 — O17	77,7(2)
Zr3	—	O8	2,152(6)	O9	— Zr2 — O17	77,9(2)
Zr3	—	O9	2,161(5)	O17	— Zr2 — Zr3	72,74(15)
Zr3	—	N1	2,430(7)	O13	— Zr2 — Zr3	91,62(18)
Zr4	—	O3	1,923(6)	O10	— Zr3 — O11	97,8(3)
Zr4	—	O16	1,939(7)	O10	— Zr3 — O8	162,6(2)
Zr4	—	O2	1,968(5)	O12	— Zr3 — O8	88,7(2)
Zr4	—	O1B	2,183(6)	O11	— Zr3 — O9	162,2(2)
Zr4	—	O1	2,184(5)	O12	— Zr3 — O9	89,0(2)
Zr4	—	N4	2,433(6)	O8	— Zr3 — O9	72,9(2)
Zr4	...	Zr4B	3,551(2)	O8	— Zr3 — N1	79,1(2)
H-Brückenbindungen [Å, °]			O9	— Zr3 — N1	77,3(2)	
N4	...	O2B	3,075(10)	N1	— Zr3 — Zr2	77,58(17)
H4B	...	O2B	2,36	O12	— Zr3 — Zr2	86,23(17)
N4	— H ...	O2B	134,3	O3	— Zr4 — O16	98,6(3)
N3	...	O6A	3,092(9)	O3	— Zr4 — O1B	92,7(3)
H3B	...	O6A	2,2	O2	— Zr4 — O1B	89,6(2)
N3	— H ...	O6A	163,5	O16	— Zr4 — O1	94,0(2)
N1	...	O13	3,078(10)	O2	— Zr4 — O1	94,6(2)
H1B	...	O13	2,21	O1B	— Zr4 — O1	71,2(2)
N1	— H ...	O13	156,8	O1B	— Zr4 — N4	77,8(2)
O17	...	O12	2,706(8)	O1	— Zr4 — N4	79,1(2)
H100	...	O12	1,79	N4	— Zr4 — Zr4B	75,80(18)
O17	— H ...	O12	153,5	O2	— Zr4 — Zr4B	92,58(19)

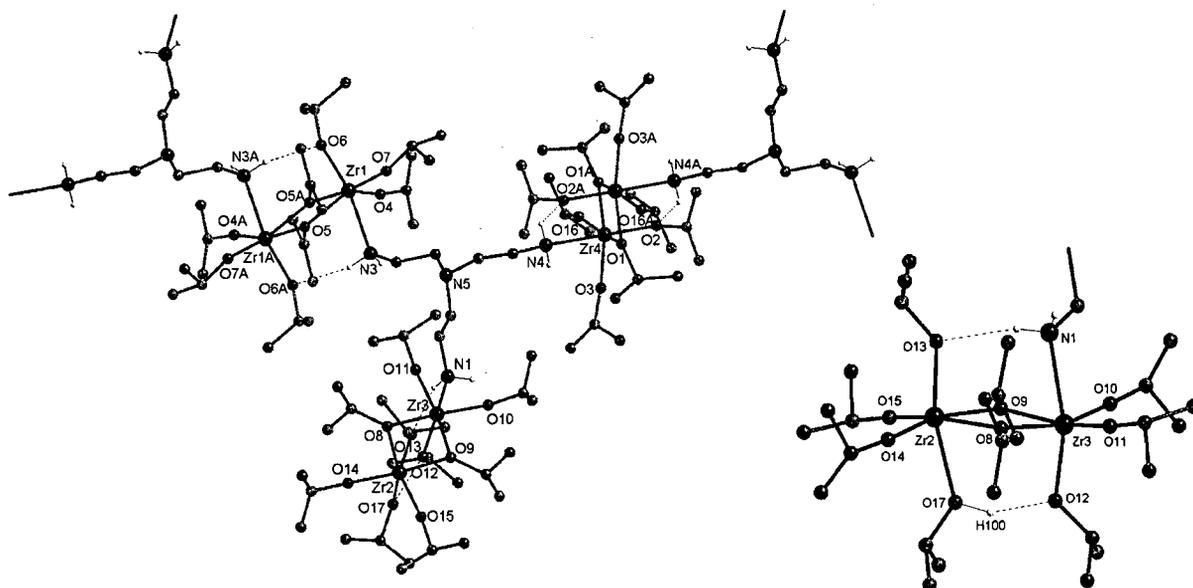


Abb. 57 Die $[Zr_2(O'Pr)_8]_2[Zr_2(O'Pr)_8(HO'Pr)] [N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2$ -Ketten bei **19** sowie das Zr2/Zr3-Dimer mit koordiniertem Alkoholmolekül anstelle eines Amins (rechte Abbildung)

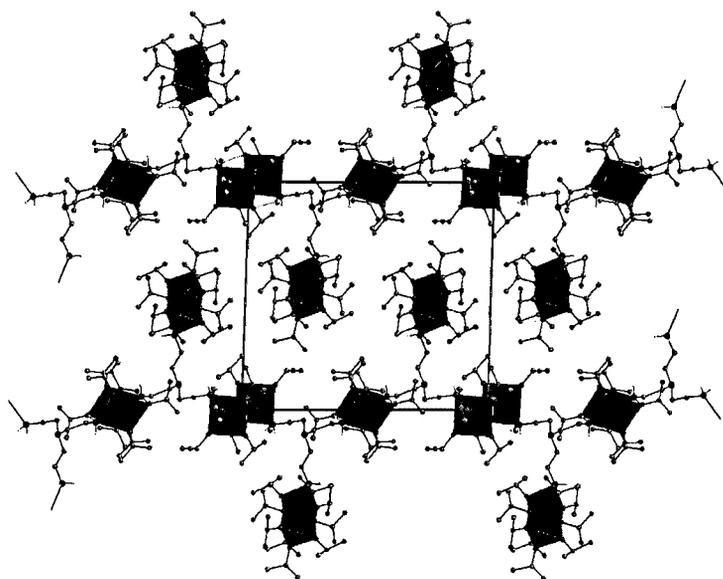


Abb. 58 Die „zick-zack“-Ketten der Kristallstruktur von $[Zr_2(O'Pr)_8]_2[Zr_2(O'Pr)_8(HO'Pr)] [N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2$ (**19**) in Blickrichtung der a-Achse

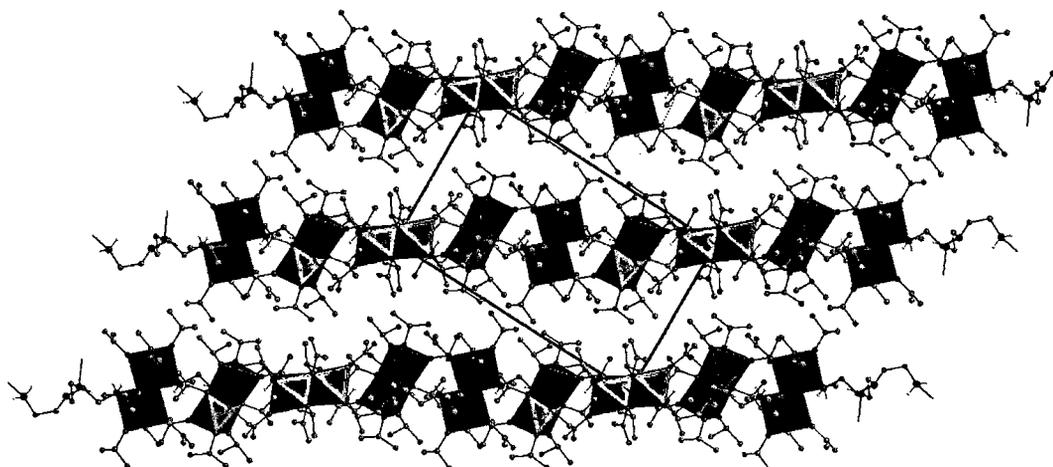


Abb. 59 Die „auf Lücke“-Packing der Schichten bei **19**

Tab. 39 Kristallographische Daten von **19**

Chemische Formel	[Zr ₂ (O ⁱ Pr) ₈] ₂ [Zr ₂ (O ⁱ Pr) ₈ (HO ⁱ Pr)][N(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₃] ₂ (19)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	1516,59
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Kette in Richtung	[101]
a [Å]	12,269(3)
b [Å]	18,244(4)
c [Å]	18,958(4)
α [°]	90,875(4)
β [°]	92,723(5)
γ [°]	108,513(4)
V [Å ³]	4017,2(16)
Zellinhalt (Z)	2
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,254
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,560
θ-Bereich der Datensammlung [°]	2,11 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	prismatisch
Kristallabmessungen [mm]	0,30 x 0,30 x 0,30
F(000)	1608
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	98,8
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,8499 / 0,8499
Gemessene Reflexe	20751
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	13995
Reflexe mit I > 2σ(I)	13995
R(int)	0,0955
h =	-13<=h<=14
k =	-21<=k<=21
l =	-22<=l<=21
R1 [I > 2σ(I)], R (alle Daten)	0,0781 / 0,1783
wR2 [I > 2σ(I)], wR2 (alle Daten)	0,1574 / 0,1870
GoF	0,886
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	740
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P1P) ² + P2P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P1 / P2	0,028700 / 0,000000
Anzahl der Einschränkungen	1081
(Δσ) max	< 0,001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,796
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,928
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf144
CCDC-Nummer	---

2.3.3 Zusammenfassung

Bei den im hier vorliegenden Kapitel vorgestellten kristallinen Verbindungen, die durch die Reaktion von $Ti(O^iPr)_4$ oder $Zr(O^iPr)_4$ mit Bis(2-aminoethyl)amin oder Tris(2-aminoethyl)amin gebildet werden handelt es sich durchwegs um Aminaddukte der eingesetzten Alkoxide. Interessant ist, dass mit verwandten Übergangsmetallalkoxiden wie $Ti(OBu)_4$ oder $Ti(OEt)_4$ lediglich klare Reaktionslösungen erhalten wurden. Sowohl durch starkes Konzentrieren der Lösungen als auch durch Abkühlen konnten keine festen Produkte erhalten werden. Es ist augenscheinlich, dass die sterisch anspruchsvollen O^iPr -Gruppen die Kristallisation begünstigen; eine Tatsache, die auch schon bei den Mono- und Diaminaddukten dieser Alkoxide beobachtet wurde (vgl. Kapitel 2.1 und 2.2). Eine Nichtkoordination von Aminen bei den anderen Alkoxiden kann so jedoch nicht nachgewiesen werden. Alle Verbindungen werden in kristalliner Form durch äquimolaren Edukteinsatz in Methylenchlorid oder in Isopropanol erhalten. Ein leichter Aminüberschuss und größere Lösungsmittelmengen erwiesen sich als günstig um Produkte in Form von Einkristallen zu erhalten. Der molare Edukteinsatz bei der Synthese spiegelt sich in den erhaltenen Kristallstrukturen nicht wider: das Verhältnis Alkoxid zu Amin verhält sich stets wie 2:1. In allen Fällen musste das vorerst mikrokristalline Produkt mehrfach umkristallisiert werden, um Einkristalle ausreichend guter Reflexqualität für Röntgenbeugungsexperimente zu erhalten.

Das Koordinationsverhalten der hier eingesetzten Amine an die hier verwendeten Übergangsmetallalkoxide ist nach den im Kapitel 2.2 diskutierten Ergebnissen nicht überraschend. Wie beim N-Methylethylendiaminaddukt $Zr_2(O^iPr)_8[H_2NCH_2CH_2NHCH_3]_2$ (15) gezeigt, binden primäre Aminogruppen bevorzugt an ein Metallzentrum. Somit war das ausschließliche Anbinden der primären Amine der beiden hier zu diskutierenden Aminliganden an das Metallzentrum zu erwarten. Weder die sekundäre Aminogruppe des Bis(2-aminoethyl)amins, noch die tertiäre Aminogruppe des Tris(2-aminoethyl)amins koordinieren an die Metallatome.

So verknüpfen bei allen in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen die Aminliganden über ihre primären Aminogruppen dimere $M_2(O^iPr)_8$ -Einheiten zu Koordinationspolymeren. Im Falle des Bis(2-aminoethyl)amins werden eindimensional unendliche Ketten erhalten; im Falle des Tris(2-aminoethyl)amins findet bei der Reaktion mit $Ti(O^iPr)_4$ eine Verknüpfung von dimeren $Ti_2(O^iPr)_8$ -Einheiten zu zweidimensional unendlichen Schichten statt. Wird anstelle des Titanalkoxides das analoge Zirkonalkoxid $Zr(O^iPr)_4$ herangezogen, so wird trotz der Anbindung aller Aminogruppen an verschiedene Metallzentren lediglich eine Kettenstruktur erhalten. Dieses Ergebnis war von vorneherein nicht zu erwarten, da sich die beiden aus Bis(2-aminoethyl)amin erhaltenen Verbindungen topologisch nicht voneinander unterscheiden; ein analoges Verhalten war auch von der Wechselwirkung mit Tris(2-aminoethyl)amin zu erwarten. Allgemein sind alle mit $Zr(O^iPr)_4$ erhaltenen kristallinen Kettenverbindungen schwerer löslich. Während die Titankomplexe über einige Wochen in Methylenchlorid in Lösung blieben, kristallisierten die Zirkonverbindungen innerhalb weniger Tage im NMR-Probenröhrchen aus.

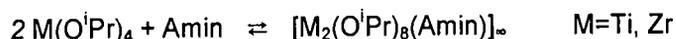
Die den beiden Übergangsmetallalkoxiden zugrunde liegende dimere Struktur scheint im hohen Maße durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt zu sein. In den durch Bis(2-aminoethyl)amin erhaltenen Kristallstrukturen sowie auch in der durch $Ti(O^iPr)_4$ und Tris(2-aminoethyl)amin erhaltenen Schichtstruktur wird der koordinierte Aminligand durch eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ $N-H\cdots O$ in seiner axialen Position stabilisiert; der ebenfalls axial auf dem zentralen $M_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring stehende Alkoholatligand des Nachbaratoms dient als Akzeptor. Die Donor-Akzeptorabstände nehmen dabei, ohne große Streuungen, bei den Titanverbindungen Werte von durchschnittlich 2,969 Å an. Die entsprechenden Abstände bei den Zirkonverbindungen sind, wie auch schon bei den Monoaminaddukten aufgrund der längeren Schweratomseparation mit durchschnittlich 3,097 Å länger. Die Winkel $N-H\cdots O$ betragen $147,8^\circ$ für Verbindungen **16** und **18**, und $149,3^\circ$ für die Verbindungen **17** und **19**. Alle angeführten Werte entsprechen, wie zu erwarten war, den analogen Abständen und Bindungswinkeln der verwandten Mono- und Diaminaddukte der hier eingesetzten Alkoxide. Von dieser Bindungssituation ableitbar sind die Aminogruppen in Richtung des Schweratomvektors zueinander geneigt; Donor und Akzeptor bilden gemeinsam mit den beiden Metallatomen eine Ebene, die auf dem zentralen $M_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring senkrecht steht. Die durchschnittliche Neigung der N-Atome in Richtung des Schweratomvektors nimmt Winkelbeträge von $78,12^\circ$ für die Titanverbindungen, und $76,58^\circ$ für die Zirkonverbindungen an. Die stärkere Neigung ist auf die lange Schweratomseparation zurückzuführen. Die Akzeptoren sind hingegen nicht in Richtung der Donorgruppe geneigt.

Als andersartig gestaltet sich die Bindungssituation wenn Alkohol anstelle eines Amins eine koordinative Wechselwirkung ausbildet und zusätzlich durch eine Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert ist. Die Neigung der Donorgruppe ist mit $72,74(18)^\circ$ weitaus stärker ausgeprägt, und auch die Akzeptorgruppe ist mit $86,22(18)^\circ$ nun deutlich in Richtung des Schweratomvektors geneigt. Dieses Verhalten ist aufgrund der stärkeren Donoreigenschaften der O-Atome gegenüber den N-Atomen abzuleiten. Die Differenzen mit der archetypen dimeren Alkoholadduktstruktur in Hinblick auf die interatomaren Abstände sind äußerst gering. Die interatomaren Abstände der verbrückenden Alkoxoliganden innerhalb einer dimeren $M_2(O^iPr)_2$ -Einheit variieren bei den Titanverbindungen von 2,050(2) Å bis zu 2,0982(2) Å und sind somit kürzer als in den Zirkonverbindungen, von 2,183(6) Å bis 2,203(6) Å. Im Durchschnitt betragen die $M-\mu-OR$ -Bindungslängen für die Verbindungen **16** und **18** 2,075 Å, und für Verbindungen **17** und **19** 2,195 Å. Die Asymmetrie des strukturgebenden $M_2(O^iPr)_2$ -Rings ist im Falle der Titanverbindungen stärker. Die Abstände der äquatorialen Alkoxogruppen zu ihren Metallatomen betragen für die Titanverbindungen im Mittel 1,827 Å, und für die Zirkonverbindungen 1,939 Å. Diese Abstände sind deutlich kürzer als die der axialen Alkoholatliganden. Die entsprechenden Werte betragen durchschnittlich 1,862 Å ($Ti-O_{axial}$) und 1,977 Å ($Zr-O_{axial}$). Die längeren Abstände sind auf den *trans*-Effekt der Amine zurückzuführen. Alle Bindungslängen der endständigen Gruppen sind somit kürzer als die der verbrückenden Gruppen. Die $Ti-N$ -Abstände betragen

durchschnittlich 2,311 Å und sind kürzer als die analogen Zr–N-Abstände mit 2,433 Å. Besonders interessant ist die Einlagerung eines dimeren $Ti_2(O^iPr)_8$ -Moleküls in den Kanälen der Verbindung **18**, bei der die beiden Ti-Atome fünffach in Form einer trigonalen Bipyramide koordiniert vorliegen (für Literaturüberblick siehe Einleitung). Aufgrund der Annahme, dass sich die Struktur des eingesetzten Alkoxids $Ti(O^iPr)_4$ ebenfalls als dimeres Alkoholaddukt, analog zur Festkörperstruktur von $Zr(O^iPr)_4$, beschreiben lässt (zur Struktur der Alkoxide siehe Einführung), ist das Auftreten mit geringerer Koordinationszahl ungewöhnlich, da das Vorhandensein von freiem Alkohol im System immer angenommen werden muss. Das Auftreten von dimeren Titanalkoxiden mit fünffach koordinierten Ti-Atomen ist prinzipiell nicht ungewöhnlich, jedoch werden Beispiele in der Literatur nur mit bedeutend größeren Alkoholatresten gefunden. Dabei sind folgende Verbindungen zu nennen: $Ti(OCH_2^tBu)_4$ (Boyle et al., 1997), $Ti(O^iPr)_3(OAr)$ ($Ar = 2,4,6-Me_3C_6H_2$; James et al., 1998), $Ti(O^iPr)_3(OAr)$ ($Ar = 2,6-^iPr_2C_6H_3$; Click et al., 1999), und $Ti(O^iPr)_2[OCH(CF_3)_2]_2$ (Fisher et al., 1993). Bei Betrachtung der interatomaren Abstände sowie der Bindungswinkel der hier angeführten Verbindungen treten verglichen mit der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Bindungslängen lediglich geringe Unterschiede auf.

Bei allen untersuchten Verbindungen wurden zuerst die mehrfach umkristallisierten Addukte im Vakuum getrocknet und mittels Lösungs-NMR-Spektroskopie untersucht. Alternativ wurden die Edukte im NMR-Probenröhrchen zur Reaktion gebracht und über einen Zeitraum von mehreren Wochen untersucht. So zeigt sich sowohl nach dem Auflösen der Kristalle als auch unmittelbar nach der Mischung der Edukte im 1H -NMR-Spektrum, dass lediglich geringe Verschiebungsdifferenzen verglichen mit den Signalen der Edukte zu beobachten sind. Die Signale aller chemisch verschiedenen Alkoholatliganden sind aufgrund von raschem intra- und intermolekularem Austausch zwischen Ligandenpositionen gemittelt, ein Phänomen, das für diese Verbindungsgruppe als üblich anzusehen ist, und auch schon in den vorangegangenen Kapiteln angesprochen wurde.

Mit fortschreitender Zeitdauer nimmt die Anzahl der Signale sowohl im Bereich der Alkoholatliganden, als auch im Bereich der CH_2 -Gruppen der Aminliganden zu, und die durch die Festkörperstruktur ermittelten verschiedenen Ligandenpositionen werden unterscheidbar. Dabei werden stets drei Signale für die Alkoholatliganden beobachtet; dies entspricht zwei verbrückenden, zwei axialen und vier äquatorialen Positionen an der dimeren Struktureinheit. Eine genaue Zuordnung der Signale zu spezifischen Positionen am Molekül konnte jedoch aufgrund von Signalüberlagerungen nicht gemacht werden. Im Falle von $[Ti_2(O^iPr)_8]_3[N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2 \cdot Ti_2(O^iPr)_8$ (**18**) konnten keine dem stöchiometrisch in die Kristallstruktur eingebauten $Ti_2(O^iPr)_8$ -Molekül zuordenbare Signale gefunden werden. Mit fortschreitender Zeitdauer nehmen die Intensitäten der ursprünglichen Aminosignale zugunsten der neu entstandenen Signale ab, womit das Vorliegen einer kinetisch kontrollierten Reaktion bestätigt wird. Eine mögliche Reaktionsgleichung lässt sich allgemein, ohne auf die Struktur der Übergangsmetallalkoxide einzugehen, als Gleichgewicht formulieren:



Nach dem Lösen des kristallinen Produkts in CD_2Cl_2 dissoziiert die jeweilige Verbindung vollständig, wodurch die Spektren lediglich geringe Verschiebungsdifferenzen im Vergleich zu den Eduktspektren aufweisen. Mit fortschreitender Zeitdauer verschiebt sich das Gleichgewicht auf die rechte Seite in Richtung der thermodynamisch günstigen polymeren Ketten- oder Schichtstruktur, wie sie auch im Festkörper zu beobachten ist. Dabei treten neue Signale für die CH_2 -Gruppen der polymeren Spezies neben denen der noch freien Liganden auf. Der Bereich der Alkoholatgruppen ändert sich ebenfalls mit fortschreitender Zeitdauer; die zuvor nicht unterscheidbaren Signale spalten in drei klar voneinander getrennte Signalgruppen auf.

Die thermodynamisch stabilen Produkte kristallisieren dabei aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit teilweise aus. Die Gleichgewichtseinstellung ist sowohl in den 1H -NMR- als auch in den ^{15}N -NMR-Spektren ersichtlich. Die anfänglichen ^{15}N -NMR-Werte sind durchwegs geringfügig gegenüber dem Edukt verschoben, was auf eine beginnende Wechselwirkung der Edukte hinweist.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse ist die Koordination von Aminen an das Metallzentrum der untersuchten Übergangsmetallalkoxide in Lösung exemplarisch nachgewiesen.

Die hier erhaltenen Ergebnisse sollten somit auch für Mono- und Diaminaddukte der hier untersuchten Übergangsmetallalkoxide Gültigkeit aufweisen. Als insbesondere wichtige Schlussfolgerung in Hinblick auf den allgemeinen Einsatz von Aminen in der Sol-Gel-Chemie, ist die lange Zeitdauer der vollständigen Adduktbildung. Der Einfluss von Verdünnungseffekten (kinetischer Lösungseffekt), sowie die Auswirkungen des möglicherweise schwach koordinierenden Lösungsmittels, darf hier jedoch nicht außer Acht gelassen werden.

Die im Rahmen dieses Kapitels erhaltenen Ergebnisse eröffnen einen neuen Weg in der Materialwissenschaft, da unter Einsatz von stark strukturgebenden organischen Liganden wie den hier eingesetzten Bis- und Tris(2-aminoethyl)aminliganden, ein Vorgeben von Strukturen im weitesten Sinn im Lösungszustand ermöglicht wird. Eine derartige Präorganisation auf molekularer Ebene könnte die Ausbildung von geordneten Strukturen im Gelzustand durch langsame und kontrollierte Hydrolyse und Polykondensation bewirken, und ist als völlig neuer Ansatz zur Bildung von geordneten Gelnetzwerken anzusehen. Ob die hier an Modellverbindungen vorgestellten Strukturen bei der Hydrolyse in einer von der Festkörperstruktur ableitbaren Form zumindest teilweise erhalten bleiben oder ob Kondensationsreaktionen zu annähernd geordneten Materialien führen, kann derzeit nicht beantwortet werden.

2.4 Die Reaktion von $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NR')_2$ (R' = Alkyl) mit Lithiumdiisopropylamid

2.4.1 Einführung

Die Wechselwirkung von primären Monoaminen mit Titan- und Zirkonalkoxiden ist eine koordinative Bindung, die eine zusätzliche Stabilisierung durch eine Wasserstoffbrückenbindung erfährt (vgl. Kapitel 2.1, 2.2 und 2.3); es erfolgt stets die Ausbildung von Addukten der allgemeinen Zusammensetzung $M_2(OR)_8(H_2NR')_2$ (M = Ti, Zr; R = Et, iPr ; R' = Alkyl).

Durch Überführen von Aminen in Amide oder Imide durch starke organische Basen wie Lithiumdiisopropylamid kann möglicherweise die Anbindung des stickstoffhaltigen organischen Liganden an das Metallzentrum von einer koordinativen zu einer kovalenten Anbindung umgewandelt.

2.4.2 Die Reaktion von $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NR')_2$ (R' = 1-Butyl, Cyclohexyl, Benzyl) mit Lithiumdiisopropylamid

2.4.2.1 Darstellung von $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NR')_2$ $R' = C_4H_9$ (20), C_6H_{11} (21), $CH_2C_6H_5$ (22)

Wird eine äquimolare Mischung von 1-Butylamin und $Ti(O^iPr)_4$ in zehn Volumensanteilen *n*-Heptan vorgelegt und unter Rühren auf $-60^\circ C$ abgekühlt, fällt das Aminaddukt $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NC_4H_9)_2$ (4) in Form eines weißen mikrokristallinen Niederschlags aus. Nach langsamen Zutropfen einer 1,8 molaren Lithiumdiisopropylamidlösung in THF/*n*-Heptan/Ethylbenzol in einem äquimolaren Verhältnis bezogen auf $Ti(O^iPr)_4$ wird eine dunkelgelbe Reaktionslösung erhalten. Die unter Rühren innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gebrachte klare Reaktionslösung wird auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingengt und bei $4^\circ C$ gelagert. Nach drei Tagen werden wenige dunkelgelbe Kristalle der Zusammensetzung $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NC_4H_9)_2$ (20) in einer Matrix aus farblosen Kristallen (siehe unten) erhalten. Aufgrund der geringen Produktmenge ist die Ausbeute von 20 nicht bestimmbar; NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten ebenfalls nicht durchgeführt werden.

Cyclohexylamin (bei 21) oder Benzylamin (bei 22) werden in einem zehnfachen Volumen *n*-Heptan gelöst und unter Rühren auf $-60^\circ C$ abgekühlt. Es folgt die tropfenweise Zugabe je eines Äquivalents einer 1,8 molaren Lithiumdiisopropylamidlösung in Heptan/THF/Ethylbenzol. Nach Rühren der Lösung für fünf Minuten wird langsam $Ti(O^iPr)_4$ zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung bei 21 tiefrot, bei 22 dunkelgelb verfärbt. Das Verhältnis $Ti(O^iPr)_4$:Amin:Lithiumdiisopropylamid entspricht stets 1:1:1. Die Reaktionslösungen werden innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht und auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens konzentriert. Nach Lagerung bei Raumtemperatur

kristallisieren nach drei Tagen aus der Reaktionslösung von **21** farblose Kristalle (siehe unten) sowie untergeordnet dunkelgelbe tafelige Kristalle der Zusammensetzung $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NC_6H_{11})_2$ (**21**). Die Ausbeute von **21** kann aufgrund der geringen Produktmenge nicht bestimmt werden. Wegen der Unlöslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln konnte keine NMR-spektroskopische Charakterisierung von **21** durchgeführt werden. Die Reaktionslösung von **22** wird bei 4°C gelagert und liefert neben farblosen Kristallen (siehe unten) untergeordnet intensiv gelb gefärbte langprismatische Kristalle der Zusammensetzung $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NCH_2C_6H_5)_2$ (**22**). Die Ausbeute von **22** konnte aufgrund der geringen Produktmenge nicht bestimmt werden.

Wird eine äquimolare Mischung von $Ti(O^iPr)_4$ und Ethylendiamin in einem zehnfachen Volumen *n*-Heptan vorgelegt und die Reaktionslösung unter Rühren auf -40°C abgekühlt, so fällt $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2CH_2NH_2)$ (**11**) als unlöslicher feinkörniger weißer Niederschlag aus. Nach langsamer Zugabe einer 1,8 molaren Lithiumdiisopropylamidlösung in THF/*n*-Heptan/Ethylbenzol in einem bezogen auf $Ti(O^iPr)_4$ äquimolarem Verhältnis, wird die Lösung innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht. Nach Dekantieren erfolgt mehrfaches Konzentrieren der Reaktionslösung in Verbindung mit Erhitzen unter Rückfluss. Nach Lagerung bei 4°C kristallisieren nach 4 Tagen wenige farblose Einkristalle der bereits bekannten Verbindung $Li_4Ti_4O_4(O^iPr)_{12}$ (Kuhlman et al., 1993) aus der Reaktionslösung.

Zusammenfassend werden als Hauptprodukt bei der Umsetzung von Aminaddukten der Zusammensetzung $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NR')_2$ (R' = Alkyl) mit Lithiumdiisopropylamid farblose Kristalle erhalten. Die $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NR')_2$ -Verbindungen werden nur in geringer Ausbeute erhalten. Mehrere Versuche das Hauptprodukt umzukristallisieren und einer Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung zu unterziehen schlugen fehl. Die farblosen Kristalle sind entweder kristallines Lithiumisopropanolat ($LiO^iPr \cdot 5 ^iPrOH$; Mehring et al., 2002) oder, viel wahrscheinlicher, $[LiTi(O^iPr)_5]_2$ (Hampden-Smith et al., 1990).

Das 1H -NMR-Spektrum der Kristalle des Hauptprodukts in d_8 -Toluol bei Raumtemperatur zeigt drei bis vier breite teilweise überlagerte Signale für die CH-Gruppen der Alkoholatliganden zwischen 4.53 bis 4.87 ppm; die Methylgruppensignale sind überlagert von 0.95 bis 1.62 ppm. Eine genaue Zuordnung der Signale konnte aufgrund von breiten teilweise überlagerten Signalen nicht durchgeführt werden.

Ein 7Li -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 0.7 ppm (relativ zu LiCl in H_2O). Aufgrund der Molekülsymmetrie von C_{2h} des $[LiTi(O^iPr)_5]_2$ in Lösung wäre das Auftreten von drei Alkoholatsignalen mit den Signalintensitäten von 2:2:1 zu erwarten.

2.4.2.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NR')_2$ $R' = C_4H_9$ (20), C_6H_{11} (21), **$CH_2C_6H_5$ (22)**

Wie $Li_4Ti_4O_4(O^iPr)_{12}$ (Kuhlman et al., 1993) kristallisieren die Verbindungen $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NR')_2$ $R' = C_4H_9$ (20), C_6H_{11} (21), $CH_2C_6H_5$ (22) als vierkernige gemischt metallische Oxocluster (Abb. 60, Abb. 61, Abb. 62). Während $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NC_4H_9)_2$ (20) wie auch $Li_4Ti_4O_4(O^iPr)_{12}$ in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert und einen Zellinhalt von vier Formeleinheiten aufweist, kristallisieren $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NC_6H_{11})_2$ (21) und $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NCH_2C_6H_5)_2$ (22) in der triklinen Raumgruppe $P-1$; der Zellinhalt beträgt eine Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Punktgruppensymmetrie des Moleküls ist bei allen Verbindungen C_i .

Bei der Verfeinerung der Kristallstruktur von 20 trat eine stark fehlgeordnete O^iPr -Gruppe auf; durch geometrische Einschränkungen (DFIX, DANG; Sheldrick, 1997) konnte die Gruppe verfeinert werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NR')_2$ lassen sich strukturell von $Li_4Ti_4O_4(O^iPr)_{12}$ (Kuhlman et al., 1993) ableiten, wobei zwei Oxid-Ionen durch NR' -Gruppen ersetzt sind. Die zentrale Einheit des Moleküls setzt sich aus einem flächenverknüpften Doppelwürfel der Zusammensetzung $[Li_4Ti_2O_2(O^iPr)_4]$ zusammen. Unter Einbeziehung von zwei *exo*-TiO(O^iPr)-Gruppen kann das vollständige Molekül als aus sechs flächenverknüpften Würfeln mit vier fehlenden Ecken beschrieben werden. Die $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NR')_2$ -Verbindungen weisen ebenfalls den $[Li_4Ti_2O_2(O^iPr)_4]$ -Doppelwürfel auf; an ihm sind zwei *exo*-Ti(NR')(O^iPr)-Gruppen kondensiert.

Die Ti-Atome des zentralen Doppelwürfels sind oktaedrisch koordiniert während die äußeren Ti-Atome eine fünffache Koordination in Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide einnehmen.

Das Molekül kann jedoch auch aus Schichten aufgebaut angesehen werden, wobei zwischen zwei Li_2O_2 -Außenschichten eine zentrale $Ti_4O_2N_2$ -Mittelschicht eingelagert ist. Die Schichten werden durch Bindung der Li-Atome mit den μ_5 -O-Atomen der Mittelschicht und durch Bindung der zentralen Titanatome mit den μ_3 - O^iPr -Gruppen der Li_2O_2 -Außenschicht zusammengehalten. Zusätzlich verbrücken vier μ_2 - O^iPr -Gruppen die Li-Atome und die äußeren Ti-Atome. Jedes der vier Ti-Atome bindet zu einer endständigen O^iPr -Gruppe, die die Mittelschicht nach außen begrenzt. Somit ergeben sich vier verschiedene O^iPr -Gruppen: vier μ_3 - O^iPr -Gruppen die zwei Li-Atome mit einem Ti-Atom verbrücken, vier μ_2 - O^iPr -Gruppen die ein Li-Atom und ein Ti-Atom verbrücken sowie zwei endständige O^iPr -Gruppen der zentralen oktaedrischen Ti-Atome und zwei endständige O^iPr -Gruppen der äußeren quadratisch planaren Ti-Atome.

Die Koordination der beiden kristallographisch unabhängigen Li-Atome ist ungewöhnlich. Jedes Li-Atom ist in Form einer trigonalen Pyramide von vier Alkoholatgruppen koordiniert, wobei das Li-Atom die Basis der Pyramide besetzt. Die Spitze der Pyramide ist das μ_5 -O-Atom.

Die $\text{Li}-\mu_5\text{-O}$ -Abstände variieren von 2,013(4) Å bei **21** bis 2,047(3) Å bei **22**; die entsprechenden Werte betragen bei $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ 2,017(3) Å und 2,035(3) Å. Die interatomaren Abstände der Li-Atome zu den O^iPr -Gruppen der äußeren Ti-Atome sind mit durchschnittlich 1,913 Å stets kürzer als die $\text{Li}-\text{O}$ -Abstände zu den O^iPr -Gruppen der zentralen Ti-Atome mit durchschnittlich 1,961 Å. Die entsprechenden interatomaren Abstände bei $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ betragen im Mittel 1,917 Å und 1,955 Å und weichen somit nur geringfügig von den Werten der $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{NR}')_2$ -Verbindungen ab. Die zentralen verzerrt oktaedrisch koordinierten Ti-Atome binden zu zwei symmetrieäquivalenten $\mu_5\text{-O}$ -Atomen; die mittlere Bindungslänge beträgt 2,080 Å. Bei $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ ist dieser Abstand mit durchschnittlich 2,027 Å deutlich kürzer. Zwei weitere Bindungen, die im Mittel 2,032 Å betragen, bildet jedes zentrale Ti-Atom zu den $\mu_3\text{-O}^i\text{Pr}$ -Gruppen aus. Die $\text{Ti}-\text{O}$ -Abstände zu den endständigen O^iPr -Gruppen sind mit durchschnittlich 1,808 Å am kürzesten. Die entsprechenden Abstände bei $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ betragen 2,023 Å (Durchschnitt) und 1,804(1) Å; sie sind durchwegs kürzer.

Die $\text{Ti}-\text{N}$ -Bindung die das zentrale Ti-Atom zu den Imidliganden ausbildet ist mit 1,936(2) Å für Butylimid bei **20** am kürzesten; die entsprechenden Abstände sind für Cyclohexylimid bei **21** mit 1,949(2) Å und für Benzylimid bei **22** mit 1,955(2) Å länger.

Diese Positionen sind bei $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ Sauerstoffatome; der $\text{Ti}-\text{O}$ -Abstand beträgt 1,895(1) Å.

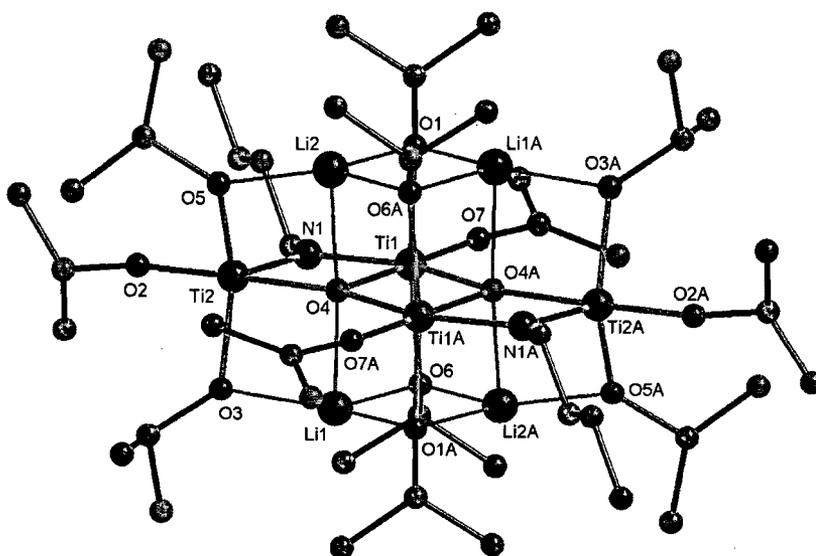
Das äußere Ti-Atom ist in Form einer trigonalen Bipyramide fünffach koordiniert, wobei die axialen Positionen durch das $\mu_5\text{-O}$ -Atom und durch das O-Atom der endständigen O^iPr -Gruppe eingenommen werden; das N-Atom des jeweiligen Imidliganden ist Teil der Basisfläche. Die $\text{Ti}-\text{O}$ -Abstände zu dem $\mu_5\text{-O}$ -Atom variieren von 2,003(1) Å bei **22** über 2,006(2) Å bei **20** bis 2,018(2) Å bei **21** und sind somit länger als die Abstände zu den jeweils zwei an das Metallzentrum gebundenen $\mu_2\text{-O}^i\text{Pr}$ -Gruppen mit einer durchschnittlichen $\text{Ti}-\text{O}$ -Bindungslänge von 1,931 Å. Der $\text{Ti}-\text{O}$ -Abstand zum $\mu_5\text{-O}$ -Atom beträgt bei $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ 2,063(1) Å und ist somit deutlich länger. Auch der mittlere Abstand zu den $\mu_2\text{-O}^i\text{Pr}$ -Gruppen ist bei $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ mit 1,913 Å kürzer als bei den $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{NR}')_2$ -Verbindungen.

Die $\text{Ti}-\text{O}$ -Abstände zu den endständigen O^iPr -Gruppen sind kürzer als die der $\mu_2\text{-O}^i\text{Pr}$ -Gruppen und betragen im Mittel 1,846 Å. Die $\text{Ti}-\text{N}$ -Bindung des äußeren Ti-Atoms zu den Imidliganden ist mit 1,902(2) Å für den Benzylimidliganden bei **22** kürzer als für das Cyclohexylimid (1,907(2) Å) bei **21** und für das Butylimid (1,908(2) Å) bei **20**. Bei $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ sind sowohl die endständige O^iPr -Gruppe mit 1,813(1) Å, als auch das $\mu_2\text{-O}$ -Atom mit 1,798(1) Å näher am äußeren Ti-Atom als bei den $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{NR}')_2$ -Verbindungen.

Zusammenfassend sind die Abweichungen in den interatomaren Abständen bei den $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{NR}')_2$ -Verbindungen auffällig gering; die Art des Imidsubstituenten scheint keine maßgebliche Auswirkung auf die Struktur zu haben. Die Unterschiede in den interatomaren Abständen sind verglichen mit $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ ebenfalls auffällig gering.

Tab. 40 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei **20**

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]	
Ti1	... Ti1A	3,257(1)	O4 — Ti1 — O4A	76,48(8)
Ti1	— O4	2,003(2)	Ti1A — Ti1 — O7	138,86(7)
Ti1	— O4A	2,142(2)	O7 — Ti1 — N1	100,34(10)
Ti1	— N1	1,936(2)	N1 — Ti1 — O4	80,32(9)
Ti1	— O7	1,813(2)	Ti1A — Ti1 — O1	91,52(6)
Ti1	— O1	2,038(2)	Ti1A — Ti1 — O6	92,17(6)
Ti1	— O6	2,035(2)	O1 — Ti1 — O6	166,50(8)
Ti2	— O4	2,006(2)	O4 — Ti2 — N1	80,89(9)
Ti2	— N1	1,908(2)	N1 — Ti2 — O2	99,88(11)
Ti2	— O2	1,812(2)	O4 — Ti2 — O2	178,93(10)
Ti2	— O5	1,909(2)	O5 — Ti2 — O3	129,58(10)
Ti2	— O3	1,934(2)	Ti1 — O4 — Ti2	96,56(8)
Li1	— O6	2,023(5)	O1A — Li1 — O4	90,0(2)
Li1	— O1A	1,908(5)	O6 — Li1 — O4	87,0(2)
Li1	— O3	1,920(5)	O3 — Li1 — O4	82,8(2)
Li1	— O4	2,039(5)	O4A — O4 — Li1	91,43(16)
Li2	— O1	2,009(6)	O6A — Li2 — O4	89,1(2)
Li2	— O6A	1,909(6)	O1 — Li2 — O4	86,4(2)
Li2	— O5	1,909(6)	O5 — Li2 — O4	83,1(2)
Li2	— O4	2,034(6)	O1A — O1 — Li2	92,87(16)

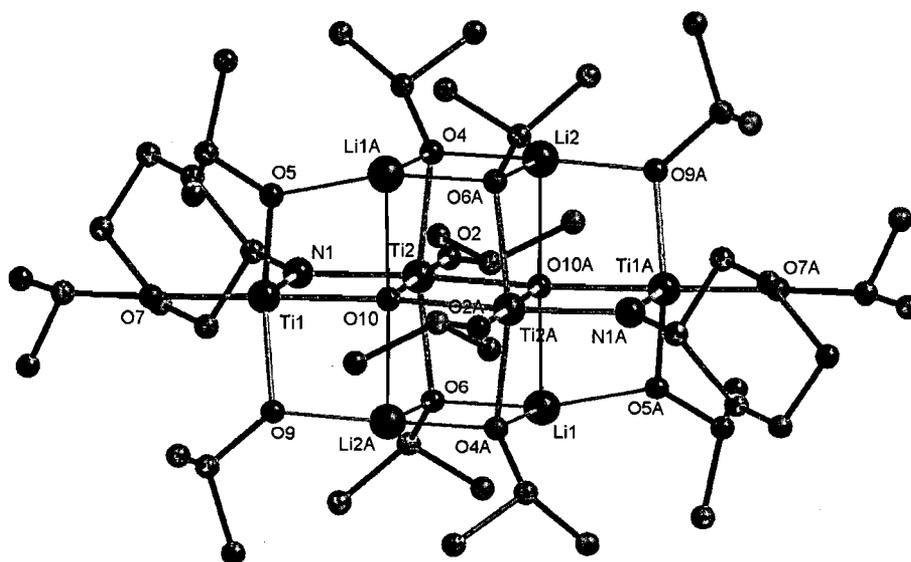
Abb. 60 $Ti_4Li_4O_2(O^iPr)_{12}(NC_4H_9)_2$ (**20**)

Tab. 41 Kristallographische Daten von **20**

Chemische Formel	$Ti_4Li_4O_2(O^iPr)_{12}(NC_4H_9)_2$ (20)
Formelgewicht [$g \cdot mol^{-3}$]	1102,53
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$
Punktgruppensymmetrie	C_i
a [Å]	21,8339(12)
b [Å]	11,3229(6)
c [Å]	26,6828(14)
α [°]	---
β [°]	112,6120(10)
γ [°]	---
V [Å ³]	6089,5(6)
Zellinhalt (Z)	4
ρ (rönt) [$g \cdot cm^{-3}$]	1,203
μ (MoK α) [mm^{-1}]	0,559
θ - Bereich der Datensammlung [°]	2,02 / 25,00
Kristallfarbe	gelb
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,09 x 0,04 x 0,03
F(000)	2368
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei $\theta=25^\circ$ [%]	98,8
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9834 / 0,9514
Gemessene Reflexe	16065
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	5306
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5306
R(int)	0,0208
h =	-25<=h<=25
k =	-13<=k<=12
l =	-24<=l<=31
R1 [$I > 2\sigma(I)$], R (alle Daten)	0,0494 / 0,0575
wR2 [$I > 2\sigma(I)$], wR2 (alle Daten)	0,1254 / 0,1323
GoF	0,977
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	302
Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (P_1P)^2 + P_2P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
P1 / P2	0,079300 / 31,950800
Anzahl der Einschränkungen	17
(Δ/σ) max	< 0,001
$\Delta\rho$ max [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0,509
$\Delta\rho$ min [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-0,777
Anmerkungen	
Identifikationsbez. / CCDC-Nr.	hf117 / ---
Art der Einschränkungen	DFIX, DANG (Sheldrick, 1997)

Tab. 42 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei **21**

Interatomare Abstände [Å]				Bindungswinkel [°]					
Ti2	...	Ti2A	3,2802(9)	O10	—	Ti2	—	O10A	76,71(6)
Ti2	—	O10	1,976(2)	Ti2A	—	Ti2	—	O2	137,55(6)
Ti2	—	O10A	2,203(2)	O2	—	Ti2	—	N1	100,58(8)
Ti2	—	N1	1,949(2)	N1	—	Ti2	—	O10	81,06(7)
Ti2	—	O2	1,809(2)	Ti2A	—	Ti2	—	O6	82,93(5)
Ti2	—	O6	2,036(2)	Ti2A	—	Ti2	—	O4	83,54(5)
Ti2	—	O4	2,025(2)	O6	—	Ti2	—	O4	164,68(7)
Ti1 — O10				O10	—	Ti1	—	N1	80,99(7)
Ti1 — N1				N1	—	Ti1	—	O7	103,26(8)
Ti1 — O7				O10	—	Ti1	—	O7	175,71(7)
Ti1 — O9				O9	—	Ti1	—	O5	130,44(7)
Ti1 — O5				Ti2	—	O10	—	Ti1	96,61(7)
Li1 — O4A				O5A	—	Li1	—	O10A	83,74(17)
Li1 — O6				O4A	—	Li1	—	O10A	86,91(17)
Li1 — O5A				O6	—	Li1	—	O10A	90,85(18)
Li1 — O10A				O10	—	O10A	—	Li1	91,16(13)
Li2 — O6A				O9A	—	Li2	—	O10A	83,77(17)
Li2 — O4				O4	—	Li2	—	O10A	90,33(19)
Li2 — O9A				O6A	—	Li2	—	O10A	86,17(16)
Li2 — O10A				O10	—	O10A	—	Li2	92,54(13)

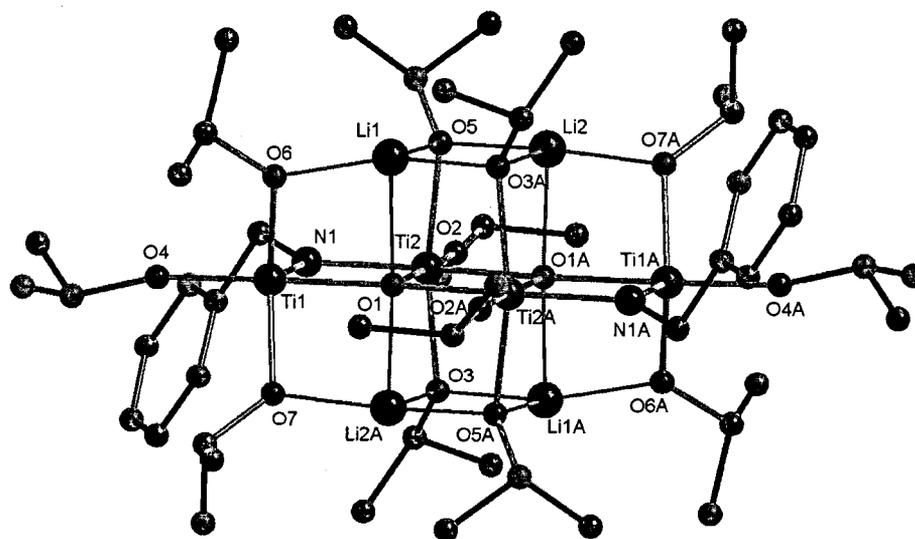
Abb. 61 $Ti_4Li_4O_2(O^iPr)_{12}(NC_6H_{11})_2$ (**21**)

Tab. 43 Kristallographische Daten von **21**

Chemische Formel	$Ti_4Li_4O_2(O^iPr)_{12}(NC_6H_{11})_2$ (21)
Formelgewicht [$g \cdot mol^{-3}$]	1154,71
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P-1$
Punktgruppensymmetrie	C_1
a [Å]	11,4327(7)
b [Å]	12,0537(7)
c [Å]	13,8374(8)
α [°]	66,4570(10)
β [°]	89,0020(10)
γ [°]	63,1570(10)
V [Å ³]	1528,52(16)
Zellinhalt (Z)	1
ρ (rönt) [$g \cdot cm^{-3}$]	1,254
μ (MoK α) [mm^{-1}]	0,56
θ - Bereich der Datensammlung [°]	2,02 / 25,00
Kristallfarbe	gelb
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,12 x 0,07 x 0,05
F(000)	620
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei $\theta=25^\circ$ [%]	99,6
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9779 / 0,9513
Gemessene Reflexe	13508
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	5377
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5377
$R_{(int)}$	0,0446
$h =$	-13 $\leq h \leq$ 13
$k =$	-14 $\leq k \leq$ 14
$l =$	-16 $\leq l \leq$ 16
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$, R (alle Daten)	0,0381 / 0,0858
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$, wR_2 (alle Daten)	0,0630 / 0,0908
GoF	0,902
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	325
Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (P_1P)^2 + P_2P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
P_1 / P_2	0,0449 / 0,0000
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,001
$\Delta\rho$ max [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0,704
$\Delta\rho$ min [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-0,363
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf416
CCDC-Nummer	---

Tab. 44 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei **22**

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]	
Ti2 ... Ti2A	3,2638(6)	O1 — Ti2 — O1A	76,55(5)	
Ti2 — O1	2,011(1)	Ti2A — Ti2 — O2	141,72(4)	
Ti2 — O1A	2,145(1)	O2 — Ti2 — N1	98,72(7)	
Ti2 — N1	1,955(2)	N1 — Ti2 — O1	79,82(6)	
Ti2 — O2	1,803(1)	Ti2A — Ti2 — O3	83,78(4)	
Ti2 — O3	2,019(1)	Ti2A — Ti2 — O5	83,27(4)	
Ti2 — O5	2,039(1)	O3 — Ti2 — O5	165,71(5)	
Ti1 — O1	2,003(1)	O1 — Ti1 — N1	81,29(6)	
Ti1 — N1	1,902(2)	N1 — Ti1 — O4	100,34(7)	
Ti1 — O4	1,814(1)	O1 — Ti1 — O4	178,15(6)	
Ti1 — O7	1,943(1)	O7 — Ti1 — O6	132,58(6)	
Ti1 — O6	1,928(1)	Ti2 — O1 — Ti1	96,74(5)	
Li1 — O3A	1,911(3)	O3A — Li1 — O1	89,05(13)	
Li1 — O5	2,008(3)	O5 — Li1 — O1	87,00(12)	
Li1 — O6	1,924(3)	O6 — Li1 — O1	83,77(12)	
Li1 — O1	2,047(3)	O1A — O1 — Li1	91,48(9)	
Li2 — O5	1,908(3)	O5 — Li2 — O1A	88,73(13)	
Li2 — O3A	2,003(3)	O3A — Li2 — O1A	86,55(12)	
Li2 — O7A	1,914(3)	O7A — Li2 — O1A	83,80(12)	
Li2 — O1A	2,035(3)	O1 — O1A — Li2	92,57(9)	

Abb. 62 $Ti_4Li_4O_2(O'Pr)_{12}(NCH_2C_6H_5)_2$ (**22**)

Tab. 45 Kristallographische Daten von **22**

Chemische Formel	$Ti_4Li_4O_2(O^iPr)_{12}(NCH_2C_6H_5)_2$ (22)
Formelgewicht [$g \cdot mol^{-3}$]	1170,66
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P-1$
Punktgruppensymmetrie	C_i
a [Å]	11,4324(8)
b [Å]	12,2282(8)
c [Å]	13,5548(9)
α [°]	65,6860(10)
β [°]	89,8880(10)
γ [°]	66,8390(10)
V [Å ³]	1558,46(18)
Zellinhalt (Z)	1
ρ (rönt) [$g \cdot cm^{-3}$]	1,247
μ (MoK α) [mm^{-1}]	0,551
θ - Bereich der Datensammlung [°]	2,13 / 25,00
Kristallfarbe	dunkelgelb
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,08 x 0,05 x 0,05
F(000)	624
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei $\theta=25^\circ$ [%]	99,3
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9730 / 0,9573
Gemessene Reflexe	16111
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	5459
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5459
$R_{(int)}$	0,0219
$h =$	$-13 \leq h \leq 13$
$k =$	$-14 \leq k \leq 14$
$l =$	$-16 \leq l \leq 16$
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$, R (alle Daten)	0,0330 / 0,0389
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$, wR_2 (alle Daten)	0,0897 / 0,0928
GoF	1,051
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	334
Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (P_1P)^2 + P_2P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
P_1 / P_2	0,052200 / 0,607100
Anzahl der Einschränkungen	539
(Δ/σ) max	< 0,0001
$\Delta\rho$ max [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0,408
$\Delta\rho$ min [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-0,328
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf115
CCDC-Nummer	---

2.4.2.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen an **22**

Aufgrund des Vorhandenseins von verbrückenden O-Atomen wurde in Lösung bei $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NCH_2C_6H_5)_2$ (**22**) ein weniger dynamisches System erwartet als bei Alkohol- oder Aminaddukten der Alkoxide (vgl. Kapitel 2.1, 2.2 und 2.3). Da in Lösung die Substituenten an den O- und N-Atomen frei rotieren können, erhöht sich die durch Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung ermittelte Punktgruppensymmetrie von C_i zu C_{2h} . Die Spiegelebene durchläuft alle Ti-Atome, die μ_5 -O-Atome, die N-Atome und vier der endständigen Alkoholate; sie stellt somit die schon bei der Kristallstrukturbeschreibung angeführte $Ti_4O_2N_2$ -Mittelschicht dar. Senkrecht auf dieser Spiegelebene steht eine zweizählige Drehachse; sie durchläuft den $[Li_4Ti_2O_2(O^iPr)_4]$ -Doppelwürfel in der Mitte.

Die Signalintensitäten für die OⁱPr-Gruppen sollten sich demnach wie 2:2:1:1 für vier unterschiedliche Signalgruppen im Verhältnis von 4 (μ_3 -OⁱPr-Gruppen):4 (μ_2 -OⁱPr-Gruppen):2:2 (endständige OⁱPr-Gruppen) verhalten.

Bei tiefem Feld im Bereich von 7.62 bis 7.16 ppm treten die Signale für den Phenylrest in Form eines Multipletts auf. Im ^{13}C -HSQC-Spektrum treten die Aromatensignale bei 127.4, 127.1 und 124.9 ppm auf. Ein Wert für die verbleibende vierte CH-Gruppe des Aromaten wird von anderen Signalen überlagert. Die CH_2 -Gruppe des Imidliganden tritt bei 5.83 (^{13}C : 72.7) ppm als Singulett auf.

Die von der Molekülsymmetrie ableitbare Anzahl von Alkoholatliganden spiegelt sich auch im 1H -NMR-Spektrum wider; vier unterschiedliche Septetts für die CH-Gruppen werden beobachtet. Durch Integration lassen sich im Protonenspektrum klar zwei intensivere Signale bei 4.87 und 4.72 ppm von zwei Signalen mit geringerer Intensität bei 4.32 und 4.24 unterscheiden. Das Verhältnis der Signalgruppen der Alkoholatliganden von 2:2:1:1 ist somit nachgewiesen. Das Signal der μ_3 -OⁱPr-Gruppen des Doppelwürfels ist am stärksten zu tiefem Feld verschoben; es tritt bei 4.87 (^{13}C : 72.5) ppm auf. Das zweite intensive Signal bei 4.24 (^{13}C : 67.8) ppm ist den μ_2 -OⁱPr-Gruppen zuordenbar. Die beiden CH-Signale mit geringerer Intensität, die den zwei unterschiedlichen endständigen OⁱPr-Gruppen zuordenbar sind, treten bei 4.72 (^{13}C : 73.9) und 4.32 (^{13}C : 74.0) ppm auf. Aufgrund der geringen Verschiebungsdifferenz der ^{13}C -NMR-Werte können die Signale nicht eindeutig zu spezifischen Positionen am Molekül zugeordnet werden; deutliche Unterschiede in den chemischen Verschiebungen können jedoch nicht erwartet werden, da beide Gruppen äquatorial und endständig sind. Für die Methylgruppen der OⁱPr-Gruppen lassen sich vier verschiedene Dupletts bei 1.27 (^{13}C : 27.0), 1.22 (^{13}C : 28.4), 1.17 (^{13}C : 27.6) und 1.08 (^{13}C : 26.1) ppm unterscheiden.

Ein 7Li -NMR-Spektrum zeigt das Auftreten eines Signals für alle Li-Atome bei 0.5 ppm (relativ zu LiCl in H_2O) entsprechend der Molekülsymmetrie von C_{2h} . Zusammenfassend lassen sich alle Signale im 1H -NMR-Spektrum zu ihren Positionen am Molekül zuordnen.

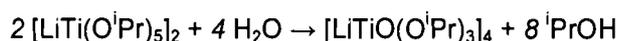
2.4.3 Zusammenfassung

Betrachtet man die Synthese der $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{NR}')_2$ -Verbindungen ($\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9$ (**20**), C_6H_{11} (**21**), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**22**)) die durch die Reaktion von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ mit primären Monoaminen und Lithiumdiisopropylamid erhalten wurden, so fällt auf, dass die Reihenfolge der Reaktionen keine Rolle spielt. Entweder werden die Amine vorgelegt und mittels Lithiumdiisopropylamidlösung deprotoniert, oder die Monoaminaddukte $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{H}_2\text{NR}')_2$ ($\text{R}' = \text{Alkyl}$) werden vorgelegt und mit der starken Base versetzt. Wird anstelle der Lithiumdiisopropylamidlösung eine Lösung von Butyllithium eingesetzt, so werden gleiche Produkte erhalten. Bei allen Synthesen werden die Verbindungen $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{NR}')_2$ nur untergeordnet erhalten. Das Hauptprodukt sind farblose Kristalle von Lithiumisopropanolat ($\text{LiO}^i\text{Pr} \cdot 5 \text{ }^i\text{PrOH}$, Mehring et al., 2002) oder, viel wahrscheinlicher $[\text{LiTi}(\text{O}^i\text{Pr})_5]_2$ (Hampton-Smith et al., 1990).

Interessant ist, dass durch die Umsetzung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ mit Ethylendiamin und Lithiumdiisopropylamid $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ (Kuhlman et al., 1993) erhalten wird. Ein möglicher Grund dafür könnte die Unlöslichkeit der durchwegs als Ketten auftretenden Diaminaddukte von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ sein. Durch das Ausfallen des Diaminaddukts wird eine Weiterreaktion verhindert; das an der Adduktbildung nicht beteiligte Alkoxid reagiert weiter zu kristallinem $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$.

Aufgrund der geringen Produktmenge konnten NMR-spektroskopische Untersuchungen nur an $\text{Ti}_4\text{Li}_4\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**22**) als repräsentativer Modellverbindung durchgeführt werden. In Lösung bei Raumtemperatur ist **22** nicht dynamisch, alle am Molekül vorhanden Liganden können Signalen in den NMR-Spektren zugeordnet werden.

Alle durch die Reaktion von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ mit primären Monoaminen und Lithiumdiisopropylamid erhaltenen kristallinen Verbindungen haben die Zusammensetzung $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{NR}')_2$; die interatomaren Abstände weisen lediglich geringe Unterschiede zueinander auf. Die Molekülstruktur von $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{NR}')_2$ leitet sich von der Struktur der erstmals von Kuhlman et al. (1993) beschriebenen Verbindung $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ ab, die durch eine Hydrolysereaktion aus der gemischtmetallischen Verbindung $[\text{LiTi}(\text{O}^i\text{Pr})_5]_2$ (Hampton-Smith et al. 1990) nach folgender Reaktionsgleichung erhalten wurde:



Bei der Bildung der $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{NR}')_2$ -Verbindungen kann unbeabsichtigte Hydrolyse ausgeschlossen werden, da insbesondere **22** mehrfach erhalten wurde.

Als Bildungmechanismus wird eine nukleophile Substitutionsreaktion an einer μ_2 - O^iPr -Gruppe angenommen, da diese aufgrund der Nähe zu zwei Übergangsmetallen hinreichend aktiviert ist. Durch Abspaltung von Triisopropylamin verbleibt zwischen den Metallzentren ein verbrückendes O-Atom. Durch das Deprotonieren des Amins zum Amid tritt zusätzlich Diisopropylamin auf. Auch eine Eliminierung von Diisopropylether wäre möglich. Wahrscheinlich laufen gleichzeitig nebeneinander mehrere verschiedene Reaktionen ab; eine Charakterisierung von durch die Reaktion gebildeten Neben- und Zwischenprodukten konnte wegen des starken Konzentrierens der Reaktionslösungen und Aufarbeiten der

Proben nicht durchgeführt werden. Ob die Bildung der $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NR')_2$ -Verbindungen über eine $[LiTi(O^iPr)_5]_2$ als Zwischenstufe abläuft konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

2.5 Die Reaktion von $M(OR)_4$ mit Aminoalkoholen

2.5.1 Die Reaktion von $Ti(OR)_4$ mit 2-Aminoethanol

2.5.1.1 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (23), $Ti_2(OEt)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (24) und $Ti_2(O^iPr)_4(H_2NCH_2CH_2O)_4$ (25)

$Ti(O^iPr)_4$ wird im gleichen Volumen *n*-Heptan gelöst. Nach Zugabe von 2-Aminoethanol in einem äquimolaren Verhältnis oder im Überschuss wird die Reaktionslösung solange erhitzt bis ein weißer feinkörniger Niederschlag erhalten wird. Der Niederschlag wird mit Toluol aufgenommen und bei 4°C gelagert. Nach drei Stunden werden farblose Einkristalle erhalten und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 75% kristallines Produkt der Zusammensetzung $Ti_2(O^iPr)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (23).

Setzt man $Ti(OEt)_4$ gelöst in großen Mengen EtOH in einem äquimolaren Verhältnis oder im Überschuss mit 2-Aminoethanol um, dann wird nach Erhitzen der Reaktionslösung unter Rückfluss für einige Minuten ein schlecht lösliches kristallines Produkt der Zusammensetzung $Ti_2(OEt)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (24) erhalten. Die Ausbeute beträgt nach Trocknen der Kristalle im Vakuum 61%.

Zieht man $Ti(OBu)_4$ zur Synthese heran, so werden nach Einsatz verschiedener molarer Verhältnisse an Aminoalkohol lediglich klare Reaktionslösungen erhalten. Nach starkem Konzentrieren der Reaktionslösung in Verbindung mit Erhitzen unter Rückfluss und darauf folgender Lagerung der Lösung bei -20°C für etwa einem Monat, werden große farblose Einkristalle mit plattiger Morphologie erhalten. Das Produkt ist nur bei tiefen Temperaturen stabil und zersetzt sich innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur. Eine Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Werden in Gemisch aus *n*-Heptan und Methylenchlorid gelöste Kristalle von $NaTi(O^iPr)_5$ (Boyle et al., 1995) mit 2-Aminoethanol im starken Überschuss versetzt, so wird in Verbindung mit einem Farbwechsel der anfangs dunkelgelben Reaktionslösung nach tiefblau die Verbindung $Ti_2(O^iPr)_4(H_2NCH_2CH_2O)_4$ (25) in Form von prismatischen Einkristallen erhalten; ein Umkristallisieren war aufgrund der guten Reflexqualität nicht notwendig. Die Ausbeute beträgt 48% kristallines Produkt.

2.5.1.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(O^iPr)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (23) und $Ti_2(OEt)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (24)

$Ti_2(O^iPr)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (23) kristallisiert als alkoholatverbrücktes Dimer (Abb. 63) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Verbindung $Ti_2(OEt)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (24), die ausschließlich Ethanolatgruppen enthält, kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ (rhomboedrische Aufstellung). Bei 24 sind sechs dimere $Ti_2(OEt)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ -Einheiten ringförmig um die dreizählige Inversionsachse angeordnet; somit ergeben sich in der Kristallstruktur Kanäle deren Durchmesser 12,390(3) Å beträgt (Abb. 64, Abb. 65). Auf der

speziellen Punktlage der dreizähligen Inversionsachse treten fehlgeordnet entweder Lösungsmittelmoleküle oder nichtreagierte Edukte in der Kristallstruktur auf. Eine genaue Zuordnung der Elektronendichten war im Laufe der Kristallstrukturverfeinerung nicht möglich, wodurch die Restelektronendichten mit 1,816 und $-0,499 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ hohe Werte annehmen.

Die Punktgruppensymmetrie der Verbindung $Ti_2(OR)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ ist in beiden Fällen C_i . Der Zellinhalt beträgt zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle bei **23** und neun Formeleinheiten bei **24**. Die zentrale strukturgebende Einheit eines Dimers ist in beiden Fällen ein zentrosymmetrischer, rhombisch planarer $Ti_2(\mu_2-OR)_2$ -Ring. Ein kristallographisch unabhängiges Ti-Atom bindet zu zwei endständigen OR-Gruppen, zu zwei verbrückenden μ_2 -OR-Gruppen und an den Aminoethanolatliganden. Des Weiteren ist die Aminogruppe des Aminoethanolatliganden koordinativ gebunden. Die zwei Ti1-Atome verbindenden μ_2 -OⁱPr-Liganden liegen bei **23** mit 2,016(2) Å (O1) und 2,0919(19) Å (O1A) weitaus stärker asymmetrisch zwischen den beiden Metallzentren vor, als bei **24** mit 2,016(3) Å (O4) und 2,058(3) Å (O4A). Die Schweratomseparationen ist bei **23** mit 3,280(1) Å geringfügig länger als bei **24** mit 3,274(1) Å; beide Abstände sind kürzer als in den verwandten Mono- und Diaminaddukten des $Ti(O^iPr)_4$ bzw. des $Ti(OEt)_4$. In der Ebene des $Ti_2(\mu_2-OR)_2$ -Rings, liegen sowohl eine endständige Alkoholatgruppe, als auch das Sauerstoffatom des an das Metallzentrum gebundenen Aminoethanolatliganden.

Der interatomare Abstand zur äquatorial stehenden endständigen Alkoholatgruppe ist mit 1,813(2) Å bei **23** und 1,801(3) Å bei **24** stets kürzer, als die Ti–O-Bindungslänge zum Aminoethanolatliganden mit 1,853(2) Å **23** und 1,853(3) Å **24**. Der Abstand zur axial auf den $Ti_2(\mu_2-OR)_2$ -Ring stehenden Alkoholatgruppe ist mit 1,877(2) Å für **23** und mit 1,902(3) Å für **24** stets am größten.

Die ebenfalls axial stehende Aminogruppe liegt *trans* zum axialen Alkoholatliganden mit einem Ti–N-Abstand von 2,298(3) Å für **23** und 2,273(4) Å für **24** vor. Die molekulare Struktur lässt sich für beide Verbindungen als stark verzerrtes Dimer, das sich aus zwei durch eine gemeinsame Kante verknüpften $[TiO_5NH_2]$ -Oktaedern zusammensetzt beschreiben. Die interatomaren Abstände aller ans Zentralatom gebundenen Liganden sind durch den korrespondierenden *trans* stehenden Liganden beeinflusst: so ist die kürzeste Ti–OR-Bindungslänge diejenige *trans* zu der längsten, verbrückenden Alkoholatgruppe. Auffällig ist die Verkippung der axial auf den $Ti_2(\mu_2-OR)_2$ -Ring stehenden Aminogruppe in Richtung des Schweratomvektors bzw. in Richtung der ebenfalls axial stehenden Alkoholatgruppe; die entsprechenden Winkel Ti–Ti–N betragen $80,73(7)^\circ$ für **23**, und $80,22(10)^\circ$ für **24**. Die Verkippung der Aminogruppe steht mit dem Vorhandensein einer Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N–H \cdots O in guter Übereinstimmung, obwohl deren Bindungsstärke aufgrund der langen Donor-Akzeptorabstände von 3,109(3) Å für **23** und 3,118(5) Å für **24** eher gering ist. Auch die Bindungswinkel von $153,2^\circ$ und $154,4^\circ$ liegen im zu erwartenden Bereich.

2.5.1.3 NMR-spektroskopische Untersuchung an 23

Das Protonenspektrum von Verbindung **23** bei Raumtemperatur ist von durchwegs breiten, schlecht aufgelösten Signalen dominiert, was auf eine verminderte Bewegungsfreiheit der Liganden schließen lässt. Ausgehend von der inversionssymmetrischen Molekülsymmetrie des Dimers, lässt sich eine maximal mögliche Anzahl von drei Signalen für die OⁱPr-Gruppen ableiten, deren Intensitäten sich wie 1:1:1, entsprechend dem Verhältnis von verbrückend : axial : endständig verhalten. Demnach sollten nur Signale für einen Aminoethanolatliganden im Spektrum auftreten. Bei einer chemischen Verschiebung von 4.93 bis 3.86 ppm treten im Protonenspektrum vier breite unstrukturierte Signale auf; die unterschiedlichen Gruppen werden erst durch eine ^{13}C -HSQC-Korrelation unterscheidbar. So lassen sich bei 75.2, 76.0 und 76.2 ppm drei verschiedene Alkoholatliganden unterscheiden. Aufgrund des geringen Unterschieds der Werte lassen sich keine Zuordnungen der Liganden zu bestimmten Positionen am Molekül tätigen. Die OCH_2 -Gruppe des Aminoethanolats tritt bei einer chemischen Verschiebung von 4.19 (^{13}C : 72.0) ppm ebenfalls als breites Signal auf. Ein Signal bei 4.00 (^{13}C : 64.0) ppm kann freiem Isopropanol zugeordnet werden.

Die NCH_2 -Gruppe des Aminoethanolatliganden tritt in Form eines breiten Signals bei 3.48 (^{13}C : 44.3) ppm auf. Die den drei Methingruppen angehörenden Methylgruppensignale überlagern einander im Protonenspektrum als breite Signale in einem Bereich von 1.62 bis 1.15 ppm. Im ^{13}C -HSQC-Spektrum können drei verschiedene Methylgruppensignale bei 24.1, 26.1 und 29.5 ppm unterschieden werden. Aufgrund der hohen Linienbreite aller im Spektrum auftretenden Signale konnten die Signale der Protonen der Aminogruppe nicht gefunden werden. Bei Raumtemperatur wird die von der Molekülsymmetrie ableitbare Anzahl an Signalen beobachtet; es liegt demnach in Lösung eine der Kristallstruktur analoge Struktur vor. Bei einer Abkühlung der Probenlösung auf -40°C werden alle Signale strukturierter. Im ^{13}C -HSQC-Spektrum können nun sechs verschiedene Signale für die Alkoholatliganden sowohl im CH- wie auch im CH_3 -Gruppenbereich unterschieden werden. Auch bei den Signalen des Aminoethanolatliganden können nun doppelt so viele Signale beobachtet werden. Dieses Verhalten ist auf eine verminderte Bewegungsfreiheit der Liganden als Effekt der niedrigen Temperatur zurückzuführen; die Molekülsymmetrie des Dimers wird von C_i zu C_1 vermindert.

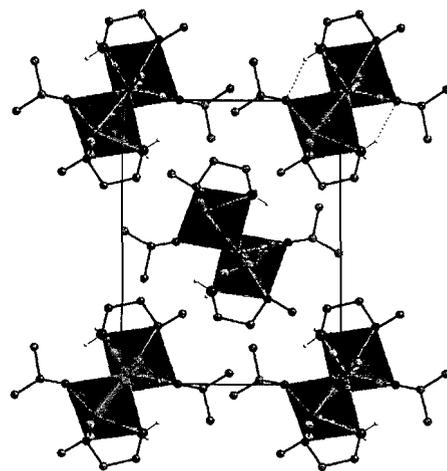
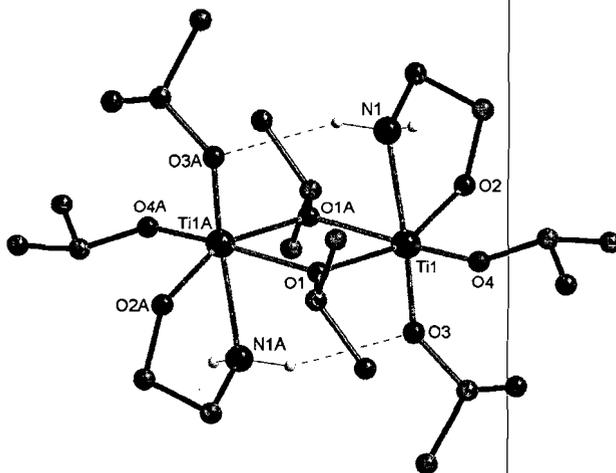
2.5.1.4 NMR-spektroskopische Untersuchung an 24

Ausgehend von der inversionssymmetrischen Punktgruppensymmetrie des dimeren Moleküls werden drei unterschiedliche Signale für die Ethanolatgruppen angenommen; die Intensitäten sollen sich demnach wie 1:1:1 verhalten. Des Weiteren wird ein Signal für den Aminoethanolatliganden erwartet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur genau die erwartete Signalanzahl. Wie auch schon bei Verbindung **23** sind im Spektrum ausschließlich breite, teilweise strukturierte Signale zu beobachten; eine Zuordnung der Signale kann durch ein ^{13}C -HSQC-Spektrum durchgeführt werden. Die CH_2 -Gruppen der Ethanolatliganden treten bei chemischen Verschiebungen von 4.44 (^{13}C : 69.5), 4.21 (^{13}C :

67.6) und 4.07 (^{13}C : 73.1) ppm auf. Ein Signal für ungebundenes Ethanol tritt ebenfalls breit bei 3.69 (^{13}C : 58.3) ppm auf. Die OCH_2 -Gruppe des Aminoethanolatliganden tritt stark überlagert im Bereich der Alkoholatliganden bei einer chemischen Verschiebung von 4.22 (^{13}C : 72.8) ppm auf. Das Signal der der Aminogruppe benachbarten CH_2 -Gruppe tritt bei 3.48 (^{13}C : 45.2) ppm auf. Im Bereich der Methylgruppen lassen sich drei stark überlagerte Signale bei 1.39, 1.27 und 1.25 ppm unterscheiden. Die entsprechenden ^{13}C -NMR-Werte betragen 18.3, 18.8 und 19.5 ppm. Aufgrund des ausschließlichen Auftretens von breiten Signalen können die Protonen der Aminogruppe nicht im Spektrum lokalisiert werden. Die von der Molekülsymmetrie der Festkörperstruktur ableitbare Anzahl an Signalen findet sich auch im Lösungszustand wieder. Somit ist die Aminogruppe auch im Lösungszustand als koordiniert anzusehen.

Tab. 46 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei **23**

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]		
Ti1	—	O4	1,813(2)	O1 — Ti1 — O1A	74,04(9)
Ti1	—	O3	1,853(2)	N1 — Ti1 — O2	77,47(10)
Ti1	—	O2	1,877(2)	N1 — Ti1 — O3	172,62(9)
Ti1	—	O1	2,016(2)	O3 — Ti1 — O1	97,23(10)
Ti1	—	O1A	2,0919(19)	O3 — Ti1 — O1A	90,94(9)
Ti1	—	N1	2,298(3)	N1 — Ti1 — O1	83,17(9)
Ti1	...	Ti1A	3,2802(11)	N1 — Ti1 — O1A	82,06(9)
H-Brückenbindung [Å, °]			O3 — Ti1 — O4	98,20(10)	
N1	...	O3A	3,109(3)	O4 — Ti1 — O1A	167,63(10)
H1A	...	O3A	2,26	O2 — Ti1 — O1A	90,11(9)
N1 — H	...	O3A	153,2	Ti1 — O1 — Ti1A	105,96(9)

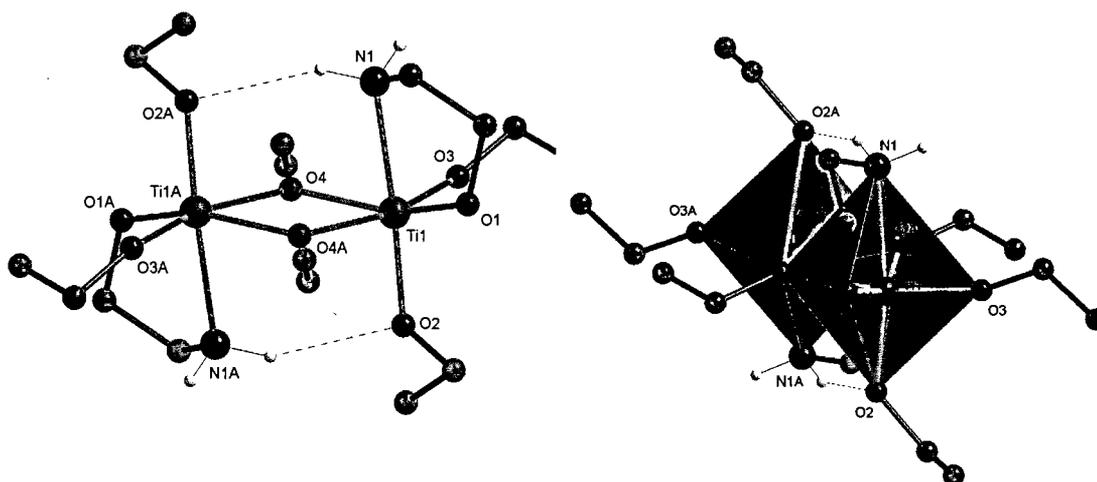
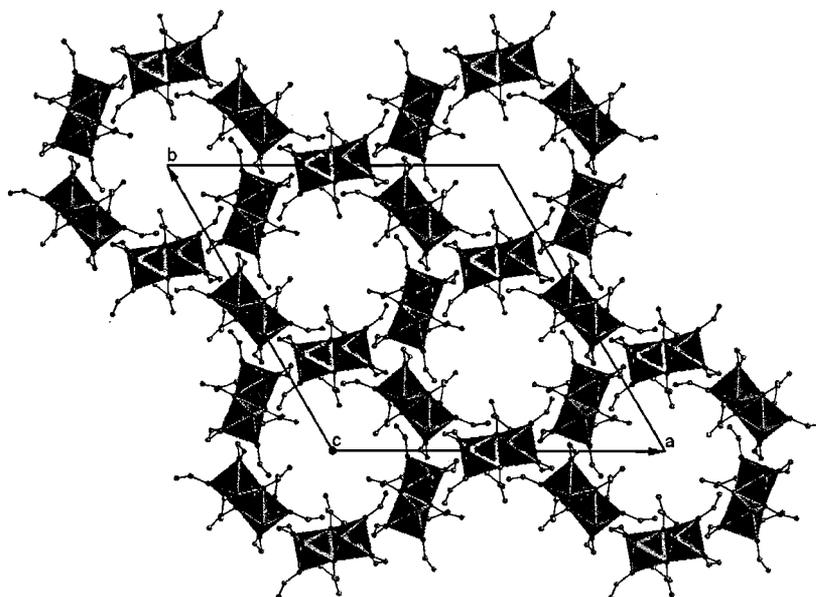
Abb. 63 $Ti_2(O'Pr)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (**23**); Kristallstruktur in Blickrichtung der *a*-Achse

Tab. 47 Kristallographische Daten von **23**

Chemische Formel	Ti ₂ (O ⁱ Pr) ₆ (H ₂ NCH ₂ CH ₂ O) ₂ (23)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	570,47
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2₁/c</i>
Punktgruppensymmetrie	C ₁
a [Å]	11,6856(15)
b [Å]	13,2042(17)
c [Å]	10,8994(14)
α [°]	---
β [°]	115,600(3)
γ [°]	---
V [Å ³]	1516,7(3)
Zellinhalt	2
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,249
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,568
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,47 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Rhomboeder
Kristallabmessungen [mm]	0,76 x 0,56 x 0,35
F(000)	616
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	66,0
Messzeit / Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,8260 / 0,6722
Gemessene Reflexe	4605
Symmetrieunabhängige Reflexe (h)	1765
Reflexe mit I > 2σ(I)	1765
R(int)	0,0669
h =	-13<=h<=11
k =	-15<=k<=15
l =	-9<=l<=12
R1 [I > 2σ(I)] / R (alle Daten)	0,0470 / 0,0596
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 (alle Daten)	0,1066 / 0,1092
GoF	0,910
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	154
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P ₁ P) ² + P ₂ P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P ₁ / P ₂	0,0172 / 0,0000
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,428
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,205
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf_ametha
CCDC-Nummer	245539

Tab. 48 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei **24**

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]			
Ti1	—	O3	1,801(3)	O4 — Ti1 — O4A	73,04(12)	
Ti1	—	O2	1,853(3)	N1 — Ti1 — O1	77,36(13)	
Ti1	—	O1	1,902(3)	N1 — Ti1 — O2	171,96(14)	
Ti1	—	O4	2,016(3)	O2 — Ti1 — O4	99,53(13)	
Ti1	—	O4A	2,058(3)	O2 — Ti1 — O4A	90,24(13)	
Ti1	—	N1	2,273(4)	N1 — Ti1 — O4	81,77(13)	
Ti1	...	Ti1A	3,2741(14)	N1 — Ti1 — O4A	82,53(13)	
H-Brückenbindung [Å, °]			O2 — Ti1 — O3	97,61(15)		
N1	...	O2A	3,118(5)	O3 — Ti1 — O4A	165,34(14)	
H1A	...	O2A	2,26	O1 — Ti1 — O4A	90,85(13)	
N1 — H	...	O2A	154,4	Ti1 — O4 — Ti1A	106,96(12)	

Abb. 64 $Ti_2(OEt)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (**24**) in verschiedener OrientierungAbb. 65 Die Kristallstruktur von $Ti_2(OEt)_6(H_2NCH_2CH_2O)_2$ (**24**) in Blickrichtung der c-Achse

Tab. 49 Kristallographische Daten von **24**

Chemische Formel	Ti ₂ (OEt) ₆ (H ₂ NCH ₂ CH ₂ O) ₂ (24)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	486,32
Kristallsystem, Raumgruppe	hexagonal, R-3
Punktgruppensymmetrie	C _i
a [Å]	23,216(3)
b [Å]	---
c [Å]	13,687(3)
α [°]	---
β [°]	---
γ [°]	---
V [Å ³]	6388,7(17)
Zellinhalt	9
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,138
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,596
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,51 / 24,99
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Rhomboeder
Kristallabmessungen [mm]	0,75 x 0,59 x 0,32
F(000)	2340
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	92,2
Messzeit / Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,8322 / 0,6635
Gemessene Reflexe	8592
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	2309
Reflexe mit I > 2σ(I)	2309
R _(int)	0,0511
h =	-27<=h<=26
k =	-27<=k<=27
l =	-12<=l<=16
R1 [I > 2σ(I)] / R (alle Daten)	0,0822 / 0,1023
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 (alle Daten)	0,2309 / 0,2479
GoF	1,049
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	127
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P ₁ P) ² + P ₂ P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P ₁ / P ₂	0,1873 / 0,0000
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,0001
Δρ max [e·Å ⁻³]	1,854
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,78
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf_etameth
CCDC-Nummer	245540

2.5.1.5 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(O^iPr)_4(H_2NCH_2CH_2O)_4$ (25**)**

Die kurzprismatischen farblosen Kristalle von **25** kristallisieren als aminoethanolatverbrückte Dimere der Zusammensetzung $Ti_2(O^iPr)_4(H_2NCH_2CH_2O)_4$ in der triklinen Raumgruppe $P-1$ (Abb. 66). Die Punktgruppensymmetrie der molekularen Struktur lautet C_i . Der Zellinhalt beträgt zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei die Zelle durch zwei kristallographisch verschiedene, jedoch chemisch äquivalente Moleküle eingenommen wird (Abb. 67, Abb. 68). Die zentrale strukturgebende Einheit eines Dimers ist ein zentrosymmetrischer, rhombisch planarer $Ti_2(\mu_2-OCH_2CH_2NH_2)_2$ -Ring, wobei zwei symmetrieäquivalente Ti-Atome über die O-Atome des Aminoethanolatliganden verbrückt werden. Das Stickstoffatom des verbrückenden Aminoethanolatliganden koordiniert nicht an ein Metallatom. Die Ti- μ_2 -O-Abstände betragen 2,023(1) Å (Ti1-O7A) und 2,0230(1) Å (Ti2-O2) für die kürzeren, sowie 2,070(1) Å (Ti1-O7) und 2,076(1) Å (Ti2-O2A) für die längeren Abstände. In einer Ebene des $Ti_2(\mu_2-O)_2$ -Rings liegen in einer Entfernung von durchschnittlich 1,794 Å je eine endständige O^iPr -Gruppe und das Sauerstoffatom einer Aminoethanolatgruppe. Die Ti-O-Bindungslänge zu den O-Atomen der Aminoethanolatliganden beträgt im Mittel 1,879 Å, und ist somit länger als die Abstände zu den axial auf den zentralen Ring stehenden Alkoxogruppen mit durchschnittlich 1,867 Å. Hiermit unterscheidet sich die Struktur von **25** von allen bereits diskutierten verwandten Strukturen; der Abstand $Ti-O_{axial}$ ist hier kürzer als die Abstände der äquatorial stehenden Liganden.

Die ein Metallzentrum chelatisierenden Aminoethanolatliganden binden über das einsame Elektronenpaar der Aminogruppe an das Ti-Atom; die Ti-N-Bindungen stehen axial auf dem $Ti_2(\mu_2-O)_2$ -Ring. Die N-Atome sind durchschnittlich 2,268 Å vom jeweiligen Metallzentrum entfernt. Jede Aminogruppe des chelatisierenden Aminoethanolatliganden bildet als Donor über eines ihrer H-Atome eine Wasserstoffbrückenbindung zu einer axial stehenden Alkoholatgruppe des benachbarten Metallatoms aus. Die Ti-N-Bindungen sind dadurch in Richtung des Schweratomvektors um durchschnittlich 81,12° geneigt. Die als Akzeptor fungierenden Alkoholatgruppen sind hingegen nicht in Richtung der Donorgruppe geneigt; ihre Ti-Ti-O_{axial}-Winkel betragen im Mittel 94,24°. Die langen Donor-Akzeptor-Abstände betragen 3,107(2) Å für N2...O3A und 3,115(2) Å für N1...O5A; die Bindungsstärke ist somit als gering anzusehen.

Die nicht koordinierten Aminogruppen der verbrückenden Aminoethanolatliganden bauen ein kompliziertes System aus Wasserstoffbrückenbindungen sowohl mit der dimeren $Ti_2(O^iPr)_4(H_2NCH_2CH_2O)_4$ -Grundstruktur, als auch mit Methylchloridmolekülen auf. Die NH-Gruppen der Aminogruppen (N3, N4) fungieren als Donor für Wasserstoffbrückenbindungen zu den axialen Alkoholaten (O3, O5). Die N-Atome der nicht koordinierten Aminogruppen sind zusätzlich Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen vom Typ N-H...N deren Donoren die axialen NH-Gruppen (N1, N2) darstellen. Die Donor-Akzeptorabstände betragen für die N-H...O-Wechselwirkungen im Mittel 3,113 Å für die N-H...N-Bindungen durchschnittlich 3,0815 Å; sie sind somit kurz. Des Weiteren finden schwache

Wechselwirkungen mit den Cl-Atomen der als Kristallsolvat eingelagerten Methylenchloridmolekülen statt; die NH-Gruppen der nicht koordinierten Aminoethanolatliganden fungieren als Donor für Wasserstoffbrückenbindungen vom Typ $N-H\cdots Cl$. Die Donor-Akzeptorabstände nehmen dabei Werte zwischen 3,597(2) Å ($N3\cdots Cl2$), und 3,725(2) Å ($N4\cdots Cl2$) an. Alle Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindungen stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur (vgl. Jeffrey & Saenger, 1994). Zusammenfassend fungiert jede NH_2 -Gruppe über je eine NH-Gruppe als Donor für Wasserstoffbrückenbindungen: die axialen Aminogruppen bilden sowohl eine $N-H\cdots O$ - als auch eine $N-H\cdots N$ -Wechselwirkung aus; die nicht koordinierten Aminogruppen bilden neben $N-H\cdots O$ - auch $N-H\cdots Cl$ -Wechselwirkungen aus. Des Weiteren fungieren sie als Akzeptor für die $N-H\cdots N$ -Wechselwirkungen der axialen Aminogruppen.

2.5.1.6 NMR-spektroskopische Untersuchung an 25

Die von der Einkristallstrukturuntersuchung ableitbare Molekülsymmetrie der Verbindung $Ti_2(O^iPr)_4(H_2NCH_2CH_2O)_4$ ist C_i . Demnach werden im Spektrum zwei unterschiedliche Signale für die Alkoholatgruppen und zwei verschiedene Signalsätze für die Aminoalkoholatliganden erwartet. Das Protonenspektrum des gelösten kristallinen Produkts bei Raumtemperatur weist durchwegs breite schlecht aufgelöste Signale auf, die auf inter- und intramolekularen Austausch aller am Molekül vorhandenen Liganden hinweisen.

Im Bereich der Alkoholatliganden sind vier verschiedene Signalgruppen für die gebundenen Alkoxogruppen neben den Signalen für freien Alkohol zu beobachten. Die Signale der CH-Gruppen lassen sich im ^{13}C -HSQC-Spektrum bei chemischen Verschiebungen von 4.82 (^{13}C : 75.4), 4.22 (^{13}C : 74.9), 4.21 (^{13}C : 72.9), 4.16 (^{13}C : 71.3) und 4.00 (^{13}C : 64.1) ppm unterscheiden. Die entsprechenden Methylgruppensignale treten bei 1.32 (^{13}C : 22.8), 1.31 (^{13}C : 29.3), 1.30 (^{13}C : 32.0), 1.24 (^{13}C : 26.2) und 1.19 (^{13}C : 25.3) ppm auf; eine genaue Zuordnung der Signale war aufgrund der starken Signalüberlagerung nicht möglich. Die Signale der $H_2NCH_2CH_2O$ -Gruppen treten als *ein* breites überlagertes Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.99 (^{13}C : 45.2) ppm auf.

Anhand einer COSY-Korrelation sind zwei Signalsets für die NH-Protonen zu erkennen, die große Differenzen in ihren chemischen Verschiebungen aufweisen, was auf Wasserstoffbrückenbindungen hinweist. Die entsprechenden Werte für die Protonen der zwei symmetrieunabhängigen Aminogruppen betragen 4.25/2.27 ppm und 4.10/2.42 ppm. Eine starke Trennung der einer Aminogruppe angehörenden Protonen aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen war auch schon bei $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NCH_2Ph)_2$ (**5**) zu beobachten (vgl. Kapitel 2.1).

Tab. 50 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 25

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]		
Ti1	—	O1	1,794(1)	O7 — Ti1 — O7A	73,05(5)
Ti1	—	O5	1,864(1)	N1 — Ti1 — O4	77,48(5)
Ti1	—	O4	1,883(1)	N1 — Ti1 — O5	172,14(6)
Ti1	—	O7A	2,023(1)	O5 — Ti1 — O7	89,28(5)
Ti1	—	O7	2,070(1)	O5 — Ti1 — O7A	98,05(5)
Ti1	—	N1	2,267(2)	N1 — Ti1 — O7	83,32(5)
Ti1	...	Ti1A	3,2895(6)	N1 — Ti1 — O7A	82,33(5)
Ti2	—	O6	1,794(1)	O5 — Ti1 — O1	96,95(6)
Ti2	—	O3	1,869(1)	O1 — Ti1 — O7	166,71(5)
Ti2	—	O8	1,876(1)	O4 — Ti1 — O7A	155,55(5)
Ti2	—	O2	2,023(1)	Ti1 — O7 — Ti1A	106,95(5)
Ti2	—	O2A	2,076(1)	O2 — Ti2 — O2A	73,11(5)
Ti2	—	N2	2,268(2)	N2 — Ti2 — O8	77,17(6)
Ti2	...	Ti2A	3,2929(6)	N2 — Ti2 — O3	171,84(6)
H-Brückenbindungen [Å, °]			O3 — Ti2 — O2	98,08(5)	
N1	...	O5A	3,115(2)	O3 — Ti2 — O2A	88,47(5)
H104	...	O5A	2,28	N2 — Ti2 — O2	171,84(6)
N1 — H	...	O5A	154,9	N2 — Ti2 — O2A	83,76(5)
			O3 — Ti2 — O6	97,26(6)	
N2	...	O3B	3,107(2)	O6 — Ti2 — O2A	166,70(6)
H101	...	O3B	2,28	O8 — Ti2 — O2A	90,04(5)
N2 — H	...	O3B	154,1	Ti2 — O2 — Ti2A	106,89(5)

Tab. 51 Weitere Wasserstoffbrückenbindungen bei 25

Weitere H-Brückenbindungen [Å, °]							
N3	...	O3B	3,099(2)	N3	...	Cl2C	3,597(2)
H102	...	O3B	2,16	H103	...	Cl2C	2,68
N3 — H	...	O3B	162,4	N3 — H	...	Cl2C	171,9
N4	...	O5	3,126(2)	N4	...	Cl1	3,689(2)
H107	...	O5	2,14	H106	...	Cl1	2,81
N4 — H	...	O5	163	N4 — H	...	Cl1	146,3
N1	...	N4D	3,057(2)	N4	...	Cl2	3,725(2)
H105	...	N4D	2,17	H106	...	Cl2	2,82
N1 — H	...	N4D	163,1	N4 — H	...	Cl2	149,5
N2	...	N3C	3,106(2)				
H100	...	N3C	2,22				
N2 — H	...	N3C	166,9				

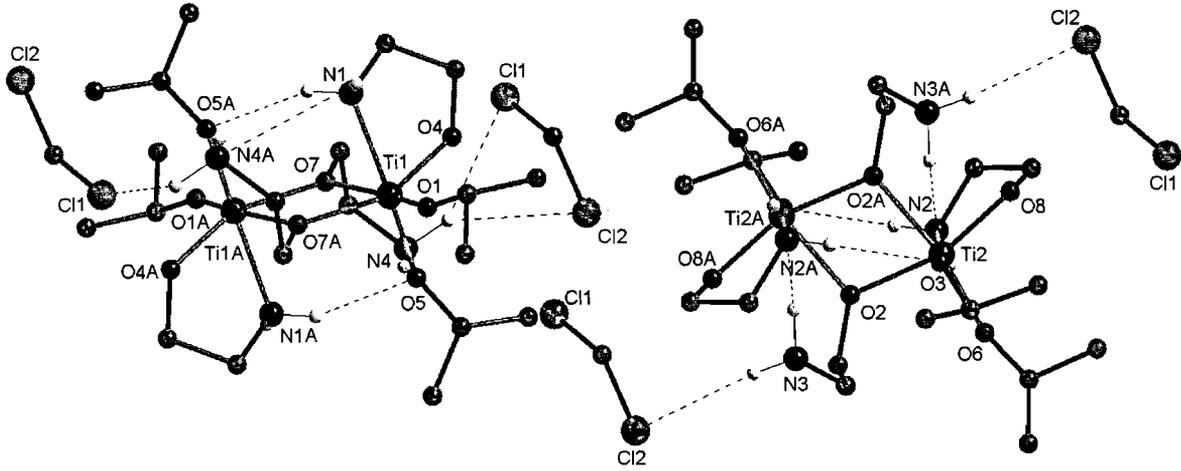


Abb. 66 Die beiden unabhängigen Moleküle von $Ti_2(O^iPr)_4(H_2NCH_2CH_2O)_4$ (**25**)

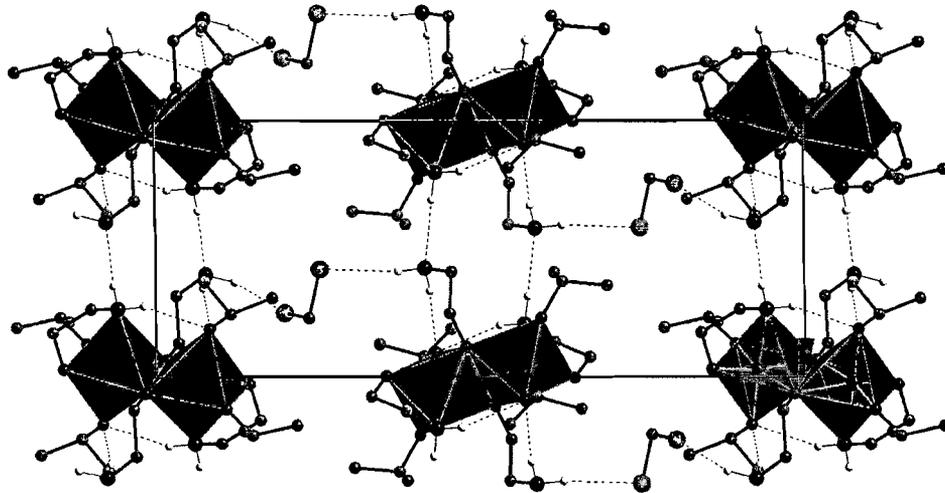


Abb. 67 Die Kristallstruktur von $Ti_2(O^iPr)_4(H_2NCH_2CH_2O)_4$ (**25**) in Blickrichtung der *b*-Achse

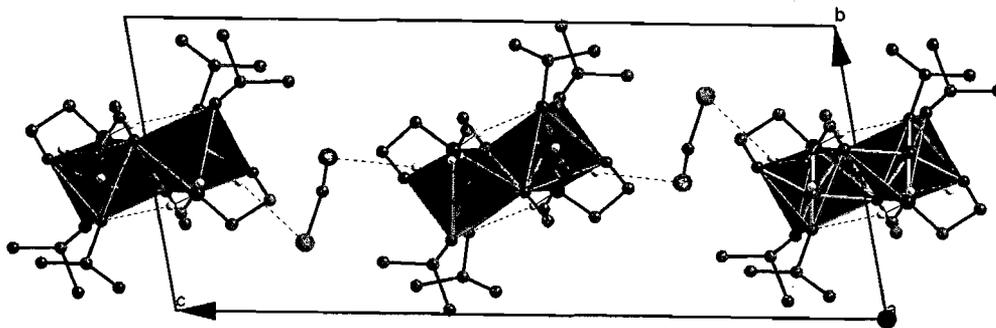


Abb. 68 Die Kristallstruktur von $Ti_2(O^iPr)_4(H_2NCH_2CH_2O)_4$ (**25**) in Blickrichtung der *a*-Achse

Tab. 52 Kristallographische Daten von **25**

Chemische Formel	Ti ₂ (O ⁱ Pr) ₄ (H ₂ NCH ₂ CH ₂ O) ₄ · CH ₂ Cl ₂ (25)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	657,38
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Punktgruppensymmetrie	C _i
a [Å]	8,4731(5)
b [Å]	9,4863(5)
c [Å]	21,6085(12)
α [°]	79,1520(10)
β [°]	88,0210(10)
γ [°]	76,4610(10)
V [Å ³]	1658,33(16)
Zellinhalt (Z)	2
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,317
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,686
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,47 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,32 x 0,28 x 0,20
F(000)	700
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	99,1
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,8750 / 0,8103
Gemessene Reflexe	17688
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	5778
Reflexe mit I > 2σ(I)	5778
R _(int)	0,0231
h =	-10<=h<=10
k =	-11<=k<=11
l =	-25<=l<=25
R1 [I > 2σ(I)], R (alle Daten)	0,0314 / 0,0348
wR2 [I > 2σ(I)], wR2 (alle Daten)	0,0833 / 0,0851
GoF	1,044
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	344
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P1P) ² + P2P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P1 / P2	0,0451 / 0,9161
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,832
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,518
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf412
CCDC-Nummer	---

2.5.2 Die Reaktion von $Zr(OR)_4$ mit 2-Aminoethanol

2.5.2.1 Darstellung von $Zr(OCH_2CH_2NH_2)_4 \cdot 2 {}^iPrOH$ (26) und

$[Zr(OBu)_3(OCH_2CH_2NH_2)]_6 \cdot 2 BuOH$ (27)

Setzt man eine 70-75%ige Lösung von $Zr(O^iPr)_4$ in *n*-Heptan langsam mit vier Äquivalenten 2-Aminoethanol um, so bildet sich unter exothermer Reaktion ein weißer mikrokristalliner Niederschlag. Der Niederschlag wird mit Methylenchlorid aufgenommen, in der Hitze gelöst und für einige Minuten unter Rückfluss erhitzt. Aus der Reaktionslösung kristallisieren nach zwölf Stunden bei 4°C farblose Einkristalle. Das Produkt der Zusammensetzung $Zr(OCH_2CH_2NH_2)_4 \cdot 2 {}^iPrOH$ (26) wird nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid in geringer Ausbeute erhalten; eine spektroskopische Charakterisierung konnte somit nicht durchgeführt werden. Der äquimolare Umsatz der Edukte lieferte lediglich eine klare Reaktionslösung, bei der weder durch Konzentrieren, noch durch Lagerung der Reaktionslösung bei -20°C für einige Monate ein kristallines Produkt erhalten werden konnte. Wird eine 80%ige Lösung von $Zr(O^iBu)_4$ in *n*-BuOH zur Synthese herangezogen, und unter Rühren mit einem leichten Unterschuss an 2-Aminoethanol versetzt, so wird eine klare Reaktionslösung erhalten. Die Lösung wird für einige Minuten am Rückfluss erhitzt und bei -20°C gelagert. Nach etwa zwei Monaten werden wenige farblose, vereinzelt an der Glaswand auftretende Einkristalle der Zusammensetzung $[Zr(OBu)_3(OCH_2CH_2NH_2)]_6 \cdot 2 BuOH$ (27) erhalten.

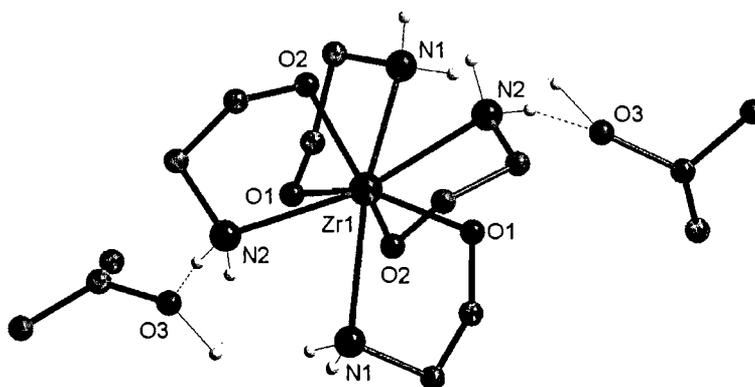
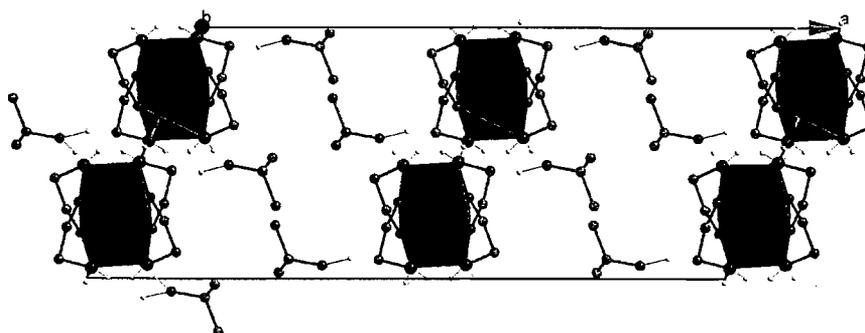
2.5.2.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Zr(OCH_2CH_2NH_2)_4 \cdot 2 {}^iPrOH$ (26)

$Zr(OCH_2CH_2NH_2)_4$ (26) kristallisiert als Monomer in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*; der Zellinhalt beträgt vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 69, Abb. 70). Als geordnet in der Elementarzelle eingebautes Kristallsolvat treten zwei Isopropanolmoleküle pro $Zr(OCH_2CH_2NH_2)_4$ -Molekül auf. Die Herkunft des Alkohols ist vom bei der Synthese verwendeten $Zr(O^iPr)_4$ abzuleiten; durch die Reaktion von Aminoethanol mit $Zr(O^iPr)_4$ wird Isopropanol gebildet, das zumindest teilweise mit dem Zirkonaminoethanolat auskristallisiert. Das Monomer selbst weist die Punktgruppensymmetrie D_2 auf. Das Zr-Atom wird von vier chelatisierenden Aminoethanolatliganden koordiniert. Die interatomaren Zr–O-Abstände zu den zwei symmetrieäquivalenten O2-Atomen betragen 2,117(3) Å; zwei ebenfalls symmetrieäquivalente O1-Atome liegen in einem Abstand von 2,132(3) Å etwas weiter entfernt vor. Die vier durch koordinative Wechselwirkungen an das Metallzentrum gebundenen Aminogruppen betragen zweimal 2,414(3) Å (Zr–N1 / N1A) und 2,433(4) Å (Zr–N2 / N2A). Jeweils eine NH-Gruppe der Aminogruppen bildet als Donor eine schwache Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N–H⋯O zu den O-Atomen des benachbarten Aminoethanolats aus. Die interatomaren Abstände zwischen Donor und Akzeptor betragen für N1⋯O2A 2,985(5) Å, und für N2⋯O2A 3,102(5) Å; die Bindungswinkel N–H⋯O betragen 159,3° und 141,0°. Die verbliebene NH-Gruppe des N2-Atoms fungiert als Donor für eine Wasserstoffbrückenbindung zum Isopropanolsolvat; der Donor-Akzeptorabstand N2⋯O3C

beträgt 3,102(5) Å. Alle Werte stehen mit der Literatur (vgl. Jeffrey & Saenger, 1994) in guter Übereinstimmung.

Tab. 53 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei **26**

Interatomare Abstände [Å]				Bindungswinkel [°]	
Zr1	—	O2, O2A	2,117(3)	O1 — Zr1 — O2	146,48(12)
Zr1	—	O1, O1A	2,132(3)	N1 — Zr1 — O1A	71,74(13)
Zr1	—	N1, N1A	2,414(3)	N1 — Zr1 — O2A	141,71(12)
Zr1	—	N2, N2A	2,433(4)	N1 — Zr1 — N2	70,00(12)
H-Brückenbindungen [Å, °]				O1 — Zr1 — O2A	100,32(12)
N1	...	O2B	2,985(5)	O1 — Zr1 — O1A	88,50(18)
H1A	...	O2B	2,11	O2 — Zr1 — O2A	90,01(16)
N1 — H ... O2B			159,3	O2 — Zr1 — O1A	100,32(12)
N2	...	O2B	3,102(5)	N2 — Zr1 — O1A	140,79(12)
H2B	...	O2B	2,33	N2 — Zr1 — O2A	72,42(12)
N2 — H ... O2B			141	N1 — Zr1 — N1A	135,61(16)
N2	...	O3C	3,025(5)	N2 — Zr1 — N2A	137,94(17)
H2A	...	O3C	2,15		
N2 — H ... O3C			159,6		

Abb. 69 $Zr(H_2NCH_2CH_2O)_4$ (**26**) und die Wechselwirkung mit AlkoholmolekülenAbb. 70 Die Kristallstruktur von $Zr(H_2NCH_2CH_2O)_4$ (**26**) in Blickrichtung der *b*-Achse

Tab. 54 Kristallographische Daten von **26**

Chemische Formel	$Zr(OCH_2CH_2NH_2)_6 \cdot 2 PrOH$ (26)
Formelgewicht [$g \cdot mol^{-3}$]	451,72
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/c$
Punktgruppensymmetrie	$D2$
a [Å]	24,435(3)
b [Å]	8,9629(8)
c [Å]	10,7497(10)
α [°]	---
β [°]	114,108(3)
γ [°]	---
V [Å ³]	2148,9(4)
Zellinhalt (Z)	4
ρ (rönt) [$g \cdot cm^{-3}$]	1,396
μ (MoK α) [mm^{-1}]	0,545
θ - Bereich der Datensammlung [°]	2,45 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	unregelmäßig
Kristallabmessungen [mm]	0,05 x 0,04 x 0,02
F(000)	960
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei $\theta=25^\circ$ [%]	71,5
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9892 / 0,9732
Gemessene Reflexe	3643
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	1359
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1359
$R_{(int)}$	0,056
$h =$	$-28 \leq h \leq 28$
$k =$	$-9 \leq k \leq 10$
$l =$	$-12 \leq l \leq 12$
$R1 [I > 2\sigma(I)]$, R (alle Daten)	0,0482 / 0,0552
$wR2 [I > 2\sigma(I)]$, $wR2$ (alle Daten)	0,1104 / 0,1119
GoF	0,988
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	114
Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (P_1P)^2 + P_2P]$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
P_1 / P_2	0,046900 / 0,000000
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,0001
$\Delta\rho$ max [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0,715
$\Delta\rho$ min [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-0,544
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf131
CCDC-Nummer	---

2.5.2.3 Kristallstrukturuntersuchung an $[Zr(OBu)_3(OCH_2CH_2NH_2)]_6 \cdot 2 BuOH$ (27)

Verbindung **27** kristallisiert als sechskerniges Molekül der Zusammensetzung $Zr_6(OBu)_{18}(OCH_2CH_2NH_2)_6$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei als Kristallsolvat zwei Butanolmoleküle auftreten, die in Wechselwirkung mit dem Hexamer stehen (Abb. 71). Der Zellinhalt beträgt zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 72). Die Punktgruppensymmetrie des Moleküls ist C_i . Drei kristallographisch verschiedene Zr-Atome weisen drei verschiedene Koordinatsumgebungen auf. Bei Betrachtung der Schweratomvektoren zwischen den Zr-Atomen ist eine zick-zack-förmige Abfolge zu erkennen. Zwei symmetrieäquivalente Zr3-Atome sind über zwei verbrückende O-Atome (Zr3–O1: 2,183(2) Å; Zr3–O1A: 2,213(2) Å) der Aminoethanolatliganden verbunden; die Geometrie des zentralen Zr_2O_2 -Rings ist somit leicht asymmetrisch. Die Aminogruppen der verbrückenden Aminoethanolatliganden binden jeweils über eine koordinative Bindung an die Zr3-Atome. Die Zr3–N3-Abstände betragen 2,454(3) Å. Pro Zr3-Atom sind zwei Butanolatliganden mit Zr–O-Abständen von 1,972(2) Å (O2) und 1,994(2) Å (O13) gebunden.

Des Weiteren bindet das Zr3-Atom zu den Sauerstoffatomen zweier verbrückender Aminoethanolatliganden, die die siebenfache Koordination in Form einer stark verzerrt pentagonalen Bipyramide des Zr3-Atoms vervollständigen. Die entsprechenden Abstände betragen 2,199(2) Å (Zr3–O12) und 2,215(2) Å (Zr3–O11). Diese beiden Aminoethanolatliganden verbinden das Zr3-Atom mit dem Zr1-Atom, das ebenfalls eine Koordinationszahl von sieben aufweist. Beide Aminogruppen der verbrückenden Liganden binden an das Zr1-Atom. Die Bindungslängen betragen 2,348(3) Å für Zr1–N2, und 2,381(3) Å für Zr1–N1. Eine weitere Bindung wird zu einer Butanolatgruppe ausgebildet, die in einem Abstand von 1,960(2) Å von Zr1 entfernt vorliegt. Die Koordination des Zr1-Atoms wird durch Verknüpfung mit dem Zr2-Atom über zwei verbrückende Butanolatliganden vervollständigt. Die interatomaren Abstände betragen 2,106(2) Å für Zr1–O5, und 2,159(2) Å für Zr1–O9.

Das Zr2-Atom ist ausschließlich von Butanolatliganden oktaedrisch koordiniert, wobei die $Zr2-\mu_2O$ -Abstände mit 2,193(2) Å für Zr2–O9, und mit 2,260(2) Å für Zr2–O5 länger als die übrigen Abstände zu den ausschließlich endständigen Butanolatliganden sind. Die Zr–O-Bindungslängen zu den endständigen Gruppen sind auffällig heterogen; so liegen zwei Alkoholatgruppen *trans* zu den verbrückenden Alkoholaten; ihre Abstände betragen 1,951(2) Å (Zr2–O4) und 1,958(2) Å (Zr2–O8). Zwei Weitere sind mit 2,056(2) Å (Zr2–O7) und 2,124(2) Å (Zr2–O6) länger.

Das O7-Atom fungiert als Akzeptor für eine Wasserstoffbrückenbindung (N1–H \cdots O7); der Donor-Akzeptorabstand ist mit 2,791(4) Å kurz. Das noch weiter vom Metallzentrum entfernte O6-Atom, seine Bindungslänge liegt in etwa im Bereich von koordinativ gebundenen Alkohol, übt eine Akzeptorfunktion für die N2–H \cdots O6-Wasserstoffbrückenbindung aus. Der Donor-Akzeptorabstand beträgt 2,976(4) Å; der N–H \cdots O-Bindungswinkel beträgt 151,6°. Des Weiteren fungiert das verbleibende einsame Elektronenpaar als

Akzeptor für eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ $O-H\cdots O$ zu einem in einer Entfernung von $2,677(4) \text{ \AA}$ ($O6\cdots O16$) auftretenden freien Butanolmoleküls.

Die Gesamtstruktur des Moleküls lässt sich als aus einer tetrameren aminoethanolatverbrückten Zr-Butanolatgrundstruktureinheit aufgebaut beschreiben an deren Rand zwei $Zr(OBu)_4$ -Moleküle über OR-Brücken koordiniert sind.

Interessant ist, dass die Anbindung der Aminogruppen an das jeweilige Metallzentrum in den beiden durch Aminoethanolate verbrückten dimeren Untereinheiten nicht gleichartig erfolgt.

2.5.2.4 NMR-spektroskopische Untersuchung an 27

Ausgehend von der aus der Röntgenstrukturanalyse abgeleiteten Punktgruppensymmetrie des Moleküls von C_i , werden im NMR-Spektrum acht verschiedene Butanolatliganden neben den Signalen von freiem Butanol erwartet. Das Protonenspektrum bei Raumtemperatur zeigt jedoch lediglich eine überlagerte Signalgruppe für alle am Molekül auftretenden Butanolatgruppen in Form von breiten Signalen.

Von 4.35 bis 3.83 ppm tritt als breites Signal die OCH_2 -Gruppe der Aminoethanolatliganden auf; die chemische unterschiedlichen Liganden können somit im Spektrum nicht unterschieden werden. Die über ein ^{13}C -HSQC-Spektrum feststellbare Verschiebung aller OCH_2 -Gruppen beträgt 68.73 ppm. Bei einer chemischen Verschiebung von 3.69 (^{13}C : 62.9) ppm kommt das Signal der OCH_2 -Gruppe der Butanolatliganden zu liegen. Die den Aminoethanolatliganden angehörende NH_2CH_2 -Gruppe liefert bei höherem Feld ein ebenfalls breites Signal von 3.25 bis 2.69 ppm. Die entsprechende ^{13}C -NMR-Verschiebung beträgt 44.5 ppm. Die OCH_2CH_2 -Gruppe kommt bei 1.54 (^{13}C : 37.4) ppm zu liegen; die darauffolgende $OCH_2CH_2CH_2$ -Gruppe tritt bei einer chemischen Verschiebung von 1.38 (^{13}C : 19.2) ppm auf. Die Methylgruppen der Alkoholatliganden kommen bei 0.94 (^{13}C : 14.2) ppm zu liegen. Aus den bei Raumtemperatur ermittelten Spektren konnte keine strukturelle Information über das Vorliegen des Moleküls in Lösung gewonnen werden. Die Überlagerung aller im Protonenspektrum auftretenden Signale ist auf raschen inter- und intramolekularen Austausch zwischen verschiedenen Ligandenpositionen zurückzuführen.

Tab. 55 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 27

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]		
Zr1	—	O10	1,960(2)	O5 — Zr1 — O9	72,85(8)
Zr1	—	O5	2,106(2)	N1 — Zr1 — O11	70,45(8)
Zr1	—	O11	2,147(2)	N1 — Zr1 — N2	150,40(9)
Zr1	—	O9	2,159(2)	N2 — Zr1 — O5	87,45(9)
Zr1	—	O12	2,176(2)	N2 — Zr1 — O9	74,72(8)
Zr1	—	N2	2,348(3)	N1 — Zr1 — O5	84,61(9)
Zr1	—	N1	2,381(3)	N1 — Zr1 — O9	75,69(9)
Zr1	—	Zr2	3,5473(5)	O11 — Zr1 — O12	68,00(7)
Zr1	—	Zr3	3,6352(4)	N1 — Zr1 — O10	91,39(10)
Zr2	—	O4	1,951(2)	N2 — Zr1 — O10	89,23(10)
Zr2	—	O8	1,958(2)	Zr2 — O5 — Zr1	108,63(8)
Zr2	—	O7	2,056(2)	Zr2 — O9 — Zr1	109,17(9)
Zr2	—	O6	2,124(2)	Zr1 — O11 — Zr3	112,88(8)
Zr2	—	O9	2,193(2)	Zr1 — O12 — Zr3	112,37(9)
Zr2	—	O5	2,260(2)	O5 — Zr2 — O9	69,31(7)
Zr3	—	O2	1,972(2)	O7 — Zr2 — O4	93,92(11)
Zr3	—	O13	1,994(2)	O7 — Zr2 — O8	94,57(11)
Zr3	—	O1	2,183(2)	O7 — Zr2 — O6	167,99(9)
Zr3	—	O12	2,199(2)	O6 — Zr2 — O5	85,31(8)
Zr3	—	O1A	2,213(2)	O6 — Zr2 — O9	84,74(8)
Zr3	—	O11	2,215(2)	O7 — Zr2 — O5	84,03(9)
Zr3	—	N3	2,454(3)	O7 — Zr2 — O9	86,34(9)
H-Brückenbindungen [Å, °]			O8 — Zr2 — Zr1	128,10(8)	
O16	...	O6	2,677(4)	O4 — Zr2 — Zr1	128,07(7)
H100	...	O6	1,88	O1 — Zr3 — O1A	64,49(9)
N1 — H	...	O6	157,5	O11 — Zr3 — O12	66,42(7)
N2	...	O6	2,976(4)	N3 — Zr3 — O11	72,16(8)
H6B	...	O6	2,13	N3 — Zr3 — O12	79,65(8)
N2 — H	...	O6	151,6	O13 — Zr3 — O11	83,48(8)
N1	...	O7	2,791(4)	O13 — Zr3 — O12	104,41(8)
H3A	...	O7	1,91	N3 — Zr3 — O2	78,68(10)
N1 — H	...	O7	159,7	N3 — Zr3 — O13	151,43(9)
N3	...	O10	3,054(4)	O13 — Zr3 — O2	88,24(9)
H200	...	O10	2,16	Zr2 — Zr1 — Zr3	135,451(11)
N3 — H	...	O10	165	Zr1A — Zr2 — Zr1	

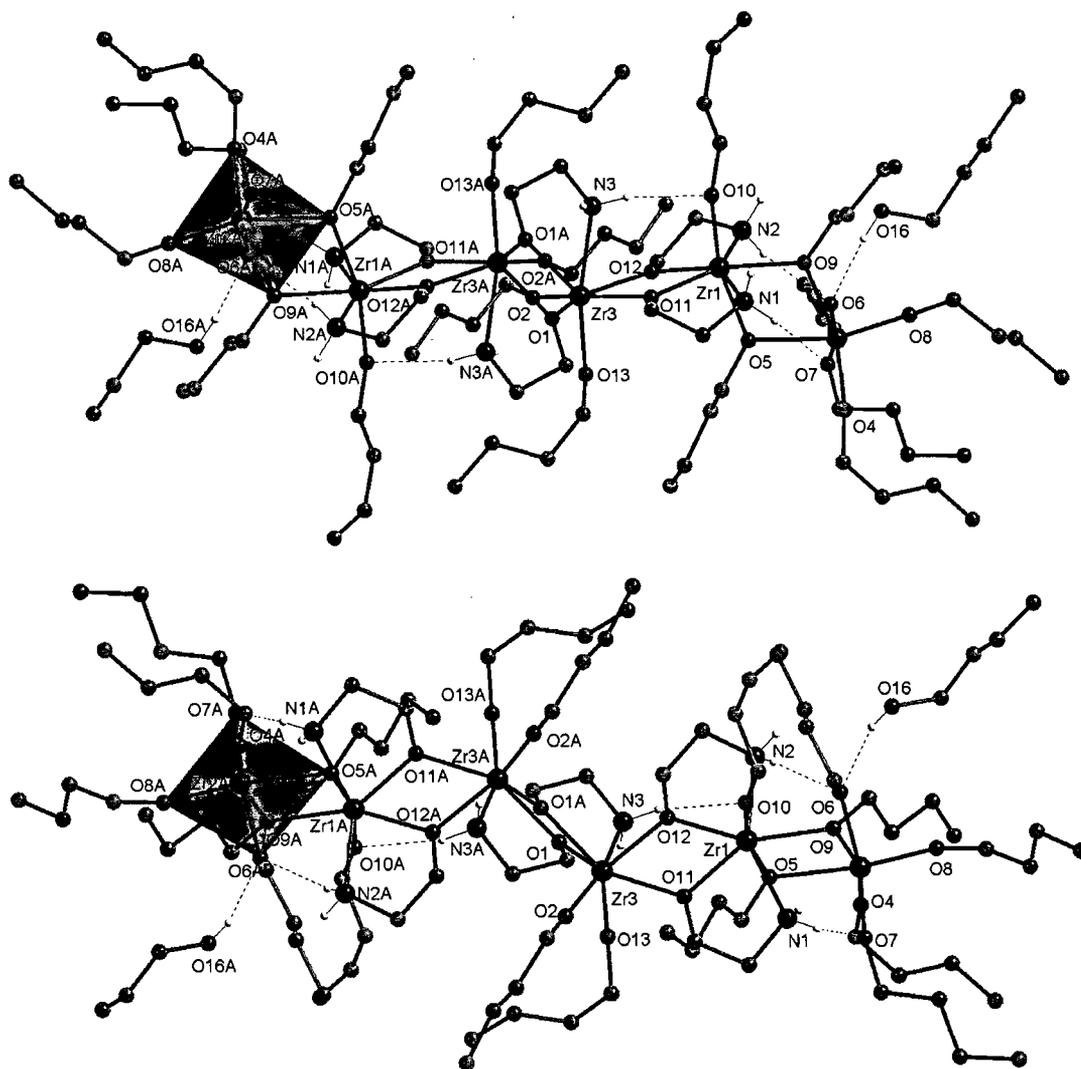


Abb. 71 $[Zr(OBu)_3(OCH_2CH_2NH_2)_6] \cdot 2 BuOH$ (**27**) in verschiedener Orientierung

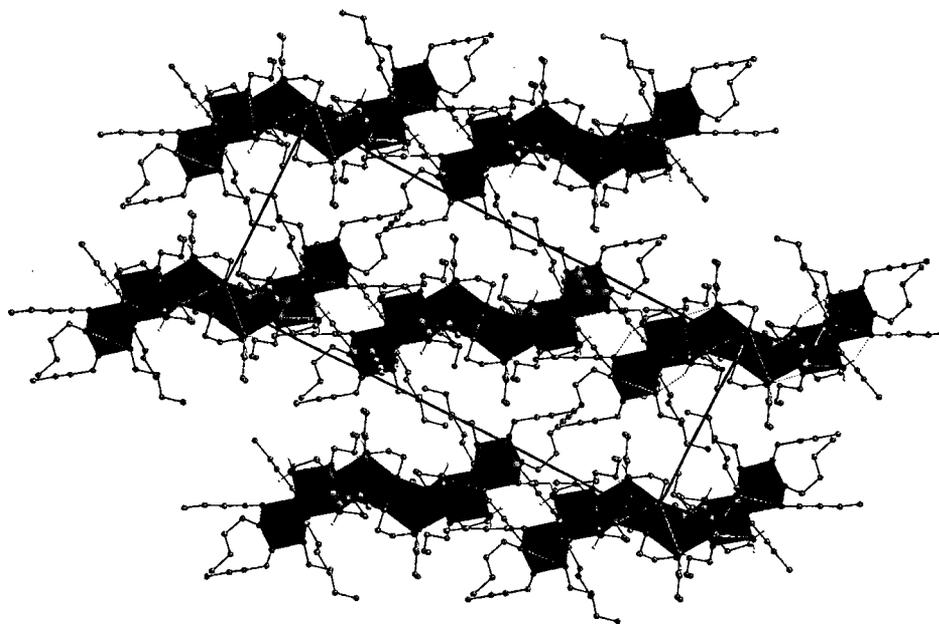


Abb. 72 Die Kristallstruktur von $[Zr(OBu)_3(OCH_2CH_2NH_2)_6] \cdot 2 BuOH$ (**27**) in Blickrichtung der *b*-Achse

Tab. 56 Kristallographische Daten von **27**

Chemische Formel	[Zr(OBu) ₃ (OCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₆ · 2 BuOH (27)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	2372,04
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2₁/n</i>
Punktgruppensymmetrie	C ₁
a [Å]	12,2685(10)
b [Å]	17,8016(14)
c [Å]	30,316(2)
α [°]	---
β [°]	90,419(2)
γ [°]	---
V [Å ³]	6620,9(9)
Zellinhalt (Z)	2
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,190
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,513
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,38 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,24 x 0,23 x 0,21
F(000)	2520
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit [%]	99,6
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,8999 / 0,8868
Gemessene Reflexe	35554
Symmetrieunabhängige Reflexe	11623
Reflexe mit I > 2σ(I)	11623
R(int)	0,0333
h =	-14<=h<=14
k =	-21<=k<=20
l =	-36<=l<=27
R1 [I > 2σ(I)], R (alle Daten)	0,0396 / 0,0527
wR2 [I > 2σ(I)], wR2 (alle Daten)	0,1034 / 0,1101
GoF	1,069
Variable Parameter (p)	586
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P ₁ P) ² + P ₂ P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P ₁ / P ₂	0,063600 / 1,293700
Anzahl der Einschränkungen	680
(Δ/σ) max	< 0,0001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,729
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,524
Anmerkungen	
Art der Einschränkungen	DELU, ISOR, SIMU
Identifikationsbez. / CCDC-Nr.	hf122 / ---

2.5.3 Die Reaktion von $Ti(OR)_4$ mit 1-Amino-2-propanol und Alaninol

2.5.3.1 Darstellung von $Ti_2(O^iPr)_6(OCHCH_3CH_2NH_2)_2$ (**28**) und

$Ti_2(O^iPr)_6(OCH_2CHCH_3NH_2)_2$ (**29**)

Setzt man $Ti(O^iPr)_4$ mit (S)-(+)-1-Amino-2-propanol in einem äquimolaren Verhältnis um so wird unter exothermer Reaktion ein amorpher weißer Niederschlag erhalten. Der Niederschlag wird mit geringen Mengen Toluol aufgenommen und fünf Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach vier Tagen bei 4°C werden farblose kurz-prismatische Kristalle von **28** erhalten und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an kristallinem $Ti_2(O^iPr)_6(OCHCH_3CH_2NH_2)_2$ (**28**) beträgt 77%. In analoger Weise wird durch Umsetzen von $Ti(O^iPr)_4$ mit L-Alaninol ((S)-(+)-2-Amino-1-propanol) zu gleichen Teilen unter exothermer Reaktion das Auskristallisieren von zart rosa gefärbten rhomboedrischen Kristallen der Zusammensetzung $Ti_2(O^iPr)_6(OCH_2CHCH_3NH_2)_2$ (**29**) erreicht. Die Kristalle werden im Vakuum getrocknet; die Ausbeute beträgt 81% kristallines Produkt.

2.5.3.2 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_2(O^iPr)_6(R)_2$ R= 1-Amino-2-propanol (**28**),

Alaninol (**29**)

Die Verbindungen **28** und **29** kristallisieren, bedingt durch den chiralen Liganden, in der monoklinen azentrischen Raumgruppe $P2_1$. Der Zellinhalt beträgt in beiden Fällen zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Punktgruppensymmetrie der alkoholatverbrückten Verbindungen $Ti_2(O^iPr)_6(ORNH_2)_2$ ist C_1 . Je zwei kristallographisch unabhängige Ti-Atome sind über verbrückende O^iPr -Gruppen miteinander zu einem rhombisch planaren $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring verknüpft. Die entsprechenden Ti–O-Abstände betragen im Mittel 2,009 Å und 2,108 Å für **28**; die entsprechenden Werte für Verbindung **29** liegen bei 2,007 Å und bei 2,049 Å, und zeigen die leicht asymmetrische Natur des Rings an (Abb. 73, Abb. 74, Abb. 75).

Jedes Ti-Atom bindet des weiteren zu zwei endständigen Alkoholatgruppen sowie zu beiden Enden des Aminoethanolatliganden. Die Ti–O-Abstände zu den in einer Ebene mit dem $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring liegenden Alkoholatgruppen sind mit durchschnittlich 1,808 Å (**28**) und 1,815 Å (**29**) am kürzesten. Die in *trans*-Orientierung axial auf den Ring stehenden Alkoholatgruppen kommen mit durchschnittlich 1,841 Å bei **28** und 1,843 Å bei **29** weitaus näher am Metallzentrum zu liegen als die Sauerstoffatome der chelatisierend angebotenen Aminoethanolatgruppen; das entsprechende O-Atom ist im Mittel 1,870 Å bei **28** und 1,880 Å bei **29** vom Zentralatom entfernt. Die Aminogruppen koordinieren an das Metallzentrum, wobei die Ti–N-Bindungen um Winkelbeträge von durchschnittlich 80,89° bei **28** und 81,19° bei **29** in Richtung des Schweratomvektors geneigt sind. Die als Akzeptor fungierenden Alkoholatgruppen sind nicht in Richtung der Donorgruppe geneigt. Die Ti–N-Abstände betragen im Mittel 2,285 Å für Verbindung **28**, und 2,291 Å für Verbindung **29**; die Aminogruppen stehen zueinander *trans*.

Je eine N-H-Gruppe der ausschließlich axial auf dem $Ti_2(\mu_2-O^iPr)_2$ -Ring stehenden Aminogruppen bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem ebenfalls axial stehenden Alkoholatliganden. Die Donor-Akzeptorabstände betragen im Mittel 3,193 Å bei **28** und 3,157 Å bei **29**, und sind somit von geringer Bindungsstärke. Die entsprechenden Bindungswinkel liegen im zu erwartenden Bereich und stehen mit der kristallchemischen Erfahrung in Übereinstimmung. Zusammenfassend lassen sich die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen als zwei stark verzerrte, miteinander über eine gemeinsame Kante verknüpfte $[TiO_5N]$ -Oktaeder beschreiben.

2.5.3.3 NMR-spektroskopische Untersuchung an 28

Wegen der chiralen 1-Amino-2-propanolliganden, wurde auch im Lösungszustand das Vorliegen der Punktgruppensymmetrie C_1 angenommen. So werden im Protonenspektrum sechs verschiedene Alkoholatsignale erwartet. Des Weiteren sollten die beiden chiralen 1-Amino-2-propanolatliganden voneinander unterscheidbar sein. Das Protonenspektrum der in $CDCl_3$ gelösten getrockneten Kristalle von **28** weist starke Signalüberlagerungen auf; eine genaue Zuordnung konnte somit nicht durchgeführt werden. Im Methingruppenbereich des Protonenspektrums finden sich die Alkoholatsignale mit den Signalen der Methingruppe des Aminoalkoholats überlagert. Anhand von verschiedenen 2D-NMR-Techniken lassen sich vier verschiedene 1-Amino-2-propanolatliganden unterscheiden (Tab. 58). Die Methylgruppensignale des Aminoalkoholats sind aufgrund von Signalüberlagerung jedoch nur in zwei Fällen zu beobachten. Die Protonen der Aminogruppen können nicht von den anderen im Spektrum vorhandenen Signalen getrennt werden. Des Weiteren können lediglich zwei Alkoholatliganden und ein Signal für ungebundenen Alkohol beobachtet werden; alle diese Signale tauschen sowohl untereinander als auch mit den Signalen des Alkohols aus. Die erhaltenen Ergebnisse können von unterschiedlichen Konformationen des Dimers abgeleitet werden, die zu einer Vervielfachung der Signale der Aminoalkoholatliganden führen können. Das Vorliegen von verschiedenen molekularen Spezies im Lösungszustand kann nicht genausowenig ausgeschlossen werden ebenso wie das sehr wahrscheinliche Vorliegen von Koordinations-/Dekoordinationsgleichgewichten.

2.5.3.4 NMR-spektroskopische Untersuchung an 29

Bedingt durch den chiralen Liganden wird auch hier im Lösungszustand die Molekülsymmetrie C_1 angenommen. So werden sechs verschiedene Alkoholatsignale, sowie zwei verschiedene Signale für den Alaninolatligenanten erwartet. Wie auch bei Verbindung **28** weist das Protonenspektrum der in $CDCl_3$ gelösten getrockneten Kristalle eine komplizierte Überlagerung von breiten Signalen über den gesamten zu untersuchenden Bereich auf, die eine Zuordnung der Signale erschwert. In einem ^{13}C -HSQC-Spektrum können die Signale von vier bis fünf Alkoholatliganden beobachtet werden; bei dreien ist eine Zuordnung zu den entsprechenden Methylgruppensignalen möglich (Tab. 61). Des Weiteren tritt die Signalgruppe von freiem Alkohol auf. Vier verschiedene Alaninolatligenanten können im

Spektrum unterschieden werden; interessant sind die großen Verschiebungsdifferenzen der Protonensignale der Aminogruppen die auf Wasserstoffbrückenbindungen hinweisen. Das Auftreten von vielen verschiedenen Signalen der Liganden kann von unterschiedlichen Konformationen der dimeren Struktureinheit abgeleitet werden. Das Vorliegen von anderen molekularen Spezies kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Am wahrscheinlichsten ist das Vorliegen von Koordinations-/Dekoordinationsgleichgewichten.

Tab. 57 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei **28**

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]		
Ti1	—	O8	1,813(2)	O4 — Ti1 — O3	73,56(8)
Ti1	—	O5	1,838(2)	N1 — Ti1 — O7	75,79(10)
Ti1	—	O7	1,867(2)	N1 — Ti1 — O5	169,77(11)
Ti1	—	O4	2,004(2)	O5 — Ti1 — O4	98,68(10)
Ti1	—	O3	2,112(2)	O5 — Ti1 — O3	89,75(10)
Ti1	—	N1	2,292(3)	N1 — Ti1 — O4	83,62(10)
Ti1	...	Ti2	3,298(1)	N1 — Ti1 — O3	81,32(10)
Ti2	—	O6	1,802(2)	O5 — Ti1 — O8	100,31(12)
Ti2	—	O2	1,844(2)	O8 — Ti1 — O3	166,77(11)
Ti2	—	O1	1,873(2)	O7 — Ti1 — O3	89,55(9)
Ti2	—	O3	2,014(2)	Ti1 — O4 — Ti2	106,77(8)
Ti2	—	O4	2,104(2)	O4 — Ti2 — O3	73,52(8)
Ti2	—	N2	2,278(3)	N2 — Ti2 — O1	76,67(11)
				N2 — Ti2 — O6	173,01(11)
H-Brückenbindungen [Å, °]				O6 — Ti2 — O3	100,15(10)
N1	...	O6	3,302(4)	O6 — Ti2 — O4	93,25(11)
H1B	...	O6	2,63	N2 — Ti2 — O3	83,76(10)
N1 — H ... O6		130,6		N2 — Ti2 — O4	82,25(10)
				O6 — Ti2 — O2	99,77(12)
N2	...	O5	3,083(4)	O2 — Ti2 — O4	164,00(11)
H2D	...	O5	2,24	O1 — Ti2 — O4	91,83(9)
N2 — H ... O5		152,2		Ti2 — O3 — Ti1	106,10(8)

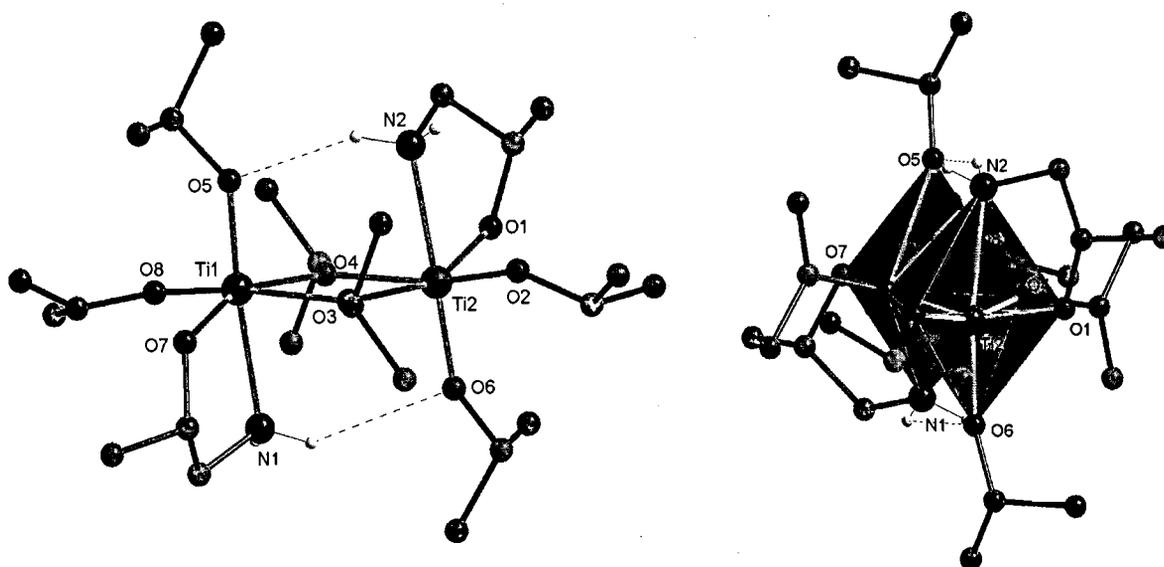
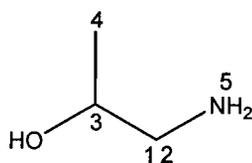


Abb. 73 $Ti_2(O^iPr)_6(OCH_2CH_2NH_2)_2$ (**28**) in verschiedener Orientierung

Tab. 58 NMR-spektroskopische Daten von **28**; Aminoalk= 1-Amino-2-propanol, IP= Isopropanolat, Alkohol= Isopropanol

1H ^{13}C	1	2	3	4	5
Aminoalk 1	3.30 48.7	2.74	4.74 75.9	1.23 19.7	n.b.
Aminoalk 2	3.00 51.6	2.86	4.62 76.5		n.b.
Aminoalk 3	3.00 49.8	2.86	4.58 76.2		n.b.
Aminoalk 4	3.14 50.9	2.59	4.35 75.8	1.13 21.8	n.b.
IP 1	4.69 73.15	1.23 25.4	Alle CH-Signale sind überlagert. freier Alkohol im Überschuss		
IP 2	4.59 76.47	1.27 26.5			
Alkohol	4.03 64.5	1.26 26.6			



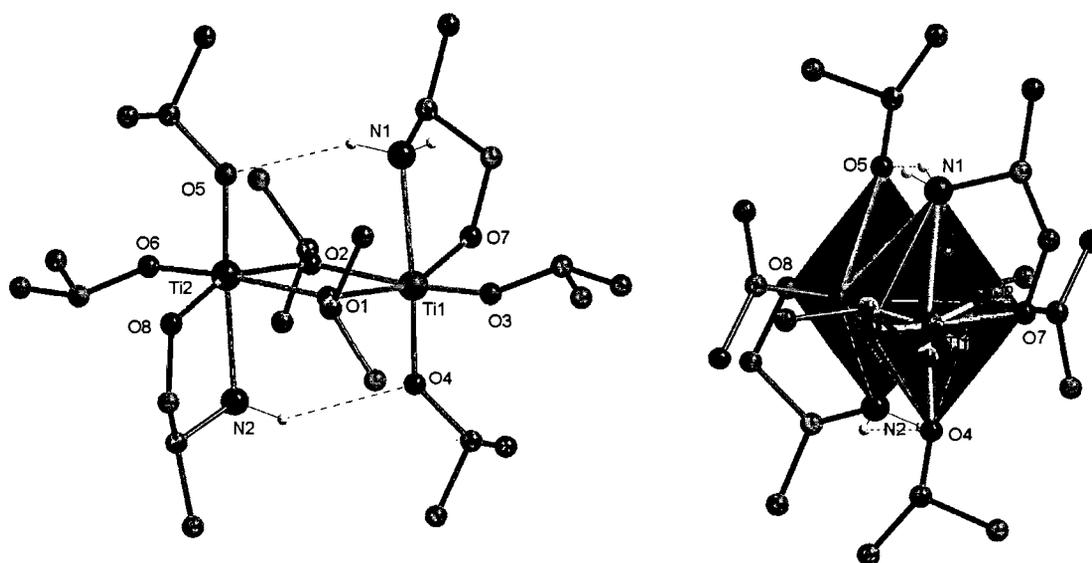
1-Amino-2-propanol

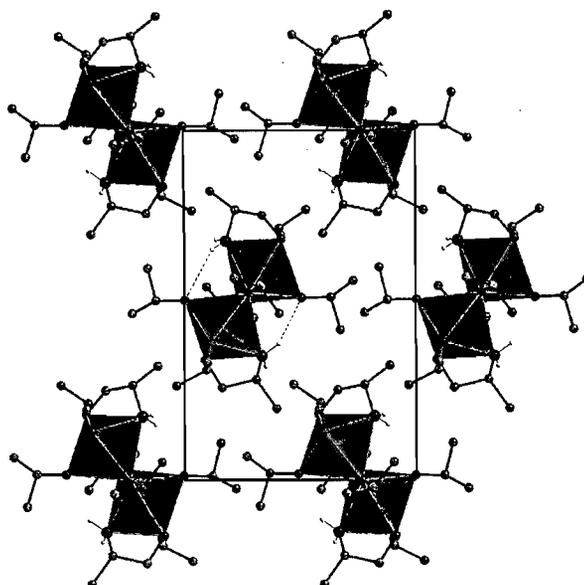
Tab. 59 Kristallographische Daten von **28**

Chemische Formel	Ti ₂ (O ⁱ Pr) ₆ (OCHCH ₃ CH ₂ NH ₂) ₂ (28)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	598,52
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁
Punktgruppensymmetrie	C ₁
a [Å]	9,5968(5)
b [Å]	12,7130(6)
c [Å]	13,6417(7)
α [°]	---
β [°]	92,2390(10)
γ [°]	---
V [Å ³]	1663,07(14)
Zellinhalt (Z)	2
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,195
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,521
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,12 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Rhomboeder
Kristallabmessungen [mm]	0,20 x 0,09 x 0,08
F(000)	648
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	99,7
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9595 / 0,9030
Gemessene Reflexe	13465
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	5757
Reflexe mit I > 2σ(I)	5757
R _(int)	0,0205
h =	-11<=h<=11
k =	-15<=k<=15
l =	-16<=l<=16
R1 [I > 2σ(I)], R (alle Daten)	0,0368 / 0,0400
wR2 [I > 2σ(I)], wR2 (alle Daten)	0,0964 / 0,0984
GoF	1,055
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	325
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P1P) ² + P2P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P ₁ / P ₂	0,051700 0,643400
Anzahl der Einschränkungen	1
(Δ/σ) max	< 0,001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,572
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,275
Anmerkungen	
Art der Einschränkungen	TWIN (Flack=0,00(0))
Identifikationsbez./ CCDC-Nr.	hf112 / ---

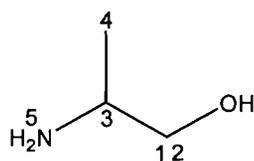
Tab. 60 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei **29**

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]		
Ti1	—	O3	1,820(2)	O2 — Ti1 — O1	73,04(8)
Ti1	—	O4	1,838(3)	N1 — Ti1 — O7	76,72(10)
Ti1	—	O7	1,882(3)	N1 — Ti1 — O4	171,45(10)
Ti1	—	O1	2,011(2)	O4 — Ti1 — O2	90,91(10)
Ti1	—	O2	2,097(2)	O4 — Ti1 — O1	98,52(12)
Ti1	—	N1	2,300(3)	N1 — Ti1 — O2	81,62(10)
Ti1	...	Ti2	3,290(2)	N1 — Ti1 — O1	83,33(11)
Ti2	—	O6	1,809(2)	O4 — Ti1 — O3	98,33(11)
Ti2	—	O5	1,847(2)	O3 — Ti1 — O1	96,15(10)
Ti2	—	O8	1,878(2)	O7 — Ti1 — O1	156,51(10)
Ti2	—	O2	2,002(2)	Ti1 — O1 — Ti2	106,77(10)
Ti2	—	O1	2,087(2)	O1 — Ti2 — O2	73,43(8)
Ti2	—	N2	2,282(3)	N2 — Ti2 — O8	76,32(10)
H-Brückenbindungen [Å, °]			N2 — Ti2 — O5	171,52(9)	
N1	...	O5	3,122(4)	O5 — Ti2 — O1	90,17(9)
H1D	...	O5	2,27	O5 — Ti2 — O2	98,28(11)
N1 — H ... O5		153,4	N2 — Ti2 — O1	82,72(10)	
			N2 — Ti2 — O2	84,15(10)	
			O5 — Ti2 — O6	98,41(10)	
N2	...	O4	3,191(4)	O6 — Ti2 — O2	96,52(10)
H2E	...	O4	2,48	O8 — Ti2 — O2	155,80(9)
N2 — H ... O4		134,3	Ti2 — O2 — Ti1	106,76(9)	

Abb. 74 $Ti_2(O'Pr)_6(OCH_2CHCH_3NH_2)_2$ (**29**) in verschiedener Orientierung

Abb. 75 $Ti_2(O'Pr)_6(OCH_2CHCH_3NH_2)_2$ (**29**) in Blickrichtung der *b*-AchseTab. 61 NMR-spektroskopische Daten von **29**; IP= Isopropanolat, Alkohol= Isopropanol

1H ^{13}C	1	2	3	4	5
Alaninol 1	4.40 76.6	3.82	3.49 50.9	1.15 19.2	2.04 3.47
Alaninol 2	4.23 75.5	3.92	3.20 51.2	1.14 19.4	2.91 3.18
Alaninol 3	4.14 77.2	3.87	3.32 52.8	1.21 19.3	1.47 4.12
Alaninol 4	4.02 77.5	3.94	3.49 52.3	1.19 19.7	n.b.
IP 1	4.71 74.4	1.26 26.5	HSQC-NMR: 4 bis 5 verschiedene stark überlagerte Alkoholatsignale; drei davon sind zuordenbar. Alle Signale tauschen aus.		
IP 2	4.65 73.5	1.24 26.3			
IP 3	4.50 76.3	1.22 25.5			
Alkohol	4.04 64.5	1.14 26.6			



Alaninol

Tab. 62 Kristallographische Daten von **29**

Chemische Formel	Ti ₂ (O ⁱ Pr) ₆ (OCH ₂ CHCH ₃ NH ₂) ₂ (29)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	598,52
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁
Punktgruppensymmetrie	C ₁
a [Å]	11,0941(7)
b [Å]	14,9240(9)
c [Å]	11,4595(7)
α [°]	---
β [°]	118,1530(10)
γ [°]	---
V [Å ³]	1672,86(18)
Zellinhalt (Z)	2
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,188
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,518
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,02 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Rhomboeder
Kristallabmessungen [mm]	0,20 x 0,07 x 0,05
F(000)	648
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	99,8
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9746 / 0,9035
Gemessene Reflexe	13466
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	5880
Reflexe mit I > 2σ(I)	5880
R(int)	0,0372
h =	-13<=h<=13
k =	-17<=k<=17
l =	-13<=l<=13
R1 [I > 2σ(I)], R (alle Daten)	0,0393 / 0,0477
wR2 [I > 2σ(I)], wR2 (alle Daten)	0,0992 / 0,1034
GoF	1,035
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	325
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P1P) ² + P2P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P1 / P2	0,059900 / 0,000000
Anzahl der Einschränkungen	1
(Δ/σ) max	< 0,0001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,398
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,189
Anmerkungen	
Art der Einschränkungen	TWIN (Flack=0,00(3))
Identifikationsbez. / CCDC-Nr.	hf111 / ---

2.5.4 Die Reaktion von Ti(OR)₄ mit Aminoethanol und Wasser

2.5.4.1 Darstellung von Ti₈O₆(OEt)₁₂(H₂NCH₂CH₂O)₈ (30) und

Ti₃O₄(OⁱPr)₄(OCHC₆H₅CHCH₃CHNHCH₃)₄ (31)

In einem Schlenkrohr werden 10 µL Wasser vorgelegt und mit 10 mL EtOH verdünnt. Es folgt die tropfenweise Zugabe von in großen Mengen EtOH gelöstem Ti(OEt)₄. Danach wird eine äquimolare 2-Aminoethanol zugegeben und die Reaktionslösung etwa zehn Minuten unter Rückfluss erhitzt. Das molare Verhältnis der eingesetzten Edukte beträgt [Ti(OEt)₄ + 2-Aminoethanol]:H₂O=4:1. Die Reaktionslösung wird schrittweise in Verbindung mit Erhitzen unter Rückfluß bis auf 1/10 des Volumens eingengt und dann bei 4°C gelagert. Nach etwa einem Monat werden einzelne farblose Einkristalle an der Glaswand ausgemacht und im Vakuum getrocknet; die Ausbeute des Produkts **30** ist aufgrund der geringen Menge nicht bestimmbar. Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung war deswegen ebenfalls nicht möglich.

Ephetrin (HOCHPhCHCH₃NHCH₃) wird in Methylenchlorid gelöst und in einem äquimolaren Verhältnis mit Ti(OⁱPr)₄ versetzt. Die klare Reaktionslösung wird für 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt und auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens konzentriert. Nach einer Woche bei 4°C werden farblose prismatische Einkristalle erhalten und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 21% kristallines Produkt der Zusammensetzung [Ti(OⁱPr)(OCHPhCHCH₃NHCH₃)₄] (31). Der Reaktionslösung wurde kein Wasser zugegeben wodurch die teilweise Hydrolyse durch Spuren von Wasser entweder durch nicht wasserfrei eingesetzte Edukte oder im Laufe der Synthese eingeschleppt wurde.

2.5.4.2 Kristallstrukturuntersuchung an Ti₈O₆(OEt)₁₂(OCH₂CH₂NH₂)₈ (30)

Verbindung **30** kristallisiert als oxo- und alkoholatverbrückter achtkerniger Titancluster der Zusammensetzung Ti₈O₆(OEt)₁₂(OCH₂CH₂NH₂)₈ in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abb. 76). Der Zellinhalt beträgt eine Formeleinheit pro Elementarzelle; die Molekülsymmetrie ist C_i (Abb. 77). Aufgrund von stark fehlgeordneten Lösungsmittel- oder Eduktmolekülen in den Zwischenräumen der Kristallstruktur konnte der R1-Wert nicht unter 10% verfeinert werden. Somit wurde eine Lösungsmittelkorrektur (PLATON; Spek, 2003) in mehreren Zyklen durchgeführt, um die Elektronendichten der diffus vorliegenden Solvatmoleküle aus der Elektronendichtekarte der Kristallstruktur zu entfernen. Daraufhin wurde ein R1-Wert von 5,39% erreicht.

Jedes der vier kristallographisch verschiedenen Ti-Atome ist oktaedrisch koordiniert, wobei drei unterschiedliche Koordinationsumgebungen unterschieden werden können. Das zentrale Ti1-Atom ist mit seinem symmetrieäquivalenten Ti1A-Atom über zwei verbrückende Ethanolatliganden verbunden, wodurch ein asymmetrischer Ti₂(μ₂-OEt)₂-Ring ausgebildet wird. Die interatomaren Abstände betragen 1,971(2) Å für Ti1–O17 und 2,128(2) Å für Ti1–O17A. Chelatisierend an das Ti1-Atom bindet ein Aminoethanolatligand, dessen O14-Atom in einer Entfernung von 1,924(2) Å von Ti1 vorliegt. Der Ti–N-Abstand der koordinierten

Aminogruppe ist 2,255(3) Å; die Ti1–N2-Bindung steht axial bezogen auf den $Ti_2(\mu_2-OEt)_2$ -Ring. *Trans* zur Aminogruppe bindet das Ti1-Atom an eine Oxobrücke (O13) zwischen Ti1 und Ti3. Eine weitere Oxobrücke wird durch das bezogen auf den $Ti_2(\mu_2-OEt)_2$ -Ring äquatoriale O15-Atom zu Ti2 ausgebildet. Die Bindungslängen betragen für Ti1–O13 1,848(2) Å, und 1,814(2) Å für Ti1–O15. Zusammenfassend lassen sich die beiden über eine Kante verknüpften oktaedrischen Koordinationspolyeder der beiden Ti1-Atome als dimere $Ti_2(\mu_2-OEt)_2O_4(OCH_2CH_2NH_2)_2$ -Einheit beschreiben.

Die Koordinationsumgebungen des Ti2- und des Ti3-Atoms sind gleichartig. Die oktaedrischen Koordinationspolyeder der beiden Ti-Atome stehen sowohl über Eckenverknüpfung (O13, O15) mit dem Ti1-Dimer in Verbindung, als auch miteinander über eine gemeinsame Ecke durch ein μ_3 -O5-Atom, das zusätzlich dem Ti4-Atom angehört. Die Bindungslängen Ti3–O13 und Ti2–O15 betragen 1,815(2) Å und 1,850(2) Å und sind somit kürzer als die Bindungslängen beider Zentralatome zu dem μ_3 -O5-Atom (Ti2–O5: 1,961(2) Å; Ti3–O5: 1,964(2) Å). Die drei Ti-Atome Ti2, Ti3 und Ti4 bilden zusammen mit den verbrückenden μ_2 -O-Atomen O4, O9 und dem μ_3 -O-Atom O5 einen $[Ti_3O_3]$ -Doppelviererring aus. Axial auf diesen Ring stehen an Ti2 und Ti3 in einer *cis*-Orientierung je die Aminogruppen eines Aminoethanolatliganden und ein endständiger Alkoholatligand. Das Aminoethanolat bindet chelatisierend an das Metallzentrum; die interatomaren Abstände betragen für Ti2–N1 2,274(3) Å und für Ti2–O2 1,883(2) Å, sowie für Ti3–N3 2,276(3) Å und für Ti3–O12 1,911(3) Å. Die Bindungslängen zu den endständigen Ethoxygruppen betragen 1,834(2) Å für Ti2–O1 und 1,835(3) Å für Ti3–O11.

Das Ti2- und das Ti3-Atom stehen mit dem das Molekül nach außen begrenzenden Ti4-Oktaeder neben dem μ_3 -O5-Atom auch über zwei verbrückende Alkoholatliganden in Verbindung. Diese beiden Ethanolatliganden liegen asymmetrisch zwischen den jeweiligen Metallzentren. Die Bindungslängen zu Ti2 und Ti3 betragen im Mittel 2,113 Å und sind somit länger als die Bindungen vom Ti4-Atom zu den beiden Ethanolaten (durchschnittlich 1,974 Å). Die Wechselwirkung zwischen dem Ti4-Atom und dem μ_3 -O5-Atom ist mit 1,935(2) Å kürzer als die der Ti2- und Ti3-Atome zum O5-Atom. Das Koordinationsoktaeder des Ti4-Atoms wird durch die chelatisierende Anbindung eines Aminoethanolatliganden (Ti4–O8: 1,849(3) Å; Ti4–N4: 2,287(4) Å), sowie durch Koordination eines endständigen Alkoholats (Ti4–O7: 1,838(3) Å) vervollständigt. Die drei über das μ_3 -O5-Atom miteinander verknüpften Ti-Oktaeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft, wobei das das Molekül nach außen begrenzende Ti4-Oktaeder bezogen auf die Orientierung des Aminoethanolatliganden um 180° verdreht vorliegt. Alle Aminogruppen stehen axial auf einem $Ti_2(\mu_2-OEt)_2$ -Ring und stehen zueinander *trans*. Legt man eine Ausgleichsebene durch diese drei Ti-Atome und das μ_3 -O5-Atom, so ist diese um 56,64° gegenüber dem zentralen $Ti_2(\mu_2-OEt)_2$ -Ring verdreht. Dies ist von den Oxobrücken sowohl an der axialen, als auch an der äquatorialen Position des zentralen Dimers abzuleiten. Besonders interessant ist das System der Wasserstoffbrückenbindungen, wobei die Donorfunktion stets die NH-Gruppen sind. Die Ti–N-Bindungen sind in allen Fällen in Richtung der Schweratomvektoren geneigt,

was neben den interatomaren Abständen und der Analogie zu verwandten Verbindungen die Annahme von Wasserstoffbrückenbindungen unterstreicht. Im zentralen Ti1-Dimer bildet eine N–H-Gruppe eine derartige Bindung zu einer ebenfalls axial stehenden Oxobrücke aus; der Donor-Akzeptorabstand beträgt 3,165(4) Å. Bei den übrigen Aminogruppen der Aminoethanolatliganden bilden jeweils beide H-Atome Wasserstoffbrückenbindungen aus. Als Akzeptor fungieren neben allen axial stehenden Alkoholatgruppen der Nachbaratome auch die O-Atome der Aminoethanolatliganden des zentralen Dimers. Die Donor-Akzeptorabstände betragen durchschnittlich 3,142 Å, womit die Bindungsstärken der Wasserstoffbrückenbindungen als gering anzusehen sind.

Die Gesamtstruktur des Moleküls lässt sich von einem archetypen dimeren Grundstrukturtyp der Zusammensetzung $Ti_2(OEt)_6(OCH_2CH_2NH_2)_2$ ableiten, der durch den Einfluss des in der Synthese eingesetzten Wassers zum $Ti_8O_6(OEt)_{12}(OCH_2CH_2NH_2)_8$ -Molekül kondensiert; die *trans*-Orientierung der Aminogruppen bleibt erhalten. Die Ausbildung von μ_3 - und μ_2 -Oxobrücken unterliegt keiner Selektivität in Bezug auf bestimmte Positionen am $Ti_2(OEt)_6(OCH_2CH_2NH_2)_2$ -Dimer. Sowohl axiale, äquatoriale und verbrückende Positionen am Molekül sind durch O-Atome eingenommen. Trotzdem sind am Molekül keine endständigen Ethanolatgruppen in äquatorialer Position mehr vorhanden was der entscheidende Punkt bei der Strukturbildung zu sein scheint.

Tab. 63 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 30

Interatomare Abstände [Å]				Bindungswinkel [°]					
Ti1	—	O15	1,814(2)	O17	—	Ti1	—	O17A	73,26(10)
Ti1	—	O13	1,848(2)	N2	—	Ti1	—	O14	77,35(11)
Ti1	—	O14	1,924(2)	N2	—	Ti1	—	O13	170,35(11)
Ti1	—	O17	1,971(2)	O13	—	Ti1	—	O17	99,46(10)
Ti1	—	O17A	2,128(2)	O13	—	Ti1	—	O17A	91,01(10)
Ti1	—	N2	2,255(3)	N2	—	Ti1	—	O17	83,80(10)
Ti2	—	O1	1,834(2)	N2	—	Ti1	—	O17A	81,19(10)
Ti2	—	O15	1,850(2)	O13	—	Ti1	—	O15	99,22(11)
Ti2	—	O2	1,883(2)	O15	—	Ti1	—	O17A	166,89(10)
Ti2	—	O5	1,961(2)	Ti1	—	O17	—	Ti1A	106,74(9)
Ti2	—	O4	2,109(3)	O5	—	Ti2	—	O4	74,15(10)
Ti2	—	N1	2,274(3)	N1	—	Ti2	—	O2	76,59(11)
Ti3	—	O13	1,815(2)	N1	—	Ti2	—	O1	168,42(11)
Ti3	—	O11	1,835(3)	O1	—	Ti2	—	O4	90,47(11)
Ti3	—	O12	1,911(3)	O1	—	Ti2	—	O5	103,31(11)
Ti3	—	O5	1,964(2)	N1	—	Ti2	—	O4	82,41(11)
Ti3	—	O9	2,116(3)	N1	—	Ti2	—	O5	83,60(10)
Ti3	—	N3	2,276(3)	O1	—	Ti2	—	O15	101,21(11)
Ti4	—	O7	1,838(3)	O15	—	Ti2	—	O4	163,26(10)
Ti4	—	O8	1,849(3)	Ti2	—	O5	—	Ti4	107,32(10)
Ti4	—	O5	1,935(2)	O5	—	Ti3	—	O9	73,98(10)
Ti4	—	O4	1,971(3)	N3	—	Ti3	—	O12	76,51(12)
Ti4	—	O9	1,976(3)	N3	—	Ti3	—	O11	170,43(12)
Ti4	—	N4	2,287(4)	O11	—	Ti3	—	O5	101,45(12)
Ti1	...	Ti1A	3,2902(12)	O11	—	Ti3	—	O9	89,45(12)
Ti1	...	Ti2	3,4589(9)	N3	—	Ti3	—	O5	82,96(11)
Ti1	...	Ti3	3,4517(8)	N3	—	Ti3	—	O9	83,58(12)
Ti2	...	Ti4	3,1387(10)	O11	—	Ti3	—	O13	100,41(12)
Ti3	...	Ti4	3,1472(10)	O13	—	Ti3	—	O9	164,71(11)
Ti2	...	Ti3	3,7383(9)	Ti3	—	O5	—	Ti4	107,69(10)
H-Brückenbindungen [Å, °]				O5	—	Ti4	—	O9	77,87(10)
N1	...	O7	3,271(4)	O5	—	Ti4	—	O4	77,96(10)
H1A	...	O7	2,44	N4	—	Ti4	—	O8	76,16(14)
N1	—	H ... O7	150,2	N4	—	Ti4	—	O7	174,78(13)
N1	...	O14	3,033(4)	O7	—	Ti4	—	O9	95,21(13)
H1B	...	O14	2,16	O7	—	Ti4	—	O4	95,01(13)
N1	—	H ... O14	157,4	Ti3	—	Ti4	—	N4	82,65(9)
N2	...	O13A	3,165(4)	Ti2	—	Ti4	—	N4	81,29(10)
H2A	...	O13A	2,37	Ti3	—	Ti4	—	O7	101,60(10)
N2	—	H ... O13A	144,3	Ti2	—	Ti4	—	O7	102,79(10)

Tab. 64 Weitere Wasserstoffbrückenbindungen bei 30

Weitere H-Brückenbindungen [Å, °]							
N3	...	O14	3,051(4)	N3	...	O7	3,208(4)
H3A	...	O14	2,2	H3B	...	O7	2,36
N3 — H ... O14			154,4	N3 — H ... O7			153,3
N4	...	O1	3,112(5)	N4	...	O11	3,153(5)
H4A	...	O1	2,29	H4B	...	O11	2,4
N4 — H ... O1			148,8	N4 — H ... O11			139,2

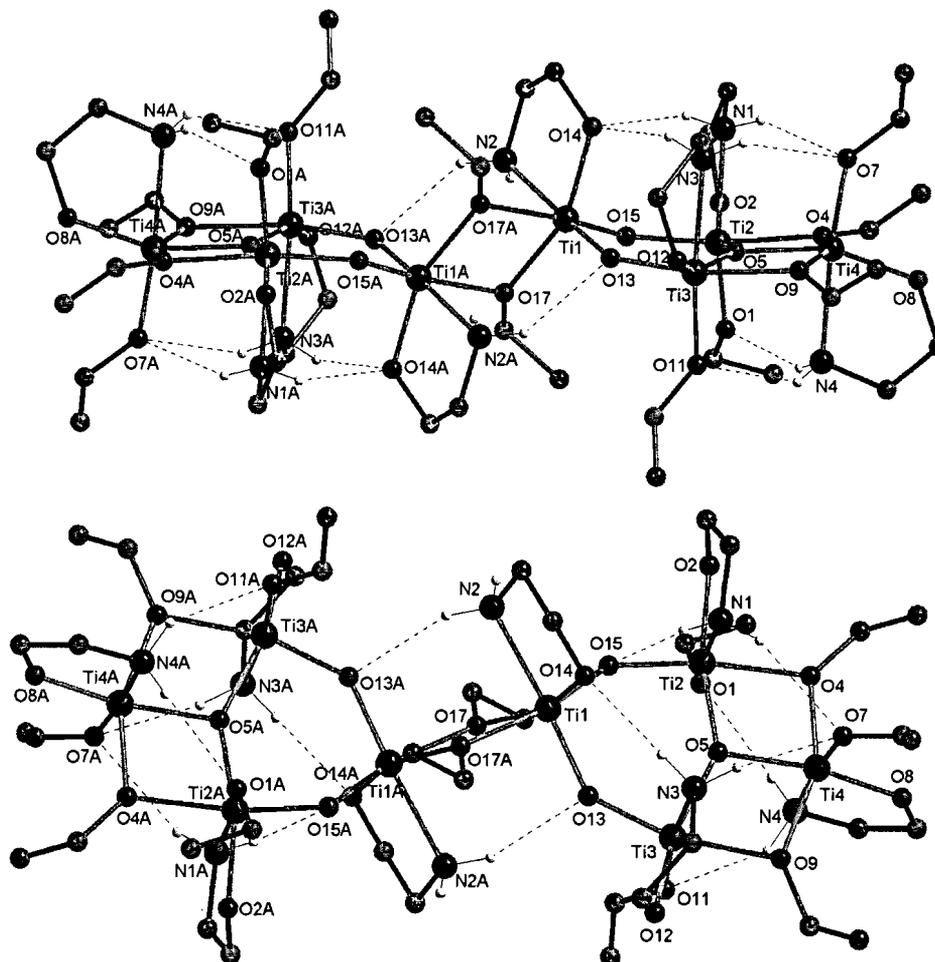


Abb. 76 $Ti_8O_6(OEt)_{12}(OCH_2CH_2NH_2)_8$ (30) in verschiedener Orientierung

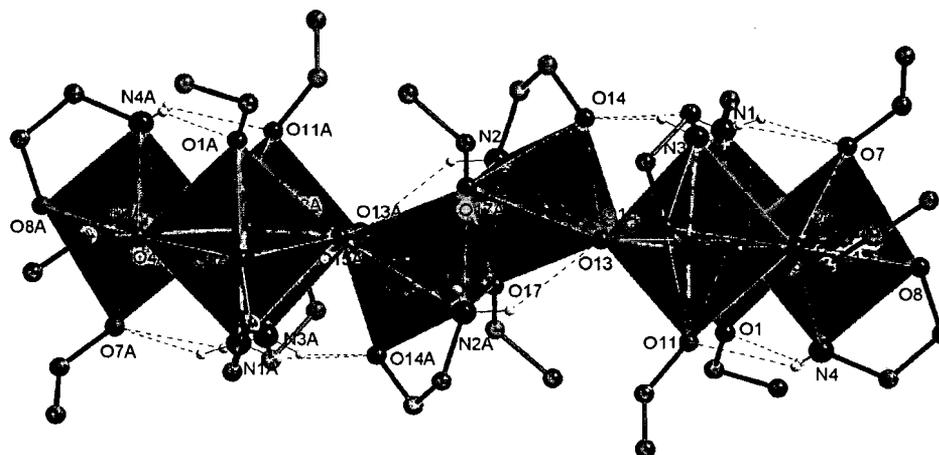


Abb. 77 Kantenverknüpfte Oktaeder bei $Ti_8O_6(OEt)_{12}(OCH_2CH_2NH_2)_8$ (30)

Tab. 65 Kristallographische Daten von **30**

Chemische Formel	Ti ₈ O ₆ (OEt) ₁₂ (OCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₈ (30)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	1500,54
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1
Punktgruppensymmetrie	C _i
a [Å]	9,5200(7)
b [Å]	12,8841(10)
c [Å]	16,8703(13)
α [°]	86,790(2)
β [°]	78,028(2)
γ [°]	81,380(2)
V [Å ³]	2000,7(3)
Zellinhalt	1
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,245
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,820
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,05 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Plättchen
Kristallabmessungen [mm]	0,25 x 0,20 x 0,18
F(000)	788
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	98,5
Messzeit/Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,8664 / 0,8212
Gemessene Reflexe	10788
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	6946
Reflexe mit I > 2σ(I)	6946
R(int)	0,0192
h =	-11<=h<=10
k =	-15<=k<=14
l =	-20<=l<=11
R1 [I > 2σ(I)] / R (alle Daten)	0,0539 / 0,0738
wR2 [I > 2σ(I)] / wR2 (alle Daten)	0,1474 / 0,1570
GoF	1,013
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	370
Wichtungsschema: w = 1/{σ ² (F _o ²) + (P ₁ P) ² + P ₂ P}; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P ₁ / P ₂	0,1033 / 0,0000
Anzahl der Einschränkungen	0
(Δ/σ) max	< 0,0001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,695
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,394
Anmerkungen	
Identifikationsbezeichnung	hf212
CCDC-Nummer	---

2.5.4.3 Kristallstrukturuntersuchung an $Ti_4O_4(O^iPr)_4(OCHC_6H_5CHCH_3CHNHCH_3)_4$ (31**)**

Verbindung **31** kristallisiert als vierkerniger oxogebrückter Titancluster (Abb. 78) bedingt durch die chiralen Aminoalkoholliganden in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe $F2_12_12_1$ (Abb. 79, Abb. 80). Der Zellinhalt beträgt vier Formeleinheiten pro Elementarzelle; die Molekülsymmetrie ist C_1 . Aufgrund von fehlgeordneten Lösungsmittel- oder Eduktmolekülen in den Zwischenräumen der Kristallstruktur konnte der R1-Wert nicht unter 9% verfeinert werden. Somit wurde ein Lösungsmittelkorrektur (PLATON; Spek, 2003) in mehreren Zyklen gerechnet um die Elektronendichten der diffus verteilten Solvatmoleküle aus der Elektronendichtekarte zu entfernen. Daraufhin wurde ein R1-Wert von 4,88% erreicht.

Die vier kristallographisch unabhängigen Ti-Atome des Moleküls sind oktaedrisch koordiniert; jeweils zwei Oktaeder sind über eine gemeinsame Kante zu einem Dimer verknüpft, wobei ein $Ti_2(\mu_2-O)_2$ -Ring ausgebildet wird. Zwei über Oxobrücken verbundene Dimere bilden über Kantenverknüpfungen eine vierkernige Molekülstruktur aus. Die Ti-Oktaeder können nach der Art ihrer Liganden in zwei Typen unterschieden werden. Das Ti2- und das Ti4-Atom stehen miteinander über zwei μ_3 -O-Atome in Verbindung; die interatomaren Abstände betragen 2,093(2) Å (Ti2–O3) und 2,056(2) Å (Ti4–O5) sowie 1,871(2) Å (Ti2–O5) und 1,836(2) Å (Ti4–O3). Des Weiteren sind an diese beiden Ti-Atome sowohl eine μ_2 -Oxobrücke (Ti4–O6: 1,868(3) Å; Ti2–O2: 1,841(2) Å), als auch eine OCH-Gruppe (Ti4–O1: 2,068(2) Å; Ti2–O4: 2,043(2) Å) eines Ephetrinatliganden gebunden. Diese OCH-Gruppen verbrücken zusammen mit den μ_3 -O-Atomen das Ti2- mit dem Ti3-Atom und das Ti1- mit dem Ti4-Atom, und bauen somit die vierkernige Struktur auf die sich strukturell von der vierkernigen Struktur von $[Ti_4(OR)_4]_4$ (R= Me, Et; Ibers, 1963; Wright & Williams, 1968) ableiten lässt (vgl. Einleitung Abb. 1). Hier bilden die Ti-Atome, um ihre bevorzugte oktaedrische Koordinationsfigur zu erhalten, zwei μ_3 -OR-Brücken und vier μ_2 -OR-Brücken aus. Die restlichen Gruppen sind endständige Alkoholate.

Bei **31** werden die μ_3 -Positionen und die Hälfte der μ_2 -Positionen des Tetramers durch Oxosauerstoffe eingenommen. So stehen bei **31** das Ti4-Atom mit dem Ti3-Atom (O6) und das Ti2-Atom mit dem Ti1-Atom in Verbindung (O2) über μ_2 -Oxobrücken in Verbindung.

Die Aminogruppe des zweizähligen Ephetrinatliganden bindet äquatorial bezogen auf die Ebene aller Ti-Atome an das Ti1- und Ti3-Atom; der mittlere Ti–N-Abstand beträgt 2,232 Å. Ebenfalls äquatorial binden das Ti4- und das Ti2-Atom je einen Isopropanolatliganden; die Ti–O-Abstände betragen durchschnittlich 1,857 Å.

Das Ti1- und das Ti3-Atom binden ebenfalls je einen Ephetrinatliganden; während die durchschnittlich 1,901 Å vom Ti-Atom entfernte OCH-Gruppe axial auf die $[Ti_4O_4]$ -Ebene positioniert an Ti1 und Ti3 bindet, so steht die Aminogruppe äquatorial. Die durchschnittliche Ti–N-Bindungslänge beträgt 2,317 Å.

Sowohl das Ti1-Atom, als auch das Ti3-Atom vervollständigen, neben den bereits erwähnten Oxobrücken zu den Ti2- und Ti4-Atomen, ihre Koordinationsoktaeder durch Anbindung eines äquatorialen Alkoholatliganden. Die O^iPr -Gruppen sind im Mittel 1,799 Å vom Metallzentrum

entfernt und somit aufgrund ihrer äquatorialen Position am Molekül am kürzesten. Alle Ti–O-Bindungslängen am Molekül folgen einem allgemeinen Trend: so ist bei den endständigen Gruppen der Ti–O_{äquatorial}-Abstand kürzer als der Ti–O_{axial}-Abstand; beide sind kürzer als die Ti– μ_2 -O- und wiederum kürzer als die Ti– μ_3 -O-Abstände. Je größer die Anzahl der Bindungspartner der O-Atome ist, desto länger wird auch die entsprechende Bindungslänge. Die zwei verschiedenartig bezogen auf die zentralen Ti–O-Ringe orientierten Aminogruppen bilden Wasserstoffbrückenbindungen sowohl zu axialen als auch äquatorialen Alkoholatgruppen der Nachbarschweratome aus; die NH-Gruppe fungiert stets als Donor. Der mittlere Donor-Akzeptorabstand beträgt 3,109 Å; die Bindungsstärke ist somit gering. Interessanterweise bildet das N4-Atom keine derartige Bindung aus; der interatomare Abstand ist mit 3,592(4) Å eindeutig zu lang.

Zusammenfassend läßt sich der vierkernige oxogebückte Titancluster **31** als vier über gemeinsame Kanten verknüpfte $[TiO_5N]$ -Oktaeder beschreiben; jeweils zwei Oktaeder können auch als dimere Grundstruktur angesehen werden um die Verwandtschaft zu bisher diskutierten $Ti_2(OR)_6(R)_2$ -Verbindungen herzustellen.

Das im System vorhandene Wasser hat als stärkste im System vorhandene Base die verbrückenden Positionen am Molekül angegriffen; dies ist nach Biechel et al. (2004) eine für chemische Reaktionen begünstigte Position. Durch das chelatisierende Anbinden eines Ephetrinatliganden pro Metallzentrum treten am Molekül keine axial stehenden endständigen Alkoholatgruppen auf.

2.5.4.4 NMR-spektroskopische Untersuchung an 31

Aufgrund der azentrischen Natur von **31** in Verbindung mit dem starren Clusterkern wurde kein sehr dynamisches Molekül erwartet. Das Protonenspektrum des im Vakuum getrockneten kristallinen Produkts in CD_2Cl_2 ist bei Raumtemperatur gut aufgelöst und äußerst linienreich. Durch eine Vielzahl unterschiedlicher zweidimensionaler NMR-Spektren war eine exakte Zuordnung aller am Molekül vorhandenen Liganden im Spektrum möglich (Tab. 67, Abb. 81). So werden vier verschiedene Alkoholatliganden neben dem Signal für freien Alkohol gefunden, außerdem vier Ephetrinatliganden. Es wird zusätzlich ein Signal für freies Ephetrin gefunden. Das Auftreten von nicht koordinierten Liganden im umkristallisierten und getrockneten Produkt ist in der hier vorliegenden Verbindungsgruppe nicht ungewöhnlich; der freie Alkohol stammt vom Übergangsmetallalkoxid und steht unter Umständen mit dem Komplex über Wasserstoffbrückenbindungen oder andere schwache Wechselwirkungen in Verbindung. Dasselbe muß auch für den Aminoalkohol zutreffen. Dies steht mit der Kristallstrukturuntersuchung in Übereinstimmung, da nicht eindeutig verfeinerbare Restelektronendichte in der Nachbarschaft des Moleküls beobachtet wurde.

Durch entsprechende „Cross-Peaks“ in einem EXSY-Spektrum eindeutig nachgewiesen, tauschen lediglich zwei der vier gebundenen Alkoholate miteinander Platz. Genau diese beiden Alkoholate tauschen auch mit dem freien Alkohol Platz, während die beiden verbleibenden Alkoholate davon unberührt sind. Eben diese zwei der vier Alkoholatliganden

sind verglichen mit den anderen auffällig zu höherem oder tieferem Feld verschoben. Des Weiteren sind die beiden Methylgruppen einer O^iPr -Gruppe nicht äquivalent, was sich in einer weiteren Aufspaltung der Dupletts ausdrückt. So ist das mit „IP 1“ gekennzeichnete Alkoholat mit den chemischen Verschiebungen von 4.93 und 1.46 sowie 1.33 (^{13}C : 72.7, 26.7, 24.7) ppm deutlich tieffeld verschoben. „IP 4“ ist hingegen stark zu höherem Feld verschoben: die entsprechenden Werte betragen 4.20 und 0.71 sowie 0.83 (^{13}C : 74.3, 23.6, 23.9) ppm. Dieses Verhalten ist auf den Einfluss des Anisotropiekegels der Phenylgruppen der Ephetrinatliganden zurückzuführen. Bei Betrachtung der Kristallstruktur und damit verbunden der interatomaren Abstände der Alkoholatgruppen zu den Aromaten können die zwei Alkoholatgruppen eindeutig lokalisiert werden. „IP 1“ entspricht der zum O9-Atom gehörenden O^iPr -Gruppe; die Ausrichtung des Alkylrestes ist seitlich zum π -Elektronensystem, wodurch eine Tieffeldverschiebung resultiert. Die hochfeldverschobene Gruppe kann dem Alkylrest des O8-Atoms zugeordnet werden; die Gruppe steht dem aromatischen Ring gegenüber wodurch die Signale in Richtung höherem Feld verschoben. Die ^{15}N -NMR-Werte der Ephetrinatliganden treten bei chemischen Verschiebungen von 30.7 bis 32.9 ppm auf; sie liegen im zu erwartenden Bereich (Abb. 82). Die N–H-Protonensignale des sekundären Amins weisen große Verschiebungsdifferenzen auf, wobei drei Gruppen Werte um 2.5 ppm annehmen. Sie bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus und liegen somit in einem engen Verschiebungsbereich. Die NH-Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von 4.63 ppm ist hingegen zu deutlich tieferem Feld verschoben. In der Kristallstruktur entspricht diese Position der Gruppe des N4-Atoms; sie weist keine Wasserstoffbrückenwechselwirkung auf. Die chemische Verschiebung liegt in der Größenordnung der NH-Gruppe des freien Ephetrins, das mit der Bezeichnung „Ephetrin“ angeführt ist.

Tab. 66 Interatomare Abstände und Bindungswinkel bei 31

Interatomare Abstände [Å]			Bindungswinkel [°]	
Ti1 — O11	1,786(2)	O1 — Ti1 — O3	73,87(9)	
Ti1 — O2	1,838(2)	N3 — Ti1 — O10	76,42(11)	
Ti1 — O10	1,915(3)	N3 — Ti1 — O2	163,26(11)	
Ti1 — O1	2,029(2)	O2 — Ti1 — O1	99,08(10)	
Ti1 — O3	2,079(2)	O2 — Ti1 — O3	81,18(9)	
Ti1 — N3	2,318(3)	Ti4 — Ti1 — N3	81,27(8)	
Ti2 — O2	1,841(2)	O2 — Ti1 — O11	103,42(11)	
Ti2 — O9	1,855(2)	O11 — Ti1 — O3	167,65(12)	
Ti2 — O5	1,871(2)	Ti1 — O1 — Ti4	100,71(10)	
Ti2 — O4	2,043(2)	Ti1 — O3 — Ti4	107,22(10)	
Ti2 — O3	2,093(2)	O2 — Ti2 — O3	80,71(10)	
Ti2 — N2	2,230(3)	N2 — Ti2 — O4	76,03(10)	
Ti3 — O8	1,812(3)	N2 — Ti2 — O5	145,77(11)	
Ti3 — O6	1,829(2)	O5 — Ti2 — O2	108,37(10)	
Ti3 — O7	1,886(3)	O5 — Ti2 — O3	80,19(9)	
Ti3 — O4	2,064(2)	Ti1 — Ti2 — N2	87,35(8)	
Ti3 — O5	2,078(2)	O5 — Ti2 — O9	104,07(11)	
Ti3 — N1	2,315(3)	O9 — Ti2 — O3	174,54(10)	
Ti4 — O3	1,836(2)	Ti2 — O2 — Ti1	107,31(12)	
Ti4 — O12	1,858(2)	Ti2 — O3 — Ti1	90,53(9)	
Ti4 — O6	1,868(3)	O4 — Ti3 — O5	74,37(9)	
Ti4 — O5	2,056(2)	N1 — Ti3 — O7	76,45(12)	
Ti4 — O1	2,068(2)	N1 — Ti3 — O6	161,38(11)	
Ti4 — N4	2,234(3)	O6 — Ti3 — O4	99,27(10)	
Ti1 ... Ti2	2,9633(8)	O6 — Ti3 — O5	80,88(10)	
Ti1 ... Ti4	3,1544(9)	Ti2 — Ti3 — N1	81,62(8)	
Ti2 ... Ti4	2,9884(8)	O6 — Ti3 — O8	103,93(12)	
Ti2 ... Ti3	3,1539(9)	O8 — Ti3 — O5	163,79(11)	
Ti3 ... Ti4	2,9664(9)	Ti3 — O4 — Ti2	100,33(10)	
		Ti3 — O5 — Ti2	105,89(10)	
		O5 — Ti4 — O6	80,56(10)	
H-Brückenbindungen [Å, °]				
N3 ... O12	3,115(4)	N4 — Ti4 — O1	73,86(11)	
H3 ... O12	2,37	N4 — Ti4 — O3	150,57(11)	
N3 — H ... O12	136,6	O3 — Ti4 — O5	81,98(9)	
N2 ... O10	3,018(4)	O3 — Ti4 — O6	107,94(10)	
H2 ... O10	2,16	Ti3 — Ti4 — N4	97,15(8)	
N2 — H ... O10	153,1	O3 — Ti4 — O12	100,09(11)	
N1 ... O9	3,196(4)	O12 — Ti4 — O5	175,53(11)	
H1 ... O9	2,35	Ti4 — O5 — Ti3	91,69(9)	
N1 — H ... O9	150,9	Ti4 — O6 — Ti3	106,70(12)	

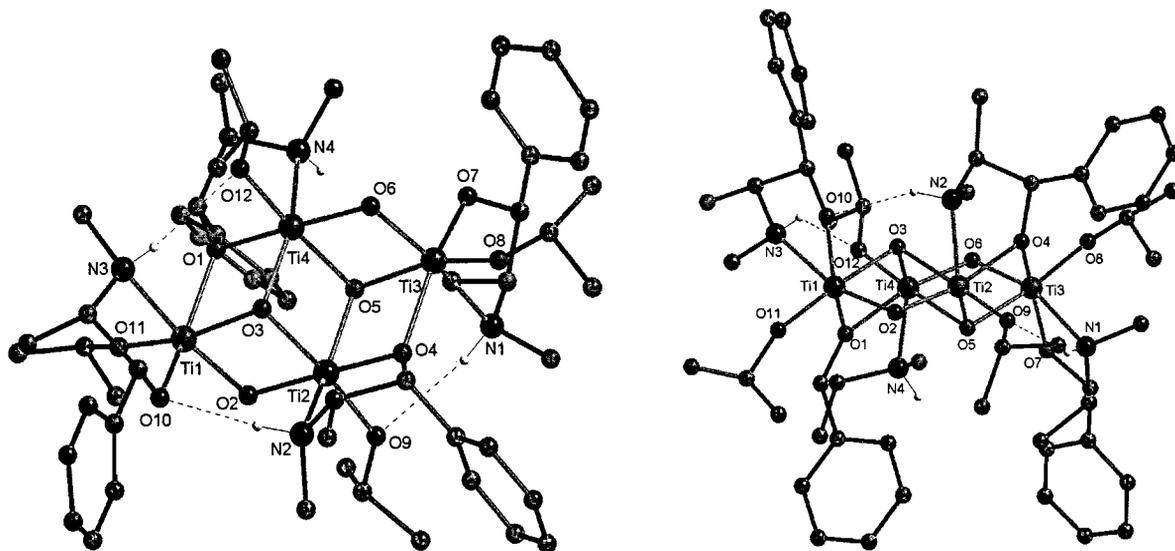


Abb. 78 Die drei Wasserstoffbrückenbindungen bei $Ti_4O_4(O'Pr)_4(OCHC_6H_5CHCH_3CHNHCH_3)_4$ (**31**)

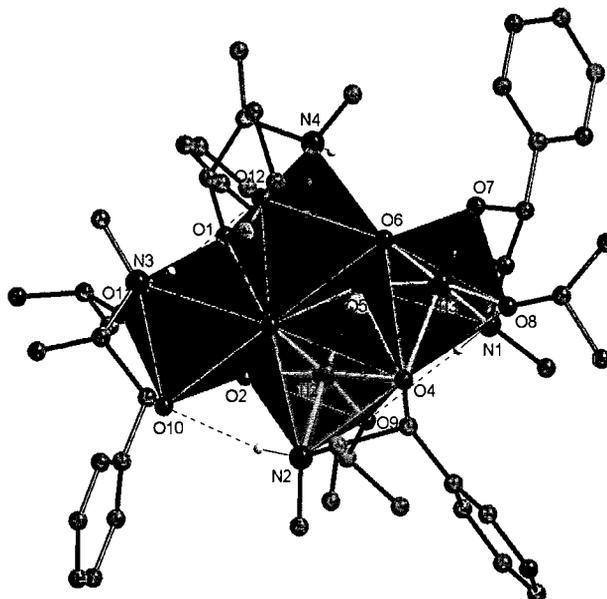


Abb. 79 Verknüpfte Oktaeder bei $Ti_4O_4(O'Pr)_4(OCHC_6H_5CHCH_3CHNHCH_3)_4$ (**31**)

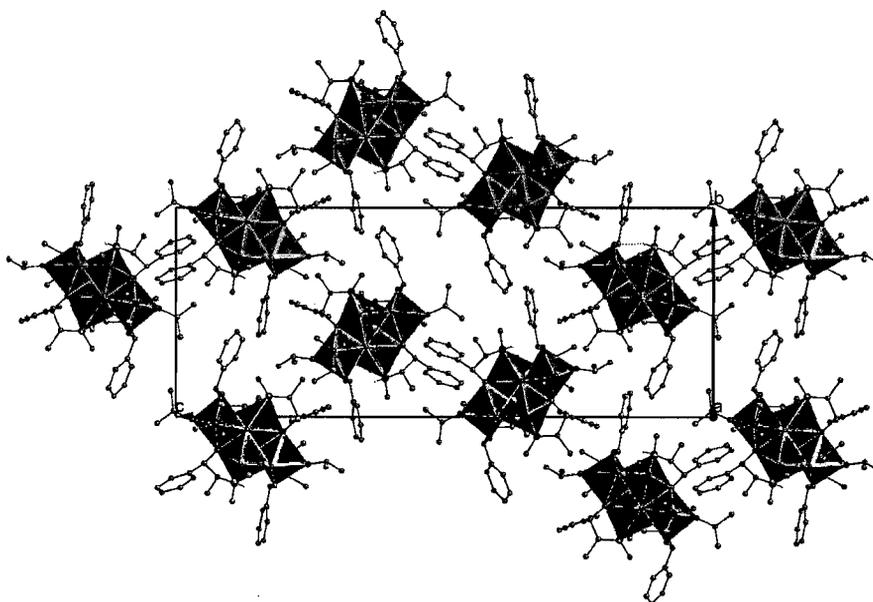
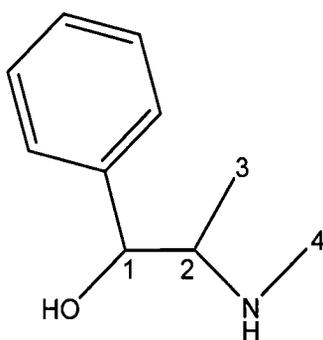


Abb. 80 Die Kristallstruktur von **31** in Blickrichtung der *a*-Achse



Ephetrin

Tab. 67 NMR-spektroskopische Daten von **31**; Ephetrinat= OHC₆H₅CHCH₃CHNHCH₃,
IP= Isopropanolat, Alkohol= Isopropanol

¹ H ¹³ C	1	2	3	4	¹⁵ N	N-H
Ephetrinat 1	5.92 80.4	3.03 66.2	1.21 13.0	2.42 36.8	32.0	2.51
Ephetrinat 2	5.56 84.7	3.88 60.6	0.83 12.3	3.02 33.4	30.7	2.51
Ephetrinat 3	5.53 81.9	3.32 62.1	0.93 8.0	2.68 32.8	32.9	4.63
Ephetrinat 4	5.39 83.9	3.28 61.1	0.84 13.9	2.55 33.5	32.5	2.56
Ephetrin	5.37 86.8	4.20 57.1	0.42 11.8	2.14 29.7	30.7	5.06
IP 1	4.93 72.7	1.46 26.7	1.33 24.7	Tieffeldverschoben kein Austausch		
IP 2	4.77 75.0	1.28 25.4		Austausch mit IP 3 und mit Alkohol		
IP 3	4.55 73.5	1.12 24.8		Austausch mit IP 2 und mit Alkohol		
IP 4	4.20 74.3	0.71 23.6	0.83 23.9	Hochfeldverschoben kein Austausch		
Alkohol	4.00 63.1	1.21 24.0		Austausch mit IP 2 und mit IP3		

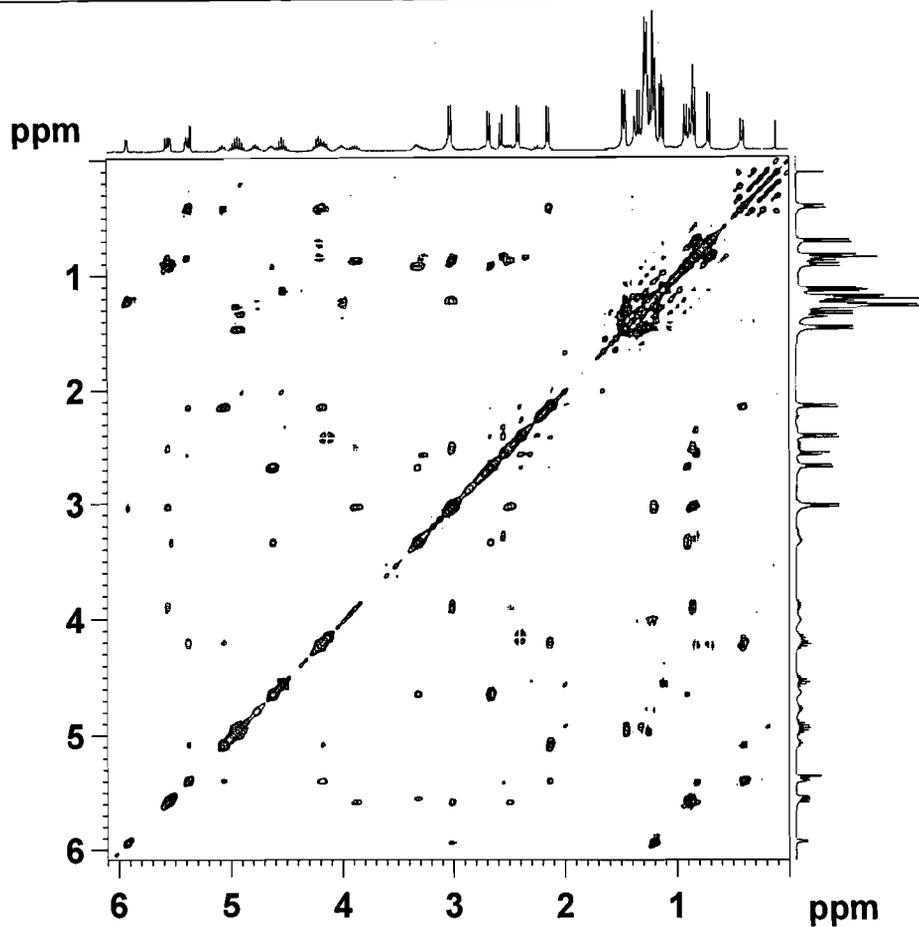


Abb. 81 TOCSY-NMR-Spektrum von kristallinem **31** in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur

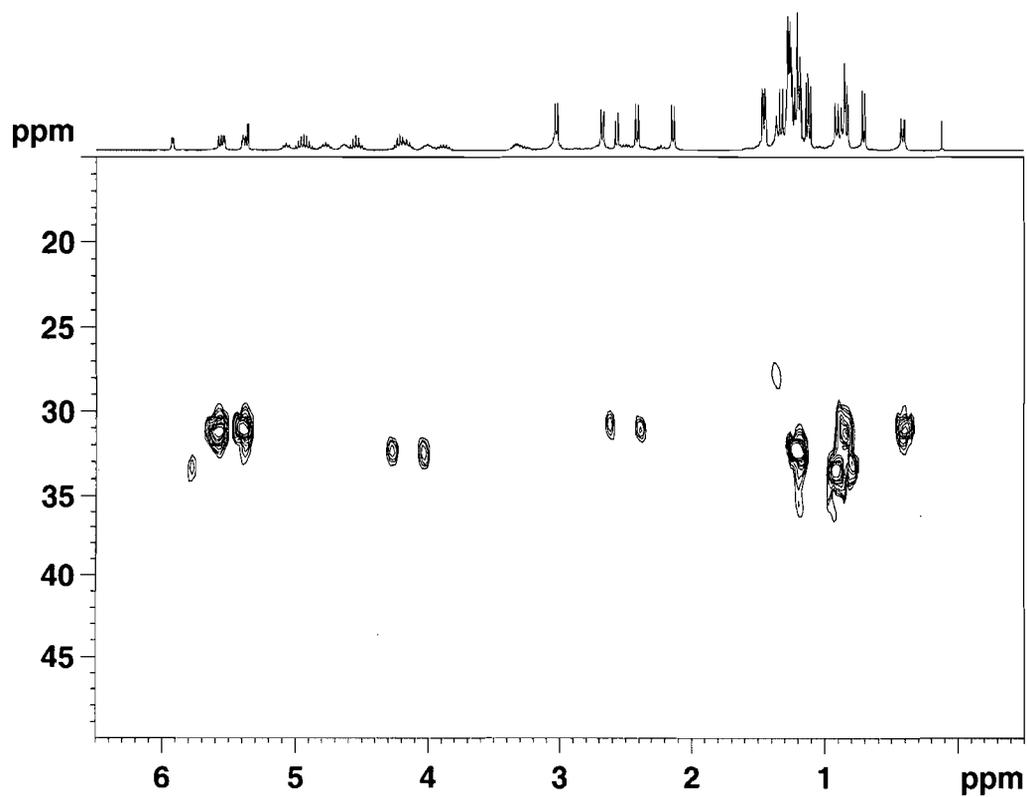


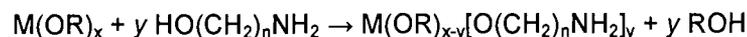
Abb. 82 ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum von kristallinem **31** in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur

Tab. 68 Kristallographische Daten von **31**

Chemische Formel	Ti ₄ O ₄ (O ⁱ Pr) ₄ [OCHC ₆ H ₅ CHCH ₃ CHNHCH ₃] ₄ (31)
Formelgewicht [g·mol ⁻³]	1148,83
Kristallsystem, Raumgruppe	rhombisch, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Punktgruppensymmetrie	C ₁
a [Å]	12,2813(6)
b [Å]	14,2785(7)
c [Å]	36,6491(18)
α [°]	---
β [°]	---
γ [°]	---
V [Å ³]	6426,7(5)
Zellinhalt (Z)	4
ρ(rönt) [g·cm ⁻³]	1,187
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0,533
θ- Bereich der Datensammlung [°]	2,26 / 25,00
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Prisma
Kristallabmessungen [mm]	0,05 x 0,04 x 0,04
F(000)	2432
Absorptionskorrektur	Multiscan (SADABS)
Datensatzvollständigkeit bei θ=25° [%]	99,0
Messzeit pro Aufnahme [sec]	20
Transmissionsfaktoren	0,9790 / 0,9739
Gemessene Reflexe	45461
Symmetrieunabhängige Reflexe (n)	11221
Reflexe mit I > 2σ(I)	11221
R _(int)	0,0557
h =	-14<=h<=14
k =	-16<=k<=16
l =	-43<=l<=42
R1 [I > 2σ(I)], R (alle Daten)	0,0488 / 0,0585
wR2 [I > 2σ(I)], wR2 (alle Daten)	0,1163 / 0,1212
GoF	0,999
Variable Parameter der Verfeinerung (p)	649
Wichtungsschema: w = 1/[σ ² (F _o ²) + (P1P) ² + P2P]; P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
P1 / P2	0,076400 / 0,000000
Anzahl der Einschränkungen	1121
(Δσ) max	< 0,001
Δρ max [e·Å ⁻³]	0,670
Δρ min [e·Å ⁻³]	-0,295
Anmerkungen	
Art der Einschränkungen	TWIN (Flack=0,00(0)), ISOR, DELU, SIMU
Identifikationsbez. / CCDC-Nr.	hf132 / ---

2.5.5 Zusammenfassung

Die Umsetzung von in der Sol-Gel-Chemie häufig eingesetzten Titan- und Zirkonalkoxiden mit kurzkettigen Aminoalkoholen lieferte sowohl beim Einsatz verschiedener Übergangsmetalle als auch verschiedener Alkoholatreste unterschiedliche kristalline Produkte. Die Reaktion von Aminoalkoholen mit einem Alkoxid ist stets eine Alkoholaustauschreaktion (vgl. Einleitung) nach folgendem Schema:



Der Aminoalkohol wird deprotoniert und bindet als Alkoholat kovalent über die OCH₂-Gruppe an das Metallzentrum an. Die Aminogruppe bindet über eine koordinative Bindung an das Metallzentrum an. Ein kurzkettiger Aminoalkohol wie 2-Aminoethanol ist fast immer chelatisierend an das Metall gebunden. Durch die chelatisierende Anbindung wird ein Fünfring gebildet, der nach Laurie (1987) thermodynamisch begünstigt ist.

In der Sol-Gel-Chemie weisen anionische zweizählige Liganden wie die hier eingesetzten Aminoalkoholate, den Vorteil einer auf den Chelateffekt zurückführbaren, stabilen Anbindung an ein Metallzentrum auf (vgl. u.a. Schubert, 2005). Dies ist von Vorteil, da der zweizählige Ligand deshalb bei Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen größtenteils ans Metallzentrum gebunden bleibt.

Werden Ti(OEt)₄ oder Ti(OⁱPr)₄ in einem äquimolaren Verhältnis mit 2-Aminoethanol, oder mit verwandten Aminoalkoholen wie 1-Amino-2-propanol oder Alaninol, umgesetzt, so wird stets eine dimere Verbindung der allgemeinen Zusammensetzung Ti₂(μ₂-OR)₂(OR)₄(Aminoalkoholat)₂ in kristalliner Form erhalten. Die Ausbildung dieses Strukturtyps ist unabhängig von der eingesetzten Menge an Aminoalkohol, und wird auch bei Aminoalkoholüberschuss ausgebildet. Es kann nur eine Koordinationsstelle des Ti-Atoms durch eine koordinative Wechselwirkung mit einer Aminogruppe besetzt werden; eine Tatsache, die auch bei den Mono- und Diaminaddukten dieser Alkoxide beobachtet wurde.

Wird NaTi(OⁱPr)₅ zur Synthese herangezogen und mit einem starken Überschuss an 2-Aminoethanol versetzt, so wird die ebenfalls dimere Verbindung Ti₂(OⁱPr)₄(OCH₂CH₂NH₂)₄ (27) erhalten. Neben zwei chelatisierenden Aminoethanolatliganden analog den zuvor angeführten Verbindungen ist hier zusätzlich die zwei Ti-Atome verbrückende Position mit OCH₂-Gruppen des Aminoalkohols besetzt. Aufgrund der Tatsache, dass lediglich eine Koordinationsstelle am Metallzentrum des Übergangsmetallalkoxides mit einer Aminogruppe besetzt werden kann, und Titan als Koordinationspolyeder das Oktaeder bevorzugt, koordinieren die Aminogruppen dieser Aminoethanolatliganden nicht an die Ti-Atome. Diese Ergebnisse unterscheiden sich von den Reaktionen von Ti(OR)₄ mit Aminoalkoholen bei denen stets dimere Ti₂(OR)₆(Aminoalkoholat)₂-Verbindungen (R= Et, ⁱPr), auch bei Einsatz eines Überschusses an Aminoalkohol, erhalten wurden. Diese Unterschiede, auch bei gleichen Alkoholatliganden, sind von der Art der eingesetzten Übergangsmetallalkoxide abzuleiten, bei denen die Alkoholaustauschreaktion mit dem Aminoalkoholliganden verschiedenartig ablaufen.

Bei $Zr(O^iPr)_4$ wird durch die Reaktion mit 2-Aminoethanol die monomere Verbindung $Zr(OCH_2CH_2NH_2)_4$ (**25**) erhalten; hier sind alle vier Aminoethanolatliganden chelatisierend, was beim analogen Titanalkoxid aufgrund der niedrigeren Koordinationszahl nicht zu erwarten ist.

Die Reaktion von $Ti(OR)_4$ ($R = Et, ^nBu, ^iPr$) mit Aminoethanolderivaten wurde schon sehr früh untersucht. Nach Bharara et al. (1973, 1974) können alle Alkoholatgruppen gegen Aminoethanolatgruppen ausgetauscht werden. Somit kann, zumindest für die kurzkettigen Aminoethanole, die gesamte Serie der $Ti(OR)_{4-x}(OCH_2CH_2NH_2)_x$ ($x = 1-4$) nachgewiesen werden. Strukturelle Untersuchungen wurden jedoch nicht durchgeführt. Jones et al. (1998) beobachteten bei $Ti(O^iPr)_3(OCH_2CH_2NMe_2)$ in benzolischer Lösung ein Gleichgewicht zwischen monomeren und dimeren Spezies anhand von 1H -NMR-Spektren im Temperaturbereich von $50^\circ C$ bis $-50^\circ C$. Neben dieser einfach substituierten Verbindung wurde auch die zweifach substituierte Verbindung $Ti(O^iPr)_2(OCH_2CH_2NMe_2)_2$ untersucht; sowohl in der Gasphase, als auch in Lösung liegt sie als Monomer vor. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen verwandten kristallinen Verbindungen. So lässt sich bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen stets die von der dimeren Kristallstruktur ableitbare Molekülsymmetrie wiederfinden, was ein Vorliegen dieser Verbindungen als Dimer im Lösungszustand nahelegt. Die von Jones et al. (1998) angeführten 1H -NMR-Spektren lassen den Verdacht von fehlinterpretierten raschen intra- und intermolekularen Austauschreaktionen, die zur Signalmittelung führen, aufkommen. Auch die von den Autoren angeführten Koordinationsmöglichkeiten derartiger Liganden an $Ti(O^iPr)_4$, insbesondere die der Wechselwirkung zweier NR_2 -Gruppen mit einem Ti-Atom, widerspricht den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten strukturellen Untersuchungen. Ein derartiger thermodynamisch nicht begünstigter Zwischenzustand in Lösung oder in der Gasphase ist prinzipiell denkbar; die thermodynamisch günstigste Variante entspricht jedoch stets der Kristallstruktur.

Setzt man Diethanolamine $RN(CH_2CH_2OH)_2$ oder Triethanolamin $N(CH_2CH_2OH)_3$ mit Titan- oder Zirkonalkoxiden um, so läuft ebenfalls eine Alkoholaustauschreaktion ab, wobei entweder zwei oder drei Alkoholatliganden abgespalten werden. Alle spektroskopischen Untersuchungen wie auch die Festkörperstrukturen weisen darauf hin, dass eine koordinative Wechselwirkung zwischen dem N-Atom und dem jeweiligen Metallzentrum stattfindet. Alle interatomaren Abstände liegen in der Größenordnung der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Werte. Menge & Verkade (1991) untersuchten die Reaktion von Triethanolamin. Sowohl spektroskopische, wie auch kryoskopische Untersuchungen zeigten ein Gleichgewicht zwischen monomeren und dimeren Spezies in Lösung. Vertreter beider Arten wurden auch in kristalliner Form erhalten (vgl. Ban et al., 2003; Harlow, 1983). Als besonders interessant erwies sich das Hydrolyseverhalten dieser Verbindungen: Kemmitt et al. (1999, 2000, 2004) erhielten eine Reihe von teilhydrolysierten, unterschiedlich kondensierten Zwischenprodukten.

Bei Betrachtung der interatomaren Abstände des zentralen $Ti_2(\mu_2-OR)_2$ -Rings der $Ti_2(\mu_2-OR)_2(OR)_4(\text{Aminoalkoholat})_2$ -Verbindungen werden keine großen Streuungen in den Bindungslängen beobachtet. Die entsprechenden Ti–O-Abstände betragen im Mittel 2,013 Å und 2,092 Å; sie sind somit, wenn OⁱPr-Gruppen diese Positionen einnehmen, deutlich asymmetrisch. Werden die verbrückenden Positionen am Molekül durch EtO-, oder Aminoethanolatgruppen eingenommen, so sind die Unterschiede in den entsprechenden Ti–O-Bindungslängen geringer. Die Werte betragen im Mittel 2,020 Å und 2,068 Å. Die äquatorial bezogen auf dem $Ti_2(\mu_2-OR)_2$ -Ring stehende Alkoholatgruppe hat stets die kürzeste Ti–O-Bindungslänge. Sie beträgt im Mittel 1,806 Å. Mit durchschnittlich 1,878 Å sind die interatomaren Abstände zu den axial auf dem zentralen Ring stehenden Alkoholatliganden deutlich länger; dies ist auf den *trans*-Effekt des Amins zurückzuführen. Die Aminogruppe ist immer koordinativ an das Metallzentrum (Ti–N: durchschnittlich 2,282 Å) gebunden. Die Ti–N-Bindungslänge ist geringfügig kürzer als in den Aminaddukten des $Ti(O^iPr)_4$; diese stärkere Anbindung ist auf den Chelateffekt zurückzuführen (Laurie, 1987). Wie auch schon bei den Aminaddukten der Titanalkoxide befindet sich das N-Atom immer axial auf dem zentralen $Ti_2(\mu_2-OR)_2$ -Ring; benachbarte Aminogruppen stehen zueinander *trans*. Wie auch bei den Aminaddukten erfährt die Aminogruppe neben der schwachen koordinativen Wechselwirkung eine zusätzliche Stabilisierung durch eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N–H···O, wobei die Donor-Akzeptorabstände mit durchschnittlich 3,143 Å bedeutend länger als bei den Aminaddukten sind. Die Bindungsstärke ist demnach eher schwach; das Vorhandensein einer derartigen Wechselwirkung muss jedoch aufgrund der Neigung der Aminogruppen in Richtung des Schweratomvektors angenommen werden. Verglichen mit den entsprechenden Werten bei den Aminaddukten sind die Winkelbeträge mit durchschnittlich 82,69° weitaus näher an 90°, was auf die chelatisierende Anbindung des Liganden zurückzuführen ist.

Schubert et al. (1995) beschreiben die analog aufgebaute dimere Verbindung $[(EtO)_3Ti(\text{Glycinat})]_2$, bei der Glycin (H_2NCH_2COOH) mit $Ti(OEt)_4$ in einem äquimolaren Verhältnis zur Reaktion gebracht wurde. Auch hier wird eine chelatisierende Anbindung über ein Sauerstoffatom und die NH_2 -Gruppe analog zu den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen festgestellt.

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen $Ti_2(\mu_2-OR)_2(OR)_4(\text{Aminoalkoholat})_2$ in Lösung sind einheitlich. Die Spektren sind äußerst linienreich und weisen zahlreiche Linienüberlagerungen auf, wodurch eindeutige Signalzuordnungen nur schwer möglich sind. Bei den 2-Aminoethanolatverbindungen findet sich die von der Molekülsymmetrie ableitbare Signalanzahl in den Spektren wieder; eine exakte Bestimmung der Positionen am Molekül ist jedoch kaum möglich. Trotzdem liefern diese Untersuchungen den Hinweis, dass die dimeren Festkörperstrukturen dieser Verbindungen auch in Lösung in dieser Weise vorliegen. Es gibt demnach in den Spektren keinerlei Hinweise auf eine Nichtkoordination der Aminogruppen; vielmehr sind in den Spektren von **27** und **28** die NH-Signale aufgetrennt, was das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen nachweist.

Wird eine äquimolaren Reaktionslösung von $Ti(OEt)_4$ und 2-Aminoethanol durch die Zugabe von Wasser teilweise hydrolysiert, so wird durch Kondensation von dimeren $Ti_2(\mu_2-OR)_2(OR)_4(\text{Aminoalkoholat})_2$ -Einheiten die oxoverbrückte Clusterverbindung $Ti_8O_6(OEt)_{12}(OCH_2CH_2NH_2)_8$ (**30**) erhalten. Die in der Grundstruktur ausgebildete *trans*-Orientierung der Aminogruppen bleibt dabei genauso erhalten, wie die chelatisierende Anbindung des Aminoalkoholats. Die Ausbildung von μ_3 - und μ_2 -Oxobrücken unterliegt keiner Selektivität in Bezug auf bestimmte Positionen am $Ti_2(OEt)_6(OCH_2CH_2NH_2)_2$ -Dimer. Sowohl axiale, äquatoriale als auch verbrückende Positionen am Molekül werden durch Oxoatome eingenommen. Trotzdem sind am Molekül keine endständigen Ethanolatgruppen in äquatorialer Position vertreten; alle anderen Möglichkeiten sind ausgebildet. Die interatomaren Abstände liegen im Bereich der dimeren Grundstruktureinheit; die Abstände der Oxobrücken sind wie zu erwarten etwas länger als die der verbrückenden Alkoholatligen. Ein ursprünglich in einem derartigen System eingestelltes Verhältnis von Übergangsmetall zu Aminoethanolatligand bleibt während der Hydrolyse erhalten. $Ti_8O_6(OEt)_{12}(H_2NCH_2CH_2O)_8$ (**30**) nimmt somit eine Position zwischen gut definierter molekularer Vorstufe und polykondensiertem Gel ein.

Interessant ist das komplizierte Wasserstoffbrücken-bindungsnetzwerk bei dem die Aminogruppen stets als Donoren fungieren. Die Donor-Akzeptorabstände sind jedoch mit durchschnittlich 3,156 Å geringfügig länger als bei verwandten Verbindungen, was auf schwache Wechselwirkungen hinweist (vgl. Stout & Jensen, 1968).

Der vierkernige Oxocluster $Ti_4O_4(O^iPr)_4[OCHC_6H_5CHCH_3CHCH_3NH_2]_4$ (**31**) steht der vierkernigen Struktur von $[Ti(OR)_4]_4$ ($R = Me, Et$; Ibers, 1963; Wright & Williams, 1968) nahe. Die verbrückenden Positionen am Molekül werden größtenteils von den Oxoatomen eingenommen. Die Struktur ist im Lösungszustand starr. So können alle am Molekül vertretenen Ligandenpositionen zu ihren entsprechenden Signalen zugeordnet werden. Besonders interessant ist, dass zwei der vier am Molekül vorhandenen Alkoholatligen sowohl miteinander, als auch mit freiem Alkohol austauschen; die beiden verbleibenden Alkoholatgruppen tauschen nicht aus.

Johnson et al. (2001) erhielten durch Hydrolyse einer Lösung von $Ti(OCH_2CH_2NMe_2)_4$ einen vierkernigen Oxocluster der Zusammensetzung $Ti_4O_4(OCH_2CH_2NMe_2)_8$. Der strukturgebende zentrale Ti_4O_4 -Kern ist auch in Verbindung $Ti_4O_4(O^iPr)_4(\text{Ephetrinat})_4$ (**31**) ausgebildet. Auch in $Ti_4O_4(OCH_2CH_2NMe_2)_8$ (Johnson et al., 2001) ist jedes Ti-Atom oktaedrisch von fünf O-Atomen und einem N-Atom koordiniert. Die Oktaeder selbst sind über Kantenverknüpfungen miteinander verbunden. Von den acht am Molekül vorhandenen Dimethylaminoethanolatliganden sind vier chelatisierend an ein Metallzentrum gebunden. Die vier verbleibenden Liganden sind als endständige Gruppen über die OCH_2 -Gruppe an das Metallzentrum gebunden; die somit das Molekül nach außen begrenzenden $H_2N(CH_2)_2$ -Gruppen weisen keine Wechselwirkungen mit dem Molekül auf. Diese Struktur stellt demnach ein Beispiel für vollständigen Austausch der Alkoholatgruppen gegen Dimethylaminoethanolatgruppen dar. **31** ist somit eine Zwischenstufe einer fortschreitenden

Alkoholaustauschreihe, dessen struktureller Endpunkt dem von Johnson et al. (2001) erhaltenen $Ti_4O_4(\text{Aminoalkoholat})_8$ -Typ entspricht.

Wird $Zr(O^iPr)_4$ in einem äquimolaren Verhältnis mit 2-Aminoethanol versetzt, so kann weder durch Konzentrieren, noch durch Einfrieren der Reaktionslösung ein abtrennbares Produkt erhalten werden. Wird ein Überschuss an Aminoalkohol zur Synthese herangezogen, so werden einzelne Kristalle eines monomeren Zirkonaminoalkoxids der Zusammensetzung $Zr(OCH_2CH_2NH_2)_4$ (**25**) erhalten. Es werden also alle Alkoholreste durch Aminoethanolate ersetzt. Bei der somit erhaltenen monomeren Verbindung binden vier Aminogruppen koordinativ an das vierwertige Zirkon als Zentralatom an, womit die Koordinationszahl auf acht erhöht wird. Wird $Zr(OBu)_4$ in einem äquimolaren Verhältnis mit 2-Aminoethanol versetzt und die Reaktionslösung bei -20°C gelagert, so wird die sechskernige Verbindung $[Zr(OBu)_3(OCH_2CH_2NH_2)]_6$ (**26**) in geringer Ausbeute erhalten. Sie kann als Zwischenprodukt zwischen verschiedenen molekularen Spezies angesehen werden, da die chelatisierenden Aminoethanolate nicht an jedes Zr-Atom gebunden sind. Vielmehr sind an den beiden Enden des lang gestreckten Moleküls oktaedrisch koordinierte $Zr(OBu)_4$ -Einheiten kondensiert. Interessant ist, dass ausschließlich die verbrückenden Positionen des Moleküls von den OCH_2 -Gruppen der Aminoalkohole eingenommen werden. Nach Biechel et al. (2004) sind gerade die verbrückenden Positionen für chemische Reaktionen begünstigt (vgl. Einleitung). Auffälligerweise sind bei den verwandten $Ti_2(OR)_6(\text{Aminoalkoholat})_2$ -Verbindungen lediglich äquatoriale Positionen von Alkoholaustauschreaktionen betroffen. Als Koordinationszahlen des Zirkons treten bei **26** sechs und sieben auf. Die Koordination der Aminoethanolatliganden ist unterschiedlich; es koordinieren sowohl eine als auch zwei Aminogruppen pro Zr-Atom, wobei keine für die Koordination bevorzugte Position am Metall gefunden werden kann. Die NMR-Spektren der Zirkonverbindungen sind von Signalüberlagerungen dominiert, die keine Zuordnungen von Signalen zu bestimmter Gruppen am Molekül zulassen.

Insbesondere kurzkettige Aminoalkoholatliganden sind aufgrund ihrer zweizähligen Koordination an sowohl Titan- als auch Zirkonalkoxide für chemische Modifikation der Alkoxide geeignet. Die Möglichkeit zusätzliche stabilisierende Wechselwirkungen über die NH-Gruppen auszubilden ist ein Vorteil, den verwandte Diolatliganden oder Carboxylatliganden nicht aufweisen können. Der Umsatz von 1-Amino-2-propanol, Alaninol oder Ephetrin zeigt, dass eine Substitution der CH_2 -Gruppen des Aminoalkohols durch organische Reste an der chelatisierenden Koordination dieser Liganden nichts ändert. Somit könnten auch organische Reste mit reaktiven Doppelbindungen oder andere Funktionalitäten in das System eingebracht werden.

Die unterschiedlichen Ergebnisse zeigen die Notwendigkeit struktureller Untersuchungen in der Chemie der molekularen Vorstufen für Sol-Gel-Systeme. Trotz des Einsatzes von gleichen Metallen mit gleichen Alkoholatgruppen konnten durch Variation von Metallalkoxidvorstufen sowie der Reaktionsbedingungen unterschiedliche stark von Aminoethanol substituierte Verbindungen erhalten werden. Während die Moleküle

$Ti_2(OR)_6(\text{Aminoalkoholat})_2$ keine nichtabgesättigten Aminofunktionalitäten aufweisen, stehen bei $Ti_2(O^iPr)_4[H_2NCH_2CH_2O]_4$ (27) pro Metallatom zwei Aminogruppen z.B. als Koordinationsstelle für andere Metalle zur Verfügung. Gänzlich verschiedene Sol-Gel-Systeme liegen somit bei Einsatz derartiger verschieden reaktiver molekularer Vorstufen vor. Auch der Einsatz verschiedener Zirkonalkoxide lieferte nicht nur von den Titanalkoxiden abweichende, sondern auch verschiedene Ergebnisse abhängig von jeweiligem Alkoholatrest. Sowohl die über die Festkörperstrukturanalysen, als auch die über die NMR-Spektroskopie erhaltenen Resultate zeigen die Wichtigkeit von systematischen strukturellen Untersuchungen als Basis für die Synthese maßgeschneiderter molekularer Vorstufen zur Herstellung bzw. zur Verbesserung und Weiterentwicklung von gut untersuchten Systemen für die Materialwissenschaft.

3. ZUSAMMENFASSUNG

Aufgrund der verglichen mit anderen Methoden der Materialherstellung milden Reaktionsbedingungen können in der Sol-Gel-Chemie anorganisch-organische Hybridmaterialien hergestellt werden. Der Vorteil dieser Materialien liegt in der Kombination der typischen Materialeigenschaften organischer Verbindungen wie Funktionalisierbarkeit und Zähigkeit mit typisch anorganischen Charakteristika wie Härte oder thermische und chemische Beständigkeit. Somit können oxidische Materialien mit neuartigen Materialeigenschaften geschaffen werden.

Chemische Modifikation wird durch Ersatz einer oder mehrerer Alkoxidliganden durch schwerer hydrolysierbare Gruppen (oft anionische zweizählige Liganden) erreicht, die nicht nur hydrolysestabil an das Metallzentrum gebunden sind, sondern auch Koordinationsstellen am Metallzentrum blockieren, wodurch eine neue molekulare Vorstufe erhalten wird. Der Einsatz von organischen Liganden kann auch dazu verwendet werden um Funktionalitäten in das System einzubringen, die Auswirkung auf die Materialeigenschaften haben. Die neue molekulare Vorstufe ist ein Metallkomplex $M(OR)_x(BL)_y$ und weist eine von $M(OR)_x$ abweichende Struktur sowie eine niedrigere Reaktivität auf. Während sich die Untersuchungen bisher auf anionische zweizählige Liganden wie Carboxylate oder β -Diketonate konzentriert haben, sind andere Möglichkeiten wie der Einsatz stickstoffhaltiger Liganden kaum untersucht worden.

Die vorliegende Arbeit soll hier ansetzen und mögliche Vorteile, aber auch Einschränkungen beim Einsatz unterschiedlicher stickstoffhaltiger Liganden in Metallalkoxidsystemen untersuchen. Um das Koordinationsverhalten verschiedener Aminofunktionalitäten an unterschiedlichen Titan- und Zirkonalkoxiden untersuchen zu können, werden die jeweiligen Metallkomplexe kristallisiert und mittels Röntgenbeugung an Einkristallen untersucht. Die somit erhalten Informationen über Stoffumsätze und Strukturen sowie über die Art der Koordination der Liganden stellen den Ausgangspunkt für NMR-spektroskopische Untersuchungen an dem für Sol-Gel-Systeme wichtigen Lösungszustand dar.

Bei der Umsetzung von $Ti(O^iPr)_4$ mit N-(Trimethoxysilylpropyl)ethylendiamin wird bei tiefen Temperaturen als Nebenprodukt der vierkernige Komplex $Ti_4(OMe)_6(O^iPr)_{10}$ erhalten (Abb. 83). Alle verbrückenden Positionen werden durch Methanolreste eingenommen, alle endständigen Liganden sind Isopropanolatgruppen. Wird $TiCl(O^iPr)_3$ mit einem Überschuss Methanol versetzt, so werden Einkristalle von $Ti_4Cl_2(OMe)_6(O^iPr)_8$ erhalten, die strukturell von $Ti_4(OR)_{16}$ ($R = Me, Et$) ableitbar sind (Abb. 83). Alle Titanatome sind oktaederisch koordiniert; vier Titanoktaeder sind über gemeinsame Kanten verknüpft. Auch hier sind alle verbrückenden Positionen mit den OMe-Gruppen besetzt.

Die Reaktion verschiedener Monoamine mit $M(OR)_4$ ($M = Ti, Zr; R = ^iPr, Et$) in verschiedenen molaren Verhältnissen führt zur Bildung von kristallinen dimeren Addukten der Zusammensetzung $M_2(OR)_8(NR_2'R'')_2$ ($R' = H, Alkyl; R'' = Alkyl$). Zentrales Strukturelement eines Dimers ist ein stets leicht asymmetrischer $M_2(\mu_2-OR)_2$ -Ring, der eine $(RO)_2M(\mu_2-OR)_2M(OR)_2$ -Ebene aufbaut.

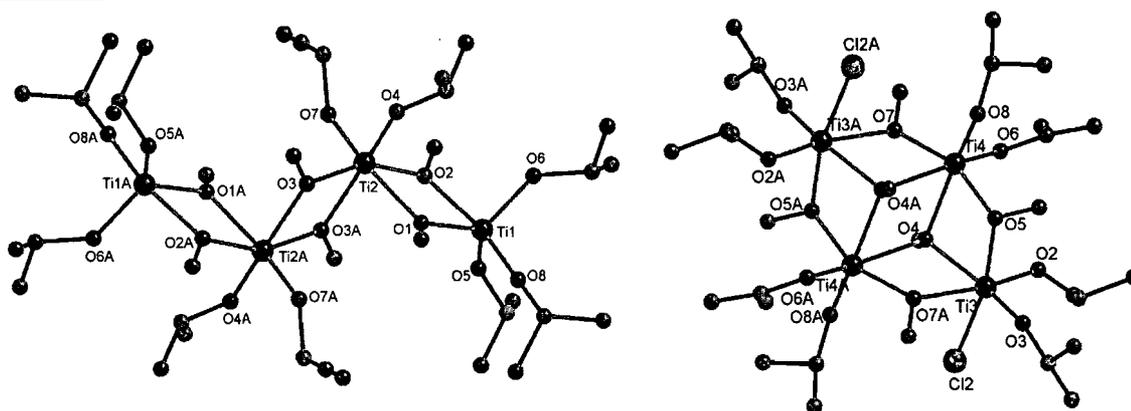


Abb. 83 Fünf- und sechsfach koordinierte Titanatome bei $Ti_4(OMe)_6(O^iPr)_{10}$ (links) und ausschließlich oktaedrisch koordinierte Titanatome bei $Ti_4Cl_2(OMe)_6(O^iPr)_8$ (rechts). Alle verbrückenden Positionen werden von kurzkettigen OMe-Gruppen besetzt.

Axial auf diesem Ring stehen in *trans*-Orientierung sowohl ein neutraler, koordinativ gebundener Aminligand, als auch ein kovalent gebundener Alkoholatligand. Die beiden axialen Liganden sind Bindungspartner einer Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N–H···O (Abb. 84). Das Donorvermögen der NH-Gruppe des Amins ist neben sterischer Hinderung und der Basizität des Amins der bestimmende Faktor für die Koordination sowie für die Stabilität derartiger Komplexverbindungen.

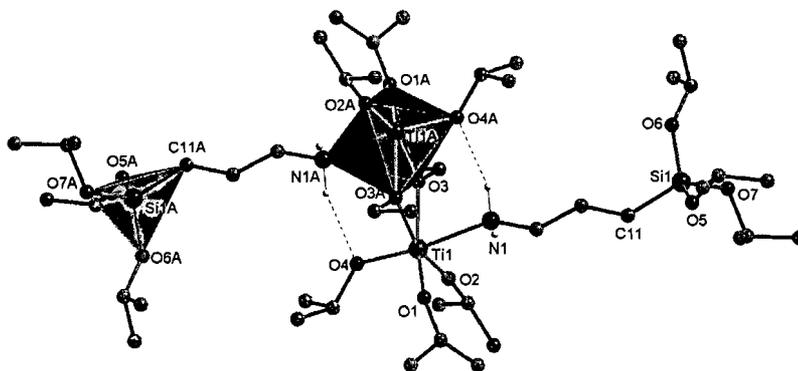


Abb. 84 $Ti_2(OEt)_2(O^iPr)_6[NH_2(CH_2)_3Si(O^iPr)_3]_2$ als Vertreter der $M_2(OR)_8(NR_2'R'')_2$ -Verbindungen

Während die Koordination sekundärer Amine durch kristallines $Ti_2(OEt)_8(HNC_5H_{10})_2$ nachgewiesen werden konnte, findet aufgrund von sterischer Hinderung sowie durch das Unvermögen eine Wasserstoffbrückenbindung auszubilden bei tertiären Aminen keine Koordination statt. Die Reaktion von $TiCl(O^iPr)_3$ mit Tributylamin führte lediglich zum Kristallisieren von $Bu_3NH^+ \cdot [Ti_2Cl_3(O^iPr)_6]^-$.

Unabhängig von der molaren Menge des Amins kann stets nur eine Koordinationsstelle am Metallatom besetzt werden. Die Koordination der Amine ist also nicht stark genug um Alkoxidbrücken aufzubrechen und Addukte vom Typ $M(OR)_4(NR_2'R'')_2$ zu bilden. Die 1H -NMR-Spektren der kristallinen Monoaminaddukte in Lösung zeigen durchwegs weniger Signale als von der Punktgruppensymmetrie des Moleküls (abgeleitet von der Kristallstrukturuntersuchung) zu erwarten wäre. Die Koaleszenz von Signalen ist auf

schnelle intramolekulare Austauschreaktionen zurückzuführen. Der in den Spektren oftmals auftretende nicht koordinierte Alkohol, der durch mehrmaligen Umkristallisieren und Trocknen der Kristalle im Hochvakuum nicht entfernt werden kann, bewirkt zusätzlich intermolekulare Austauschreaktionen. Um genauere strukturelle Informationen über die Monoaminaddukte in Lösung zu erhalten, wurden Tieftemperaturmessungen durchgeführt. Bei fortschreitender Abkühlung der Probenlösung von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{Ph})_2$ nimmt der Signalreichtum in den Spektren zu. Bei -80°C in d_8 -Toluol können in einem ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum vier verschiedene Alkoholatliganden beobachtet werden (Abb. 85).

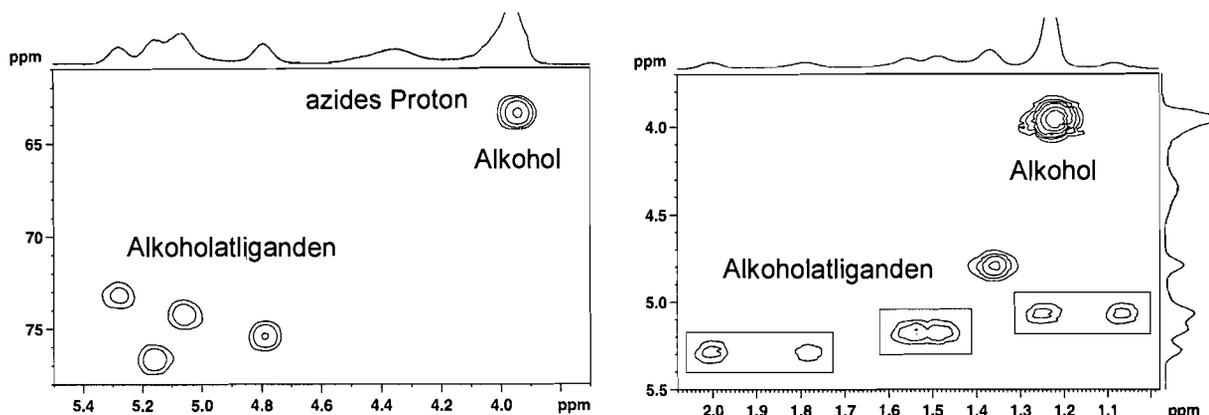


Abb. 85 ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum (links) und COSY-NMR-Spektrum (rechts) von gelösten Kristallen von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{Ph})_2$ bei -80°C in d_8 -Toluol (CH-Region)

Diese Anzahl an Signalen für die Alkoholatliganden entspricht einer Molekülsymmetrie von C_1 wie sie auch bei der Kristallstrukturuntersuchung ermittelt wurde. Besonders interessant ist das paarweise Aufspalten von drei CH-CH₃-Korrelationen der Alkoholatgruppen im COSY-NMR-Spektrum bei -80°C (Abb. 85). Dieses Verhalten ist auf Nichtäquivalenz der Methylgruppen als Effekt der Temperatur aufgrund von verminderter Rotationsfreiheit zurückzuführen. Interessant ist weiters, dass bei -80°C drei azide Protonen (OH des Alkohols und NH₂) als drei verschiedene, breite Signale auftreten. Damit kann eine Nichtäquivalenz der beiden Protonen der Aminogruppe nachgewiesen werden, die auf das Vorhandensein einer Wasserstoffbrückenbindung analog der Festkörperstruktur zurückzuführen ist. Zusammen mit der Umkristallisierbarkeit der Monoaminaddukte und Signalverschiebungen im ^{15}N -NMR-Spektrum relativ zu den Edukten, ist damit die Koordination von Aminen auch in Lösung nachgewiesen.

Werden Diamine mit $\text{M}(\text{OR})_4$ in verschiedenen molaren Verhältnissen zur Reaktion gebracht, so werden schlecht lösliche Koordinationspolymere der Zusammensetzung $[\text{M}_2(\text{OR})_8(\text{Diamin})]_n$ in Form von Einkristallen erhalten. Mit den Monoaminaddukten baugleiche $\text{Ti}_2(\text{OR})_8$ -Einheiten werden durch das Diamin verbrückt; dieses Verhalten ist unabhängig von der Länge des Alkylrestes zwischen den Aminogruppen (Abb. 86). Interessant in diesem Zusammenhang ist, dass bei der Reaktion von $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ mit N-Methylethyldiamin die molekulare Verbindung $\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})_2$ erhalten wird

(Abb. 86). Der Grund dafür liegt in der zu schwachen Donorfähigkeit der NHMe-Gruppe für eine Wasserstoffbrückenbindung vom Typ N-H...O, die für die Adduktbildung und dessen Stabilität entscheidend ist. Allen Kettenstrukturen ist ihre schlechte Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln gemein. Während kurzkettige Diamine wie Ethylendiamin unlösliche Verbindungen liefern, sind durch den Einsatz von längererkettigen oder aromatische Anteile enthaltenden Diaminliganden besser lösliche Komplexverbindungen zu erhalten.

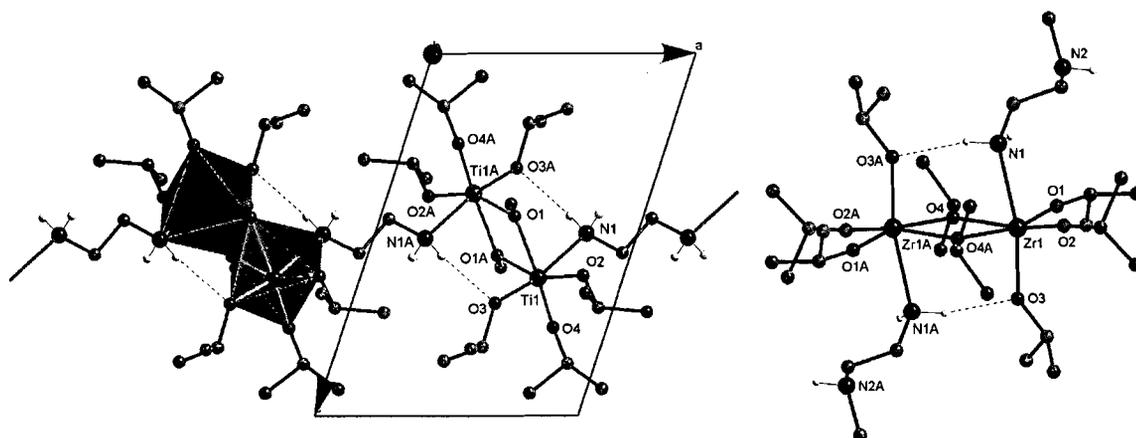


Abb. 86 Die polymere Kettenstruktur von $\text{Ti}_2(\text{OMe})_2(\text{O}^i\text{Pr})_6[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$ (links); nicht koordinierte NHMe-Gruppe bei $\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})_2$ (rechts)

Es konnten, wenn die untersuchten Verbindungen löslich waren, durch NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung lediglich geringe Verschiebungsdifferenzen der jeweils auftretenden Signale verglichen mit den Eduktsignalen festgestellt werden.

Besonders interessant sind die NMR-spektroskopischen Untersuchungen über einen Zeitraum von zwei Monaten an einer äquimolaren Reaktionsmischung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ und N-(Trimethoxysilylpropyl)ethylendiamin (Abb. 87).

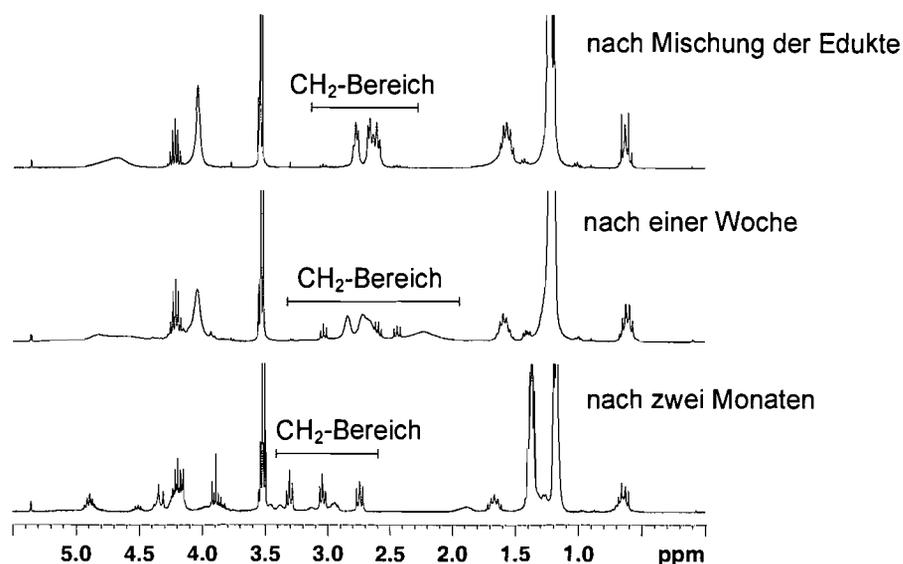


Abb. 87 ^1H -NMR-Spektrum einer äquimolaren Mischung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ und N-(Trimethoxysilylpropyl)ethylendiamin in CD_2Cl_2 über den Zeitraum von zwei Monaten

Unmittelbar nach Mischung der Edukte sind sowohl im ^1H - als auch im ^{15}N -NMR-Spektrum lediglich geringe Verschiebungsdifferenzen, verglichen mit den Eduktspektren, zu beobachten. Mit fortschreitender Zeitdauer nimmt der Signalreichtum im Bereich der $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2$ -Gruppen des aminofunktionalisierten Trialkoxysilans zu; es liegt ein Gleichgewicht zwischen Eduktspezies und Aminaddukt vor. Mit zunehmender Zeitdauer verschiebt das Gleichgewicht in Richtung Addukt. Nach zwei Monaten liegt fast vollständig die koordinierte Spezies vor (Abb. 87).

Die Umsetzung von $\text{M}(\text{OR})_4$ mit $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ in verschiedenen molaren Verhältnissen liefert ebenfalls kettenförmige Koordinationspolymere der Zusammensetzung $\text{M}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$, wobei die sekundäre Aminogruppe nicht koordiniert (Abb. 88).

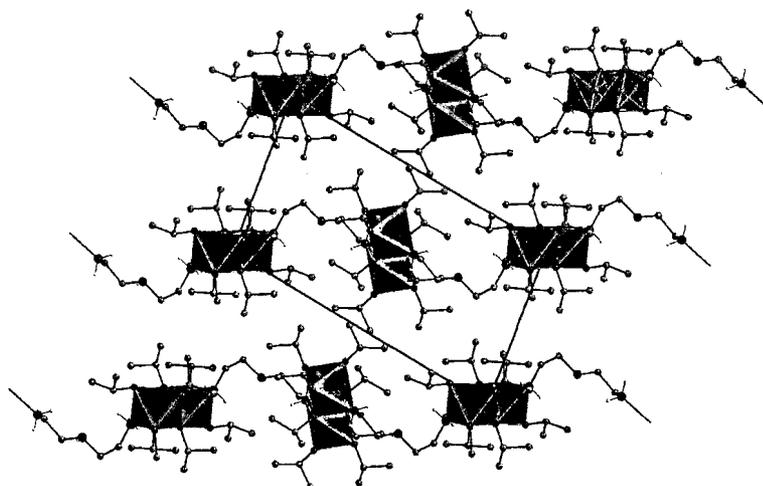


Abb. 88 Durch $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ verknüpfte $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$ -Einheiten bei der Kristallstruktur von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$

In den NMR-Spektren von gelösten Kristallen von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ bei Raumtemperatur sind die Verschiebungsdifferenzen verglichen mit dem Edukt auffällig gering (Abb. 89). Werden die gleichen Untersuchungen nach einer Woche durchgeführt, so treten neue Signale auf. Nach einer weiteren Woche werden fast ausschließlich die komplex aufgespalteten neuen Signale beobachtet, während die ursprünglichen Signale an Intensität stark vermindert sind (Abb. 89). Ein zu diesem Zeitpunkt aufgenommenes ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum zeigt eine deutliche Tieffeldverschiebung der Aminogruppensignale verglichen mit der ersten Messung, was eine Koordination des Amins in Lösung nachweist (Abb. 89). Diese Ergebnisse werden in ^{13}C -HSQC-NMR-Spektren bestätigt.

Bringt man die Festkörperstruktur von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ mit den NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Zusammenhang, so wird in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den Edukten und polymerer Kettenstruktur analog der Festkörperstruktur beobachtet. Es findet folglich beim Lösen der Kristalle ein Kettenabbau statt. Mit fortschreitender Zeitdauer verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der thermodynamisch günstigen polymeren Kettenstruktur, wie sie auch im Festkörper zu

beobachtet ist. Das Gegenexperiment, die Gleichgewichtseinstellung beginnend von den Edukten, führte zu gleichem Ergebnis. Zusammenfassend muss hier die lange Zeitdauer hervorgehoben werden bis das Amin vollständig koordiniert ist. Diese Tatsache ist für den Einsatz aller derartiger Liganden in der Sol-Gel-Chemie interessant.

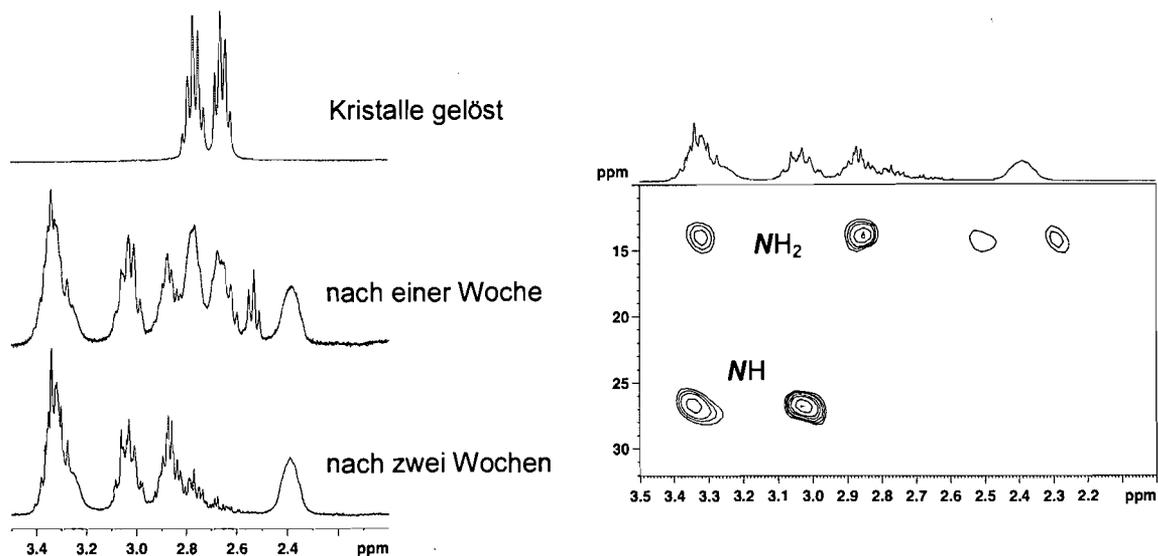


Abb. 89 ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ -Region) von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ über den Zeitraum von zwei Wochen (links); ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ -Region) nach zwei Wochen (rechts)

Wird $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ mit $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ umgesetzt, so wird ein Koordinationspolymer aus zweidimensional unendlichen Schichten erhalten. Ein Amin verknüpft jeweils drei $\text{Ti}_2(\text{OR})_8$ -Einheiten zu Ringen der Zusammensetzung $[\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]_3[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2$ die ihrerseits wiederum zu Schichten verbunden werden (Abb. 90). So setzt sich die Schichtstruktur aus kondensierten gewellten Sechsringen zusammen. In den Kanälen sind dimere $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$ -Gastmoleküle mit fünffach koordinierten Ti-Atomen eingelagert (Abb. 90), die keinerlei Wechselwirkung mit der umgebenden Wirtsstruktur aufweisen (Abb. 91). ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von in CD_2Cl_2 gelösten Kristallen von $[\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]_3[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2 \cdot \text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$ bei Raumtemperatur zeigen das Vorliegen von koordiniertem und wenig unkoordiniertem Amin.

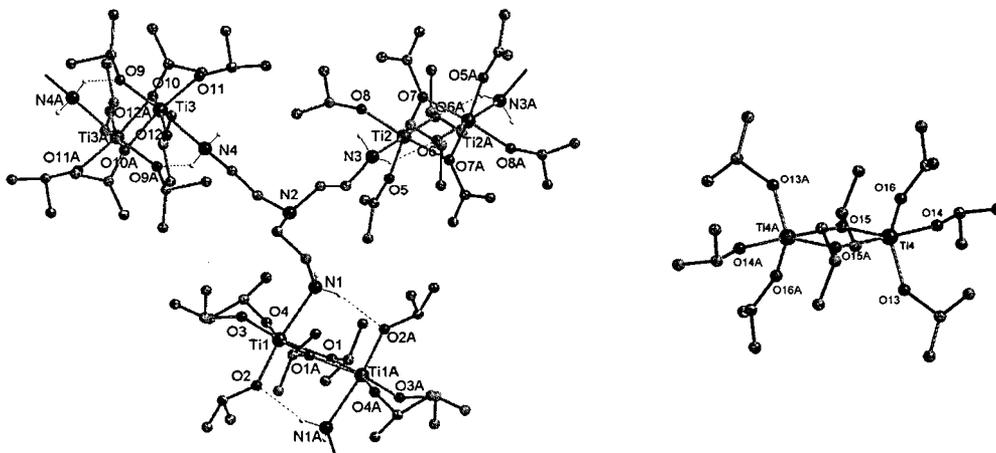


Abb. 90 Drei durch $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ verknüpfte $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$ -Einheiten bei der Kristallstruktur von $[\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]_3[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2 \cdot \text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$ (links) und das $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$ -Gastmolekül (rechts)

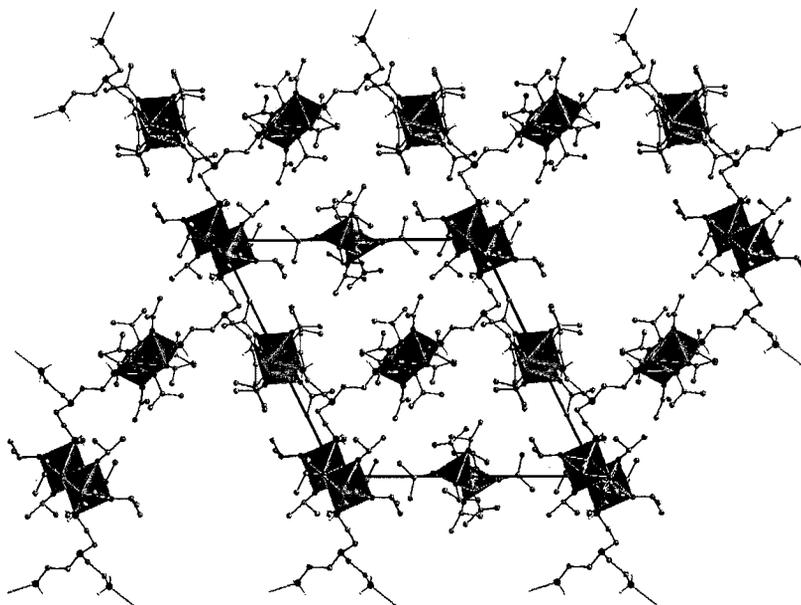


Abb. 91 Durch $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ verknüpfte $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$ -Einheiten bei der Kristallstruktur von $[\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]_3[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2 \cdot \text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$. Die Kanäle sind mit $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$ -Gastmolekülen gefüllt, die in keinerlei Wechselwirkung mit der umgebenden Struktur stehen.

Folgt man dem System nicht ausgehend von den gelösten Kristallen, sondern von Seite der Edukte dann treten nach einer Woche im $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -Bereich des Spektrums neben den Eduktsignalen tieffeld verschoben mehrere neue Signale auf (Abb. 92). Nach einer weiteren Woche liegen nun ausschließlich die neuen Signale vor und die ursprünglich vorhandenen Signale sind fast vollständig verschwunden. Das ^1H -NMR-Spektrum ist deckungsgleich mit dem von den gelösten Kristallen aufgenommenen Spektrum; somit kann eine weitgehend vollständige Koordination des Amins in Lösung angenommen werden. Ein ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum zu diesem Zeitpunkt liefert Signale bei 14.3 ppm (H_2N) sowie bei 37.6 ppm für den tertiären Stickstoff; die chemischen Verschiebungen sind identisch mit den Verschiebungen des Spektrums der gelösten Kristalle (Abb. 92).

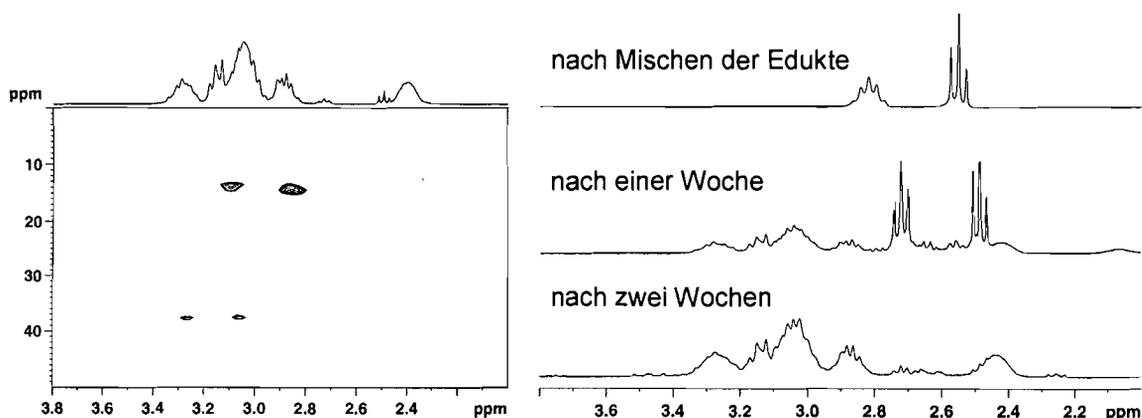


Abb. 92 ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -Region) von gelösten Kristallen von $[\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]_3[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2 \cdot \text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$ (links); ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -Region) von $[\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]_3[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2 \cdot \text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$ über den Zeitraum von zwei Wochen (rechts);

Bei der Umsetzung von $Zr(O^iPr)_4$ mit $(H_2NCH_2CH_2)_3N$ wird jedoch eine Kettenstruktur der Zusammensetzung $[Zr(O^iPr)_8]_2[Zr_2(O^iPr)_8(HO^iPr)][N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2$ ausgebildet (Abb. 93). Das Amin verknüpft neben zwei $Zr_2(O^iPr)_8$ -Einheiten auch eine $Zr_2(O^iPr)_8(HO^iPr)$ -Einheit, wodurch eine Weiterverknüpfung zu Schichten, wie bei $[Ti_2(O^iPr)_8]_3[N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2 \cdot Ti_2(O^iPr)_8$, verhindert wird.

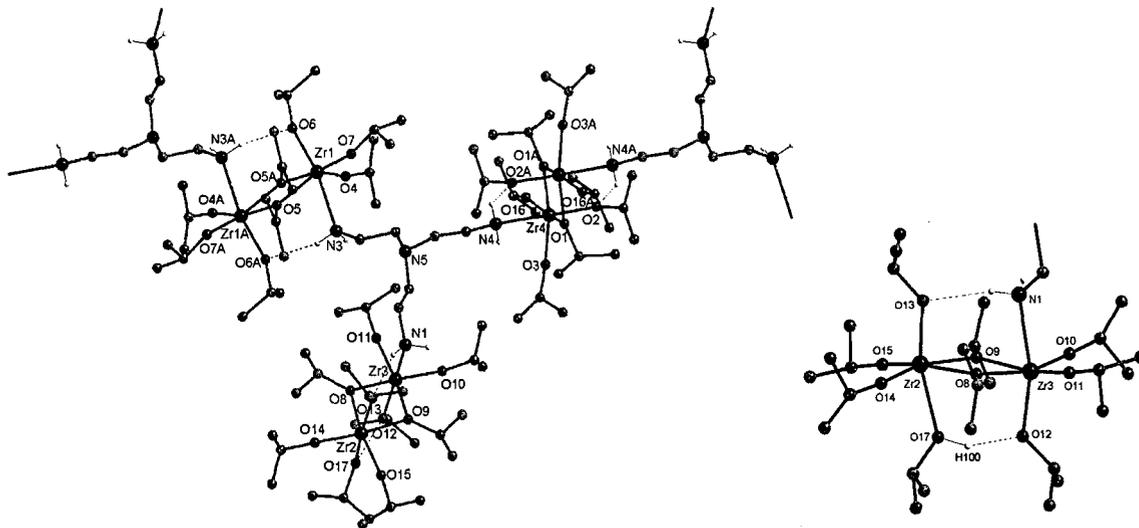


Abb. 93 Durch $(H_2NCH_2CH_2)_3N$ verknüpfte $Zr_2(O^iPr)_8$ -Einheiten bei $[Zr(O^iPr)_8]_2[Zr_2(O^iPr)_8(HO^iPr)][N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2$ (linke Seite) und das $Zr_2(O^iPr)_8(HO^iPr)$ -Dimer (rechte Seite)

Trotz des Blockierens von je einer Koordinationsstelle am Metallzentrum weisen primäre und sekundäre, ein- oder mehrzählige Amine gegenüber den häufig in der Sol-Gel-Chemie eingesetzten anionischen zweizähligen organischen Liganden nicht den Vorteil einer stabilen kovalenten Anbindung an ein Metallzentrum auf. Dies kann sich jedoch negativ auf die Hydrolysestabilität einer Koordination auswirken. Deswegen werden auch anionische, stickstoffhaltige Liganden eingesetzt.

Bei der Umsetzung heptanischer Lösungen von $Ti_2(O^iPr)_8(H_2NR)_2$ ($R = \text{Alkyl}$) mit Lithiumdiisopropylamid kristallisieren neben dem stets als Hauptprodukt auftretenden kristallinem $[LiTi(O^iPr)_5]_2$ untergeordnet Kristalle der Zusammensetzung $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NR)_2$ aus (Abb. 94).

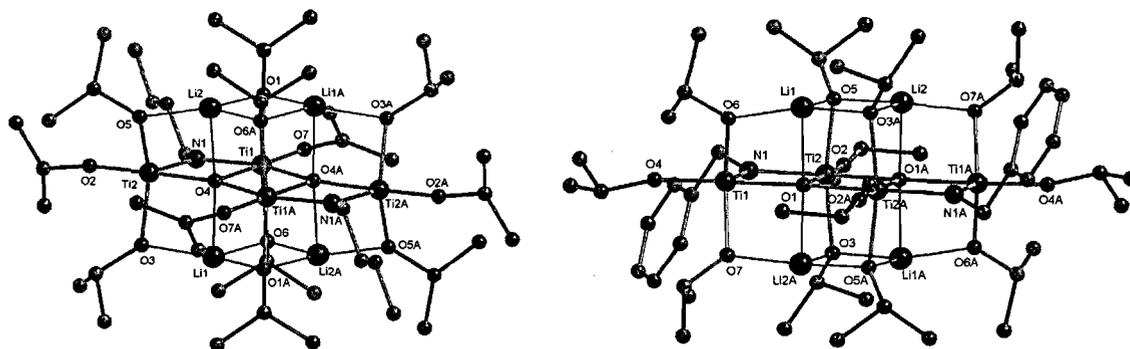


Abb. 94 $Ti_4Li_4O_2(O^iPr)_{12}(NC_4H_9)_2$ (links) und $Ti_4Li_4O_2(O^iPr)_{12}(NCH_2C_6H_5)_2$ (rechts) als zwei Vertreter der $Li_4Ti_4O_2(O^iPr)_{12}(NR)_2$ -Verbindungen

Interessant ist, dass durch die Umsetzung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ mit Ethylendiamin und Lithiumdiisopropylamid die bereits bekannte Verbindung $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ erhalten wird. Von diesem Molekül lassen sich alle $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{NR})_2$ -Verbindungen strukturell ableiten.

Die zentrale Einheit des Moleküls setzt sich aus einem flächenverknüpften Doppelwürfel der Zusammensetzung $[\text{Li}_4\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_4]$ zusammen. Unter Einbeziehung von zwei *exo*- $\text{TiO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ -Gruppen kann das vollständige Molekül als aus sechs flächenverknüpften Würfeln mit vier fehlenden Ecken beschrieben werden. Die $\text{Li}_4\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{NR})_2$ -Verbindungen weisen ebenfalls den $[\text{Li}_4\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{O}^i\text{Pr})_4]$ -Doppelwürfel auf; an ihm sind zwei *exo*- $\text{Ti}(\text{NR})(\text{O}^i\text{Pr})_3$ -Gruppen kondensiert. Die Ti-Atome des zentralen Doppelwürfels sind oktaedrisch koordiniert während die äußeren Ti-Atome eine ungewöhnliche, fünffache Koordination in Form einer verzerrten quadratischen Pyramide einnehmen.

Die Umsetzung von $\text{M}(\text{OR})_4$ mit Aminoalkoholen entspricht einer Alkoholaustauschreaktion nach folgender Gleichung:



Ein kurzkettiges Aminoalkoholat wie 2-Aminoethanolat ist fast immer chelatisierend an das Metall gebunden. Durch die chelatisierende Anbindung wird ein Fünfring gebildet. Die Reaktion von $\text{Ti}(\text{OR})_4$ mit 2-Aminoethanol in verschiedenen molaren Verhältnissen führt zur Bildung von kristallinem $\text{Ti}_2(\text{OR})_6(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ ($\text{R} = ^i\text{Pr}, \text{Et}$). Die ebenfalls als Dimer vorliegenden Verbindungen sind strukturell mit den Monoaminaddukten $\text{M}_2(\text{OR})_8(\text{HNR}'\text{R}'')_2$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{R}'' = \text{Alkyl}$) verwandt. Das chelatisierend an das Metallzentrum gebundene Aminoethanolat nimmt dabei die Position des neutralen Aminliganden, sowie die eines benachbarten Alkoholatliganden ein. Auch hier werden, wie bei den Mono- und Diaminaddukten Wasserstoffbrückenbindungen vom Typ $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ausgebildet, die die dimere Struktur stabilisieren. Methylsubstituenten an einer der beiden CH_2 -Gruppen haben auf die Struktur keinen Einfluss, was durch kristallines $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{OCHCH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ und $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{OCH}_2\text{CHCH}_3\text{NH}_2)_2$ nachgewiesen werden konnte (Abb. 95).

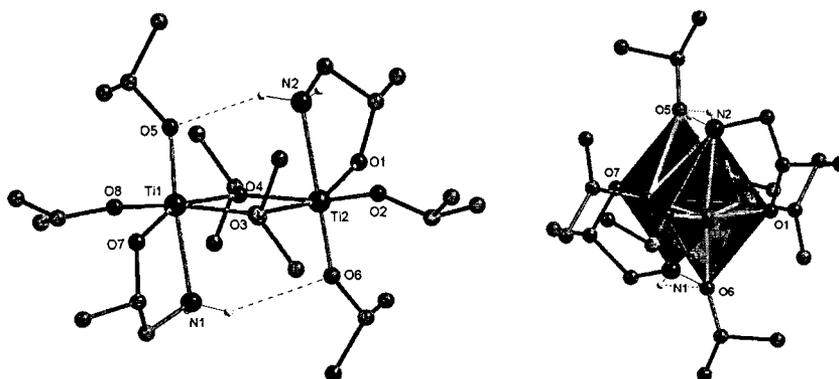


Abb. 95 $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{OCHCH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ in verschiedener Orientierung

Das ist für den späteren Einsatz von stärker substituierten Aminoalkoholen für chemische Modifikation von Metallalkoxiden von besonderer Wichtigkeit. NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung an diesen Verbindungen erwiesen sich als schwierig, da oft

breite und überlagerte Signale in den äußerst linienreichen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auftraten. Trotzdem konnte in allen Fällen die von der Molekülsymmetrie ableitbare Anzahl an Signalen gefunden werden; die $\text{Ti}_2(\text{OR})_6(\text{Aminoalkoholat})_2$ -Verbindungen liegen somit auch in Lösung in von der Kristallstruktur ableitbaren dimeren Strukturen vor.

Setzt man $\text{NaTi}(\text{O}^i\text{Pr})_5$ mit einem Überschuss an 2-Aminoethanol um, so wird kristallines $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$ erhalten (Abb. 96).

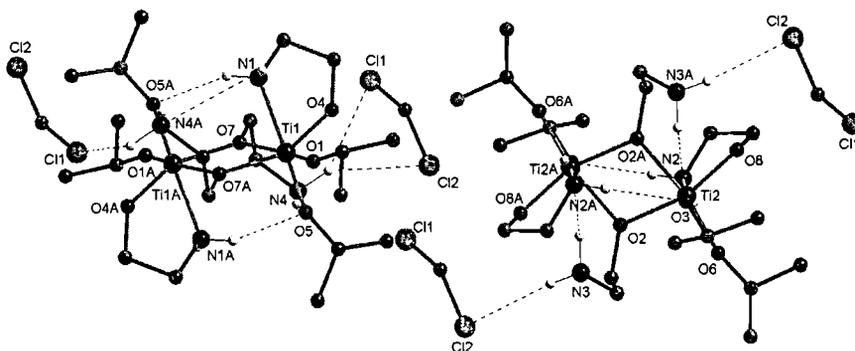


Abb. 96 Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$

Während die Umsetzung von $\text{Ti}(\text{OR})_4$ mit 2-Aminoethanol dimere $\text{Ti}_2(\text{OR})_6(\text{Aminoethanolat})_2$ -Verbindungen liefert, findet bei der Reaktion von $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ mit vier Äquivalenten 2-Aminoethanol eine vollständige Alkoholaustauschreaktion statt; es kommt zur Kristallisation von monomerem $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4 \cdot 2^i\text{PrOH}$ (Abb. 97).

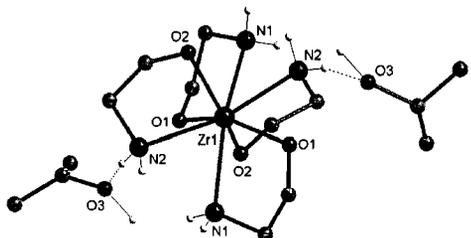


Abb. 97 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4 \cdot 2^i\text{PrOH}$ als Produkt einer vollständigen Alkoholaustauschreaktion

Bei der Reaktion von $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ mit 2-Aminoethanol wird hingegen die hexamere Verbindung $[\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]_6 \cdot 2 \text{BuOH}$ ausgebildet (Abb. 98). Das Molekül kann auch als Addukt zweier $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ -Einheiten zu einem $\text{Zr}_4(\text{O}^i\text{Bu})_{10}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_6$ -Molekül angesehen werden. Die Aminoethanolate sind ausschließlich verbrückend chelatisierend an die Zirkonatome gebunden.

Die Umsetzung verschiedener $\text{Zr}(\text{OR})_4$ mit 2-Aminoethanol zeigt die strukturbeeinflussende Rolle der Alkoholatreste an. Als Effekt der Alkoholatgruppe, der die Reaktivität des $\text{M}(\text{OR})_4$ bestimmt, können verschieden viele Aminoalkohole gegen Alkoholatgruppen ausgetauscht werden. Das Verhältnis von Zirkonatome:Aminoethanolat beträgt bei $[\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]_6 \cdot 2 \text{BuOH}$ 1:1, und ist somit gleich dem Verhältnis der $\text{Ti}_2(\text{OR})_6(\text{Aminoethanolat})_2$ -Verbindungen, obwohl unterschiedliche Strukturen ausgebildet werden.

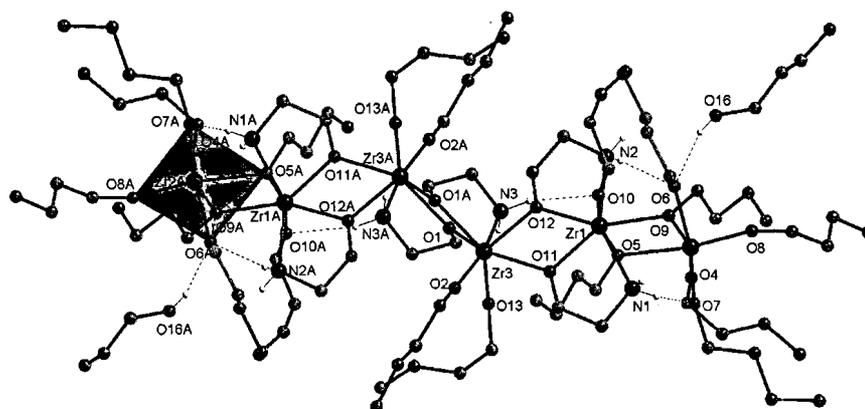


Abb. 98 $[\text{Zr}(\text{OBu})_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]_6 \cdot 2 \text{ BuOH}$; das Addukt zweier $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ -Einheiten zu einem $\text{Zr}_4(\text{OBu})_{10}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_6$ -Molekül. Ausschließlich verbrückend chelatisierende Aminoethanolate.

Wird eine ethanolische Lösung von $\text{Ti}_2(\text{OEt})_6(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ mit vier Äquivalenten Wasser versetzt, so wird der achtkernige Titanoxocluster $\text{Ti}_8\text{O}_6(\text{OEt})_{12}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8$ erhalten, der sich strukturell von dimeren Baueinheiten ableiten lässt (Abb. 99).

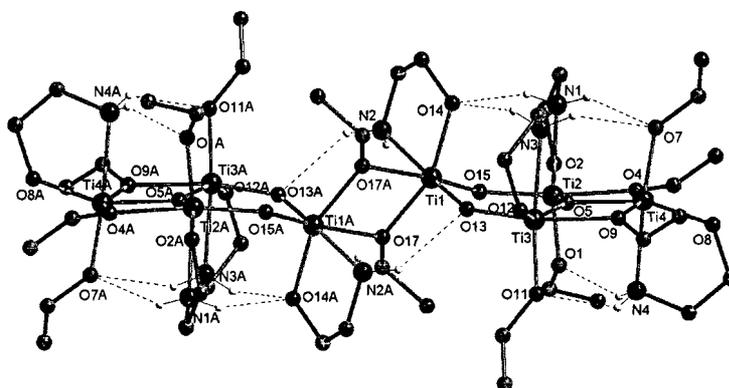


Abb. 99 Der Oxocluster $\text{Ti}_8\text{O}_6(\text{OEt})_{12}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8$ als Produkt einer teilweisen Hydrolyse

Durch den Einfluss des Wassers sind $\text{Ti}_2(\text{OEt})_6(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ -Einheiten zum $\text{Ti}_8\text{O}_6(\text{OEt})_{12}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8$ -Molekül kondensiert wobei sowohl die chelatisierende Anbindung der Aminoethanolate als auch die *trans*-Orientierung der Aminogruppen erhalten bleibt. Die Ausbildung von verbrückenden Oxosauerstoffatomen unterliegt keiner Selektivität in Bezug auf bestimmte Positionen am $\text{Ti}_2(\text{OEt})_6(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ -Dimer. Trotzdem sind am Molekül keine endständigen Ethanolatgruppen in äquatorialer Position mehr vorhanden was der entscheidende Punkt bei der Strukturbildung zu sein scheint. Das durch das $\text{Ti}_2(\text{OEt})_6(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ -Dimer vorgegebene Verhältnis von Metall:Aminoethanolat bleibt durch die Hydrolyse erhalten und auch die Aminogruppen sind weiterhin an die Metallzentren koordiniert.

Im Gegensatz zu der von dimeren Baueinheiten strukturell ableitbaren Struktur von $\text{Ti}_8\text{O}_6(\text{OEt})_{12}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8$ ist $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{OCHC}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3\text{CHNHCH}_3)_4$ mit tetrameren $\text{Ti}_4(\text{OR})_{16}$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$) strukturell verwandt (Abb. 100). Der vierkernige Titanoxocluster $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{OCHC}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3\text{CHNHCH}_3)_4$ wird durch die Reaktion von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ mit HOCHPhCHMeCHNHMe unter Anwesenheit von Wasser erhalten. Analog zu $\text{Ti}_4(\text{OR})_{16}$ sind

hier vier $[\text{TiO}_5\text{N}]$ -Oktaeder über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Durch eine Vielzahl verschiedener ein- und zweidimensionaler NMR-Spektren an den Kernen ^1H , ^{13}C und ^{15}N ist eine exakte Zuordnung aller im Molekül vorhandenen Liganden in den Spektren von kristallinem $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{OCHC}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3\text{CHNHCH}_3)_4$ möglich.

Zwei der vier im Molekül auftretenden Alkoholate tauschen in Lösung miteinander und mit freiem Alkohol aus. Die beiden verbleibenden Alkoholate unterliegen keinem Austausch und sind deutlich zu höheren bzw. tieferen Feld verschoben.

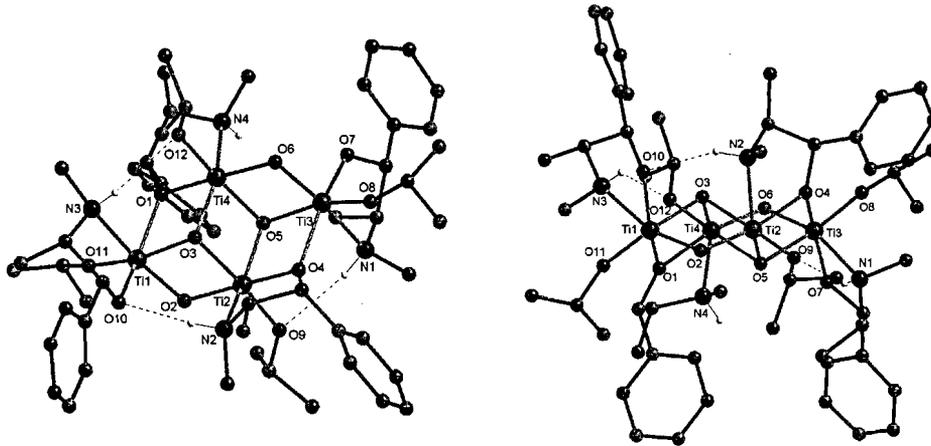


Abb. 100 $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{OCHC}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3\text{CHNHCH}_3)_4$ in zwei verschiedenen Orientierungen; drei der vier NH-Gruppen bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus.

Die unterschiedlichen Ergebnisse, die neben der Art stickstoffhaltigen Liganden sowohl abhängig vom Metall als auch vom Alkoholatrest erhalten wurden, zeigen die Notwendigkeit systematischer struktureller Untersuchungen in der Chemie der molekularen Vorstufen. Strukturuntersuchungen im Festkörper und in Lösung sind somit die Basis für die Synthese maßgeschneiderter molekularer Vorstufen für die Sol-Gel-Chemie die durch chemische Modifikation von Titan- oder Zirkonalkoxiden erhalten werden.

Zusammenfassend konnten im Rahmen dieser Arbeit einunddreißig neue Kristallstrukturen von größtenteils mit ein- und mehrzähligen Aminen sowie mit Aminoalkoholen chemisch modifizierten Titan- oder Zirkonalkoxiden dargestellt werden. Sofern Ausbeute und Löslichkeit es zuließen wurde mittels NMR-Spektroskopie eine Charakterisierung in Lösung durchgeführt. Ein völlig neuer Ansatz ist die Möglichkeit der Präorganisation auf molekularer Ebene durch strukturbeeinflussende mehrzählige Amine.

Des Weiteren konnten teilhydrolysierte Titanoxocluster dargestellt werden, die Einblick in das Koordinationsverhalten während Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen beim Sol-Gel-Prozess geben.

4. EXPERIMENTALTEIL

4.1 Arbeitstechniken und Messmethoden

Alle Arbeiten wurden in einer sauerstoff- und wasserfreien Argonatmosphäre mittels der Schlenktechnik durchgeführt. Die benötigten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren (Perrin & Armarego, 1988) getrocknet, destilliert und mit Argon gesättigt. Alle eingesetzten Amine wie Aminoalkohole wurden, sofern sie nicht in hoher Reinheit käuflich erworben wurden, getrocknet und von CaH_2 destilliert. Die verwendeten Glasgeräte wurden zur Entfernung von Wasserspuren im Vakuum ausgeheizt. Das Entfernen von flüchtigen Bestandteilen sowie Lösungsmitteln aus den Proben erfolgte im Ölpumpenvakuum. Die kristallinen Produkte wurden, sofern sie löslich waren, mehrfach umkristallisiert und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Elementaranalysen (C-, H-, N- und Rückstandsanalysen) an getrockneten kristallinen Produkten wiesen durchwegs zu große Abweichungen von den berechneten Werten auf, was auf die große Hydrolyseempfindlichkeit aller erhaltenen Produkte zurückzuführen ist; sie werden somit nicht gesondert angeführt.

Alle Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Einkristalle wurden zuerst lichtmikroskopisch und mittels Röntgenbeugung an Einkristallen untersucht. Zuerst erfolgten Testmessungen mit nur kurzer Messzeit in einem kleinen Ausschnitt des reziproken Raums. Zum Erhalt von statistisch gut belegten Messwerten für eine Kristallstrukturverfeinerung wurden daraufhin Einkristalle mit gutem Reflexverhalten einer Datensammlung (SMART; Siemens, 1996) mit einer Messzeit zwischen vier bis vierundzwanzig Stunden unterzogen. Die Beugungsintensitäten wurden auf einem automatischen Dreikreisdiffraktometer Bruker Smart CCD Flächendetektorsystem unter Verwendung von mittels Graphit monochromatisierter Mo-K_α -Strahlung aufgenommen. Es wurden ω -Scans bei drei bis vier verschiedenen Startwinkeln mit einem Rotationswinkel von $0,3^\circ$ durchgeführt, die den gesamten reziproken Raum abdeckten. Der Abstand des Kristalls zum Detektor betrug 5 cm. Die erhaltenen Daten wurden für Lorentz und Polarisierungseffekte korrigiert, und es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur (SADABS, Sheldrick, 1996) durchgeführt. Die Abmessungen der Elementarzellen wurden mit allen symmetrieäquivalenten Reflexen verfeinert (SMART, SAINT, Siemens 1996). Jede Messung wurde unter N_2 -Kühlung (-100°C) durchgeführt, wobei der Einkristall selbst in einem hochviskosen inerten Öl eingebettet war. Die Kristallstrukturen wurden mittels der Patterson-Methode unter Zuhilfenahme des Programmpakets SHELXS (Sheldrick, 1990) durchgeführt. Die Verfeinerung des aufgestellten Strukturmodells wurde mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf F^2 mit anisotropen Dislokalisationsparametern für alle Nicht-H-Atome mittels des Programmpakets SHELXL97 (Sheldrick, 1997) durchgeführt. Die Positionen der H-Atome wurden an berechneten Positionen eingefügt und zusammen mit dem entsprechenden N- oder C-Atom verfeinert. Die Streukurven (Atomformfaktoren) für die

neutralen Elemente wurden den International Tables of X-ray Crystallographie, Volume C (Wilson, 1992) entnommen. In einigen Fällen wurde eine Lösungsmittelkorrektur mittels des Programmpakets PLATON (Spek, 2003) gerechnet.

Die Verbindungen wurden nach dem Umkristallisieren in deuterierten Lösungsmitteln gelöst und am Ölpumpenvakuum zur Trockene eingedampft. Nach abermaligen Lösen der Niederschläge wurden ein- und zweidimensionale NMR-Messungen an den Kernen ^1H , ^{13}C , ^7Li und ^{15}N durchgeführt. Alle Untersuchungen wurden in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln an einem Bruker Avance 300 MHz Spektrometer unter Verwendung eines 5 mm Breitbandprobenkopf mit einer z-Gradienteneinheit durchgeführt. Alle deuterierten Lösungsmittel wurden entgast und über 4 Å-Molekularsieb gelagert. Die zweidimensionalen Spektren wurden unter Zuhilfenahme von Standardpulsprogrammen von Bruker durchgeführt.

4.2 Arbeitsvorschriften und Messergebnisse

4.2.1 Darstellung von $\text{Ti}_4(\text{OMe})_6(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$ (1)

1,023 g (3,598 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie erhalten) werden bei Raumtemperatur mit 7,853 g (3,531 mmol) N-(Trimethoxysilylpropyl)ethylendiamin (Wacker 95%, eingesetzt wie empfangen) versetzt. Die Reaktionslösung wird für zehn Minuten unter Rückfluss erhitzt und dann bei -20°C gelagert. Nach zwei Monaten werden einzelne farblose Einkristalle ausgemacht, die in weiterer Folge mittels Röntgenbeugung untersucht wurden; eine spektroskopische Untersuchung wurde nicht durchgeführt. Die Ausbeute ist aufgrund der geringen Produktmenge nicht bestimmbar.

4.2.2 Darstellung von $\text{Ti}_4\text{Cl}_2(\text{OMe})_6(\text{O}^i\text{Pr})_8$ (2)

1,131 g (4,089 mmol) $\text{TiCl}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (Aldrich 95%, eingesetzt wie erhalten) werden bei Raumtemperatur in 2 mL *n*-Heptan gelöst und mit 1,682 g (5,249 mol) Methanol versetzt und für zehn Minuten unter Rückfluss erhitzt. Es folgt das schrittweise Einengen der Reaktionslösung in Verbindung mit Erhitzen unter Rückfluss. Nach Konzentrieren der Lösung auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens erfolgt die Lagerung bei -20°C . Nach drei Monaten konnten einzelne Kristalle ausgemacht werden, die in weiterer Folge untersucht wurden. Die Ausbeute ist aufgrund der geringen Probenmenge nicht bestimmbar.

4.2.3 Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7)_2$ (3)

0,875 g (3,081 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie erhalten) werden bei Raumtemperatur in 2 mL Pr^iOH vorgelegt, und unter Rühren mit 0,174 g (2,940 mmol) 1-Propylamin (Fluka 99%, eingesetzt wie erhalten) versetzt. Die Reaktionslösung wird 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt und dann bei 4°C gelagert. Aus der Lösung kristallisieren nach 3 Tagen farblose kurzprismatische Kristalle, die zweimal aus Pr^iOH umkristallisiert werden. Nach Dekantieren der Restlösung werden 0,643 g (60%) Produkt erhalten. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität der erhaltenen Verbindung (Kristalle zersetzen sich bei Raumtemperatur sofort) ist sowohl ein Trocknen der Kristalle als auch eine exakte Bestimmung des Zersetzungspunktes nicht möglich.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 21°C , δ) 4.51 (sept, $J=6.1$ Hz, OCHMe_2), 2.63 (t, $J=6.9$ Hz, H_2NCH_2), 1.44 (sext, $J=7.1$ Hz, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 1.26 (d, $J=6.1$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (b, NH_2), 0.92 (t, $J=7.4$ Hz, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 21°C , ppm) 76.4 (OCHMe_2), 44.4 (H_2NCH_2), 27.1 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 26.4 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 11.3 ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$).

4.2.4 Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (4)

0,947 g (3,331 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie erhalten) werden bei Raumtemperatur in 2 mL Pr^iOH gelöst und unter Rühren mit 0,240 g (3,281 mmol) 1-

Butylamin (Aldrich 99,5 %, eingesetzt wie erhalten) versetzt. Die Reaktionslösung wird 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt und dann bei 4°C gelagert. Aus der Lösung kristallisieren nach 48 Stunden farblose kurzprismatische Kristalle schlechter kristallographischer Qualität, die zweimal aus Pr¹OH umkristallisiert werden. Nach Dekantieren der Restlösung werden 0,729 g (66%) Produkt erhalten. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität des Produkts bei Raumtemperatur (die Kristalle zersetzen sich sofort) ist sowohl ein Trocknen der Kristalle als auch eine Schmelzpunktbestimmung nicht möglich.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 21°C, δ) 4.51 (sept, *J*=6.1 Hz, OCHMe₂), 2.67 (t, *J*=6.6 Hz, H₂NCH₂), 1.38 (m, H₂NCH₂CH₂), 1.26 (d, *J*=6.1 Hz, OCH(CH₃)₂), 1.25 (m, H₂NCH₂CH₂CH₂), 0.98 (b, NH₂), 0.94 (t, *J*=7.0 Hz, H₂N(CH₂)₃CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 21°C, ppm) 76.3 (OCHMe₂), 42.1 (H₂NCH₂), 36.3 (H₂NCH₂CH₂), 26.3 (H₂NCH₂CH₂CH₂), 26.4 (OCH(CH₃)₂), 13.8 (H₂N(CH₂)₃CH₃).

4.2.5 Darstellung von Ti₂(O¹Pr)₈(H₂NCH₂Ph)₂ (5) und Ti₂(OEt)₂(O¹Pr)₆(H₂NCH₂Ph)₂ (5a)

Ti₂(O¹Pr)₈(H₂NCH₂C₆H₅)₂ (5): 0,943 g (3,317 mmol) Ti(O¹Pr)₄ (Aldrich 97%, eingesetzt wie erhalten) werden bei Raumtemperatur in 2 mL *n*-Heptan gelöst und mit 0,355 g (3,313 mmol) Benzylamin (Aldrich 99%, eingesetzt wie erhalten) versetzt. Die deutlich exotherm verlaufende Reaktion liefert einen weißen Niederschlag, der in der Hitze gelöst wird. Die klare Reaktionslösung wird für 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt und dann bei Raumtemperatur gelagert. Nach 20 Minuten werden farblose rhomboederförmige Einkristalle erhalten. Das Produkt wird zweimal aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Nach Dekantieren der Restlösung werden die Kristalle im Hochvakuum getrocknet; es werden 0,860 g (91%) kristallines Produkt erhalten.

Ti₂(OEt)₂(O¹Pr)₆(H₂NCH₂C₆H₅)₂ (5a): Kristalle von 5 werden mit einem zehnfachen Überschuss von EtOH für 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt und auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Nach Lagerung der Reaktionslösung bei 4°C für 3 Tage werden Kristalle erhalten. Das Produkt wird zweimal aus CH₂Cl₂ umkristallisiert.

Ti₂(O¹Pr)₈(H₂NCH₂C₆H₅)₂ (5):

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 21°C, δ) 7.36-7.26 (m, H₂NCH₂C₆H₅), 4.51 (sept, *J*=6.1 Hz, OCHMe₂), 4.00 (sept, *J*=6.1 Hz, HOCHMe₂), 3.87 (s, H₂NCH₂), 1.38 (b, H₂N), 1.27 (d, *J*=6.1 Hz, OCH(CH₃)₂), 1.19 (d, *J*=6.1 Hz, OCH(CH₃)₂)

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 21°C, ppm) 128.2, 127.0, 126.3 (H₂NCH₂C₆H₅), 76.3 (OCHMe₂), 63.4 (HOCHMe₂), 45.9 (H₂NCH₂), 26.2 (OCH(CH₃)₂), 25.0 (HOCH(CH₃)₂).

4.2.6 Darstellung von Zr₂(O¹Pr)₈(H₂NCH₂C₆H₅)₂ (6)

Zu 0,582 g (1,244 mmol) einer 70-75%igen Lösung von Zr(O¹Pr)₄ in *n*-Heptan (Geleest, eingesetzt wie erhalten) werden 0,533g (4,218 mmol) Benzylamin (Aldrich 99%, eingesetzt wie erhalten) langsam unter Rühren zugegeben. Der sich bildende weiße Niederschlag wird

im Vakuum getrocknet, mit 3 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und für 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Die klare Lösung wird auf $\frac{2}{3}$ ihres Volumens eingengt und dann bei 4°C gelagert. Nach 2 Tagen werden farblose prismatische Einkristalle erhalten. Die Kristalle werden getrocknet und zweimal aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 0,369 g (63%).

$^1\text{H-NMR}$ (d_8 -Tol, 21°C , δ) 7.32-6.95 (m, C_6H_5), 5.20, 4.51 (b, OCHMe_2), 3.89 (b, HOCHMe_2), 3.51 (b, H_2NCH_2), 1.82-0.78 (m, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2/\text{H}_2\text{N}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -Tol, 21°C , ppm) 129.5, 128.2, 126.9 (C_6H_5), 71.2, 71.3 (OCHMe_2), 63.9 (HOCHMe_2), 48.3 (H_2NCH_2), 28.3, 26.3, 26.2 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

4.2.7 Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{OEt})_2(\text{OPr}^i)_6[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OPr}^i)_3]_2$ (7)

1,003 g (3,528 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie erhalten) werden bei Raumtemperatur mit 0,706 g (3,189 mmol) 3-(Triethoxysilyl)propylamin (Wacker 97%, eingesetzt wie erhalten) versetzt. Nach 3 Tagen bei 4°C wird quantitativ ein amorpher Feststoff erhalten. Nach der Zugabe von 0,01 mL Toluol wird das Produkt solange in der Hitze gelöst bis klare Lösung erhalten wird. Nach 4 Tagen bei 4°C werden 1,257 g (74%) farblose langprismatische Kristalle erhalten. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität bei Raumtemperatur (die Kristalle zersetzen sich) ist sowohl ein Trocknen der Kristalle mittels Vakuum als auch eine Bestimmung des Zersetzungspunkts nicht möglich.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 21°C , δ) 4.51, 4.33 (b, Ti-OCHMe_2), 4.22 (sept, $J=6.1$ Hz, Si-OCHMe_2), 4.00 (b, HOCHMe_2), 3.82 (quart, $J=7.0$ Hz, $\text{Si-OCH}_2\text{Me}$), 3.80 (quart, $J=7.0$ Hz, $\text{Si-OCH}_2\text{Me}$), 2.65 (t, $J=7.0$ Hz, H_2NCH_2), 1.57-1.44 (m, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 1.38-1.12 (m, $\text{Ti/Si-OCH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Ti/Si-OCH}_2\text{CH}_3$), 1.12 (b, NH_2), 0.66-0.53 (m, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C , ppm) 72.5, 71.2, 64.8 (Si-OCHMe_2), 63.5 (HOCHMe_2), 58.06 ($\text{Si-OCH}_2\text{Me}$), 45.4 (H_2NCH_2), 27.6 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 26.2, 25.5, 19.0, 18.2 ($\text{Ti/Si-OCH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Ti/Si-OCH}_2\text{CH}_3$), 8.6 ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C , ppm) -46.7 (Si-OCHMe_2)

4.2.8 Darstellung von $\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{11})_2$ (8)

Zu 1,003 g (2,296 mmol) einer 70-75%igen Lösung von $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ in *n*-Heptan (Gelest, eingesetzt wie erhalten) werden 0,218 g (2,198 mmol) Cyclohexylamin (Aldrich 99+%, eingesetzt wie erhalten) zugegeben. Unter exothermer Reaktion wird ein weißer Niederschlag erhalten, der im Vakuum getrocknet und mit 1 mL CH_2Cl_2 aufgenommen wird. Nach 5 Minuten Erhitzen unter Rückfluss wird die farblose Lösung bei Raumtemperatur gelagert, und farblose Einkristalle werden nach 1 Stunde erhalten. Die Kristalle werden zweimal aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 0,794 g (79%).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 21°C , δ) 5.10-4.28 (m, OCHMe_2), 2.72 (b, H_2NCH), 1.95 (b, $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2)_2$), 1.75 (m, $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$), 1.63 (m, $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.45-1.00 (m, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2/\text{H}_2\text{N}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C , ppm) 71.5, 71.1, 70.2 (OCHMe_2), 50.1 (H_2NCH), 36.8 ($\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2)_2$), 26.8 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 25.6 ($\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 25.1 ($\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$) ppm.

4.2.9 Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{OEt})_8(\text{NHC}_5\text{H}_{10})_2$ (9)

0,695 g (3,046 mmol) $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (Aldrich techn., eingesetzt wie erhalten) werden bei Raumtemperatur in 2,593 g (30,452 mmol) Piperidin (Aldrich 98%, eingesetzt wie erhalten) gelöst. Die Reaktionslösung wird 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt und dann bei 4°C gelagert. Nach 12 Stunden wird ein amorpher Feststoff erhalten der bei Raumtemperatur sofort zur Lösung zerfällt. Die Lösung wird um die Hälfte ihres Volumens eingengt, unter Rückfluss erhitzt und bei -20°C gelagert. Nach 3 Tagen werden Kristallaggregate erhalten; aufgrund der geringen Temperaturbeständigkeit des Produkts kann es nicht getrocknet werden. Nach Dekantieren der Restlösung werden 0,565 g (81%) Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 21°C , δ) 4.38 (b, OCH_2Me), 2.90-2.75 (m, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 1.63-1.51 (m, $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_3$), 1.44 (b, NH_2), 1.38-1.19 (m, OCH_2CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 21°C , ppm) 70.0 (OCH_2CH_3), 47.5 (C1, C5 Piperidin), 27.2 (C2, C4 Piperidin), 26.2 (C3 Piperidin), 19.0 (OCH_2CH_3) ppm.

4.2.10 Darstellung von $\text{Bu}_3\text{NH}^+ \cdot [\text{Ti}_2\text{Cl}_3(\text{O}^i\text{Pr})_6]^-$ (10)

0,265 g (1,0168 mmol) $\text{TiCl}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (Aldrich 95%, eingesetzt wie erhalten) werden in 5 mL *n*-Heptan gelöst und unter Rühren auf -40°C abgekühlt. Die Zugabe von 0,376 g (2,028 mmol) Tributylamin (Aldrich 98,5%, eingesetzt wie erhalten) führt zu einer gelb gefärbten Reaktionslösung die auf die Hälfte des Volumens eingengt und 10 Minuten unter Rückfluss erhitzt wird. Nach 12 Stunden bei Raumtemperatur wird ein weißer Niederschlag (Tributylhydrochlorid) sowie einzelne farblose kurzprismatische Kristalle erhalten. Eine Abtrennung der Kristalle vom Niederschlag war nicht möglich, weshalb spektroskopische Untersuchungen nicht durchgeführt werden konnten.

4.2.11 Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (11) und

$\text{Ti}_2(\text{OMe})_2(\text{OPr}^i)_6(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (11a)

$\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_8(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)$ (11): 0,541 g (1,899 mmol) $\text{TiCl}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie erhalten) werden in 2 mL *n*-Heptan gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0,101 g (1,681 mmol) Ethylendiamin (Aldrich 99%, eingesetzt wie erhalten) umgesetzt. Der entstehende weiße Niederschlag wird in der Hitze in 3 mL Toluol gelöst, 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt und dann bei 4°C gelagert. Nach 4 Tagen werden strahlige Kristalle erhalten, die von der Restlösung befreit und im Hochvakuum getrocknet werden. Das

Produkt wird zweimal aus CH_2Cl_2 umkristallisiert, wobei die Kristalle auch in großen Lösungsmittelmengen schlecht löslich waren. Es werden 0,449 g (75%) unlösliches Produkt erhalten.

$\text{Ti}_2(\text{OMe})_2(\text{OPr}^i)_6(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (11a): 0,566 g (1,991 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie empfangen) werden bei Raumtemperatur in 0,5 mL MeOH gelöst und mit 0,121 g (1,951 mmol) Ethylendiamin (Aldrich 99%, eingesetzt wie erhalten) umgesetzt. Strahlige Kristalle werden nach 2 Tagen bei Raumtemperatur erhalten und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,442 g (78%) unlösliches Produkt.

4.2.12 Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_8[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$ (12)

1,097 g (3,859 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie empfangen) werden bei Raumtemperatur in 2 mL *n*-Heptan gelöst und mit 0,405 g (3,485 mmol) 2-Methyl-1,5-Pentandiamin (Aldrich 99%, eingesetzt wie erhalten) versetzt. Die Reaktionslösung wird 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt und bei 4°C gelagert. Aus der Reaktionslösung kristallisieren nach 3 Stunden farblose Kristalle. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet. Es werden 0,965 g (88%) Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 21°C, δ) 4.51 (sept, $J=6.1$ Hz, OCHMe_2), 4.00 (sept, $J=6.1$ Hz, HOCHMe_2), 2.66 (t, $J=6.4$ Hz, H_2NCH_2), 2.53 (m, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}$, H1A dd $J_1=12.6$ $J_2=5.2$, H1B dd $J_1=12.4$ $J_2=6.3$), 1.45 (m, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}/\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHMeCH}_2\text{CH}_2$), 1.26 (d, $J=6.1$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (d, $J=6.1$ Hz, $\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (m, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHMeCH}_2$), 0.94 (b, NH_2), 0.87 (d, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHMe}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C, ppm) 76.2 (OCHMe_2), 64.1 (HOCHMe_2), 48.7 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}$), 43.6 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 36.5 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}$), 31.5 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.2 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 17.1 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHCH}_3$)

4.2.13 Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_8[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2] \cdot \text{Toluol}$ (13)

0,983 g (3,458 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie erhalten) werden bei Raumtemperatur in 3 mL Toluol gelöst und mit 0,393 g (3,382 mmol) 1,6-Diaminohexan (Aldrich 98%, eingesetzt wie erhalten) versetzt. Das Stoffgemisch wird solange erhitzt bis das Amin vollständig in Lösung geht. Nach 2 Stunden bei Raumtemperatur werden farblose langprismatische Kristalle erhalten. Nach Dekantieren der Restlösung werden die Kristalle im Vakuum getrocknet. Es werden 0,872 g (83%) kristallines Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (Tol, 21°C, δ) 4.51 (sept, $J=6.1$ Hz, OCHMe_2), 4.00 (sept, $J=6.1$ Hz, HOCHMe_2), 2.66 (t, $J=6.4$ Hz, H_2NCH_2), 1.42 (m, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 1.35 (m, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) 1.26 (d, $J=6.1$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (d, $J=6.1$ Hz, $\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.94 (b, NH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol, 21°C, ppm) 76.2 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 64.1 ($\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$), 42.3 (H_2NCH_2), 34.2 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 26.8 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.4 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 ($\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$).

4.2.14 Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (14)

0,472 g (1,660 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie erhalten) werden in 2 mL *n*-Heptan gelöst und unter Rühren mit 0,226 g (1,351 mmol) 3-(Aminomethyl)benzylamin (Aldrich 99%, eingesetzt wie erhalten) versetzt. Der resultierende weiße mikrokristalline Niederschlag wird mit 2 mL *n*-Heptan aufgenommen und in der Hitze gelöst. Die klare Reaktionslösung wird dann bei Raumtemperatur gelagert. Aus der Lösung kristallisieren farblose langprismatische Einkristalle nach 2 Stunden. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet; die Ausbeute beträgt 0,295 g (62%).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 21°C, δ) 7.48-7.14 (m, C_6H_4), 4.51 (sept, $J=6.1$ Hz, OCHMe_2), 4.05 (sept, $J=6.1$ Hz, HOCHMe_2), 3.89 (b, H_2NCH_2), 1.42 (b, NH_2), 1.27 (d, $J=6.1$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, $J=6.1$ Hz, $\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C, ppm) 128.7, 125.7, 125.5 (C_6H_4), 76.4 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 64.7 (HOCHMe_2), 46.8 (H_2NCH_2), 26.5 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 25.4 ($\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

4.2.15 Darstellung von $\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHMe})_2$ (15)

0,521 g (1,113 mmol) einer 70-75%igen Lösung von $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ in *n*-Heptan (Gelest, eingesetzt wie erhalten) werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0,037 g (0,499 mmol) *N*-Methylethylendiamin (Aldrich 95%, eingesetzt wie erhalten) versetzt. Aus der Reaktionslösung kristallisieren nach 20 Minuten farblose Einkristalle. Die Ausbeute beträgt 261 mg (72%) nach zweimaligem Umkristallisieren aus *n*-Heptan und Trocknen des kristallinen Produkts im Hochvakuum.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 21°C, δ) 4.72-4.36 (b, OCHMe_2), 4.01 (b, HOCHMe_2), 3.37 (b, NH_2/NH), 3.29-2.13 (m, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$), 1.57-0.86 (m, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C, ppm) 70.6 (OCHMe_2), 63.8 (HOCHMe_2), 54.8 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$), 41.4 (H_2NCH_2), 36.0 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$), 26.8 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 26.3 ($\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$).

4.2.16 Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (16)

882 mg (3,103 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ werden in 1 mL Isopropanol in einem Schlenkrohr unter Ar gelöst und bei Raumtemperatur mit 315 mg (3,053 mmol) Bis(2-aminoethyl)amin (Aldrich 99%, eingesetzt wie erhalten) versetzt. Die klare Reaktionslösung wird bei 4°C gelagert. Aus der Lösung kristallisieren nach 12 Stunden farblose Einkristalle. Das Produkt wird zweimal aus CH_2Cl_2 umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 736 mg (83%) trockenes, kristallines Produkt.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 21°C, δ) 4.51 (sept, $J=6.1$ Hz, OCHMe_2), 2.84-2.54 (m, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$), 1.26 (d, $J=6.1$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (b, NH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C, ppm) 76.5 (OCHMe_2), 52.8 ($\text{HN}(\text{CH}_2)_2$), 42.2 ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 26.5 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C, ppm) -3.2 (H_2N), 9.1 (NH).

Nach zwei Wochen bei Raumtemperatur:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C, ppm) 78.3, 76.7, 76.2 (b, OCHMe_2), 64.1 (HOCHMe_2), 48.7 (m, HNCH_2), 39.6 (m, H_2NCH_2), 26.1 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2/\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C, ppm) 14.0 (H_2N), 26.5 (NH).

4.2.17 Darstellung von $\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (17)

1,029 g (2,199 mmol) einer 70-75%igen Lösung von $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ in *n*-Heptan (Geleest, eingesetzt wie erhalten) werden mit 2 mL *n*-Heptan verdünnt. Unter Rühren bei Raumtemperatur folgt die tropfenweise Zugabe von 209 mg (2,026 mmol) Bis(2-aminoethyl)amin (Aldrich 99%, eingesetzt wie erhalten). Nach der Zugabe von 4 mL $^i\text{PrOH}$ und 2 mL CH_2Cl_2 wird der sich bildende weiße feinkörnige Niederschlag in der Hitze gelöst. Nach 8 Stunden bei Raumtemperatur werden farblose Kristalle erhalten. Das Produkt wird mehrfach aus $^i\text{PrOH}$ und Toluol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 972 mg (94%) kristallines Produkt.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C, δ) 4.91, 4.39 (sept, $J=6.1$ Hz, OCHMe_2), 3.98 (sept, $J=6.1$ Hz, HOCHMe_2), 2.80 (b, $\text{HN}(\text{CH}_2)_2$), 2.69 (b, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 1.32, 1.30 (d, $J=6.1$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, $J=6.1$ Hz, $\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C, ppm) 69.8, 69.2 (OCHMe_2), 63.6 (HOCHMe_2), 42.1 ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 52.6 ($\text{HN}(\text{CH}_2)_2$), 32.1, 27.2 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 ($\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$).

4.2.18 Darstellung von $[\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]_3[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2 \cdot \text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8$ (18)

0,365 g (2,50 mmol) Tris(2-aminoethyl)amin (Aldrich 96%, eingesetzt wie erhalten) wird tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 1,051 g (3,700 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie erhalten) in 2 mL CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur unter Ar zugefügt. Die farblose Lösung wird 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt und auf $\frac{1}{2}$ ihres ursprünglichen Volumens konzentriert. Nach 3 Tagen bei 4°C werden farblose kurzprismatische Einkristalle erhalten. Das Produkt wird zweimal aus CH_2Cl_2 umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,732 g (61%).

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C, δ) 5.81 (b, NH_2), 4.73, 4.51 (sept, $J=6.1$ Hz, OCHMe_2), 3.41-2.66 (m, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$), 2.40 (b, NH_2), 1.26 (d, $J=6.1$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (b, NH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C, ppm) 79.0, 76.9, 76.3 (OCHMe_2), 60.2, 53.5 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$), 38.5, 36.5 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$), 26.0 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C, ppm) 36.8 (N), 14.2, 13.5 (NH_2).

4.2.19 Darstellung von $[\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]_2[\text{Zr}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{HO}^i\text{Pr})_2][\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2$ (19)

0,737 g (1,575 mmol) einer 70-75%igen Lösung von $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ in *n*-Heptan (Geleest, eingesetzt wie erhalten) werden in 3 mL $^i\text{PrOH}$ gelöst und unter Rühren mit 0,207 g (1,415

mmol) Tris-(2-aminoethyl)amin (Aldrich 96%, eingesetzt wie erhalten) versetzt. Die klare Reaktionslösung wird für 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt und auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens konzentriert. Nach 3 Wochen bei Raumtemperatur werden farblose Einkristalle erhalten. Das Produkt wird dreimal aus ¹PrOH umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,461 g (89%) kristallines Produkt.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 21°C, δ) 4.48, 4.35, 4.22 (sept, *J*=6.1 Hz, OCHMe₂), 3.13 (b, N(CH₂CH₂NH₂)₃), 2.98 (b, N(CH₂CH₂NH₂)₃), 1.44-0.98 (m, OCH(CH₃)₂/HOCH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 21°C, ppm) 71.4, 70.8, 70.3, 68.9 (OCHMe₂), 52.5 (N(CH₂CH₂NH₂)₃), 37.4 (N(CH₂CH₂NH₂)₃), 26.6, 26.3, 25.4 (OCH(CH₃)₂).

¹⁵N{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 21°C, ppm) 9.09 (H₂N), 30.85 (N).

4.2.20 Darstellung von Li₄Ti₄O₂(OⁱPr)₁₂(NC₄H₉)₂ (20)

0,485 g (1,706 mmol) Ti(OⁱPr)₄ (Aldrich 97%, eingesetzt wie erhalten) werden in 4 mL *n*-Heptan gelöst und bei Raumtemperatur mit 0,131 g (1,791 mmol) 1-Butylamin (Aldrich 99,5 %, eingesetzt wie erhalten) versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Rühren mittels einer EtOH/N₂-Kältemischung auf -40°C abgekühlt, was zur Niederschlagsbildung führt. Es folgt die langsame Zugabe von 0,95 mL (0,947 mmol) einer 1,8 M Lithiumdiisopropylamidlösung in Heptan/THF/Ethylbenzol (Aldrich, eingesetzt wie erhalten). Die klare orange gefärbte Reaktionslösung wird innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht, auf die Hälfte des Volumens konzentriert und dann bei 4°C gelagert. Nach 3 Tagen kristallisieren einzelne dunkelgelbe kurzprismatische Kristalle neben farblosen Kristallaggregaten aus der Reaktionslösung.

4.2.21 Darstellung von Li₄Ti₄O₂(OⁱPr)₁₂(NC₆H₁₁)₂ (21)

0,264 g (2,661 mmol) Cyclohexylamin (Aldrich 99+%, eingesetzt wie erhalten) werden in 10 mL *n*-Heptan gelöst. Die Reaktionslösung wird mittels einer EtOH/N₂-Kältemischung auf -60°C abgekühlt und unter Rühren tropfenweise 1,48 mL mit einer 1,8 M Lithiumdiisopropylamidlösung in Heptan/THF/ Ethylbenzol (Aldrich, eingesetzt wie erhalten) versetzt. Es folgt die langsame Zugabe von 0,761 g (2,667 mmol) Ti(OⁱPr)₄ (Aldrich 97%, eingesetzt wie erhalten). Die tief rot gefärbte Lösung wird innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht, auf die Hälfte des Volumens konzentriert und dann bei Raumtemperatur gelagert. Nach 3 Tagen kristallisieren untergeordnet dunkelgelbe unlösliche tafelige Kristalle neben farblosen Kristallaggregaten aus der Reaktionslösung.

4.2.22 Darstellung von Li₄Ti₄O₂(OⁱPr)₁₂(NCH₂C₆H₅)₂ (22)

0,196 g (1,829 mmol) Benzylamin (Aldrich 99%, eingesetzt wie erhalten) werden in 5 mL *n*-Heptan gelöst und unter Rühren bei -40°C mit 1,14 mL (1,143 mmol) einer 1,8 M Lithiumdiisopropylamidlösung in Heptan/THF/ Ethylbenzol (Aldrich, eingesetzt wie erhalten)

versetzt. Der intensiv rosarot gefärbten Reaktionslösung wird 0,519 g (1,826 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie erhalten) tropfenweise zugegeben. Die nach der Zugabe des Alkoxids hellbraun gefärbte klare Reaktionslösung wird innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht, auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt und dann bei 4°C gelagert. Nach 6 Tagen werden sowohl farblose prismatische als auch vereinzelt gelbe langprismatische Kristalle ausgemacht, die in weiterer Folge untersucht wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 21°C, δ) 7.62-7.16 (m, C_6H_5), 5.83 (s, NCH_2Ph), 4.87, 4.72, 4.32, 4.24 (m, OCHMe_2), 1.27, 1.22, 1.17, 1.08 (d, $J=6.1$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C, ppm) 127.4, 127.1, 124.9 (C_6H_5), 74.0, 73.9, 72.5, 67.8 (OCHMe_2), 28.4, 27.6, 27.0, 26.1 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$).

$^7\text{Li-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 21°C, δ) 0.5

4.2.23 Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_6(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ (23)

1,899 g (6,681 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie empfangen) werden bei Raumtemperatur in 2 mL *n*-Heptan gelöst und mit 0,178 g (2,914 mmol) 2-Aminoethanol (Aldrich 99,9+%, eingesetzt wie erhalten) versetzt. Die klare Reaktionslösung wird solange konzentriert bis das Produkt als weißer feinkörniger Niederschlag ausfällt. Der amorphe Feststoff wird in 1 mL Toluol aufgenommen und 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach 3 Stunden bei 4°C werden farblose Kristalle erhalten. Nach Dekantieren der Restlösung und Trocken der Kristalle im Vakuum werden 0,620 g (75%) Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 21°C, δ) 4.84, 4.67, 4.53 (b, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.19 (b, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 4.00 (b, $\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.48 (b, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.34, 1.29, 1.26 (m, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C, ppm) 76.2, 76.0, 75.2 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 72.0 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 64.0 ($\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$), 44.3 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 29.5, 26.1, 24.1 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$).

4.2.24 Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{OEt})_6(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ (24)

1,387g (6,079 mmol) $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (Aldrich techn., eingesetzt wie erhalten) werden bei Raumtemperatur in 1 mL EtOH gelöst und mit 0,371 g (6,074 mmol) 2-Aminoethanol (Aldrich 99,9+%, eingesetzt wie erhalten) versetzt. Nach Erhitzen der Reaktionslösung unter Rückfluss für 5 Minuten werden nach 30 Minuten bei Raumtemperatur farblose Kristalle erhalten. Die Restlösung wird dekantiert und das Produkt für 8 Stunden im Vakuum getrocknet. Es werden 1,477 g (61%) kristallines Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 21°C, δ) 4.44, 4.21, 4.07 (m, OCH_2Me), 4.22 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 3.48 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 3.69 (HOCH_2Me_2), 1.39, 1.27, 1.25 (m, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C, ppm) 73.1, 69.5, 67.6 (OCH_2Me), 72.8 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 58.3 (HOCH_2Me), 45.2 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 19.5, 18.8, 18.3 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$).

4.2.25 Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$ (25)

0,223 g (5,716 mmol) NaNH_2 (Fluka 99%, kristallin, eingesetzt wie erhalten) werden mit 10 mL *n*-Heptan überschichtet und unter Rühren mittels einer EtOH/ N_2 -Kältemischung auf -40°C abgekühlt. Es folgt die tropfenweise Zugabe von 1,476 g (5,193 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie erhalten). Nachdem die Reaktionslösung unter Rühren Raumtemperatur erreicht hat, wird die gelbe Lösung von nichtreagiertem NaNH_2 getrennt. Unter Rühren bei Raumtemperatur erfolgt die Zugabe von 0,910 g (14,898 mmol) 2-Aminoethanol (Aldrich 99,9+%, eingesetzt wie erhalten). Nach wenigen Minuten erfolgt Kristallisation von farblosen Einkristallen. Das Produkt wird aus *n*-Heptan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,457 g (31%) kristallines Produkt.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 21°C , δ) 4.82, 4.22, 4.21, 4.16 (b, OCHMe_2), 4.00 (b, HOCHMe_2), 2.99 (b, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.32, 1.31, 1.30, 1.24, 1.19 (m, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2/\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.25/ 2.27 (H_2N a), 4.10/2.42 (H_2N b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 21°C , ppm) 75.4, 74.9, 72.9, 71.3 (OCHMe_2), 64.1 (HOCHMe_2), 45.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 32.0, 29.3, 26.2, 25.3, 22.8 (m, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2/\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$).

4.2.26 Darstellung von $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4 \cdot 2^i\text{PrOH}$ (26)

Zu 0,764 g (1,632 mmol) einer 70-75%igen Lösung von $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ in *n*-Heptan (Gelest, eingesetzt wie erhalten) werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0,393 g (6,434 mmol) 2-Aminoethanol (Aldrich 99,9+%, eingesetzt wie erhalten) langsam zugetropft. Der sich unter exothermer Reaktion bildende weiße mikrokristalline Niederschlag wird mit 2 mL CH_2Cl_2 aufgenommen, in der Hitze gelöst und für 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Die klare Reaktionslösung wird bei 4°C gelagert und liefert nach 12 Stunden farblose Einkristalle. Das Produkt wird zweimal aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Nach dem Umkristallisieren können lediglich einzelne Kristalle wieder erhalten werden; eine spektroskopische Untersuchung konnte nicht durchgeführt werden.

4.2.27 Darstellung von $[\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]_6$ (27)

1,023 g (2,133 mmol) einer 80%igen Lösung von $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ in *n*-BuOH (Aldrich, eingesetzt wie erhalten) werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0,107 g (1,752 mmol) 2-Aminoethanol (Aldrich 99,9+%, eingesetzt wie erhalten) versetzt. Die Reaktionslösung wird für 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt und bei -20°C gelagert. Nach 2 Monaten werden einzelne farblose Einkristalle ausgemacht. Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 21°C , δ) 4.35-3.83 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) 3.69 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.23-2.69 (b, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.54 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.38 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.96 ((m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 21°C , ppm) 68.7 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 62.9 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 44.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 37.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

4.2.28 Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_8[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$ (28)

Zu 0,452 g (1,590 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie erhalten) werden bei Raumtemperatur 0,131 g (1,744 mmol) (S)-(+)-1-Amino-2-propanol (Isopropanolamin, Aldrich 98%, eingesetzt wie erhalten) zugegeben. Unter exothermer Reaktion wird quantitativ ein weißer amorpher Niederschlag erhalten. Dieser wird in 1 mL Toluol in der Hitze gelöst, für 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt und dann bei 4°C gelagert. Nach 4 Tagen werden mehrere kurzprismatische farblose Kristalle erhalten. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet; die Ausbeute beträgt 0,349 g (77%) kristallines Produkt.

Spektroskopische Daten siehe Tab. 58 (S. 150).

4.2.29 Darstellung von $\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_8[\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}]_2$ (29)

Zu 0,455 g (1,601 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie empfangen) werden bei Raumtemperatur 0,134 g (1,784 mmol) (S)-(+)-2-Amino-1-propanol (L-Alaninol, Aldrich 98%, eingesetzt wie empfangen) zugegeben. Unter exothermer Reaktion erfolgt die sofortige Kristallisation von rötlich gefärbten rhomboedrischen Kristallen. Die Kristalle werden im Vakuum getrocknet und zweimal aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Es werden 0,370 g (81%) kristallines Produkt erhalten.

Spektroskopische Daten siehe Tab. 61 (S. 153).

4.2.30 Darstellung von $\text{Ti}_8\text{O}_6(\text{OEt})_{12}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})_8$ (30)

In einem Schlenkrohr werden 4 mL EtOH und 10 μL H_2O vorgelegt. 0,496 g (2,174 mmol) $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (Aldrich techn., eingesetzt wie erhalten) werden in 5 mL EtOH gelöst und über ein Septum langsam unter Rühren zugetropft. Zu der gelben Reaktionslösung werden 0,139 g (2,276 mmol) 2-Aminoethanol (Aldrich 99,9+%, eingesetzt wie erhalten) zugegeben und für 10 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Das molare Verhältnis betrug $\text{Ti}(\text{OEt})_4 : \text{H}_2\text{O} : 2\text{-Aminoethanol} = 1 : \frac{1}{4} : 1$. Die Lagerung der Reaktionslösung erfolgte bei 4°C . Die Lösung wurde schrittweise in Verbindung mit Erhitzen unter Rückfluss bis auf 1/10 des Volumens eingengt. Nach etwa 30 Tagen konnten wenige einzelne Kristalle ausgemacht werden die für eine Kristallstrukturuntersuchung geeignet waren.

4.2.31 Darstellung von $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{OCHC}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3\text{CHCH}_3\text{NH}_2)_4$ (31)

0,586 g (3,546 mmol) Ephetrin (Aldrich 98%, eingesetzt wie erhalten) werden in einem Schlenkrohr unter Ar vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur in 2 mL CH_2Cl_2 gelöst. Es werden 1,008 g (3,547 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (Aldrich 97%, eingesetzt wie erhalten) langsam zugetropft. Die klare Reaktionslösung wird für 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt.

Nach einer Woche bei 4°C werden farblose prismatische Einkristalle erhalten. Der Reaktionslösung wurde kein Wasser zugegeben. Die Ausbeute beträgt 0,122 g (21%) kristallines Produkt.

Spektroskopische Daten siehe Tab. 67 (S. 166).

5. LITERATURVERZEICHNIS

- M. Ardon, A. Bino und K. Michelsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 1986.
- F. Babonneau, S. Doeuff, A. Léaustic, C. Sanchez, C. Cartier und M. Vendaguer, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 3166.
- Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2003, **27**, 363.
- P.C. Bharara, V.D. Gupta und R.C. Mehrotra, *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, 1974, **403**, 337.
- D. M. Barnhart, D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman und J. G. Watkin, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 3939.
- D. B. Beach und C. E. Vallet, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1996, **415**, 225.
- F. Biechel, J. Dubuc und M. Henry, *New J. Chem.*, 2004, **28**, 764.
- T. J. Boyle, T. M. Alam, E. R. Mechenbier, B. L. Scott und J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3293.
- D. C. Bradley, R.C. Mehrotra und W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1952, 5020.
- D. C. Bradley, *Nature*, 1958, **182**, 1211.
- D. C. Bradley, R. C. Mehrotra und W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2027.
- D. C. Bradley und C. E. Holloway, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 1316.
- D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, in *Metal Alkoxides*, Academic Press, New York, 2001
- C. J. Brinker und G. W. Scherer, in *Sol-Gel-Science*, Academic Press, New York, 1990.
- C. Campbell, S. G. Bott, R. Larsen und W. G. van der Sluys, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 4950.
- C. N. Caughlan, H. S. Smith, W. Katz, W. Hodgson und R. W. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5652;
- K. C. Chen, T. Tsuchiya und J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 1986, **81**, 227.

- H. R. Christen, in *Grundlagen der organischen Chemie*, Salle, Ffm., 1982.
- D. R. Click, B. L. Scott und J. G. Watkin, *J. Chem. Crystallogr.*, 1999, **29**, 921.
- M. P. Coles, C. G. Lugmair, K. W. Terry, T. D. Tilley, *Chem. Mater.*, ASAP (Jan. 2000).
- J. D'ans, E. Lax und M. D. Lechner, in *Physikalisch-Chemische Daten*, Springer Berlin, 1992.
- L. D. Durfee, S. L. Latesky, I. P. Rothwell, J. C. Huffman und K. Folting, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 4569.
- J. Fisher, W. G. van der Sluys, J. C. Huffman und J. Sears, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1993, **23**, 479.
- H.-M. Gau, C.-S. Lee, C.-C. Lin, M.-K. Jiang, Y.-C. Ho und C.-N. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **118**, 2936.
- T. Gunji, T. Kasahara, Y. Abe, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1998, **13**, 975.
- M. J. Hampden-Smith, D.S. Williams und A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 4076.
- R. L. Harlow, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1983, **39**, 1344.
- M. Henry, in *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, H.S. Nalwa, Ed., American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, 2003, 1.
- L.L. Hench und J.K. West, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 33.
- K. Hyvarinen, M. Klinga, M. Leskela, *Acta Chem. Skand.*, 1995, **49**, 820.
- L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New. J. Chem.*, 1987, **11**, 663.
- J. A. Ibers, *Nature*, 1963, **197**, 686.
- R.K. Iller, in *The Science of Ceramic Chemical Processing*, Wiley, New York, 1986.
- S. C. James, N. C. Norman und A. G. Orpen, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1998, **54**, 1261.

G. A. Jeffrey and W. Saenger, in *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer Berlin, 1994.

B. F. G. Johnson, M. C. Klunduk, T. J. O'Connell, C. McIntosh und J. Ridland, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1553.

A. C. Jones, T. J. Leedham, P. J. Wright, M. J. Crosbie, K. A. Fleeting, D. J. Otway, P. O'Brien und M. E. Pemble, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1773.

R. Kuhlman, B.A. Vaartstra, W.E. Streib, J.C. Huffman und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1272.

T. Kemmitt, N. I. Al-Salim, G. J. Gainsford, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 1847.

T. Kemmitt, N. I. Al-Salim, G. J. Gainsford, *Acta Cryst., Sect. C*, **60**, 2004.

T. Kemmitt, N. I. Al-Salim, G. J. Gainsford, *Inorg. Chem.*, **39**, 2000, 6067.

S. H. Laurie, in *Comprehensive Coordination Chemistry*; G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Ed.; Pergamon, Press: Oxford, U.K., 1987, Vol. 2, 739.

J. Livage, C. Henry und M. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.*, 1988, **18**, 259.

J. Livage und M. Henry, in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Wiley, New York, 1988.

R. Mahrwald, B. Ziemer und M. Ramm, *J. Prakt. Chem.*, 1996, **338**, 583.

M. Mehring, M. Berkei und M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, **628**, 1975.

R.C. Mehrotra, *J. Ind. Chem. Soc.*, 1954, **31**, 904.

W. M. P. B. Menge und J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4628.

P. D. Moran, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, K. S. Finnie, J. R. Bartlett und J. L. Woolfrey, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 2741.

G. G. Nunes, D. M. Reis, P. H. Camargo, P. D. Hitchcock, M. Horner, R. M. Matos, A. S. Maugrich, E. L. de Sa, G. J. Leigh, J. F. Soares, *J. Braz. Soc.*, 2003, **14**, 922.

- P. O. O'Brien, in *Inorganic Materials*, D. W. Bruce und D. O'Hare ed., John Wiley & Sons, 1992.
- D. D. Perrin und W. L. F. Armarego, in *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon, New York, 1988.
- D. D. Perrin und B. Dempsey, in *Buffers for pH and Metal Ion Control*, Chap. & H., 1979.
- J. F. Roeder, B. A. Vaartstra, P. C. Van Buskirk und H. R. Beratan, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1996, **415**, 123.
- J. A. Samuels, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib, K. Folting, J. C. Huffman, J. W. Zwanziger und K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 5093.
- C. Sanchez, J. Livage, M. Henry und F. Babonneau, *J. Non-Cryst Solids*, 1988, **100**, 65.
- C. Sanchez und J. Livage, *New. J. Chem.*, 1990, **14**, 513.
- C. Sanchez, M. In, P. Toledano, P. Griesmar, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, **271**, 669.
- C. Sanchez und F. Ribot, *New. J. Chem.*, 1994, **18**, 1007.
- U. Schubert, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3701.
- U. Schubert, N. Hüsing und A. Lorenz, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 2010.
- U. Schubert und N. Hüsing, in *Materials Syntheses*, John Wiley & Sons, 2004.
- G. M. Sheldrick, SHELXS97, University of Göttingen, Germany, 1990.
- G. M. Sheldrick, SHELXL97, University of Göttingen, Germany, 1997.
- G. M. Sheldrick, SADABS, University of Göttingen, Germany, 1997.
- Siemens, SMART, SAINT, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1996.
- A. L. Spek, PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool, University of Utrecht, The Netherlands, 2003.

G. W. Svetich und A. A. Voge, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1972, **28**, 1760.

G.H Stout und L.H. Jensen, in *X-ray structure determination. A practical guide*, McMillan, London, 1968.

R. T. Toth und D. W. Stephan, *Can. J. Chem.*, 1991, **69**, 172.

E. P. Turevskaya und N. Ya. Turova, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, 1977, 1463.

B. A. Vaartstra, J. C. Huffman, P. S. Gradeff, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. C. Daran, S. Parraud, K. Yunlu und K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 3126.

I.D. Varma und R.C. Mehrotra, *J. Prakt. Chem.*, 1960, **10**, 247.

M. Veith, S. Mathur, C. Mathur und V. Huch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2101.

R. C. Weast, Ed., in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 62nd ed., CRC Press Boca Raton, 1983.

R.D. Witters und C.N. Caughlan, *Nature*, 1965, **205**, 1312.

S. Weymann-Schildknecht und M. Henry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2425.

A. J. C. Wilson, Ed., in *International Tables for Crystallography*, Vol. C., Mathematical, Physical and Chemical Tables, Kluwer Dordrecht, 1992.

D. A. Wright und D. A. Williams, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1968, **24**, 1107.

M. Yokazawa, H. Iwasa und I. Teramoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1968, **7**, 96.

Helmut Georg FRIC

Geburtsdatum: 27. Juli 1978
Geburtsort: Wien
Staatsangehörigkeit: Österreich
Wohnadresse: Alleegasse 9, 2540 Bad Vöslau
Sprachkenntnisse: Englisch (fließend), Französisch

Schulbildung

1985 - 1989 Volksschule, Pädagogische Akademie Baden
1989 - 1997 Gymnasium, BG/BRG Biondegasse Baden

Präsenzdienst Panzerartilleriebataillon 9, Baden

Hochschulstudium

1997 - 2002 Magisterstudium an der Universität Wien, Fakultät für Naturwissenschaften und Mathematik, StR Mineralogie und Kristallographie.
Diplomarbeit: „Synthese und Kristallstrukturuntersuchung im System Ag-As-S“, unter Leitung von O. Prof. Dr. Ekkehart Tillmanns und Ao. Prof. Dr. Herta Effenberger, Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien.
Feb. 2003 Studienabschluss (mit Auszeichnung)
seit Sept. 2003 Projektassistent (FWF) am Institut für Materialchemie; Doktoratsstudium am Institut für Materialchemie der Technischen Universität Wien.

Studienbegleitende Tätigkeiten

Mitglied der Studienkommission Erdwissenschaften, Tutor in folgenden Lehrveranstaltungen am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien: Kristallographische Übungen für Erdwissenschaften, Erzmikroskopische Übungen, Übungen für Mineralogie und Rohstoffkunde, Experimente zur Mineralogie und Rohstoffkunde.

Veröffentlichungen

M. Puchberger, F.R. Kogler, M. Jupa, S. Gross, H. Fric, G. Kickelbick, U. Schubert: "Can the clusters $Zr_6O_4(OH)_4(OOCR)_{12}$ and $[Zr_6O_4(OH)_4(OOCR)_{12}]_2$ be converted into each other?"; European Journal of Inorganic Chemistry, im Druck.

H. Fric, M. Puchberger, U. Schubert: "Coordination of Mono- and Diamines to Titanium and Zirconium Alkoxides"; Journal of Sol-Gel Science and Technology, im Druck.

H. Fric, M. Jupa, U. Schubert: "*The Solid-state Structures of a Non-hydrated Yttrium Carboxylate and a Yttrium Carboxylate Hemihydrate Obtained by Reaction of Yttrium Alkoxides with Carboxylic Acids*"; Monatshefte für Chemie, **137** (2006), S. 1 - 6.

H. Fric, U. Schubert: "*Amine adducts of titanium tetraalkoxides*"; New Journal of Chemistry, **29** (2005), S. 232 - 236.

U. Schubert, U. Bauer, H. Fric, M. Puchberger, W. Rupp, V. Torma: "*Modification of Metal Alkoxide Precursors by Organofunctional Bidentate Ligands: Chemical Problems and Opportunities for Materials Syntheses*"; Materials Research Society Symposia Proceedings, **847** (2005), S. 533 - 539.

H. Fric, F.R. Kogler, M. Puchberger, U. Schubert: "*Structural Chemistry of Titanium Alkoxides Substituted by the Chelating Bidentate Ligands Isoeugenolate or 2-Aminoethanolate*"; Zeitschrift für Naturforschung, **59b** (2004), S. 1241 - 1245.

H. Effenberger, H. Fric: "*Na/K-Ag¹⁺-sulpharsenites with short Ag...As contacts*"; Book of Abstracts, 21th European Crystallographic Meeting, Durban, South Africa, August 24 to 29 (2003), 146.

H. Effenberger, H. Fric: "*Crystal structure refinements of silver-sulpharsenide minerals*"; Geophysical Research Abstracts (CD-Rom) **5**, EGS-AGU-EUG Joint Assembly, April 6 to 11, Nice, France (2003), 03661.

H. Fric, H. Effenberger: "*Synthesis and crystal structure of NaAg₂(AsS₃)·xH₂O and KAg₂(AsS₃)*"; Zeitschrift für Kristallographie, Supplement **20**, (2003), 129.