

# Ultrahochfeld-<sup>59</sup>Co-Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung des 1,2-Polybutadien-Katalysators [Co(C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)]\*\*

Patrick Crewdson, David L. Bryce,\* Frank Rominger und Peter Hofmann\*

Professor Wolfgang A. Herrmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Syndiotaktisches 1,2-Polybutadien (sPBD) ist ein wichtiges industrielles Polymer mit großer Anwendungsbreite,<sup>[1]</sup> allerdings gibt es zurzeit nur wenige Katalysatoren, die dieses Polymer mit hoher Syndiotaktizität erzeugen können.<sup>[2]</sup> Lediglich einer dieser Katalysatoren wurde bisher strukturell charakterisiert: 1967 veröffentlichten Natta et al. eine Struktur des Cobaltkomplexes [Co( $\eta^3$ : $\eta^2$ -C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>)( $\eta^4$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)] (**1**) im Kristall mit einer den damaligen Möglichkeiten entsprechenden, niedrigen Auflösung.<sup>[3]</sup> Seitdem wurden keine spektroskopischen Daten für diesen oder andere sPBD-Katalysatoren mehr publiziert, was eine Diskussion des Mechanismus dieser Reaktion erschwert, wenngleich der Mechanismus für die syndiotaktische Bildung von Polymeren aus größeren 1,3-Dienen relativ gut verstanden ist.<sup>[4]</sup>

Dies ist besonders ungünstig im Fall von **1**, das zur Erhöhung des Anteils an syndiotaktischem Polymer den Zusatz von CS<sub>2</sub> benötigt,<sup>[5,6]</sup> da CS<sub>2</sub> das Verhalten des Katalysators in vielerlei Weise beeinflussen kann.<sup>[7]</sup> Im Unterschied zur sPBD-Bildung wurde die Entstehung von 1,4-Polybutadien von Taube und Tobisch vollständig aufgeklärt,<sup>[8]</sup> und jüngste experimentelle Arbeiten haben den postulierten Mechanismus bestätigt.<sup>[9]</sup>

Analog sollte die Anwendung spektroskopischer Methoden auf **1** zum Verständnis dieses und anderer Katalysatorsysteme beitragen. NMR-Spektroskopie in Lösung würde die

besten Einblicke in den Mechanismus des Homogenkatalysators **1** geben, aber auch Festkörper-NMR-Spektroskopie (SSNMR-Spektroskopie) kann entscheidende Erkenntnisse über seine Aktivität liefern. <sup>59</sup>Co-SSNMR-Spektroskopie wurde schon in der Vergangenheit zur Untersuchung von kleinen Molekülen, biologischen Modellsystemen und Homogenkatalysatoren eingesetzt.<sup>[10-14]</sup> Erst vor kurzem aber wurde die besondere Eignung der Ultrahochfeld-<sup>59</sup>Co-SSNMR-Spektroskopie von Pulverproben für Fälle demonstriert, in denen der Cobaltkern einem sehr großen elektrischen Feldgradienten (EFG) ausgesetzt ist.<sup>[15]</sup> Die meisten dieser SSNMR-Studien konzentrierten sich auf Cobalt in der Oxidationsstufe + III. Die Ultrahochfeld-<sup>59</sup>Co-SSNMR-Spektroskopie verspricht, eine wichtige Methode für die Untersuchung katalytisch relevanter diamagnetischer Cobaltkomplexe zu werden.

Nach einer modifizierten Literaturvorschrift<sup>[6]</sup> wurden Einkristalle von **1** isoliert und anschließend röntgenographisch untersucht. Die Struktur von **1** stimmt mit der ursprünglichen Beschreibung durch Natta überein, derzu folge sich das Co<sup>I</sup>-Zentrum in einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung (Abbildung 1) befindet. Die basale Ebene besteht aus einem  $\eta^4$ -gebundenen Butadienmolekül [C(1)-C(2) und C(3)-C(4)] und dem allylischen Teil [C(5)-C(7)] eines dimerisierten Butadiens, während die api-

[\*] Prof. Dr. D. L. Bryce

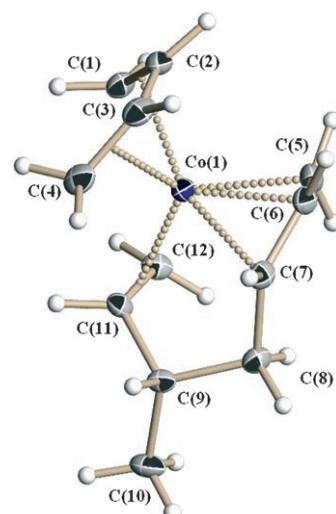
Department of Chemistry and CCRI, University of Ottawa  
10 Marie Curie Private, Ottawa, ON, K1N 6N5 (Kanada)  
Fax: (+1) 613-562-5170  
E-Mail: dbryce@uottawa.ca

Dr. P. Crewdson, Prof. Dr. P. Hofmann  
Catalysis Research Laboratory (CaRLa)  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 584, 69120 (Deutschland)  
Fax: (+49) 6221-544-885  
E-Mail: ph@oci.uni-heidelberg.de

Dr. F. Rominger  
Organisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

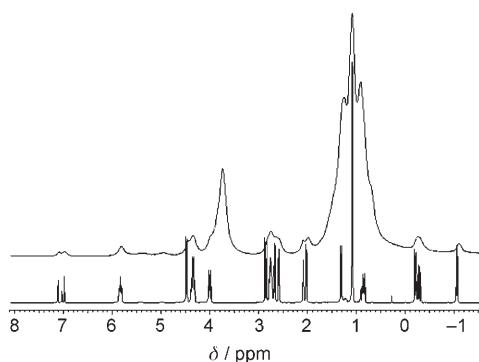
[\*\*] D.L.B. dankt Dr. Shane Pawsey für technische Assistenz bei den <sup>59</sup>Co-Festkörper-NMR-Experimenten und dem NSERC für finanzielle Unterstützung. NMR-Spektren (21 T) wurden an der Canadian National Ultrahigh-Field NMR Facility for Solids (www.nmr900.ca) aufgenommen. P.C. arbeitet im CaRLa Heidelberg, gefinanziert von der Universität Heidelberg, dem Land Baden-Württemberg und der BASF.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **1** im Kristall, Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Co(1)-C(1) 2.096(3), Co(1)-C(2) 2.027(3), Co(1)-C(3) 2.028(3), Co(1)-C(4) 2.119(3), Co(1)-C(11) 2.126(3), Co(1)-C(12) 2.116(3), Co(1)-C(5) 2.104(3), Co(1)-C(6) 2.010(3), Co(1)-C(7) 2.105(3).

cale Position vom  $\eta^2$ -gebundenen Alkenteil [C(11)-C(12)] des Butadiendimers eingenommen wird. Das  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektrum von festem **1** ist in Einklang mit der Molekülstruktur im Kristall (siehe Hintergrundinformationen). Die formale Oxidationsstufe des Cobaltzentrums, für die auch null vorgeschlagen wurde,<sup>[16]</sup> ist eindeutig + I. Beim Lösen von Einkristallen von **1** in üblichen für die NMR-Spektroskopie geeigneten Lösungsmitteln wurden allerdings selbst bei  $-80^\circ\text{C}$  nur schlecht aufgelöste Spektren erhalten, vermutlich aufgrund beschleunigter Relaxation, bedingt durch die Gegenwart paramagnetischer Spezies (Abbildung 2, oben).



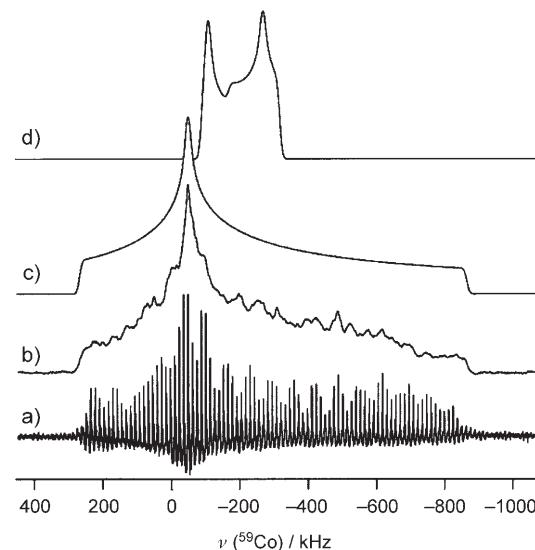
**Abbildung 2.** Vergleich eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums mit typisch paramagnetisch verbreiterten Signalen (oben) und eines Spektrums von reinem diamagnetischem **1** (unten).

Bei der Umkristallisation von **1** aus Pentan bei  $-35^\circ\text{C}$  bildeten sich einige Kristalle des  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexes  $[\text{Co}(\text{EtOH})_6][\text{CoCl}_4]$  (**2**), die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren und isostrukturell zum bereits früher beschriebenen  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ -Derivat sind.<sup>[17]</sup> Damit war offensichtlich, dass es geringe Mengen an paramagnetischen  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen waren, die eine NMR-spektroskopische Analyse von **1** in Lösung störten. Es wurde jedoch beobachtet, dass **1** für sehr kurze Zeiten unter Inertgas (Ar) und bei niedriger Temperatur auf Kieselgel stabil ist. **1** wurde daher durch Flash-Säulenchromatographie bei  $-40^\circ\text{C}$  über eine minimale Menge Kieselgel gereinigt. Die resultierenden Einkristalle von **1** lieferten identische Röntgenstrukturdaten, führten aber – wichtiger in diesem Kontext – zu gut aufgelösten NMR-Spektren der reinen diamagnetischen Verbindung (Abbildung 2, unten). Obwohl die Spektren komplex sind, da sich alle Wasserstoffatome außer denen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in asymmetrischer Umgebung befinden, war eine eindeutige Zuordnung mithilfe üblicher NMR-Techniken möglich. Die getroffene Zuordnung wurde durch quantenchemische Rechnungen bestätigt (siehe Hintergrundinformationen). Komplex **1** ist in Lösung bei  $-10^\circ\text{C}$  einige Stunden lang stabil, zerfällt aber rasch innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur und ergibt NMR-Spektren mit paramagnetisch verbreiterten Signalen.

Um detaillierte spektroskopische Informationen über **1** zu erhalten, wurde es  $^{59}\text{Co}$ -SSNMR-spektroskopisch charakterisiert. Obwohl  $^{59}\text{Co}$  ( $I=7/2$ ) ein relativ NMR-empfindlicher

Kern ist, resultieren aus großen elektrischen Feldgradienten von Verbindungen ohne hohe Symmetrie der Co-Umgebung große quadrupolare Verbreiterungen 2. Ordnung des zentralen Übergangs (CT,  $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ ).<sup>[10]</sup> Diese Linienverbreiterungen können im Megahertzbereich liegen und erschweren so NMR-spektroskopische Untersuchungen bei moderaten Magnetfeldstärken. Erhöht man jedoch die Stärke des externen Feldes, sinkt die Bedeutung der quadrupolaren Wechselwirkung für die resultierende isotrope Frequenz, die mit dem CT assoziiert ist. Gleicher gilt für die orientierungsabhängige Verbreiterung des CT.<sup>[18]</sup> Aus diesem Grund erforderten die geplanten NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **1** die höchste zugängliche Feldstärke.

Abbildung 3 zeigt die  $^{59}\text{Co}$ -SSNMR-Spektren einer Pulverprobe von festem **1** in einem Magnetfeld von 21.1 T ( $^1\text{H}$ -Frequenz 900 MHz). Wir konnten sowohl Quadrupol-Echo-



**Abbildung 3.** a) Experimentelles QCPMG-Echo- $^{59}\text{Co}$ -SSNMR-Spektrum von **1**, aufgenommen bei 21.1 T und  $5^\circ\text{C}$  unter statischen Bedingungen und als Summe von zehn stufenweisen Abtastungen des Frequenzbereichs. b) Quadrupol-Echo- $^{59}\text{Co}$ -SSNMR-Spektrum, gemessen unter den gleichen Bedingungen wie (a); dieses Spektrum entspricht der Summe von zwei stufenweisen Abtastungen des Frequenzbereichs. c) Simulierte Spektren, resultierend aus den „experimentellen“ Parametern in Tabelle 1. d) Wie (c), aber unter der Annahme, dass keine CSA am Co-Atom vorliegt ( $Q=0$ ).

als auch Quadrupol-Carr-Purcell-Meiboom-Gill(QCPMG)-Spektren aufnehmen.<sup>[19]</sup> Da die Breite des Spektrums des CT 1.14 MHz beträgt, erforderten die Aufnahmen beider Spektren eine stufenweise Abtastung des Frequenzbereichs. Die Tatsache, dass wir ein QCPMG-Spektrum erhalten konnten, spricht für eine relativ lange  $T_2$ -Relaxationszeit bei der untersuchten Probe, was wiederum unsere Schlussfolgerung stützt, dass es sich in der Tat um ein reines, von paramagnetischen Verunreinigungen freies Präparat handelt. Zwar lieferte das Quadrupol-Echo-Spektrum ein besser definiertes Pulverspektrum, allerdings erforderte die Aufnahme des QCPMG-Spektrums beträchtlich weniger Zeit (80 min gegenüber mehreren Stunden). Da für **1** eine relativ starke  $^{59}\text{Co}$ -

**Tabelle 1:** Experimentelle und berechnete Tensoren der  $^{59}\text{Co}$ -Quadrupol- und der chemischen Verschiebungswechselwirkung (sowie der magnetischen Abschirmungswechselwirkung) für **1**.<sup>[a]</sup>

	$C_Q$ [MHz]	$\eta_Q$	$\sigma_{\text{iso}}$ [ppm]	$\sigma_{\text{iso}}(\text{Ref.})$ [ppm]	$\delta_{\text{iso}}$ [ppm]	$\Omega$ [ppm]	$\kappa$ [ppm]	$\alpha$ [ $^\circ$ ]	$\beta$ [ $^\circ$ ]	$\gamma$ [ $^\circ$ ]
B3LYP/6-31G*	-72.7	0.12	-4624.7	-7087.2	-2445.2	6151.5	0.07	265	57	2
B3LYP/6-311G*	-81.5	0.19	-4783.5	-7136.7	-2336.5	6002.5	0.11	261	62	1
B3LYP/6-311+G*	-81.2	0.21	-4697.2	-7039.4	-2325.8	5790.0	0.13	263	63	1
B3LYP/6-311++G**	-81.0	0.21	-4729.2	-7039.4	-2294.1	5829.1	0.13	262	63	1
PBEPBE/6-31G*	-54.4	0.16	-3245.9	-4687.6	-1435.0	4605.3	0.24	277	45	1
PBEPBE/6-311G*	-56.1	0.19	-3353.9	-4781.9	-1421.2	4441.7	0.30	270	49	-1
PBEPBE/6-311+G*	-55.1	0.20	-3258.9	-4743.5	-1477.6	4224.3	0.33	268	51	-1
PBEPBE/6-311++G**	-54.9	0.19	-3283.3	-4743.5	-1453.3	4254.9	0.33	267	51	-1
ADF/TZP	-55.5	0.12	-3193.3	-4529.4	-1330.1	4220.4	0.31	267	52	0
ADF/TZ2P	-55.2	0.12	-3179.2	-4542.5	-1357.1	4212.0	0.32	264	51	0
Experiment	$\pm (56 \pm 5)$	$0.20 \pm 0.15$	-	-	$-807 \pm 100$	$5260 \pm 500$	$0.12 \pm 0.10$	272	60	0

[a]  $C_Q = e V_{33} Q/h$  und  $\eta_Q = (V_{11} - V_{22})/V_{33}$ , wobei  $|V_{33}| \geq |V_{22}| \geq |V_{11}|$ ;  $\delta_{\text{iso}} = (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})/3$  mit  $\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}$ ;  $\sigma_{\text{iso}} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$  mit  $\sigma_{33} \geq \sigma_{22} \geq \sigma_{11}$ ;  $\Omega = \sigma_{33} - \sigma_{11}$ ;  $\kappa = 3(\sigma_{\text{iso}} - \sigma_{22})/\Omega$ ;  $\delta_{\text{iso}}(\text{ber.}) = [\sigma_{\text{iso}}(\text{Ref.}) - \sigma_{\text{iso}}(\text{ber.})]/[1 - \sigma_{\text{iso}}(\text{Ref.})]$ . Erklärung der Euler-Winkel: Lit. [28].

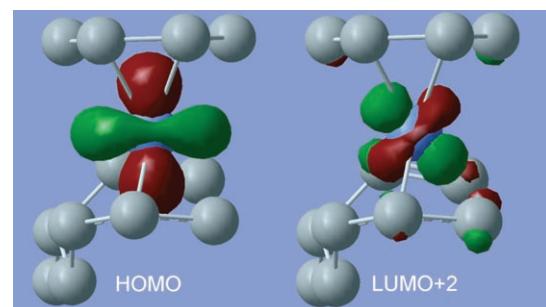
Anisotropie der chemischen Verschiebung (chemical shift anisotropy, CSA) zu vermuten war, wurde besondere Sorgfalt auf die Simulation des experimentellen Spektrums verwandt. Da keine Symmetrieelemente vorhanden sind, die besondere relative Tensor-Orientierungen bedingen könnten (wie in der Arbeit von Ooms et al.),<sup>[15]</sup> haben wir unser gemessenes Spektrum mit dichtefunktionaltheoretischen (DFT-)Berechnungen des EFG und der Tensoren der chemischen Verschiebung des Cobaltzentrums kombiniert, um die experimentellen Informationen über die Tensoren verlässlich interpretieren zu können. Bühl und Mitarbeiter haben kürzlich für eine Serie kleiner Cobaltverbindungen die Eignung von Rechnungen auf GIAO-B3LYP-Niveau zur Bestimmung magnetischer Abschirmung und chemischer Verschiebungen von  $^{59}\text{Co}$  demonstriert.<sup>[20]</sup> Unsere berechneten Daten zusammen mit den experimentellen Werten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die Tensor-Informationen aus den Rechnungen reproduzieren die experimentellen Spektren besonders gut, und lediglich eine geringfügige Anpassung der durch DFT berechneten Werte war nötig, um die beste Angleichung an das Experiment zu erzielen (Abbildung 3c). Die experimentellen Werte in Tabelle 1 sind das Ergebnis einer neuartigen Analyse, in der Experiment und Theorie kombiniert werden, da es nicht ausreichend experimentelle Daten gibt, um alle Tensor-Parameter eindeutig zu bestimmen. Unsere Arbeit demonstriert damit die Nützlichkeit von DFT-Rechnungen für die Interpretation experimenteller NMR-Spektren. Das Spektrum wird dominiert von der CSA des Cobaltzentrums, und in der Tat sind die Spektrensimulationen außerordentlich empfindlich gegenüber den CS-Hauptkomponenten und gegenüber den Euler-Winkeln  $\alpha$  und  $\beta$ . Nach den Rechnungen liegt die Hauptkomponente des EFG-Tensors näherungsweise entlang dem internuclearen Vektor Co-H(6a), während die größte Komponente des Entschirmungs-Tensors ( $\sigma_{33}$ ) nahezu senkrecht zur basalen Ebene ausgerichtet ist, die von den Atomen C(1)–C(4) gebildet wird.

Es ist informativ, die Quadrupol-Daten sowie die Daten zur chemischen Verschiebung des  $^{59}\text{Co}$ -Zentrums von **1** im Zusammenhang mit verfügbaren Daten für  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe zu diskutieren.<sup>[10,11]</sup> Viele der Quadrupol-Kopplungskonstanten ( $C_Q$ ) stammen aus NQR-Studien (NQR = nucleare Qua-

drupolresonanz),<sup>[21]</sup> allerdings gibt es auch einige Daten, die aus jüngeren SSNMR-Studien stammen. Für relativ symmetrische Komplexe kann  $C_Q$  kleiner als 1 MHz werden, während NQR-Studien Werte von über 100 MHz ergaben. Der in der hier vorgestellten Arbeit für **1** erhaltene Wert von  $\pm (56 \pm 5)$  MHz ist also im Vergleich mit allen bekannten  $C_Q(^{59}\text{Co})$ -Werten von mittlerer Größenordnung. Abgesehen von einigen Ausnahmen, z.B. dem Wert von 163(2) MHz für Co-Dicarbollid-Komplexe<sup>[15]</sup> oder von 45.0(3) MHz für [(Py)<sub>2</sub>Co-phthalocyanin]Br (Py = Pyridyl),<sup>[12]</sup> ist der Wert für **1** jedoch deutlich größer als frühere Pulver-NMR-spektroskopische Werte. Auch die Spannweite des CS-Tensors ist, bezogen auf andere Cobaltverbindungen, bei **1** recht groß und vergleichbar mit dem für [CoCp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (Cp = Cyclopentadienyl) berichteten Wert von 5650(100).<sup>[15]</sup>

Die starke paramagnetische Entschirmung der  $\sigma_{11}$ -Komponente des Tensors der chemischen Verschiebung in **1** kann gut anhand der berechneten Grenzorbitale erklärt werden (Abbildung 4). Nach Jameson und Gutowsky<sup>[22]</sup> sowie Schreckenbach<sup>[23]</sup> kann die Wirkung des magnetischen Operators  $M_s$  auf das HOMO zu einer günstigen Überlappung mit dem LUMO + 2 führen. Dieser beiden Orbitale unterschei-



**Abbildung 4.** Berechnete Isoflächen (PBEPBE/6-311++G\*\*) der Orbitale, die hauptsächlich für die starke Entschirmung der  $\sigma_{11}$ -Komponente des magnetischen Abschirmungstensors am  $^{59}\text{Co}$ -Atom verantwortlich sind. Dargestellt sind das HOMO und das um 2.2 eV höher liegende LUMO + 2; die Blickrichtung entspricht der Richtung des zu  $\sigma_{11}$  gehörenden Eigenvektors. Die Wirkung des magnetischen Operators  $M_s$  auf das HOMO resultiert in einem Orbital, das mit dem LUMO + 2 günstig überlappt und somit die paramagnetische Entschirmung bewirkt.

den sich energetisch nur um 2.2 eV (PBE/PBE/6-311 + + G\*\*-Niveau). Die  $\sigma_{22}$ -Komponente wird dominiert durch die Beiträge eines vergleichbaren Paars aus besetztem und virtuellem Orbital mit einem Abstand von 2.8 eV. Frühere Arbeiten haben die Brauchbarkeit einer ähnlichen Orbitalanalyse für die isotrope chemische Verschiebung in  $\text{Co}^{\text{I}}$ - und  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen demonstriert.<sup>[24]</sup> Die hier vorgestellte Analyse zeigt auf, wie zusätzliche Einsichten in die Elektronenstruktur eines  $\text{Co}^{\text{I}}$ -Zentrums erhalten werden können, indem der vollständige richtungsabhängige Abschirmungstensor analysiert wird.

In den bedeutenden Arbeiten von Spiess und Sheline an trigonalen Cobaltcarbonyl-Einkristallen<sup>[25]</sup> sowie bei den Pulver-NMR-Untersuchungen an Clusterverbindungen durch Hirschinger et al.<sup>[26]</sup> lag Cobalt in der Oxidationsstufe + I vor. Spiess et al. fanden einen linearen Zusammenhang zwischen dem  $C_{\text{Q}}(^{59}\text{Co})$ -Wert und dem  $\sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}$ -Wert einiger vergleichbarer pseudo-oktaedrischer  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe.<sup>[27]</sup> Bei Betrachtung der wenigen derzeit verfügbaren Daten für  $\text{Co}^{\text{I}}$ -Komplexe scheint eine solche Korrelation nicht zu existieren; angesichts der großen Unterschiede in Struktur und Symmetrie zwischen **1** und den trigonalen Cobaltcarbonyl-Komplexen  $(\text{X}_3\text{M})[\text{Co}(\text{CO})_4]$ ,  $\text{MX}_3 = \text{GeI}_3$ ,  $\text{SnBr}_3$ ,  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  verwundert das Fehlen einer solchen Korrelation jedoch nicht.

Die Reinigung des Natta-Komplexes **1** hat es zum ersten Mal seit über 40 Jahren ermöglicht, spektroskopische Daten zu erhalten, die direkt für Strukturuntersuchungen eingesetzt werden können. Wir konnten zeigen, wie Ultrahochfeld-<sup>59</sup>Co-<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie und komplementäre quantenchemische Rechnungen zur Untersuchung wichtiger metallorganischer Komplexe eingesetzt werden können, darunter auch temperaturempfindliche Verbindungen wie im vorliegenden Fall. Unseres Wissens wird hier erstmals die Pulver-NMRspektroskopische Charakterisierung der EFG- und CS-Tensoren für einen  $\text{Co}^{\text{I}}$ -Komplex im Festkörper vorgestellt. Die vorliegende Arbeit wird Studien zum Mechanismus der Bildung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien durch dieses System ermöglichen. Untersuchungen zur Wechselwirkung von  $\text{CS}_2$  mit dem Cobalt-Komplex **1** sind in Arbeit.

## Experimentelles

Die Synthese von **1** sowie Analytikdaten mit Details der SSNMR-Experimente und Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen.

Kristallstrukturdaten für **1**:  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Co}$ ,  $M_r = 222.20 \text{ g mol}^{-1}$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2(1)2(1)2(1)$ ,  $a = 7.27940(10)$ ,  $b = 11.3268(2)$ ,  $c = 13.1054(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 1080.57(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.366 \text{ Mg m}^{-3}$ ; 10599 Reflexe mit 2475 symmetrieeinabhängigen Reflexen ( $R_{\text{int.}} = 0.0705$ ),  $R_1[I > 2\sigma(I)] = 0.0361$ ,  $wR_2 = 0.0702$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.540 \text{ mm}^{-1}$ , GOF = 1.074. Kristallstrukturdaten für **2**:  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{O}_6\text{Co}$ ,  $M_r = 536.07 \text{ g mol}^{-1}$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a = 14.1033(2)$ ,  $b = 14.46230(10)$ ,  $c = 20.2906(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 4997.09(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.425 \text{ Mg m}^{-3}$ ; 28471 Reflexe mit 3054 symmetrieeinabhängigen Reflexen ( $R_{\text{int.}} = 0.1095$ ),  $R_1[I > 2\sigma(I)] = 0.0587$ ,  $wR_2 = 0.1146$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.775 \text{ mm}^{-1}$ , GOF = 1.087. CCDC 660516 (**1**) und 660592 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind

kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Eingegangen am 12. November 2007  
Online veröffentlicht am 28. März 2008

**Stichwörter:** Festkörperstrukturen · Homogene Katalyse · NMR-Spektroskopie · Polymerisationen · Quantenchemie

- [1] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Paris, **1999**, S. 318–322.
- [2] a) G. Ricci, M. Battistella, L. Porri, *Macromolecules* **2001**, 34, 5766–5769; b) C. Bazzini, A. Giarrusso, L. Porri, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 922.
- [3] G. Allegra, F. L. Giudice, G. Natta, *Chem. Commun.* **1967**, 1263–1265.
- [4] a) C. Costabile, G. Guerra, P. Longo, S. Pragliola, *Macromolecules* **2005**, 38, 6327–6335; b) C. Costabile, G. Milano, L. Cavallo, P. Longo, G. Guerra, A. Zambelli, *Polymer* **2004**, 45, 467–485; c) C. Costabile, G. Milano, L. Cavallo, G. Guerra, *Macromolecules* **2001**, 34, 7952–7960; d) L. Porri, A. Giarrusso, G. Ricci, *Prog. Polym. Sci.* **1991**, 16, 405–441.
- [5] a) V. Monteil, A. Bastero, S. Mecking, *Macromolecules* **2005**, 38, 5393–5399; b) H. Ashitaka, H. Ishikawa, H. Ueno, A. Nagasaka, *J. Polym. Sci. Poly. Chem.* **1983**, 21, 1853–1860; c) G. Natta, U. Giannini, P. Pino, A. Cadda, *Chim. Ind.* **1965**, 47, 524–526.
- [6] G. Ricci, S. Italia, L. Porri, *Polym. Commun.* **1988**, 29, 305–307.
- [7] Ein Übersichtsartikel zu Bindungsformen von  $\text{CS}_2$ : I. S. Butler, A. E. Fenster, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 66, 161–194.
- [8] Siehe z. B.: a) S. Tobisch, *J. Mol. Struct. Theochem.* **2006**, 771, 171–179; b) S. Tobisch, R. Taube, *Organometallics* **1999**, 18, 5204–5218; c) S. Tobisch, R. Taube, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3681–3695; d) S. Tobisch, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 96–104; e) S. Tobisch, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4756–4766.
- [9] A. R. O'Connor, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4142–4143.
- [10] J. C. C. Chan, S. C. F. Au-Yeung, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2000**, 41, 1.
- [11] C. W. Kirby, W. P. Power, *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 296–303.
- [12] A. Medek, V. Frydman, L. Frydman, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 4830–4835.
- [13] A. Medek, L. Frydman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 684–691.
- [14] W. P. Power, C. W. Kirby, N. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9428–9434.
- [15] K. J. Ooms, V. V. Terskikh, R. E. Wasylishen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6704–6705.
- [16] a) H. Ono, T. Kato, *J. Polym. Sci. Part A* **2000**, 38, 1083–1089; b) H. Ashitaka, K. Jinda, H. Ueno, *J. Poly. Sci. Polym. Chem.* **1983**, 21, 1951–1972; c) H. Ashitaka, K. Jinda, H. Ueno, *J. Poly. Sci. Poly. Chem.* **1983**, 21, 1989–1995.
- [17] I. Bkouche-Waksman, P. L'Haridon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1979**, 50–51.
- [18] a) M. H. Cohen, F. Reif, *Solid State Phys.* **1957**, 5, 321; b) „Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids—Chemical Applications“: J. P. Amoureaux, C. Fernandez, P. Granger, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1990**, 322, Kap. XXII; c) A. D. Bain, M. Khasawneh, *Concepts Magn. Reson. Part A* **2004**, 22, 69–78.
- [19] F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis, N. C. Nielsen, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8597–8606.
- [20] a) M. Bühl, S. Grigoleit, H. Kabrede, F. T. Mauschick, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 477–488; b) S. Grigoleit, M. Bühl, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, 1, 181–193.
- [21] T. L. Brown, *Acc. Chem. Res.* **1974**, 7, 408–415.
- [22] C. J. Jameson, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 1714–1724.

- [23] G. Schreckenbach, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11936–11949.
- [24] R. Benn, K. Cibura, P. Hofmann, K. Jonas, A. Rufinska, *Organometallics* **1985**, *4*, 2214–2221.
- [25] H. W. Spiess, R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 3036–3041; siehe auch: J. Mason, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1299–1312.
- [26] J. Hirschinger, P. Granger, J. Rosé, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4815–4820.
- [27] H. W. Spiess, H. Haas, H. Hartmann, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 3057–3064.
- [28] S. Adiga, D. Aebi, D. L. Bryce, *Can. J. Chem.* **2007**, *85*, 496–505.