

Multinukleare Titanocenkomplexe
mit *N*-heterocyclischen Brückenliganden

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

von

Susanne Kraft

geboren am 01.04.1975 in Kassel

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von *Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus* an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* in der Zeit vom Oktober 2001 bis zum September 2004 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. R. Beckhaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Weidenbruch

Tag der Disputation: 28.11.04

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus* für die Stellung des interessanten Themas, seine stete Diskussionsbereitschaft und die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. M. Jansen danke ich für die Durchführung der magnetischen Messungen am *Max-Planck-Institut für Festkörperforschung* in Stuttgart.

Frau Marlies Rundshagen und *Herrn Dieter Neemeyer* danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren, *Herrn Karl-Heinz Plate* und *Herrn Francesco Fabretti* für die Aufnahme der MS-Spektren.

Frau Marion Friedemann, *Herrn Matthias Macke*, *Herrn Kai Schwetmann* und *Frau Edith Hanuschek* danke ich für die Synthese vieler Edukten. Insbesondere danke ich *Edith Hanuschek* für ihr Engagement bei der Synthese des löslichen Rechtecks.

Herrn Wolfgang Saak und *Herrn Detlev Haase* danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und die z. T. vielfache Wiederholung problematischer Messungen. Ohne ihre Mühe und Kenntnisse wären viele Reaktionen unaufgeklärt geblieben.

Allen Mitgliedern des *AK Beckhaus* danke ich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und die zahllosen fachlichen und außerfachlichen, hilfreichen und absurden Diskussionen der letzten Jahre. Insbesondere danke ich meiner Kollegin *Mira Diekmann* für die gemeinsame Laborzeit. An vieles werde ich mich immer gerne zurückerinnern.

Herrn Dr. Dietmar Hüls danke ich herzlich für die fachliche und emotionale Unterstützung während vieler Motivations- und Frustrationsphasen im Verlauf der Promotion und für das intensive Korrekturlesen der Arbeit.

Meinen Eltern danke ich für die Finanzierung meines Studiums und für die Unterstützung bei vielen Entscheidungen und Ortswechseln.

Abkürzungen und Symbole

CI	chemische Ionisation
COSY	korrelierte NMR-Spektroskopie (correlation spectroscopy)
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
Ct	Schwerpunkt eines Cyclopentadienylrings (centroid)
d	Dublett (NMR)
δ	chemische Verschiebung
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanzspektroskopie
eV	Elektronenvolt
h	Stunde(n)
IR	Infrarot
L	Ligand (allgemein)
M	Metall
M	Molmasse
Me	Methyl (CH ₃)
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
<i>p</i>	para
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
T	absolute Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
χ_m	molare magnetische Suszeptibilität
Z	Formeleinheit pro Zelle
zers.	zersetzt sich

Zusammenfassung

Aromatische *N*-Heterocyclen spielen als elektronisch und sterisch vielseitige Liganden in der Theorie und Anwendung der Koordinationschemie eine große Rolle. Der bei weitem überwiegende Teil von Komplexverbindungen dieser Ligandenklasse gehört jedoch in den Bereich der späten Übergangsmetalle. In Verbindungen früher Übergangsmetalle sind aromatische *N*-Heterocyclen bislang kaum als Liganden eingesetzt worden, und so sind z. B. in der Chemie des Titans nur vereinzelte Beispiele für Reaktionen und Komplexe bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher die Reaktionen niedervalenter Titanverbindungen mit aromatischen *N*-Heterocyclen und die Eigenschaften der entstehenden Komplexe zusammenhängend untersucht werden. Da die Titanoceneinheit in der Chemie des niedervalenten Titans eine Schlüsselstellung einnimmt, bildeten Umsetzungen mit verschiedenen Titanocenquellen den Schwerpunkt der Untersuchungen. Auf der Seite der heterocyclischen Liganden wurden sechsgliedrige, monocyclische Aromaten mit ein bis vier Stickstoffatomen sowie der bicyclische Brückenligand 4,4'-Bipyridin eingesetzt.

Die durchgeführten Umsetzungen ergaben eine Reihe neuartiger Komplexverbindungen, für die effektive Synthesewege entwickelt werden konnten. Struktur und Eigenschaften der stark luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse, Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und magnetische Messungen charakterisiert. Im Verlauf der Untersuchungen konnten die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden: Die Umsetzung niedervalenter Titanverbindungen mit linearen Brückenliganden ermöglicht die Synthese tetranuklearer Titan(II)komplexe mit der Struktur „molekularer Quadrate“ und – durch stufenweisen Einbau verschiedener Brückenliganden – „molekularer Rechtecke“. Andere Heterocyclen hingegen reagieren mit niedervalenten Titanocenquellen unter Reduktion und bilden durch C-C-Kopplungen oder C-H-Aktivierung Titan Komplexe höherer Oxidationsstufen. In diesen werden mehrere Titanzentren durch die neuentstehenden, meist nicht mehr aromatischen Liganden zu binuklearen, trinuklearen und oktanuklearen Einheiten verbrückt.

Mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen gelang erstmals ein übergreifender Einblick in die Vielfalt der Reaktionen niedervalenter Titanverbindungen mit aromatischen *N*-Heterocyclen. In diesen offenbart sich ein bislang kaum genutztes Potential der gewinkelten Titanocenfragmente als Baueinheiten in supramolekularen Aggregaten. Sowohl die Nutzung des Konzeptes der „Selbstorganisation“ als auch die durchgeführten reduktiven C-C-Kopplungs- und C-H-Aktivierungsreaktionen eröffnen neue Perspektiven für die Koordinations- und Synthesechemie des niedervalenten Titans.

Summary

Due to their electronic and steric versatility aromatic *N*-heterocycles play a prominent role in the theory and application of coordination chemistry. Especially in the field of late transition metal chemistry a multitude of compounds with *N*-heterocyclic ligands has been thoroughly investigated. However, aromatic *N*-heterocycles have been rarely used as ligands in the organometallic and coordination chemistry of early transition metals like titanium. In this area, only more or less isolated examples for reactions and compounds are known.

Therefore, the reactions of low-valent titanium compounds with aromatic *N*-heterocycles and the properties of the resulting complexes were to be investigated within the scope of this thesis. As the titanocene unit takes a key position in the chemistry of low-valent titanium compounds, the investigations focussed on the conversion of various sources for titanocene fragments. Six-membered monocyclic heteroaromatics with one to four nitrogen atoms and different substitution patterns as well as the bicyclic 4,4'-bipyridine were utilised as ligands.

The conversion of the different heterocycles and low-valent titanium compounds lead to a series of novel complexes, for which effective synthetic routes were developed. The structures and properties of the resulting, highly air- and moisture-sensitive compounds were characterised by single crystal X-ray analysis, NMR and IR spectroscopy, mass spectrometry and magnetical measurements. In the course of these investigations the following results were achieved: by conversion of low-valent titanocene units with linear bridging ligands tetranuclear titanium(II) complexes can be synthesised. These complexes exhibit structures of "molecular squares". The stepwise coordination of two bridging ligands of different lengths leads to "molecular rectangles". In contrast to this type of reaction other heterocycles are reduced by the low-valent titanium units and polynuclear complexes of higher oxidation states are formed by reductive C-C coupling reactions and C-H activation. In most cases, the aromatic character of the ligands is lost hereby. The newly formed ligands associate the titanium centres to binuclear, trinuclear and octanuclear units.

The reactions and compounds discussed within this thesis give a first comprehensive insight into the variety of reactions between low-valent titanium compounds and aromatic *N*-heterocycles. A great and hitherto unused potential of the bent-metallocene units as building blocks in self-assembly reactions is revealed by the syntheses of various molecular squares and rectangles. The application of titanocene moieties as corner units in self-assembled molecular polygons as well as their capability to induce C-C-coupling and C-H-activation reactions open new perspectives onto the coordination chemistry of low-valent titanium.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Grundlagen	4
2.1 Bekannte niedervalente Titanverbindungen mit <i>N</i>-heterocyclischen Liganden	4
2.2 Niedervalente Titanverbindungen	8
2.2.1 Titanocenkomplexe	8
2.2.2 Redoxpotenziale und Reaktivität des Titanocenfragments	12
2.2.3 Elektronische Struktur des Titanocenfragments	15
2.3 Aromatische <i>N</i>-Heterocyclen als Liganden	17
2.3.1 Elektronische Struktur aromatischer <i>N</i>-Heterocyclen	17
2.3.2 Redoxpotenziale und Reaktivität aromatischer <i>N</i>-Heterocyclen	20
2.3.3 Heterocyclische Liganden als Bausteine in der Selbstorganisation	24
3. Ergebnisse und Diskussion	28
3.1 Verbrückende Koordination	28
3.1.1 Binukleare Komplexe	29
3.1.1.1 Synthesen und Eigenschaften.....	30
3.1.1.2 Molekülstrukturen.....	32
3.1.2 Molekulare Quadrate mit Titanoceneinheiten	35
3.1.2.1 Synthesen und Eigenschaften.....	35
3.1.2.2 Molekülstrukturen.....	38
3.1.3 Molekulare Quadrate mit funktionalisierten Titanoceneinheiten	43
3.1.3.1 Synthesen und Eigenschaften.....	43
3.1.3.2 Molekülstrukturen.....	48
3.1.4 Molekulare Quadrate aus niedervalenten Titan-Fulven-Komplexen	52
3.1.4.1 Synthesen, Reaktionsverlauf und Eigenschaften.....	52
3.1.4.2 Molekülstrukturen.....	58
3.1.5 Molekulare Rechtecke	61
3.1.5.1 Synthesen und Eigenschaften.....	61

3.1.5.2 Molekülstrukturen.....	65
3.1.6 Vergleichende Diskussion der Molekül- und Festkörperstrukturen.....	68
3.1.7 Diskussion der elektronischen Struktur.....	74
3.1.8 Diskussion der Struktur in Lösung.....	89
3.2 C-C-Kopplungsreaktionen.....	92
3.2.1 Einfache C-C-Kopplungen.....	92
3.2.1.1 Synthesen und Eigenschaften.....	92
3.2.1.2 Molekülstrukturen.....	95
3.2.1.3 Diskussion des Reaktionsverlaufs.....	101
3.2.2 Mehrfache C-C-Kopplungen.....	106
3.2.2.1 Synthesen und Eigenschaften.....	106
3.2.2.2 Molekülstrukturen.....	107
3.2.2.3 Diskussion des Reaktionsverlaufs.....	110
3.2.3 C-C-Kopplungen unter Ringverengung.....	113
3.2.3.1 Synthesen und Eigenschaften.....	113
3.2.3.2 Molekülstrukturen.....	114
3.2.3.3 Diskussion des Reaktionsverlaufs.....	115
3.3 C-H-Bindungsspaltungen.....	117
3.3.1 Reaktionen von Titanocenquellen mit Pyridin.....	117
3.1.1.1 Synthesen und Eigenschaften.....	117
3.1.1.2 Molekülstrukturen.....	119
3.2.1.3 Diskussion des Reaktionsverlaufs.....	120
3.4 Reaktionswege – Ursachen und Steuerung.....	124
4. Zusammenfassung und Ausblick.....	128
5. Experimenteller Teil.....	134
5.1 Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien.....	134
5.2 Präparativer Teil.....	136
5.2.1 Ausgangsverbindungen.....	136
5.2.2 Umsetzungen niedervalenter Titanverbindungen mit N-Heterocyclen.....	141

6. Kristallographischer Anhang	155
7. Legende der nummerierten Verbindungen	167
8. Literaturverzeichnis	173

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Im Zuge der Untersuchung niedervalenter Titan-Fulven-Komplexe wurde im Jahr 2000 im Arbeitskreis Beckhaus der in Abb. 1 dargestellte distickstoffverbrückte Titankomplex **1** durch die Reduktion von Cp*TiCl₃ mit 1.5 Äquivalenten Magnesium in Gegenwart von 6,6-Di-*para*-tolylfulven erstmalig dargestellt.

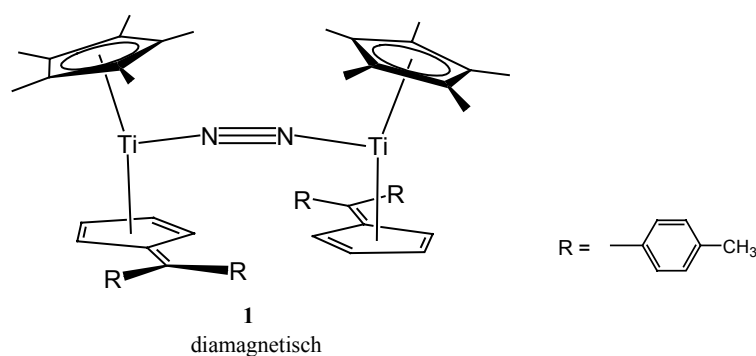


Abb. 1-1: $\{(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-6,6'-di-}p\text{-tolylfulven})\text{titan}\}_2(\mu\text{-N}_2)$ (**1**).

In der folgenden Zeit konnte die Synthese optimiert werden, so dass der Komplex inzwischen in Ausbeuten von über 90 % zugänglich ist.^[1]

Trotz der ungeraden Elektronenzahl am Titan zeigt der $\mu\text{-N}_2$ -verbrückte Komplex ein diamagnetisches Verhalten, ein Phänomen, das bei binuklearen distickstoffverbrückten Titan-komplexen mit zwei räumlich getrennten d^1 -Systemen bereits 1979 von Teuben et al. beobachtet und diskutiert worden ist.^[2] Durch die geeignete räumliche und energetische Lage von Metall- und Ligandorbitalen bewirkt der $\mu\text{-N}_2$ -Ligand in diesen Komplexen eine Spin-kopplung der beiden an den Metallzentren lokalisierten einsamen Elektronen, so dass sich für den binuklearen Komplex ein Singulett-Grundzustand ergibt. Symmetrie und relative Energie der Orbitale sowohl der Metallzentren als auch des Brückenliganden bestimmen die magnetischen und elektronischen Eigenschaften verbrückter Komplexe maßgeblich.

Die bislang ausführlichste Diskussion solcher durch einen Brückenligand vermittelter elektro-nischer Wechselwirkungen zwischen mehreren Metallzentren hat der intramolekularen Elekt-ronenübertragung und der Lokalisierbarkeit des einzelnen Elektrons in den gemischtvalenten $d^5\text{-}d^6$ -Komplexen der 8. Nebengruppe gegolten. Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe, das Creutz-Taube Ion $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$, ist im Hinblick auf diese Frage mit nahe-

zu jeder zur Verfügung stehenden experimentellen und theoretischen Methode untersucht worden.^[3,4,5,6] Für die Gesamtheit seiner Studien zu den Mechanismen der Elektronenübertragung wurde Henry Taube 1983 mit dem Nobelpreis geehrt.

Abhängig vom Zentralmetall, von den endständigen Liganden und von der Art des Brückenliganden beobachtet man bei den gemischtvalenten Komplexen eine unterschiedlich stark ausgeprägte Delokalisation des einsamen Elektrons. So liegt z. B. in dem in Abb. 1-2 dargestellten pyrazinverbrückten Ion **2** eine vollständige Delokalisation vor, während das ungepaarte Elektron in dem analogen 4,4'-Bipyridinkomplex **3** auf einer Zeitskala $< 10^{-8}$ s lokalisierbar ist.^[3,4]

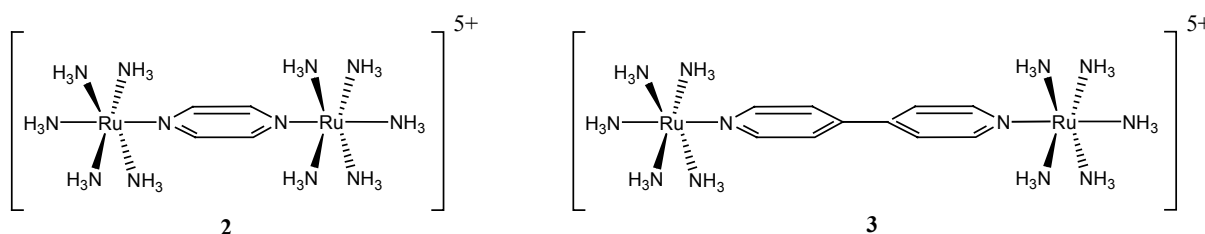


Abb. 1-2: Gemischtvalente Komplexe der 8. Nebengruppe.

Eine Möglichkeit, Einblick in die bei **1** beobachtete elektronische Kopplung zu erhalten, liegt daher im Austausch des $\mu\text{-N}_2$ -Liganden gegen andere verbrückende Liganden und in einer vergleichenden Untersuchung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften analoger Komplexe mit unterschiedlichen Brückenliganden wie z. B. Pyrazin oder 4,4'-Bipyridin.

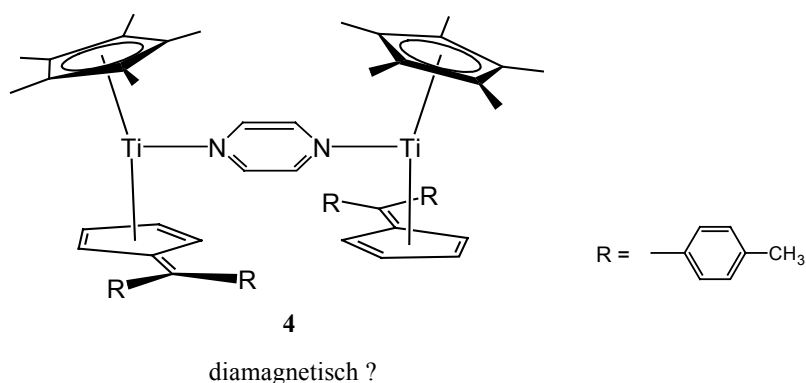


Abb. 1-3: $\{(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})\eta^6\text{-6,6'-di-para-tolylfulven}\text{titan}\}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}_2)$ (**4**).

Erste Umsetzungen des Komplexes **1** mit Pyrazin zeigten die sofortige Freisetzung von Stickstoff, wobei aber Produkte entstanden, die wegen ihrer schlechten Löslichkeit zunächst nicht weiter charakterisiert werden konnten. Da in der Literatur fast keine Erkenntnisse über Reaktionen zwischen niedervalenten Titanverbindungen und aromatischen *N*-Heterocyclen vorhanden waren, ergab sich hier ein Feld für grundlegende Untersuchungen. Für diese Arbeit stellte sich daher das Thema, einen ersten experimentellen Einblick in die Reaktionen zwischen niedervalenten titanorganischen Verbindungen und aromatischen *N*-Heterocyclen wie auch in die Eigenschaften der entstehenden Komplexe zu gewinnen. Als niedervalente Titanverbindungen sollten vorzugsweise die Titanocen(II)fragmente $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$, $[\text{Cp}^*\text{Ti}]$ und sich daraus ableitende Derivate zum Einsatz kommen. Für den Bereich der aromatischen *N*-Heterocyclen sollten vor allem solche ausgewählt werden, die zur Bildung von bi- und multinuklearen Komplexen befähigt sind. Abb. 1-4 gibt einen Überblick über die eingesetzten Titanoceneinheiten, Abb. 1-5 über die verwendeten heterocyclischen Liganden.

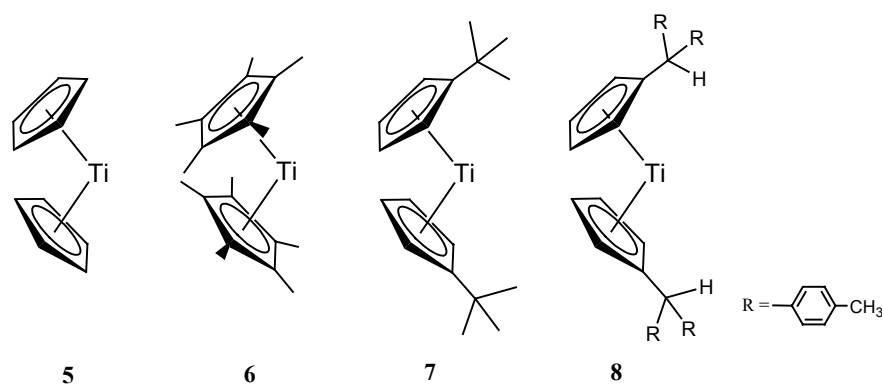
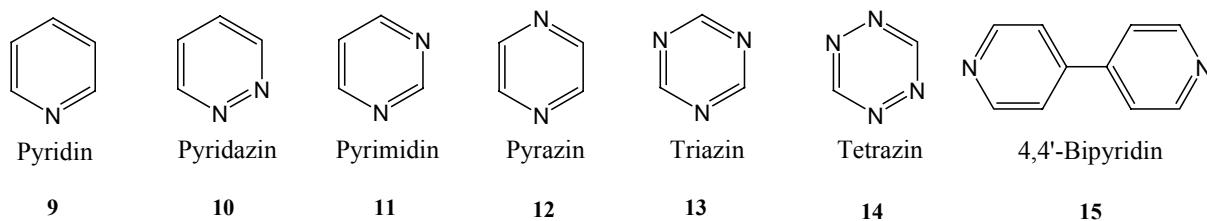


Abb. 1-4: Eingesetzte Titanocenfragmente


 Abb. 1-5: Eingesetzte aromatische *N*-Heterocyclen.

2. Grundlagen

2.1 Bekannte niedervalente Titankomplexe mit *N*-heterocyclischen Liganden

Über die Reaktionen niedervalenter Titanverbindungen mit aromatischen *N*-Heterocyclen sowie deren Eigenschaften ist zwar vergleichsweise wenig bekannt, es gibt aber einzelne, zum Teil auch schon seit langem literaturbekannte Beispiele aus diesem Bereich. So sind bereits 1960 von Herzog und Taube die 2,2'-Bipyridin-Komplexe $\text{Ti}(\text{2,2}'\text{-Bipyridin})_3$ und $[\text{Li}][\text{Ti}(\text{2,2}'\text{-Bipyridin})_3]$ mit Titanzentren in den Oxidationsstufen 0 und -I dargestellt worden,^[7] und ihre Synthesen haben schon vor Jahrzehnten Eingang in präparative Handbücher gefunden.^[8] Die große Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit und die geringe Löslichkeit dieser Verbindungen verhinderten jedoch zunächst weiterführende komplexchemische Untersuchungen und Anwendungen.

Intensiv erforscht worden sind dagegen die Chelatkomplexe, die durch die Reaktion verschiedener Titanocenquellen mit 2,2'-Bipyridin^[9,10] bzw. anderen chelatisierenden heterocyclischen Liganden wie 2,2'-Bichinolin,^[11] Diazafluoren^[12] etc. synthetisiert werden können. In Abb. 2-1 ist beispielhaft die Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**16**) mit 2,2'-Bipyridin dargestellt.

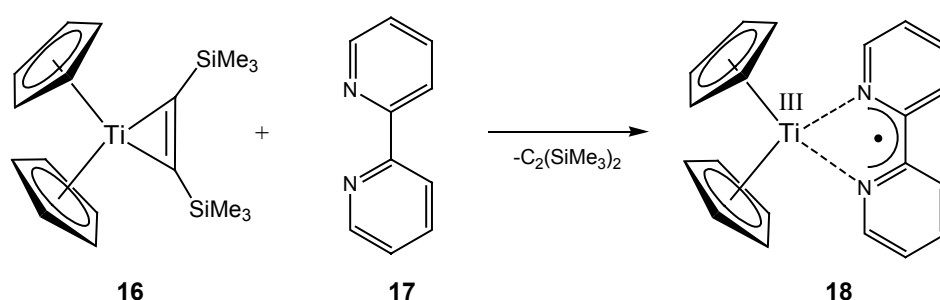


Abb. 2-1: Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**16**) mit 2,2'-Bipyridin.

Magnetische Messungen und ESR-Untersuchungen haben ergeben, dass es sich bei **18** nicht wie z. B. bei $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ um einen diamagnetischen d^2 -konfigurierten Titankomplex mit π -Rückbindung zum Akzeptor-Liganden handelt, sondern dass ein d -Elektron des Titans auf den Liganden übertragen wird. Die elektronischen Verhältnisse werden also durch die in Abb.

2-1 verwendete Formulierung eines Titan(III)komplexes mit radikal-anionischem Ligand besser beschrieben als durch einen Titan(II)komplex mit neutralem Ligand. Das auf den Liganden übertragene Elektron bleibt mit dem am Titan verbliebenen Elektron gekoppelt, und man kann bei tiefen Temperaturen (77 K) den Singulett-Grundzustand und bei höheren Temperaturen den angeregten Triplettzustand beobachten.^[9] Die Verbindung zeigt ein temperaturabhängiges magnetisches Moment, und die Intensität der ESR-Signale nimmt mit steigender Temperatur zu. Diese im Vergleich zu den diamagnetischen Verbindungen des Titanocenfragments mit neutralen π -Akzeptorliganden, wie z. B. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ (**19**), ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften von **18** resultieren daraus, dass die Bindungssituation der σ -Ligand-Metall-Bindungen zwar sehr ähnlich ist, das 2,2'-Bipyridin aber im Gegensatz z. B. zum Kohlenmonoxid keine π^* -Orbitale geeigneter Geometrie für eine π -Rückbindung besitzt. Berechnungen von McPherson et al. haben gezeigt, dass das π^* -Orbital des 2,2'-Bipyridin bei symmetrischer Lage des Liganden (Abb. 2-2 A) zu 90 % isoliert bleibt, dem besetzten Titanorbital energetisch jedoch so ähnlich ist, dass beide Orbitale mit einem Elektron besetzt werden. Es resultiert ein Triplett-Grundzustand.^[10] Wird der Ligand aus der *yz*-Ebene abgewinkelt (Abb. 2-2 B), können die Metall- und die Ligandorbitale überlappen, und es ergibt sich ein Singulett-Grundzustand. Diesen Berechnungen zufolge hängen die Geometrie des Komplexes und die elektronischen Eigenschaften daher eng zusammen.

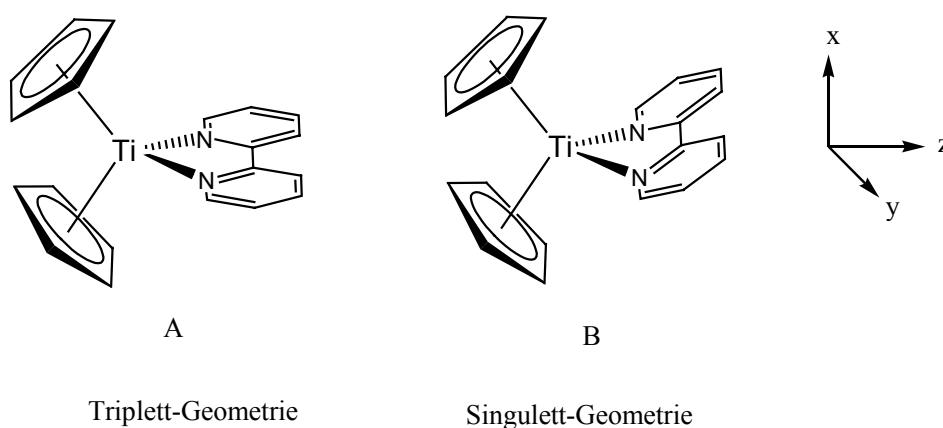


Abb. 2-2: Triplett- und Singulett-Zustände des 2,2'-Bipyridinkomplexes in Abhängigkeit von der geometrischer Struktur.

Die Korrelation der Ergebnisse von ESR-Untersuchungen mit den Kristallstrukturen von 2,2'-Bipyridinkomplexen mit verschiedenen substituierten Cyclopentadienylliganden haben diesen Zusammenhang von Geometrie und Spin-Kopplung bestätigt: Es hat sich gezeigt, dass ein

Singulett-Grundzustand vorliegt, wenn sterisch wenig anspruchsvolle Cp-Liganden ein Abkippen des Liganden aus der *yz*-Ebene heraus ermöglichen (Abb. 2-2 B). Wird der Ligand durch sterisch anspruchsvolle Cp-Liganden, wie z. B. das Pentamethylcyclopentadienyl (Cp*) in die *yz*-Ebene gezwungen (A), besitzt das Molekül einen Triplett-Grundzustand.^[9]

Im Rahmen dieser Untersuchungen beobachteten Stucky et al., dass nicht in allen Fällen stabile Komplexe mit radikal-anionischen Liganden gebildet werden. So führt die Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ (**19**) mit Phthalazin (**20**) nicht zu einem zu **18** analogen Komplex, sondern zu einer reduktiven C-C-Kopplung und der Entstehung der binuklearen Verbindung **21**.^[13]

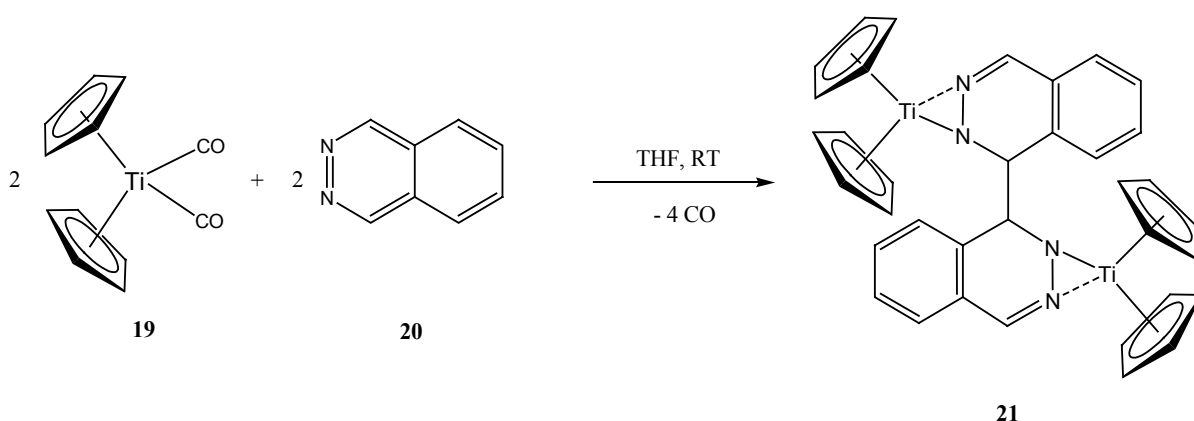
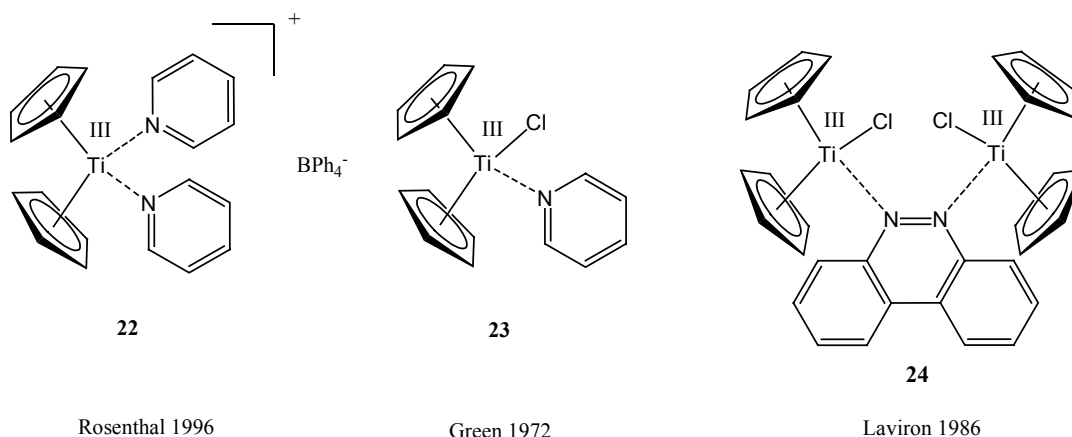


Abb. 2-3: Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ mit Phthalazin.

Aus Nebenreaktionen und Berechnungen lässt sich hier schlussfolgern, dass die Reaktion über die Bildung eines koordinierten Phthalazinradikalanions verläuft, das durch Dimerisierung das Endprodukt liefert. Ähnliche Reduktionsreaktionen sind von Titanaryloxid-Komplexen mit Pyridin bekannt. Hier bewirkt ein intermediär erzeugtes Titan(II)aryloxidfragment die radikalische Kopplung zweier Pyridinmoleküle am C4-Atom.^[14]

Neben den Komplexen, die ausgehend von Titan(II)verbindungen oder in situ erzeugten Titanocen(II)fragmenten erhalten wurden, sind eine ganze Reihe von Titan-*N*-Heterocyclen-Komplexe bekannt, die durch die Anlagerung eines heterocyclischen Liganden an eine freie Koordinationsstelle in Titan(III)- oder Titan(IV)komplexen entstehen. Häufig erhält man solche Komplexe durch Substitution eines vorher koordinierten Lösungsmittelmoleküls. Einige Beispiele sind in Abbildung 2-4 wiedergegeben.^[15,16,17]

Abb. 2-4 Titan(III)komplexe mit koordinierten *N*-Heterocyclen

Die aufgeführten literaturbekannten Beispiele zeigen bei den Komplexen niedervalenter Titanverbindungen mit aromatischen *N*-Heterocyclen ein weites Spektrum von der Ausbildung einfacher σ -Donor-Bindungen über die Bildung stabiler diradikalischer Komplexe bis zu Dimerisierungsreaktionen durch reduktive C-C-Kopplungen.

Die grundlegenden Eigenschaften niedervalenter Titankomplexe und *N*-heterocyclischer Aromaten, mit denen die Rahmenbedingungen für die Reaktionen zwischen den metallorganischen Verbindungen und den Liganden gegeben sind, sollen in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

2.2 Niedervalente Titanverbindungen

2.2.1 Titanocenkomplexe

Bis zur Entdeckung des Ferrocens im Jahr 1951 waren alle Versuche, metallorganische Verbindungen des Titans herzustellen, erfolglos geblieben.^[18] Mit dem Einsatz des Cyclopentadienylanions als Ligand eröffnete sich jedoch auch für die frühen Übergangsmetalle der weite Bereich der Metallocenchemie, und der Synthese des Dichlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)titan(IV) (**28**) im Jahr 1953^[19] folgten unzählige weitere metallorganische Titanverbindungen mit und auch ohne Cyclopentadienylliganden. Metallorganische Verbindungen des Titans sind inzwischen in einer Vielzahl von Oxidationsstufen zwischen +IV und –II bekannt, als Element der vierten Nebengruppe bildet das Titan jedoch nur in der Oxidationsstufe +IV luftstabile Komplexe. Verbindungen niedrigerer Oxidationsstufen sind oxidationsempfindlich und müssen unter Schutzgas gehandhabt werden.

Obwohl auch eine große Anzahl cyclopentadienylfreier niedervalenter Titanverbindungen bekannt ist,^[18] nehmen die Titankomplexe mit einem oder zwei Cyclopentadienylliganden eine Schlüsselstellung in der Chemie des niedervalenten Titans ein. Im Gegensatz zu den späten Übergangsmetallen, die Sandwich-Metallocenkomplexe der Zusammensetzung Cp_2M bilden, müssen bei den elektronenarmen frühen Übergangsmetallen weitere Liganden die Koordinationssphäre und die Elektronenbilanz des Metalls absättigen, und es entstehen stabile Verbindungen mit der gewinkelten Struktur der sogenannten „bent-Metallocene“ (Cp_2ML_n $n = 1,2,3$). Unabhängig von ihrer Oxidationsstufe sind auch die meisten Titanocenverbindungen gewinkelt und annähernd tetraedrisch von den beiden Cp-Ringen und zwei weiteren Liganden umgeben. Freie Titanocene der formalen Oxidationsstufe +II konnten bisher nur durch die Verwendung hochsubstituierter Cp-Liganden hergestellt werden: 1998 und 1999 wurden von Lawless^[20] und von Mach^[21] die neutrale Titanocene **25** und **26** synthetisiert, die eine ideale Sandwich-Struktur besitzen. Ebenfalls 1999 stellte Nixon^[22] das leicht gewinkelte Hexaphosphatitanocen **27** dar.

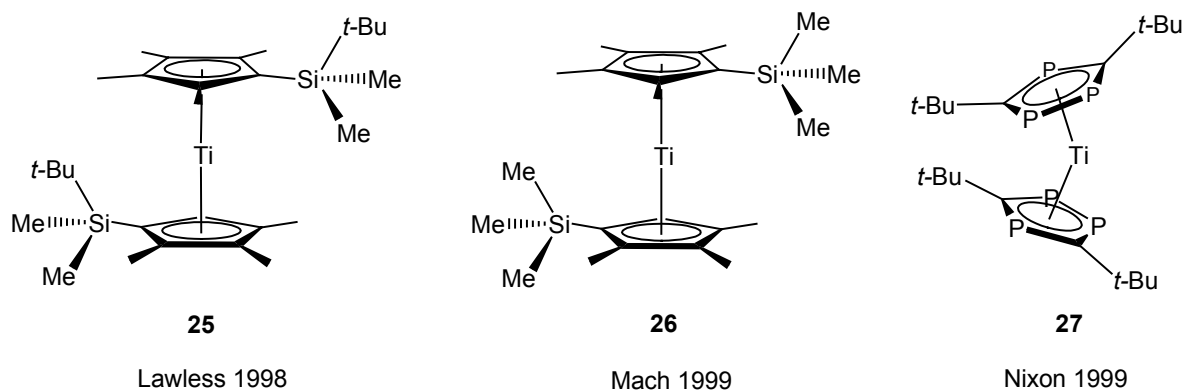


Abb. 2-5: Neutrale Titanocene mit Sandwich-Struktur.

Versuche, das unsubstituierte Titanocen $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ z. B. durch Reduktion von Titanocendichlorid, darzustellen führen unter Kopplung zweier Cp-Ringe zu einer Dimerisierung des instabilen Titanocenfragments und zur Entstehung eines hydridverbrückten Titankomplexes in der Oxidationsstufe +III.

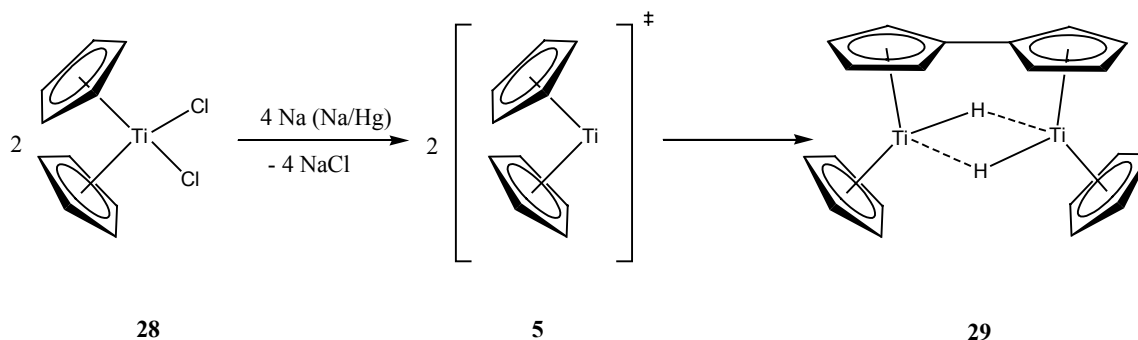


Abb. 2-6: Dimerisierung des Titanocenfragments zu $\mu-(\eta^5:\eta^5)$ Fulvalendiyl-bis(μ -hydrido- η^5 -cyclopentadienyltitan).

Die sich hier zeigende Instabilität des Titanocenfragments resultiert aus dem Vorliegen der niedrigen Oxidationsstufe +II und der elektronisch ungesättigten 14-Valenzelektronenstruktur des Titans. Das Titanocenfragment $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ (**5**) zeigt dementsprechend einerseits ein starkes Bestreben zur Erhöhung der Koordinationszahl und besitzt zudem eine stark reduzierende Wirkung. Durch eine Aktivierung der Cp-Liganden erfolgt daher die Bildung des Titan(III)komplexes **29**, wenn keine Liganden vorhanden sind, die das Titanocenfragment stabilisieren können. Zur Stabilisierung eignen sich Liganden, die neben der σ -Donorfähigkeit

auch eine ausgeprägte π -Akzeptoreigenschaft besitzen, wie Kohlenmonoxid, Phosphane, Olefine oder Acetylene.

Die Titanoceneinheit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ nimmt bei der Synthese und Erforschung neuer niedervalenter Titankomplexe eine zentrale Stellung ein, und es sind daher eine ganze Reihe von Wegen entwickelt worden, auf denen das Titanocenfragment *in situ* generiert und weiter umgesetzt werden kann.^[23] Mögliche Wege sind in Abbildung 2-7 dargestellt:

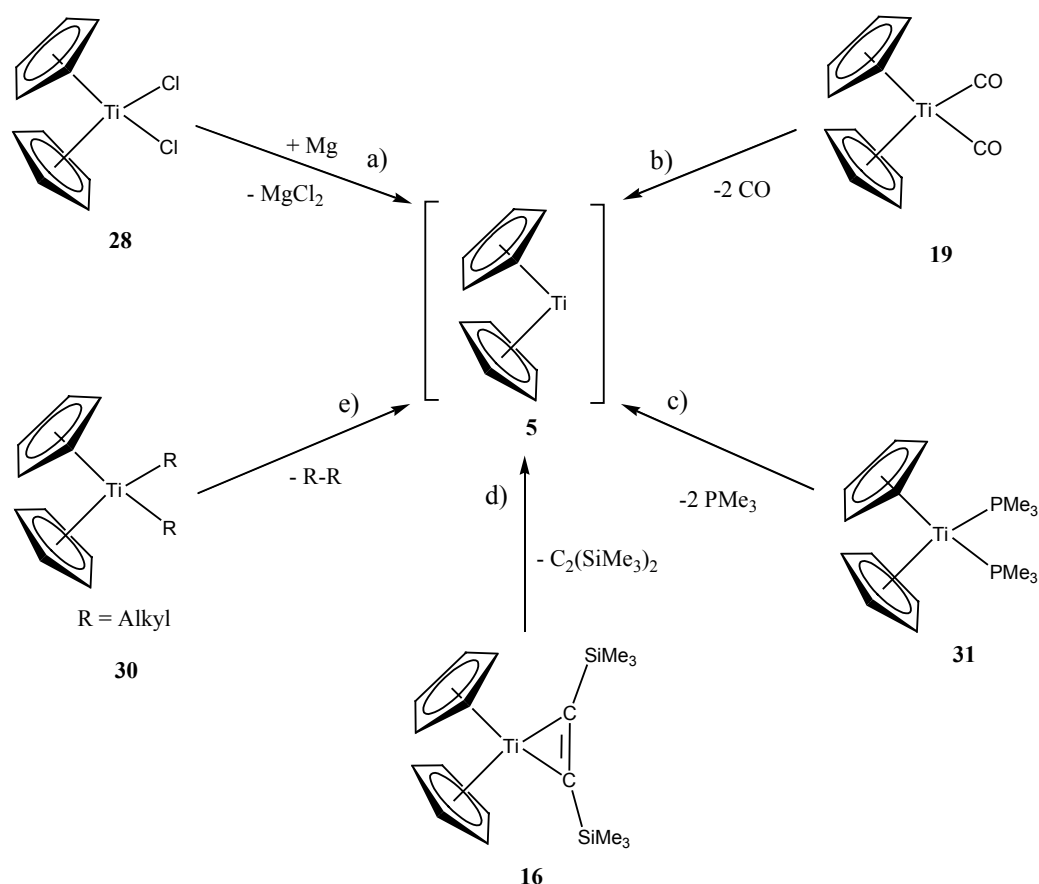


Abb. 2-7: Titanocenquellen.

Man kann durch die Reduktion einer Titan(IV)-Verbindung, meist des Titanocendichlorids (**28**), mit verschiedenen Reduktionsmitteln, z. B. Magnesium, Natriumamalgam oder Lithiumnaphthalid, zu dem niedervalenten Titanocenfragment (**5**) gelangen (Weg a). Ebenfalls ausgehend von einer Titan(IV)-Verbindung gelangt man durch die reduktive Eliminierung von Alkylgruppen aus **30** zu **5** (Weg b). Eine andere Möglichkeit besteht darin, von einem bereits niedervalenten Komplex auszugehen und **5** durch Abspaltung neutraler Liganden zu erzeugen (Wege c,d,e). Die Acetylenkomplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**16**) und $\text{Cp}^*_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$

(45) haben sich für viele Zwecke als ideale Edukte zur Erzeugung der Titanoceneinheiten erwiesen.^[24] Gegenüber der Reduktion von Cp_2TiCl_2 liegt der große Vorteil dieser Titanocenquellen in der Abwesenheit störender Nebenprodukte wie z. B. des bei der Reduktion mit Magnesium entstehenden Magnesiumchlorids, das ebenfalls lewis-sauer ist und mit dem Titan in Konkurrenz um Liganden treten kann. Den anderen Titanocenquellen, die das Fragment durch Abspaltung neutraler Liganden erzeugen, sind die Acetylenkomplexe durch leichtere Herstellbarkeit und Handhabbarkeit überlegen.

Die Koordination des Acetylen an die Titanoceneinheit kann durch zwei mesomere Grenzformen beschrieben werden, denen je nach Substitutionsmuster am Acetylen und an den Cp-Liganden unterschiedliches Gewicht zukommt.^[24]

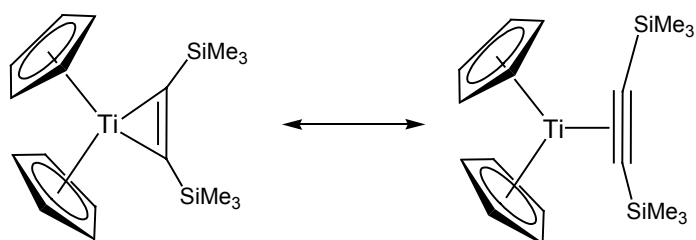


Abb. 2-8 Mesomere Grenzformen des Acetylenkomplexes 16.

Für $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**16**) und $\text{Cp}^*\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**45**) legen IR, NMR und Kristallstrukturdaten nahe, dass eher eine titanacyclopropenartige Struktur vorliegt.^[25] Die Reaktivität der Komplexe ist jedoch die einer niedervalenten Titanverbindung und die Freisetzung des niedervalenten Titanocen(II)fragments erfolgt bei **16** oft schon bei Raumtemperatur. Der analoge permethylierte Komplex **45** benötigt dagegen erhöhte Reaktionstemperaturen, um den Acetylenliganden abzuspalten.

Mit Hilfe dieser Titanocenquellen konnte eine Vielzahl neuer niedervalenter Titankomplexe synthetisiert werden. Darüber hinaus sind vielfältige weitere niedervalente Titanverbindungen bekannt, die sich von Monocyclopentadienylkomplexen oder cyclopentadienylfreien Verbindungen ableiten.^[26] Wie bei den Acetylenkomplexen kann die Bindungssituation in vielen Komplexen häufig nur durch mehrere Grenzformen beschrieben werden. Dies trifft auch für die Pentafulvenkomplexe **1** und **32** zu, bei denen die Bindungsbeschreibung durch die mesomeren Formen A und B erfolgen kann (Abb. 2-9).^[27]

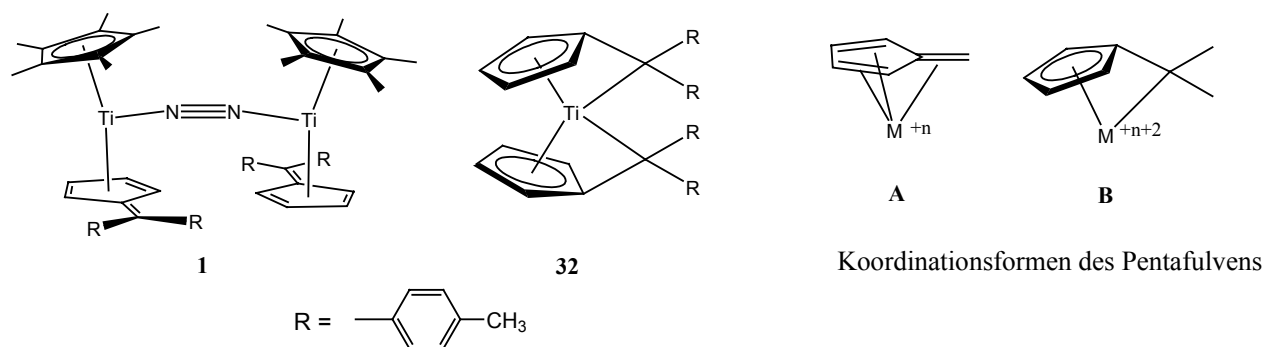


Abb. 2-9: Verschiedene Beschreibungen der Koordination des Fulvenliganden.

2.2.2 Redoxpotenziale und Reaktivität des Titanocenfragments

Wie die Eigenschaften der 2,2'-Bipyridinkomplexe des Titanocens und die Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ mit Phthalazin zeigen (Kap. 2.1), kann bei der Koordination von reduzierbaren Liganden an Titanocenfragmente eine Elektronenübertragung vom Metall auf den Liganden stattfinden. Ob eine solche Redox-Reaktion zwischen Metall und Ligand möglich ist, hängt von den Standardpotenzialen der Reaktionspartner ab. Genaue Werte hierfür sind aber nicht immer bekannt, denn da z. B. das Titanocenfragment selbst nicht stabil ist, können keine direkten elektrochemischen Untersuchungen vorgenommen werden. Hinweise auf die Lage der Standardpotenziale können jedoch auch cyclovoltammetrische Untersuchungen der Reaktionspartner oder ihrer Vorstufen liefern. Mittels Cyclovoltammetrie kann das Halbstufenpotenzial $E_{1/2}$ einer Verbindung bestimmt werden, und dies entspricht bei vergleichbaren Diffusions- und Aktivitätskoeffizienten von reduzierter und oxidiertes Spezies dem Standardredoxpotenzial E° der Verbindung.^{[28],1} In der Literatur finden sich die cyclovoltammetrisch be-

¹Die cyclovoltammetrische Messung besteht aus zwei Halbzyklen. Im ersten Halbzyklus wird die angelegte Spannung linear gesteigert. Ist eine reduzierbare Spezies vorhanden, beobachtet man einen Stromfluss und eine Peak-förmige Strom-Spannungskurve, den Reduktionspeak (Hinreaktion). Beim sog. Halbstufenpotential wird die Hälfte des maximalen Stromflusses erreicht. Wird von der Umkehrspannung ab die Spannung wieder erniedrigt, beobachtet man bei reversibel reduzierten Substanzen den Oxidationspeak (Rückreaktion), da die Elektronen nun wieder abgegeben werden. Der Oxidationspeak ist im Vergleich zum Reduktionspeak zu geringeren Spannungswerten verschoben. Das Verhältnis der beiden Peaks beträgt bei vollständig reversiblen Reaktionen eins, da die in der Hinreaktion reduzierte Substanzmenge in der Rückreaktion vollständig wieder oxidiert wird. Bei einer irreversiblen Reduktion reagiert das Reduktionsprodukt dagegen weiter, und bei sinkender der Spannung wird kein Oxidationspeak beobachtet (vgl. Abb. 2-19). Die Änderung der Spannung kann mit unterschiedlichen scan-Geschwindigkeiten (sweep-Raten) durchgeführt werden. Aus dem Vergleich der Cyclovoltogramme bei verschiedenen scan-Geschwindigkeiten kann man Informationen über die Geschwindigkeit von Folgereaktionen erhalten. Ist z. B. die Folgereaktion langsam und die scan-Geschwindigkeit groß, beobachtet man auch bei Reaktionen, die bei geringer scan-Geschwindigkeit irreversibel sind, einen Oxidationspeak. Die cyclovoltammetrisch ermittelten Halbstufenpotenziale $E_{1/2}$ werden im Weiteren als geeignete Vergleichswerte für die meist nicht exakt bestimmbar Redoxpotenziale E° angesehen.

stimmten Halbstufenpotenziale der zweistufigen Reduktion des Titanocendichlorids zu Titan(III)- und Titan(II)spezies. Die bei der Reduktion von chloridkoordinierten Titanoceneinheiten erhaltenen Werte erlauben jedoch nur eine ungefähre Einschätzung des Redoxpotenzials der freien Redoxpaare $[\text{Cp}_2\text{Ti(II)}]/[\text{Cp}_2\text{Ti(III)}]$ bzw. $[\text{Cp}_2\text{Ti(III)}]/[\text{Cp}_2\text{Ti(IV)}]$ oder durch andere Liganden koordinierter Titanocenfragmente. So variieren die experimentell ermittelten Werte schon in Abhängigkeit von den Messbedingungen und der An- und Abwesenheit von stabilisierenden Liganden (koordinierenden Lösungsmittelmolekülen, anwesenden π -Akzeptorliganden etc.) und nicht in allen Fällen sind die elektrochemisch erzeugten Spezies genau identifizierbar. Eine Zusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungen an Titanocendichloriden bis 1980 wird im Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie gegeben.^[29]

Der in einer Übersicht von Strelets (1992) über die elektrochemischen Studien zu Metallocen- und bent-Metallocen-Komplexen zusammenfassend formulierte Mechanismus für die Reduktion des Titanocendichlorids ist in Abb. 2-10 dargestellt.^[30] Die intermediäre Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen ist der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

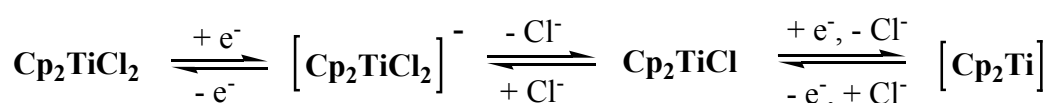


Abb. 2-10: Elektrochemische Reduktion des Titanocendichlorids.

Das Titanocendichlorid wird demnach in zwei Ein-Elektronen-Schritten reduziert. Bei der ersten Reduktion wird ein Radikalanion gebildet, das in einem schnell folgenden Reaktionsschritt ein Chloridion abspaltet. Im zweiten Schritt erfolgt unter Verlust des verbliebenen Chloridliganden die Reduktion zu einer nicht genau charakterisierten Titan(II)spezies, die meist mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ benannt wird. Bei geringer Scan-Geschwindigkeit ist der zweite Reduktionsschritt irreversibel.^[31,32] Die Stabilität des entstehenden Titan(II)komplexes ist jedoch immerhin so groß, dass er bei hoher Scan-Geschwindigkeit ($> 3 \text{ V/s}$) im zweiten Halbzyklus wieder vollständig zum vorherigen Titan(III)komplex oxidiert werden kann. Sind in der Lösung π -Akzeptor-Liganden wie Phosphane oder Kohlenmonoxid vorhanden, wird der zweite Schritt auch bei langsamen Scan-Raten reversibel.^[31,32] Ein Cyclovoltogramm von Cp_2TiCl_2 in THF in Anwesenheit von Dimethylphenylphosphan, das den entstehenden Titan(II)komplex stabilisiert, ist in Abbildung 2-11 dargestellt.

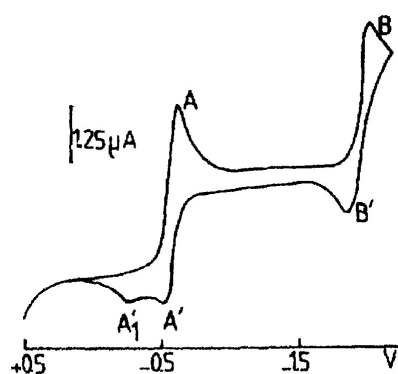


Abb. 2-11: Cyclovoltogramm von Cp_2TiCl_2 (**28**) in THF in Gegenwart von DMPP. Sweep-Rate: 10 mV/s. Startpotenzial: +0,5 V.^[31]

Tabelle 2-1 gibt die von Mugnier cyclovoltammetrisch bestimmten Messwerte für die Halbstufenpotenziale von Cp_2TiCl_2 und $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ wieder.^[31]

Tabelle 2-1: Potenzialpeaks von Cp_2TiCl_2 und $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ in THF.

Verbindung	A [V]	B [V]
Cp_2TiCl_2	-0.8	-2.1
$\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$	-1	-2.18

$\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ erweist sich nach diesen Untersuchungen als der schwerer zu reduzierende Titanocenkomplex. Daraus resultiert umgekehrt, dass das $[\text{Cp}^*_2\text{Ti(II)}]$ -Fragment eine größere Reduktionskraft besitzt als das analoge $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragment. Die Halbstufenpotenziale des jeweiligen ersten Redox-Schrittes können – mit den genannten Einschränkungen – als Vergleichsgrößen für die Potenziale der Redoxpaare $[\text{Cp}_2\text{Ti(III)}]/[\text{Cp}_2\text{Ti(IV)}]$ bzw. $[\text{Cp}^*_2\text{Ti(III)}]/[\text{Cp}^*_2\text{Ti(IV)}]$ angesehen werden, ebenso die zweiten Halbstufenpotenziale als Werte für die Redoxpotenziale der Paare $[\text{Cp}_2\text{Ti(II)}]/[\text{Cp}_2\text{Ti(III)}]$ bzw. $[\text{Cp}^*_2\text{Ti(II)}]/[\text{Cp}^*_2\text{Ti(III)}]$.

Auch wenn ein Gleichsetzen der so ermittelten Halbstufenpotenziale mit dem Redoxpotenzial eines freien Titanocenfragments und ein direkter Vergleich mit den Potenzialen eingesetzter Liganden aus den erläuterten Gründen nicht möglich ist, kann der Vergleich dieser Werte doch eine erste Orientierung über die Möglichkeit von Elektronenübertragungsreaktionen geben (Kap. 2.3.2).

2.2.3 Elektronische Struktur des Titanocenfragments

Für die bei dem 2,2'-Bipyridinkomplex **18** auftretende Situation einer Kopplung zweier Elektronen, von denen sich eines am Zentralatom und eines im π^* -Orbital des radikal-anionischen Liganden befindet, ist die Lage der jeweiligen Grenzorbitale bestimmend. Dies spiegelt sich in den unterschiedlichen elektronischen und magnetischen Eigenschaften der 2,2'-Bipyridinkomplexe verschiedener Geometrie wider (Kap. 2.1). Die $[\text{Cp}_2\text{Ti(II)}]$ -Einheit ist ein 14-Elektronen-System mit einer d^2 -Konfiguration am Metall und besitzt die für die gewinkelten Metallocene der frühen Übergangsmetalle typische Lage und Geometrie der Orbitale. Die Lage der Grenzorbitale in gewinkelten Metallocenen ist 1976 von Lauher und Hoffmann durch Hartree-Fock-Rechnungen bestimmt worden, und neuere Untersuchungen auf der Basis von DFT-Rechnungen haben ihre Ergebnisse im Wesentlichen bestätigt.^[33,34] Ein gewinkeltes Metallocenfragment ist zwar ohne Stabilisierung durch weitere Liganden kein existentes, beobachtbares Molekül, die Ergebnisse der theoretischen Berechnung für die Metalloceneinheit stimmen jedoch mit zahlreichen experimentellen Befunden überein, die sich bei der Untersuchung von Metallocenverbindungen mittels Photoelektronenspektroskopie, ESR-Spektroskopie und Kristallographie ergeben. Die Orbitalstruktur der Metalloceneinheit stellt sich nach den Berechnungen von Lauher und Hoffmann sowie Green wie folgt dar:

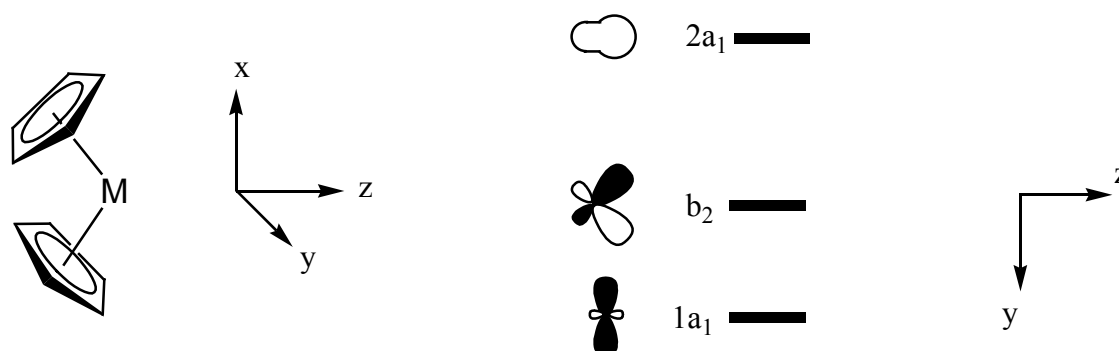


Abb. 2-12: Grenzorbitalschema eines Metallocenfragments

Die Wechselwirkung der Metallorbitale mit den beiden Cyclopentadienylliganden führt zur Ausbildung der drei energetisch niedrig liegenden Grenzorbitale $1a_1$, b_2 und $2a_1$, die in der Chemie der gewinkelten Metallocene die entscheidende Rolle spielen. Wählt man die Ct/M/Ct-Ebene, die von dem Metall (M) und den beiden Ringcentroiden (Ct) der Cyclopentadienylringe festgelegt wird, als xz -Ebene, so liegt die Ausdehnung aller drei Grenzorbitale in der dazu senkrecht stehenden yz -Ebene. Liganden, die σ -Bindungen zum Metall eingehen,

wechselwirken mit diesen Orbitalen und sind deshalb in der yz -Ebene lokalisiert. In d^0 -Systemen stehen drei leere Valenzorbitale zur Verfügung, es können also drei σ -Donor-Liganden angelagert werden. Im dafür beispielhaften Cp_2TaH_3 liegen wie erwartet alle drei Hydridliganden in der yz -Ebene.^[35] Komplexe mit zwei σ -Donorliganden sind bei d^0 -, d^1 - und d^2 -Systemen möglich. Hier werden zwei Orbitale zur Ausbildung der Bindung mit dem Liganden genutzt und eines zur Aufnahme der d -Elektronen des Metalls. Titanocen- d^2 -Systeme bilden üblicherweise Bindungen zu zwei σ -Donor- π -Akzeptorliganden aus, und es sind so alle drei Orbitale am Bindungssystem beteiligt. Beim Titanocendicarbonyl (**19**) z. B. formen die Kohlenmonoxidliganden zwei σ -Bindungen mit einer Kombination aus dem $2a_1$ und dem b_2 Orbital. Das im d^2 -System besetzte $1a_1$ -Orbital ist dann von geeigneter Geometrie, um mit einer Kombination der π^* -Orbitale der beiden Liganden zu wechselwirken. Die niedervalente Verbindung wird so durch Ladungsrückübertragung auf die Liganden stabilisiert.

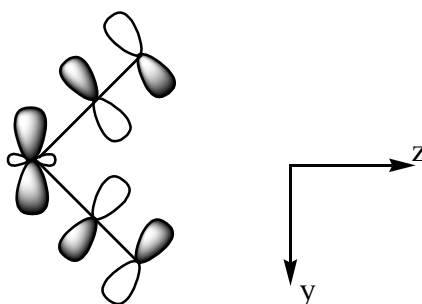


Abb. 2-13: π -Rückbindung vom $1a_1$ -Orbital in die π^* -Orbitale der Liganden im Titanocendicarbonyl.

Aus der Lage der Grenzorbitale in der yz -Ebene folgt also, dass es zur Ausbildung einer π -Rückbindung notwendig ist, dass die Akzeptororbitale des Liganden ebenfalls Ausdehnung in der yz -Ebene besitzen. Nur so kann sich durch Überlappung mit den Valenzorbitalen des Metalls eine bindende Wechselwirkung ausbilden (vgl. Kap. 2.3.1).

2.3 Aromatische *N*-Heterocyclen als Liganden

Die Koordinationseigenschaften und die Vielfalt aromatischer *N*-heterocyclischer Liganden sind in vielen verschiedenen Bereichen der Koordinationschemie und der metallorganischen Chemie genutzt worden. Von den monocyclischen Aromaten verschiedener Anzahl und Position der Stickstoffatome angefangen über bi- und polycyclische sowie kondensierte Ringsysteme stehen im Bereich der aromatischen *N*-Heterocyclen fast beliebige Variations- und Kombinationsmöglichkeiten offen, verbrückende und chelatisierende Systeme aufzubauen.

2.3.1 Elektronische Struktur aromatischer *N*-Heterocyclen

Durch die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome können aromatische *N*-Heterocyclen als σ -Donor-Liganden an Übergangsmetalle koordinieren. Die Lage der p-Orbitale, die das aromatische System des Heterocyclus bilden, und die der freien Elektronenpaare des Stickstoffs ist am Beispiel des Pyrazins in Abbildung 2-14 dargestellt.

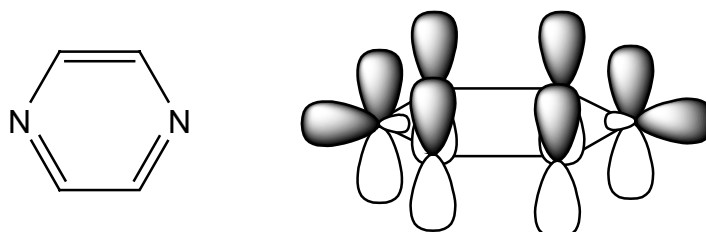


Abb. 2-14: Lage der p-Orbitale des aromatischen Systems und der sp^2 -Orbitale der freien Elektronenpaare im Pyrazinmolekül.

Die Kohlenstoff- und Stickstoffatome des Pyrazins bilden einen planaren Sechsring, in dessen Ebene die freien Donorelektronenpaare der Stickstoff-Atome liegen. Die p-Orbitale stehen senkrecht zu dieser Ebene und bilden das aromatische System des Pyrazins. Die Aromatizität der monocyclischen *N*-Heterocyclen nimmt mit zunehmender Stickstoff-Substitution ab.^[36,37] Eine ideale Überlappung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs ergibt sich, wenn koordinierende Metallatome ebenfalls in der Ebene des Ringes liegen. Dies ermöglicht den defi-

nierten Aufbau linearer Ketten und zwei- und dreidimensionaler Netzstrukturen mit verbrückenden heterocyclischen Liganden.^[38]

Die zum Aufbau supramolekularer Aggregate vielgenutzte Brückenfunktion heterocyclischer Liganden mit mehreren N-Atomen besitzt aber nicht nur eine räumliche Dimension, sondern kann auch den Charakter einer elektronischen Verbrückung zwischen mehreren separierten elektronischen Zentren annehmen.^[39] Die heterocyclischen Aromaten besitzen niedrig liegende π^* -Orbitale, die sie zur reversiblen Aufnahme und dem Transport von Elektronen von einem Metallzentrum zum nächsten befähigen. Das bekannteste Beispiel für den Einsatz heterocyclischer Liganden als elektronische Brücken sind die gemischtvalenten Komplexe der 8. Nebengruppe.^[3] Das Creutz-Taube Ion, das Ruthenium formal in den Oxidationsstufen +II und +III enthält, ist nach wie vor Gegenstand intensiver Untersuchungen, die um die Frage der Lokalisierbarkeit des ungepaarten Elektrons kreisen.^[5,6] Die beiden Rutheniumatome im Creutz-Taube-Ion sind oktaedrisch koordiniert und durch ein Pyrazinmolekül verbrückt (Abb. 2-15).

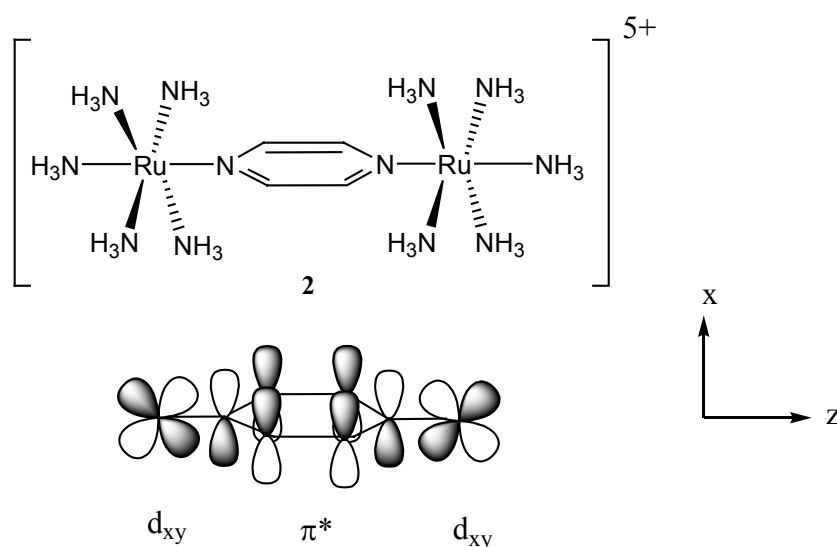


Abb. 2-15: Bindende Überlagerung von d_{xy} und π^* -Orbital im Creutz-Taube-Ion.

Die geeignete Geometrie der Metallorbitale und des π^* -Orbitals des Liganden ermöglichen eine π -Rückbindung beider Metallzentren mit dem gemeinsamen Brückenligand durch Ausbildung eines bindenden Molekülorbitals. Aus der antibindenden Wechselwirkung des π -Systems und der d_{xy} Orbitale entsteht ein energetisch höher liegendes Orbital, das das ungepaarte Elektron aufnimmt. Abb. 2-16 zeigt die nach DFT-Rechnungen von Bencini ermittelte Struktur dieses einfach besetzten Orbitals (SOMO).^[5]

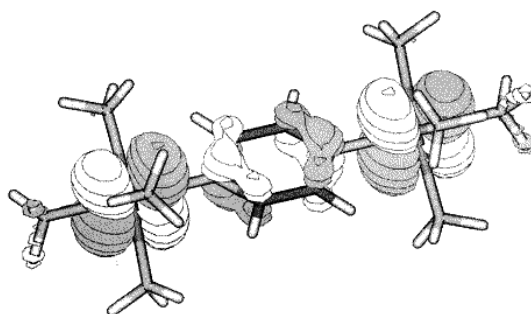


Abb. 2-16: Entstehung des 12 a_2 ($(d\pi-\pi)^*$) SOMO des Creutz-Taube-Ions durch antibindende Kombination von π und d_{xy} -Orbitalen nach DFT-Rechnungen.

Nach der in Kap. 2.2.3 erläuterten Lage der Grenzorbitale des Titanocens würde sich die Orbitalsituation in einem entsprechenden binuklearen Komplex mit Titanoceneinheiten anders darstellen, da das Titanocenfragment keine Orbitale mit Ausdehnung in der xz -Ebene besitzt. Abb. 2-17 zeigt die Geometrie der Orbitale bei der sterisch günstigsten Lage des Pyrazins zwischen zwei Titanocenfragmenten.

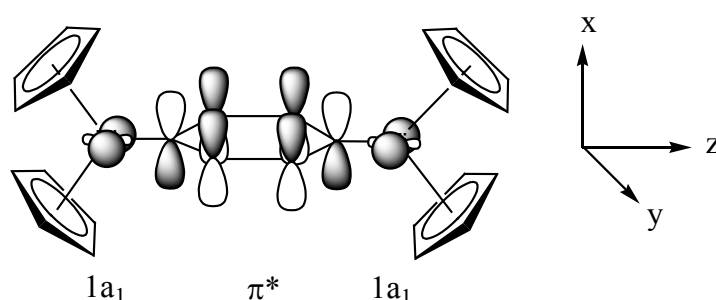


Abb. 2-17: Lage des besetzten $1a_1$ -Orbital des Titanocenfragments und des π -Systems des Pyrazins

Das besetzte $1a_1$ -Orbital des d^2 -Titanocenfragments läge bei dieser Geometrie in der Ringebene des Liganden, und eine Überlappung der Valenzorbitale des Titanocens mit dem π -System des Heterocyclus wäre nicht möglich. Eine zu **2** analoge Überlappung der Orbitale würde eine Schrägstellung des Rings entweder durch eine Rotation um die z -Achse erfordern oder eine zur Singulett-Geometrie des 2,2'-Bipyridinkomplexes analoge Abkippung der Ti-N-Bindung aus der yz -Ebene (Kap.2.1, Abb. 2-2). Ideal wäre die Überlappung wenn der Pyrazinring durch eine 90° -Rotation um die z -Achse in der xz -Ebene zu liegen käme und das π -Orbitalsystem damit Ausdehnung in der yz -Ebene besäßen. Dies würde aber zu einem sterischen Konflikt mit den Cp-Ringen führen. Der Zusammenhang zwischen der Orientierung des Liganden und der Ausbildung einer π -Bindung zwischen Ligand und Metall ist am Bei-

spiel verschieden substituierter Titanamide $\text{Cp}^*_2\text{TiNR}_2$ untersucht worden.^[40,41] Hierbei zeigt sich, dass sterisch anspruchslose Liganden NR_2 eine Lage einnehmen, in der die Reste R in der *xz*-Ebene liegen und das freie Elektronenpaar am Stickstoff in der *yz*-Ebene. Die Ti-N Bindung ist aufgrund der $d\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkungen kurz (1.944(2) in $\text{Cp}^*_2\text{TiNH}_2$). Bei sterisch anspruchsvollen Liganden dagegen ist die Amid-Gruppe so orientiert, dass die Reste R in der *yz*-Ebene liegen und das freie Elektronenpaar in der *xz*-Ebene. Eine Orbitalüberlappung ist so nicht mehr möglich und die Ti-N Bindung verlängert sich (2.054(2) in $\text{Cp}^*_2\text{TiNMePh}$). Für die Möglichkeit einer π -Rückbindung oder elektronischen Kopplung in einem heterocyclenverbrückten Titanocenkomplex ergeben sich also grundsätzliche Einschränkungen durch die Lage der Valenzorbitale der Titanoceneinheit, die eine bestimmte, sterisch ungünstige Orientierung des heterocyclischen Rings erfordern, damit das π -System des Liganden mit den Grenzorbitalen des Titans überlappen kann.

2.3.2 Redoxpotenziale und Reaktivität aromatischer *N*-Heterocyclen

Im Gegensatz zur Vielzahl an Verbindungen von aromatischen *N*-Heterocyclen mit späten Übergangsmetallen, sind im Bereich der frühen Übergangsmetalle nur wenige solcher Komplexe bekannt. Vor allem Verbindungen mit frühen Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen sind bisher kaum synthetisiert worden. Neben der Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit und der daher aufwendigeren Handhabung solcher Verbindungen ergibt sich hier ein weiteres Problem durch die Redoxaktivität von Metallfragment und Ligand. Durch die mögliche Reduktion des Liganden und daraus resultierende Folgereaktionen ist ein geplanter Aufbau geometrischer Strukturen nur eingeschränkt möglich. In der Chemie der „Selbstorganisation“ haben niedervalente Titanverbindungen daher bislang keine Rolle gespielt (Kap. 2.3.3). Wie der Versuch von Stucky, einen dem 2,2'-Bipyridinkomplex analogen Komplex des Titanocens mit Phthalazin zu synthetisieren, gezeigt hat, muss hier mit Elektronenübertragung und der Instabilität des reduzierten Liganden gerechnet werden (Kap. 2.1). Entscheidend für die Reaktionen ist daher zum einen, ob das Redoxpotenzial des Liganden eine Reduktion durch das niedervalente Metall zulässt, und zum anderen, ob die reduzierten Liganden in der Koordinationssphäre des Titans stabil sind. Die ausführlichen cyclovoltammetrischen Studien von Wiberg^[42] sowie von Maruyama und Muramaki^[43] geben über diese Aspekte für eine Reihe von Heterocyclen Auskunft, wobei sich die Aussagen zur Stabilität der reduzierten Spezies hier auf unkomplexierte Radikalanionen beziehen. Die Untersuchun-

gen von Wiberg et al. wurden in wasserfreiem Dimethylformamid an einer Quecksilberelektrode mit verschiedenen Scangeschwindigkeiten durchgeführt. Die meisten untersuchten Heterocyclen zeigen in wasserfreien Medien bei hohen Scangeschwindigkeiten reversible Ein-Elektronen-Reduktionen zu Radikalanionen. Sind die entstehenden radikalischen Spezies instabil, kann bei langsameren Scangeschwindigkeiten nur noch ein Teil der Substanz wieder zum Edukt oxidiert werden, da einige der reduzierten Moleküle in Folgereaktionen abreagiert sind. Dies kann in Dimerisierungsreaktionen, durch Addition an freies Azin oder durch Reaktion mit Lösungsmittelmolekülen geschehen.

Abb. 2-18 zeigt das Cyclovoltogramm von Pyrazin,^[42] das stabile Radikalanionen bildet. Abb. 2-19 und 2-20 zeigen die von Chinoxalin, das weniger stabile Anionen bildet, bei langsamen und schnellen Scangeschwindigkeiten.^[42] Im Fall hoher Scangeschwindigkeiten ist hier ein Oxidationspeak zu beobachten, im Falle niedriger nicht.

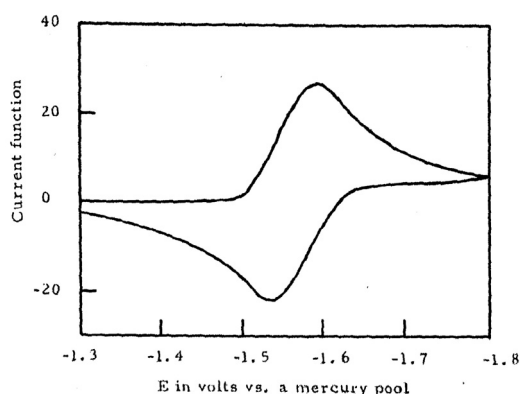


Abb. 2-18: Cyclovoltogramm von Pyrazin bei 0.05 V/sec. X-Achse: E [V], y-Achse: Stromfluss = $l/v^{0.5}c$ mit l = Strom [mA], v = Scangeschwindigkeit [V/sec], c = Konzentration [mmol/l]

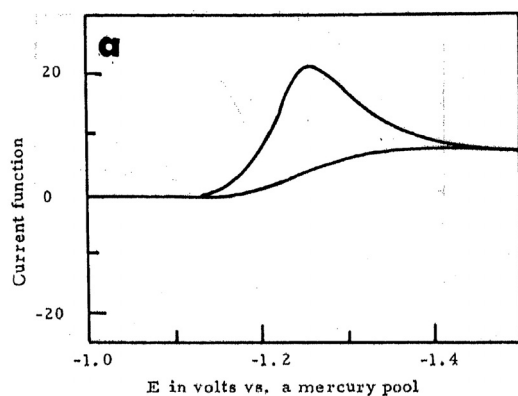


Abb. 2-19: Cyclovoltogramm von Chinoxalin bei 0.05 V/sec.

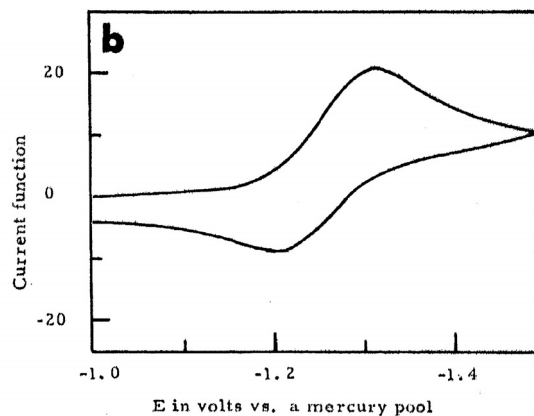



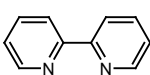


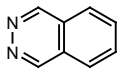
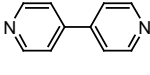



Abb. 2-20 Cyclovoltogramm von Chinoxalin bei 10.0 V/sec.

Die Scangeschwindigkeit, bei der im zweiten Halbzyklus noch genau die Hälfte der reduzierten Spezies wieder oxidiert wird, kann als Maß für die Stabilität der reduzierten Spezies herangezogen werden. In Tab. 2-2 ist mit τ_j die Zeit angegeben, die vom Halbstufenpotenzial bis zum Wendepotenzial vergeht, wenn das Verhältnis von kathodischem zu anodischem Peak gleich $\frac{1}{2}$ ist. Somit gilt, dass τ_j umso größer ist, je stabiler das Radikalanion ist. Minimumwerte bedeuten, dass selbst bei der langsamsten Geschwindigkeit ein 1:1-Verhältnis und damit keine Instabilität des Radikalanions beobachtet werden konnte.

Tab. 2-2: Halbstufenpotenziale $E_{1/2}$ und Radikalanionenstabilität τ_j verschiedener Heterocyclen.^[42]

Name	Formel	$E_{1/2}$ [Volt]	τ_j
Pyridin		-2.20	<0.01
Pyrimidin		-1.822	0.06
Pyridazin		-1.657	0.4
2,2'-Bipyridin		-1.602	10
Pyrazin		-1.569	>25
s-Triazin		-1.527	0.02
Phthalazin		-1.432	15
4,4'-Bipyridin		-1.305	>20
s-Tetrazin		-0.292	20

Stabile Radikalanionen werden von Pyrazin und 4,4'-Bipyridin, gefolgt von Tetrazin und Phthalazin gebildet. Obwohl die Werte aus den in Kap. 2.2.2 genannten Gründen keinen direkten Vergleich mit den für Titanocenspezies gemessenen Redoxpotenzialen ermöglichen, bieten sie trotzdem einen geeigneten Ansatz zum Verständnis der Reaktionen zwischen N-Heterocyclen und niedervalenten Titanverbindungen, da ein abschätzender qualitativer Vergleich durchaus möglich ist. So kann zwar nicht genau vorausgesagt werden, ob die Reduktionskraft eines Titanocen(II)fragments ($E_{1/2} \approx -2.1$ V) ausreicht, um Pyridin ($E_{1/2} = -2.2$ V) zu reduzieren. Man kann aber sagen, dass es sich bei Pyridin zwar um einen Grenzfall handelt, die Reduktion von Heterocyclen mit erheblich niedrigerem Potenzial, wie z. B. Pyrazin oder Triazin aber wohl als relativ sicher angenommen werden kann. Vor allem aber kann man davon ausgehen, dass die nachgewiesene Reduktion eines Heterocyclus durch eine bestimmte niedervalente Titanverbindung bedeuten würde, dass diese Titanverbindung alle Heterocyclen mit geringerem Potenzial ebenfalls reduzieren kann. Aus der von Stucky beobachteten Reduktion von Phthalazin durch den Titanocencarbonylkomplex (Kap. 2.1) ergibt sich somit, dass in einer analogen Reaktion auch eine Elektronenübertragung auf 4,4'-Bipyridin und s-Tetrazin stattfinden müsste etc..

Eine Zwei-Elektronen-Reduktion unter Protonierung der Stickstoffatome führt bei Pyrazin und 4,4'-Bipyridin zu den antiaromatischen Elektronensystemen der nicht isolierbaren Dihydroverbindungen. Durch Verwendung von Trimethylsilylresten lassen sich die hochreaktiven Trimethylsilyldihydroverbindungen **33** und **34** synthetisieren, die in Abb. 2-21 dargestellt sind.

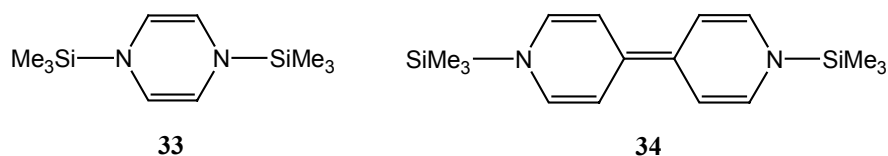


Abb. 2-21: Zwei-Elektronen-reduzierte Verbindungen des Pyrazins und 4,4'-Bipyridins

Die Korrelation von elektrochemischen Untersuchungen und Berechnungen der Elektronendichte hat gezeigt, dass vor allem die Heterocyclen stabile Radikalanionen bilden, die in der anionischen Spezies keine hohe Spindichte an einem bestimmten C-Atom aufweisen, sondern bei denen Spindichte hauptsächlich an den Stickstoffatomen lokalisiert ist. Werte für die Verteilung der Spindichte in einigen Radikalanionen nach Rechnungen von Maruyama und Murakami sind in Abbildung 2-22 wiedergegeben.^[43]

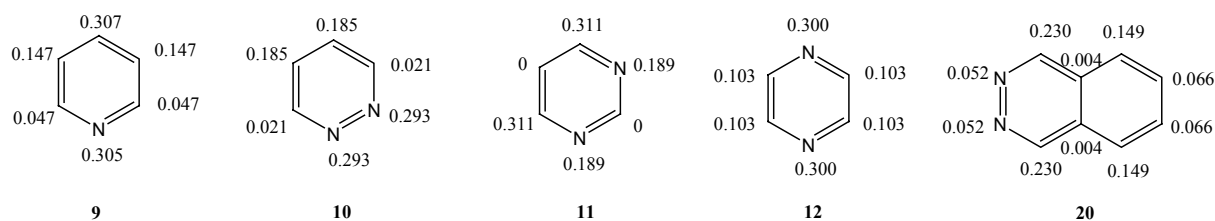


Abb. 2-22: Verteilung der Spindichte in Radikalanionen *N*-heterocyclischer Verbindungen.

Als Folge einer elektrochemischen Reduktion oder der Umsetzung mit einem Reduktionsmittel werden bei einigen *N*-Heterocyclen C-C-Kopplungsreaktionen beobachtet. So ist bei Pyrimidin eine Dimerisierung sowohl als Folge polarographischer Reduktion beobachtet^[44] als auch als elektrochemische Syntheseroute zum 4,4-Bipyrimidin genutzt worden.^[45] Das durch eine Dimerisierung zweier Triazinradikalanionen entstehende Dimer ist als instabiles Zwischenprodukt der elektrochemischen Reduktion von Triazin in Acetonitril postuliert worden, das sich durch Reaktion mit Wasser anschließend zum Tetraformamidoethan zersetzt.^[46] Auch reduktive Kopplungen in Folge einer Koordination an niedervalente Metallzentren sind für einige Heterocyclen bekannt. So wird Pyridazin durch eine Samarium(II)-Verbindung in einer Radikalkopplungsreaktion zum Dimer reduziert^[47] und die reduktive Kopplung des Phthalazins ist, wie in Kap. 2-1 beschrieben, bei der Reaktion von Phthalazin und Titanocendicarbonyl beobachtet worden.^[13]

Solche Kopplungsreaktionen sind also der vorherigen Überlegung entsprechend tatsächlich bisher nur bei Heterocyclen mit instabilen Radikalanionen beobachtet worden, was damit übereinstimmt, dass alle Autoren von einem radikalischen Mechanismus ihrer Reaktion ausgehen. Die Initiierung vergleichbarer Reaktionen durch niedervalentes Titan ist dementsprechend vorzugsweise bei den Heterocyclen zu erwarten, deren Radikalanionen nicht stabil sind und die wie das Radikalanion des Phthalazins durch die Koordination an das Titanatom auch nicht ausreichend stabilisiert werden, um beständige radikalische Komplexe zu bilden.

2.3.3 Heterocyclische Liganden als Bausteine in der Selbstorganisation

Der Aufbau komplexer Raumstrukturen aus einfachen Grundbausteinen durch Nutzung nicht-kovalenter Wechselwirkungen wie π - π -Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und der wesentlich stärkeren Metall-Ligand-Donorbindungen hat sich in den letzten Jahren als „Selbstorganisation“ (self-assembly) thematisch etabliert und zunehmend Interesse gefunden.

[38,48,49,50] Aufgrund ihrer Koordinationsfähigkeit und vielfältigen Geometrie spielen die N-heterocyclischen Liganden im Bereich der Selbstorganisation eine herausragende Rolle.

In dem synthetischen Konzept der Selbstorganisation sollen komplexe Raumstrukturen durch einfache Synthesen in wenigen Stufen aufgebaut und die sich ergebende Raumstruktur aus der Geometrie und Stöchiometrie der Grundbausteine möglichst gezielt vorausgesagt werden können. Grundlage des Konzeptes ist, dass man von den spezifischen Eigenschaften der Reaktanden abstrahieren und sie auf Baueinheiten bestimmter Geometrie reduzieren kann. Das einzige während der Selbstorganisationsreaktion auftretende chemische Ereignis soll dann das Entstehen bindender Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Grundeinheiten sein. So ergibt sich durch die Kombination von vier linearen Einheiten und vier gewinkelten Einheiten mit 90° -Winkeln ein Quadrat, wählt man eine gewinkelte Einheit mit 60° -Winkel ein Dreieck etc.. Die von Stang zu einer „molekularen Bibliothek der Polygone“ zusammengefassten Kombinationsmöglichkeiten zur Synthese von zweidimensionalen Polygonen sind in Abb. 2-23 angegeben. Ähnliche Überlegungen kann man für die wesentlich komplexeren dreidimensionalen Strukturen anstellen.^[48,49]























Grund-einheiten	 60°	 90°	 109.5°	 120°	 180°
 60°					
 90°					
 109.5°					
 120°					
 180°					

Abb. 2-23: Aufbau molekularer Polygone durch systematische Kombination von Grundeinheiten.

Zur Synthese eines „molekularen Quadrats“ eignen sich als „Eckeneinheiten“ Metallkomplexe, die zwei Koordinationsstellen in einem 90° -Winkel zueinander besitzen, insbesondere also Komplexe quadratisch-planar, trigonal-bipyramidal oder oktaedrisch koordinierter Metalle. Zahlreiche Beispiele für solche molekularen Quadrate sind inzwischen bekannt.^[51] Als Syntheseweg eignet sich vor allem die Substitution zweier labiler cis-ständiger Liganden durch

lineare Brückenliganden, während die restlichen Koordinationsstellen von Chelatliganden besetzt sind. In Abb. 2-24 sind Beispiele für molekulare Quadrate mit quadratisch-planarer (**35**)^[52,53] und oktaedrischer (**36**)^[54] Koordination am Metall dargestellt.

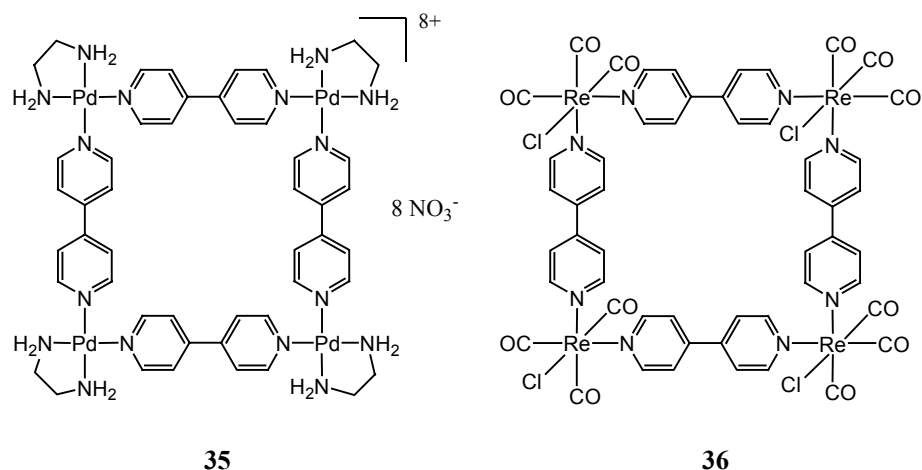


Abb. 2-24: Beispiele für molekulare Quadrate mit quadratisch-planarer und oktaedrischer Koordination des Metalls.

Im Bereich der frühen Übergangsmetalle sind nur sehr wenige Beispiele für ähnliche Aggregate bekannt. Der als erstes Beispiel eines molekularen Quadrats mit tetraedrisch koordiniertem Titan als Eckenheit bezeichnete tetranukleare, kationische Titan(IV)komplex **37** wurde 1996 von Stang und Whiteford vorgestellt.^[55] Der Komplex konnte jedoch nur in Lösung charakterisiert werden, da alle Isolationsversuche zu einer Zersetzung der Verbindung führten. Der cyanidverbrückte quadratische Titan(III)komplex **38** wurde bereits 1992 von Thewalt und Schinnerling synthetisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.^[56]

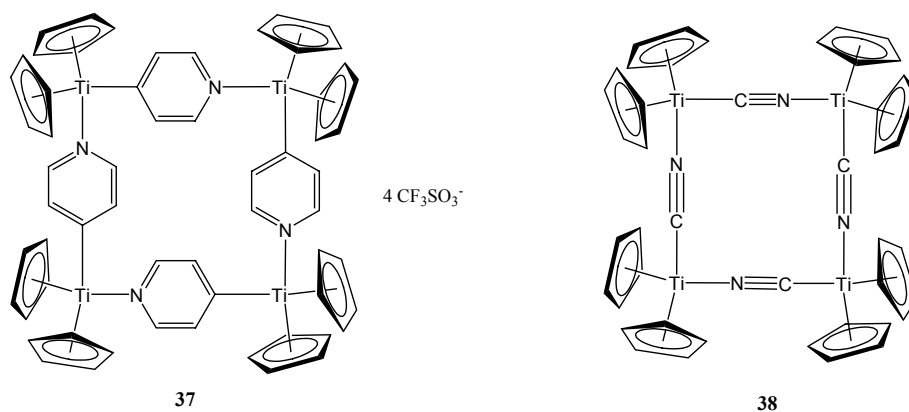


Abb. 2-25: Molekulare Quadrate mit Titanocen-Eckenheiten in der Oxidationsstufe +III

Wesentlich schwerer als molekulare Quadrate sind Komplexe mit einer Rechteckstruktur zugänglich. Versuche, sie durch Reaktionen von 90° -Winkleinheiten mit einem Gemisch aus langen und kurzen linearen Einheiten, z. B. Pyrazin und 4,4'-Bipyridin, zu synthetisieren, resultierten meist in der Bildung der homoverbrückten Quadrate.^[50] Beispiele für molekulare Rechtecke sind daher bislang nur wenige bekannt.^[57,58,59,60,61] Diese können durch zweistufige Synthesen dargestellt werden, in denen zunächst eine lineare Einheit koordiniert wird und ein binuklearer Komplex entsteht. Im zweiten Schritt wird dann eine Reaktion mit der zweiten linearen Brückeneinheit durchgeführt, und das tetranukleare molekulare Rechteck entsteht. Beispielhaft dafür ist die in Abb. 2-26 dargestellte Synthese von Hupp et al., in der zunächst der bipyrimidinverbrückte zweikernige Rheniumkomplex **39** synthetisiert wird. Anschließend wird ein Chloridligand abgespalten und 4,4'-Bipyridin angelagert, so dass das molekulare Rechteck **40** entsteht.^[62,63]

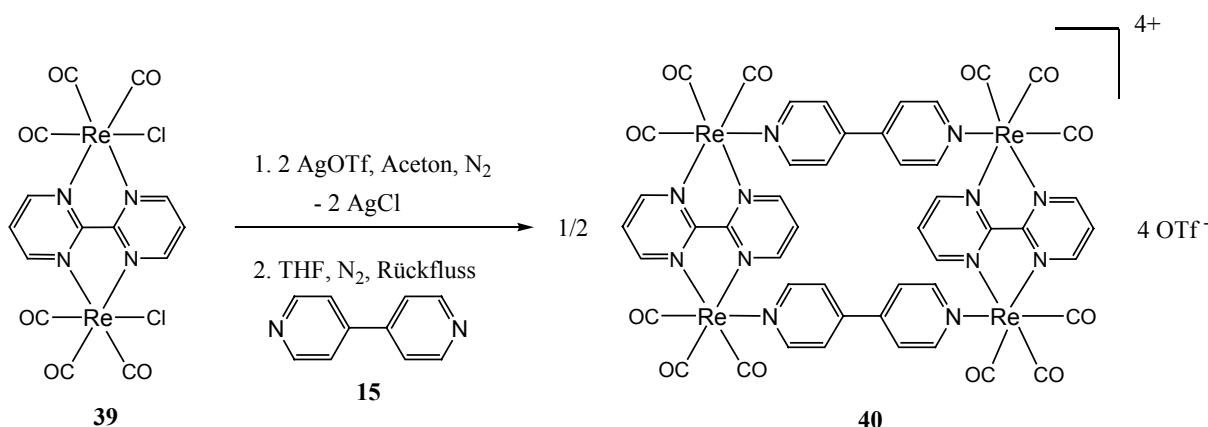


Abb. 2-26: Synthese eines molekularen Rechtecks.

Neben solchen Komplexen mit zweidimensionalen Strukturen sind nach ähnlichen Synthesekonzepten auch eine große Anzahl komplexer dreidimensionaler Strukturen aufgebaut worden.^[64,65,66] Hierbei dienen die Metalleinheiten meist als Eckenheiten, die von linearen oder gewinkelten Liganden miteinander verbrückt werden. Die Nutzung redoxaktiver Liganden bietet beim Aufbau solcher supramolekularer Strukturen die Perspektive, Elektronenübertragung nicht nur, wie im Creutz-Taube-Ion, zwischen zwei Metallzentren, sondern über große räumliche Entfernungen zu ermöglichen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Verbrückende Koordination

In diesem Kapitel werden diejenigen Reaktionen und Komplexe diskutiert, bei denen die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten heterocyclischen Liganden an die Titanzentren koordinieren, ohne durch die reduzierende Wirkung des niedervalenten Titans angegriffen zu werden. Da es sich dabei in den im Rahmen dieser Untersuchungen bislang beobachteten Fällen um Liganden mit zwei Stickstoff-Atomen im 180°-Winkel zueinander handelt, fungieren diese Liganden als lineare Brückenliganden zwischen zwei Titaneinheiten.

Es hat sich im Verlauf der durchgeführten Untersuchungen gezeigt, dass sich mit diesen Reaktionen gezielte Selbstorganisation im Sinne des Modells der „molekularen Bibliothek der Polygone“ durchführen lässt (vgl. Kap. 2.3.3). Dieses Konzept ist beim Einsatz niedervalenter Titanverbindungen aufgrund der Reaktivität der Metalleinheiten nur bedingt anwendbar, da hier – wie die Dimerisierung des Phthalazins zeigt – neben der Ausbildung bindender Wechselwirkungen zwischen Metall und Ligand noch weitere, schwerer vorhersagbare Reaktionen auftreten können. Neben der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit, der daraus resultierenden Einschränkung in der Wahl der möglichen Lösungsmittel und der tetraedrischen Koordinationsgeometrie der niedervalenten Titanocenverbindungen mag die große Reaktivität des Titanocenfragments und anderer Titaneinheiten in niedrigen Oxidationsstufen mit dazu beigetragen haben, dass diese Titankomplexe bisher kaum als Bausteine in Selbstorganisationsprozessen eingesetzt worden sind.

Dass der gezielte Aufbau binuklearer und tetranuklearer Einheiten jedoch auch mit niedervalenten Titanverbindungen möglich ist, wenn man die Redox-Eigenschaften von Metall und Ligand einkalkuliert und geeignete Reaktanden einsetzt, zeigen die vorgestellten Reaktionen. Den folgenden Abschnitten, in denen die Synthesen und Eigenschaften der einzelnen binuklearen und tetranuklearen Komplexe vorgestellt werden, folgt mit den Kapiteln 3.1.6 bis 3.1.8 eine vergleichende Diskussion der elektronischen und strukturellen Eigenschaften der verbrückten Komplexe. Einige Aspekte werden daher erst in diesen übergreifenden Kapiteln, nicht bei der Diskussion der einzelnen Verbindungen ausführlich behandelt.

3.1.1 Binukleare Komplexe

Titanocenkomplexe sind, wie in Kap. 2.2.3 erläutert, meist tetraedrisch von vier Liganden koordiniert, so dass bei einem $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragment grundsätzlich noch zwei Koordinationsstellen frei sind, an die heterocyclische Brückenliganden koordinieren können. Binukleare, ligandverbrückte Titanocenkomplexe können daher z. B. dann entstehen, wenn eine Koordinationsstelle von dem Brückenligand und die andere von einem weiteren, nicht-verbrückenden Ligand besetzt ist. Ist der Brückenligand neutral und die zweite Koordinationsstelle von einem negativen Liganden wie z. B. Chlorid besetzt, so ergibt sich ein binuklearer Komplex der Oxidationsstufe +III. Da Titanocenkomplexe der Oxidationsstufe +III eine bei weitem nicht so starke reduktive Wirkung wie die der Oxidationsstufe +II besitzen (Redoxpotenzial $[\text{Cp}_2\text{Ti(III)}]/[\text{Cp}_2\text{Ti(IV)}] \approx -0.8 \text{ V}$ (Kap. 2.2.2)) sollte in einem solchen Fall die Koordination eines heterocyclischen Brückenliganden möglich sein, ohne dass eine Reduktion des Liganden eintritt.

Die Entstehung binuklearer Titanocenverbindungen der Oxidationsstufe +II ist dagegen möglich, wenn die zweite Koordinationsstelle von einem nicht-verbrückenden, neutralen Liganden besetzt wird, wenn ein zweizähniger Brückenligand beide Koordinationsstellen besetzt oder wenn der Komplex von der bevorzugten tetraedrischen Koordination abweicht und nur einen einzähnigen Brückenliganden anlagert. Titanocenkomplexe mit nur drei Liganden sind in verschiedenen Oxidationsstufen bekannt und treten vor allem dann auf, wenn entweder das Titanocenfragment oder der Ligand einen größeren sterischen Anspruch besitzen. Dies zeigt sich z. B. am Vergleich der Koordinationsgeometrie der beiden Verbindungen $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ (**41**) und Cp^*_2TiCl (**42**).

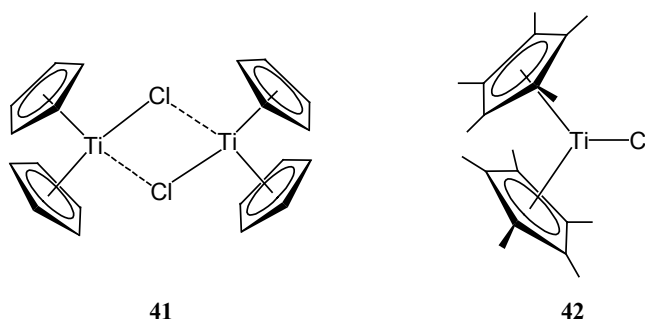


Abb. 3-1: Koordinationsgeometrie in $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ und Cp^*_2TiCl .

Das Titanocenfragment $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ besitzt mit den Cp^* -Liganden zwei räumlich anspruchsvolle Liganden und Cp^*_2TiCl liegt in Lösung und im Festkörper monomer vor.^[67] Die analoge Verbindung mit unsubstituierten Cyclopentadienylliganden dagegen dimerisiert im Festkörper und in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln, und durch die verbrückenden Chloratome sind beide Titanatome tetraedrisch koordiniert.^[29]

Prinzipiell ist die Entstehung binuklearer, ligandverbrückter Komplexe mit Titanoceneinheiten also je nach den weiteren Liganden und der Koordinationsgeometrie am Titan in verschiedenen Oxidationsstufen denkbar.

3.1.1.1 Synthesen und Eigenschaften

Löst man das Titanocenmonochlorid **41** in THF und versetzt die Lösung im Verhältnis 2:1 oder im Überschuss mit einer THF-Lösung von Pyrazin oder 4,4'-Bipyridin, so beobachtet man jeweils eine Intensivierung der grünen Farbe der Lösung. Zugabe von *n*-Hexan führt zum Auskristallisieren grüner Feststoffe. Elementaranalyse und Einkristallröntgenstrukturanalyse offenbaren die Bildung der binuklearen, durch den heterocyclischen Liganden verbrückten Komplexe **43** und **44**.

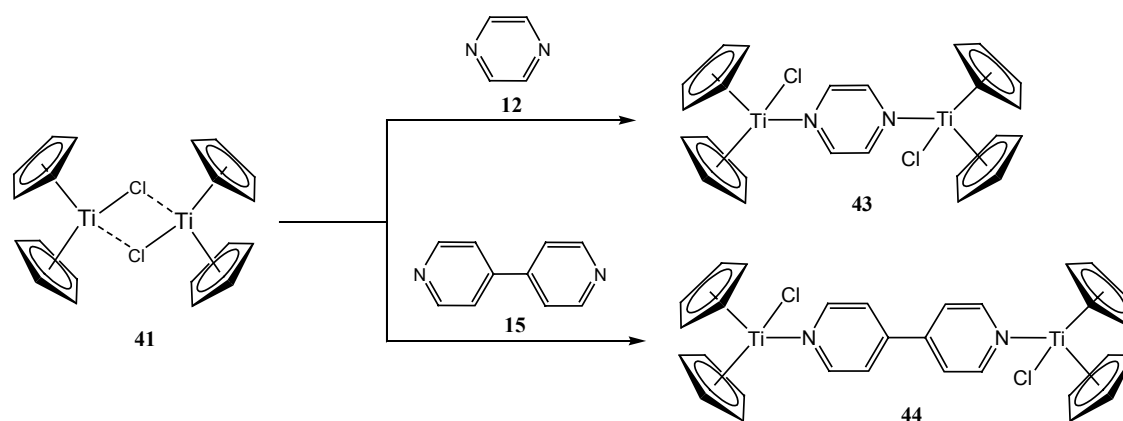


Abb. 3-2: Reaktion von **41** mit **12** und **15**.

Die Synthese beider Komplexe ist auch ohne Isolierung von **41** aus Titanocendichlorid möglich. Reduziert man Titanocendichlorid mit Natriumamalgam zu **41** und filtriert von Natriumchlorid und Quecksilber ab, so kann man durch Zugabe einer Pyrazin bzw. 4,4'-Bipyridinlösung und anschließende Zugabe von *n*-Hexan kristallines **43** und **44** in Ausbeuten

von 55 % bzw. 43 % isolieren. Beide Titan(III)komplexe sind in THF und Toluol nur mäßig löslich und in *n*-Hexan schwer löslich.

Einen binuklearen Komplex der Oxidationsstufe +II erhält man durch Erhitzen einer äquimolaren Mischung von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**45**) und 4,4'-Bipyridin in Toluol auf 60 °C. Die Reaktionslösung färbt sich intensiv dunkelblau, und nach ca. 24 Stunden beginnen sich kupferfarbene glänzende Kristalle abzuscheiden, die in 48 % Ausbeute isoliert werden können und ebenfalls unlöslich in THF, Toluol und *n*-Hexan sind. Die Elementaranalyse ergibt eine $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}] : 4,4'\text{-Bipyridin}$ Zusammensetzung von 2:1 und das Vorliegen der binuklearen Verbindung **46** konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt werden.

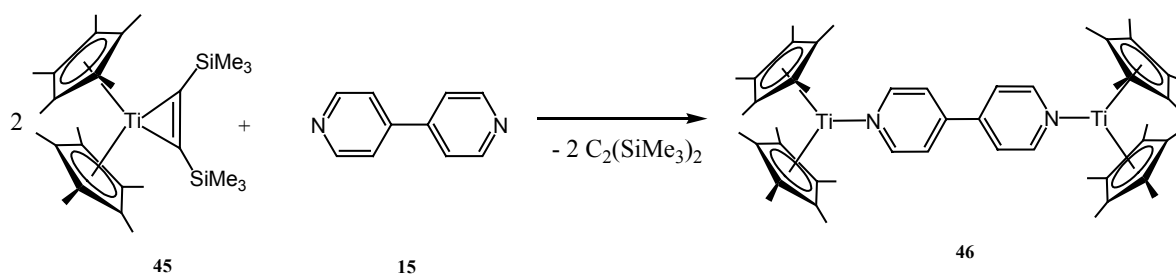


Abb. 3.3: Reaktion von **45** mit **15**.

Für **46** konnte bis 250 °C kein Schmelzpunkt beobachtet werden und die EI-Massenspektren von **46** zeigen lediglich Peaks für das Titanocenfragment $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ bei $m/z = 318$ und für den freien Liganden bei $m/z = 156$. Auch in den EI-Massenspektren der beiden binuklearen Titan(III)komplexe **43** und **44** kann in beiden Fällen kein Molekülpeak beobachtet werden, beide zeigen in hoher Intensität Peaks der monomeren Cp_2TiCl -Einheit und der freien Liganden. Insgesamt ähneln sich die Massenspektren der beiden verbrückten Titan(III)komplexe **43** und **44** so stark, dass es im Massenspektrometer vermutlich als erstes zu einem vollständigen Zerfall der binuklearen Komplexe in zwei Cp_2TiCl -Fragmente und den freien Liganden kommt. Bei beiden Titan(III)verbindungen werden keine Schmelzpunkte gefunden, sondern ab ca. 210 °C beginnt eine Zersetzung der Komplexe, die von der Neubildung dunkelgrüner Kristalle begleitet ist. Bei diesen handelt es sich vermutlich um $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ (**41**), sie wurden jedoch nicht weiter charakterisiert.

Dass die chloridverbrückte Struktur des dimeren Titanocenmonochlorids Cp_2TiCl durch die Anlagerung von Stickstoff- oder Phosphorliganden aufgebrochen werden kann, hat sich bereits in den von Green mit verschiedenen Liganden durchgeführten Experimenten gezeigt.^[16] Da Green keine Brückenliganden verwendete, erhielt er monomere Komplexe, z. B. das in

Kap. 2.1, Abb. 2-4 abgebildete Additionsprodukt **23** aus der Reaktion mit Pyridin. Die monomeren Komplexe von Green zeigen ebenso wie **43** und **44** in den Massenspektren keine Molekülpeaks, sondern nur Peaks für $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]^+$ und die durch den Verlust von Cp und Cl entstehenden Bruchstücke sowie den freien Liganden. Bei den monomeren Komplexen von Green wurde bei erhöhten Temperaturen eine Zersetzung zu freiem Ligand und $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ (**41**) beobachtet (130 °C *in vacuo* bei $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{PPhMe}_2)$).

Ähnlich wie bei Cp^*_2TiCl (**42**) liegt in **46** eine Koordination von nur drei Liganden an das Titanatom vor. Offensichtlich verhindern die sterisch anspruchsvollen Cp^* -Liganden die Anlagerung eines weiteren 4,4'-Bipyridinmoleküls, denn es wird auch bei einer 1:1-Stöchiometrie der binukleare Komplex gebildet. Die Synthese eines analogen durch Phenazin verbrückten binuklearen Komplexes mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Einheiten von I. Piglosiewicz hat gezeigt, dass es zur Bildung binuklearer Komplexe auch dann kommt, wenn nicht das Titanocenfragment, sondern der Ligand sterisch anspruchsvoll ist.^[68]

3.1.1.2 Molekülstrukturen

Durch Überschichten einer THF-Lösung von **43** mit *n*-Hexan können nadelförmige, grüne Kristalle gewonnen werden. Von diesen konnte zwar die Kristallstruktur bestimmt und der binukleare Aufbau des Komplexes bestätigt werden, wegen ihres verschichteten Wachstums der Kristalle konnten jedoch keine Kristalle von guter Qualität gezüchtet werden. Auf eine detaillierte Diskussion der Struktur muss daher verzichtet werden. Geeignete Einkristalle von **44** konnten aus Toluol gezüchtet werden. Die Molekülstruktur von **44** ist in Abb. 3-4 dargestellt.

Da die Schwerlöslichkeit von **46** ein Umkristallisieren unmöglich macht, mussten Einkristalle von **46** direkt aus dem Reaktionsgemisch gezüchtet werden, was eine Variation von Konzentrationen, Lösungsmitteln und Kristallisationstemperaturen bis zum Auffinden geeigneter Bedingungen erforderte. Dieses Problem erwies sich als ein grundsätzliches bei den Reaktionen der $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ - und $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragmente mit aromatischen *N*-Heterocyclen, da fast alle daraus entstehenden Komplexe schwer löslich sind.

Aus einer Reaktionslösung von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ und 4,4'-Bipyridin in Toluol können nach ca. 24 h zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden, wenn diese ohne Rühren auf 60 °C erhitzt wird. Die Molekülstruktur von **46** ist in Abb. 3-5 abgebildet.

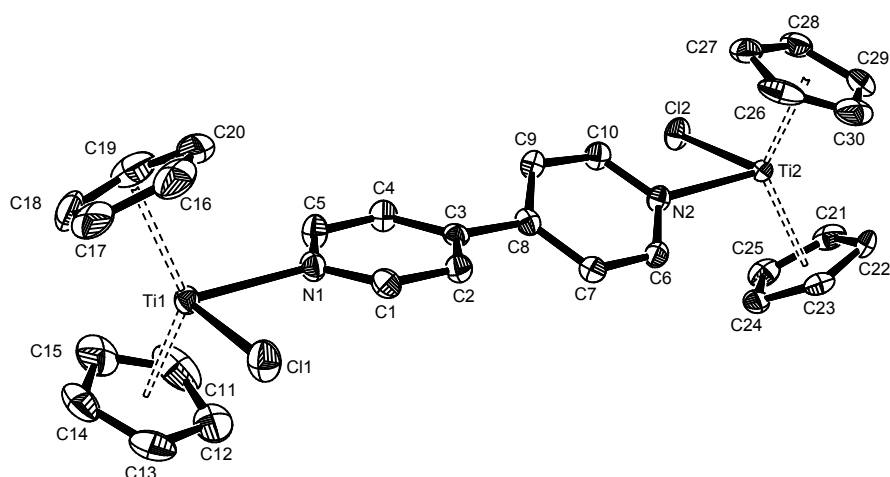


Abb. 3-4: Molekülstruktur von **44** im Kristall: (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] Ti1-N1 2.282(2), Ti1-Cl1 2.4985(9), Ti1-Ct1 2.076, Ti1-Ct2 2.069, Ti2-N2 2.288(2), Ti2-Cl2 2.4950(8), Ti2-Ct3 2.075, Ti2-Ct4 2.074, N1-C1 1.344(4), N1-C5 1.351(3), N2-C6 1.343(3), N2-C10 1.347(3), C1-C2 1.388(3), C2-C3 1.385(4), C3-C4 1.392(4), C3-C8 1.487(3), C4-C5 1.386(4), C6-C7 1.395(3), C7-C8 1.396(4), C8-C9 1.389(4), C9-C10 1.385(3), N1-Ti1-Cl1, 87.50(6), N2-Ti2-Cl2 86.28(5), Ct1-Ti1Ct2 133.22, Ct3-Ti-Ct4 132.62; Ct1 = Schwerpunkt von C11-C15, Ct2 = Schwerpunkt C16-C20, Ct3 = C21-C25, Ct4 = C26-C30.

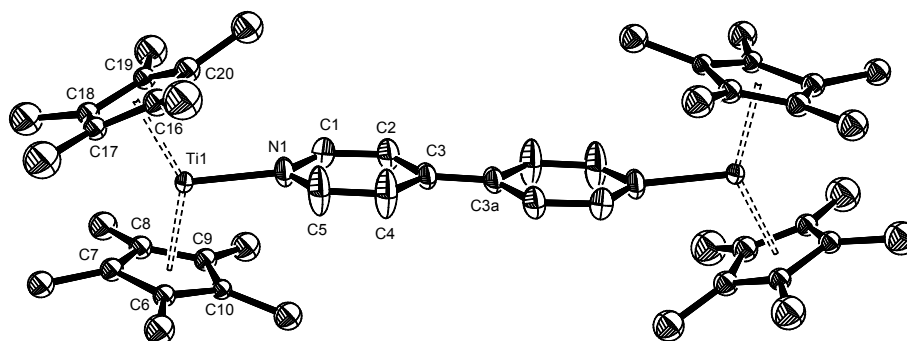


Abb. 3-5: Molekülstruktur von **46** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-Ti1 2.082(3), Ti1-Ct1 2.095, Ti1-Ct2 2.074, N1-C5 1.362(6), N1-C1 1.392(5), C1-C2 1.367(5), C2-C3 1.437(6), C3-C3a 1.392(7), C3-C4 1.444(6), C4-C5 1.362(6), Ct1-Ti-Ct2 141.67 Ct1-Ti-N1 106,85, Ct2-Ti-N1 111.38; Ct1 = Schwerpunkt von C6-C10, Ct2 = Schwerpunkt von C16-C20. Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome a) $-x, -y + 1, -z$.

44 kristallisiert aus Toluol in der Raumgruppe $Pca2_1$, **46** in $P2_1/n$. Beide Kristalle enthalten keine Lösungsmittelmoleküle. Die Molekülstruktur von **44** zeigt Ti-N-Abstände die mit einem Mittelwert von 2.285(2) Å im oberen Bereich von Ti-N-Bindungslängen liegen^[41,69] und signifikant länger sind als die Ti-N-Abstände in **46** (Mittelwert 2.089(3) Å). Die beiden Titanatome in **44** sind von den beiden Cp-Liganden, dem Chlorid und dem N-Atom des Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben. Ti-Ct-Abstände und Ct-Ti-Ct-Winkel liegen im üblichen

Bereich (Standardwerte für Ti-Ct = 2.041 Å für Ti(II) und 2.048 Å für Ti(III), Ct-Ti-Ct 119.8-147.9°).^[69] Die beiden Chloridatome in **44** stehen in einer trans-Anordnung zueinander.

Das Titanatom in der binuklearen Titan(II)verbindung ist nur von drei Liganden koordiniert, wobei sich aus der Winkelsumme am Titan von 359.9 eine planare Anordnung der drei Bindungen ergibt. Zwischen den sterisch anspruchsvollen Cp*-Liganden ist der Bindungswinkel mit 141.67° jedoch erheblich größer als 120°. Die Bindungslängen im Ligand sind in **44** gegenüber dem freien Ligand kaum verändert. Die Kristallstruktur von **46** zeigt dagegen einige Veränderungen in den Bindungslängen und -winkeln des Liganden. Die C-C-Bindungslänge zwischen den beiden Ringen des 4,4'-Bipyridins verkürzt sich gegenüber dem Titan(III)komplex von 1.487(3) Å auf 1.392(7) Å. Der Winkel zwischen den beiden Ringebenen beträgt bei **44** 29.40°, bei **46** dagegen 0°. Eine ausführliche Diskussion der Änderungen von Bindungslängen und -winkeln im Liganden und der daraus abzuleitenden Schlüsse auf die elektronische Struktur der Komplexe erfolgt im Vergleich mit den tetranuklearen verbrückten Verbindungen in Kap. 3.1.7.

3.1.2 Molekulare Quadrate mit Titanoceneinheiten

Die Entstehung tetranuklearer Komplexe mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragmenten als ECKeinheiten setzt voraus, dass am Titan noch zwei Koordinationsstellen frei sind, an die sich Brückenliganden anlagern können. Bei tetraedrischer Koordinationsumgebung am Titan kann neben den beiden Cp-Liganden also außer den Brückenliganden kein weiterer Ligand koordiniert sein. Bei neutralen Brückenliganden ist die Entstehung von tetranuklearen Komplexen daher nur in entweder neutralen Komplexen der Oxidationsstufe +II oder in kationischen Komplexen höherer Oxidationsstufen möglich.

Liegen alle vier Metallatome eines tetranuklearen Komplexes in einer Ebene, so erhält man bei einem homoverbrückten tetranuklearen Komplex ein „molekulares Quadrat“. Nach dem im Kap. 2.3.3 abgebildeten Schema der „molekularen Bibliothek der Polygone“ gehen molekulare Quadrate aus der Kombination linearer Brückeneinheiten und ECKeinheiten mit einem 90° -Winkel hervor. Tetraedrisch koordinierte Metalleinheiten wie die Metallocenfragmente sind daher zum Aufbau von molekularen Quadraten bisher weit weniger genutzt worden als oktaedrisch oder quadratisch-planar koordinierte, die einen aus ihrer Koordinationsgeometrie resultierenden 90° -Winkel enthalten (vgl. Kap. 2.3.3). Der Winkel zwischen den beiden Liganden (L) in den tetraedrisch koordinierten Komplexen Cp_2ML_2 ist jedoch sehr variabel und weicht vom Tetraederwinkel oft stark ab.^[34] In Cp_2TiCl_2 z. B. beträgt der Cl-Ti-Cl Winkel 94.46° ,^[70] in $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ 83.3° ^[71] und zahlreiche weitere Strukturen mit L-Ti-L-Winkeln im Bereich um 90° sind bekannt,^[69] so dass die Entstehung tetranuklearer Komplexe mit quadratischer Struktur von den geometrischen Gegebenheiten des Titanocenfragments her durchaus vorstellbar ist.

3.1.2.1 Synthesen und Eigenschaften

Vereinigt man äquimolare Lösungen von $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**16**) und Pyrazin (**12**) in Toluol oder THF, so färbt sich die Lösung sofort intensiv violett und bei höheren Konzentrationen fällt ein amorpher, dunkelvioletter Feststoff aus. Führt man die Reaktion bei Konzentrationen der Edukte unter 0.04 mol/l durch, so scheiden sich aus der Reaktionslösung im Verlauf von 48 Stunden schwarzviolette, metallisch glänzende Kristalle ab, die in einer Ausbeute von

43 % isoliert werden können.^[72] Lösung und Feststoff erweisen sich als sehr luftempfindlich und die Kristalle sind nahezu unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie etherischen Lösungsmitteln.

Einen ähnlich intensiven Farbwechsel der Reaktionslösung beobachtet man, wenn man statt Pyrazin Tetrazin oder 4,4'-Bipyridin einsetzt, wobei sich die Lösung bei diesen Reaktionen tiefblau färbt. Die Reaktion zwischen $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ und 4,4'-Bipyridin erfolgt dabei deutlich langsamer als die Reaktionen mit Pyrazin und Tetrazin.^[73] Erst nach einigen Minuten beobachtet man hier eine beginnende Farbänderung des Reaktionsgemisches. Bei Raumtemperatur kann man im Verlauf mehrerer Tage keine Kristallisation der 4,4'-Bipyridin-Verbindung aus Toluol oder THF beobachten. Aus Toluol scheidet sich nach einiger Zeit ein kupferfarben glänzender Feststoff an der Kolbenwand ab. Durch Erwärmen eines Reaktionsgemisches von $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ und 4,4'-Bipyridin in Toluol auf 60 °C erhält man dagegen im Verlauf von 24 Stunden blättrige Kristalle in einer Ausbeute von 48 %. Die Kristalle zeigen einen intensiven metallischen Kupferglanz und sind wie die Pyrazinverbindung in THF, Toluol und *n*-Hexan schwerlöslich. Das Reaktionsprodukt mit Tetrazin konnte in kristalliner Form nur in geringen Ausbeuten (15 %) aus stark verdünnter Toluol-Lösung (ca. 0.005 mol/l) gewonnen werden. Die Kristalle besitzen ebenfalls einen kupferfarbenen Metallglanz. Bei höheren Konzentrationen fällt direkt auf Zugabe des Liganden amorpher Feststoff aus.

Die Löslichkeit aller dreier Feststoffe ist zu gering für eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie. Bis 250 °C konnte bei allen drei Verbindungen kein Schmelzpunkt gefunden werden und keines der Massenspektren zeigte einen Molekülpeak. Die Elementaranalysen ergeben für alle drei Komplexe eine 1:1-Zusammensetzung von Titanocenfragment und Ligand. Aufgrund der fehlenden NMR- und MS-Daten bot jedoch erst die Einkristallstrukturanalyse den entscheidenden Einblick in den Aufbau der entstehenden Komplexe und offenbarte ihre tetranukleare Struktur (Abb. 3-6)

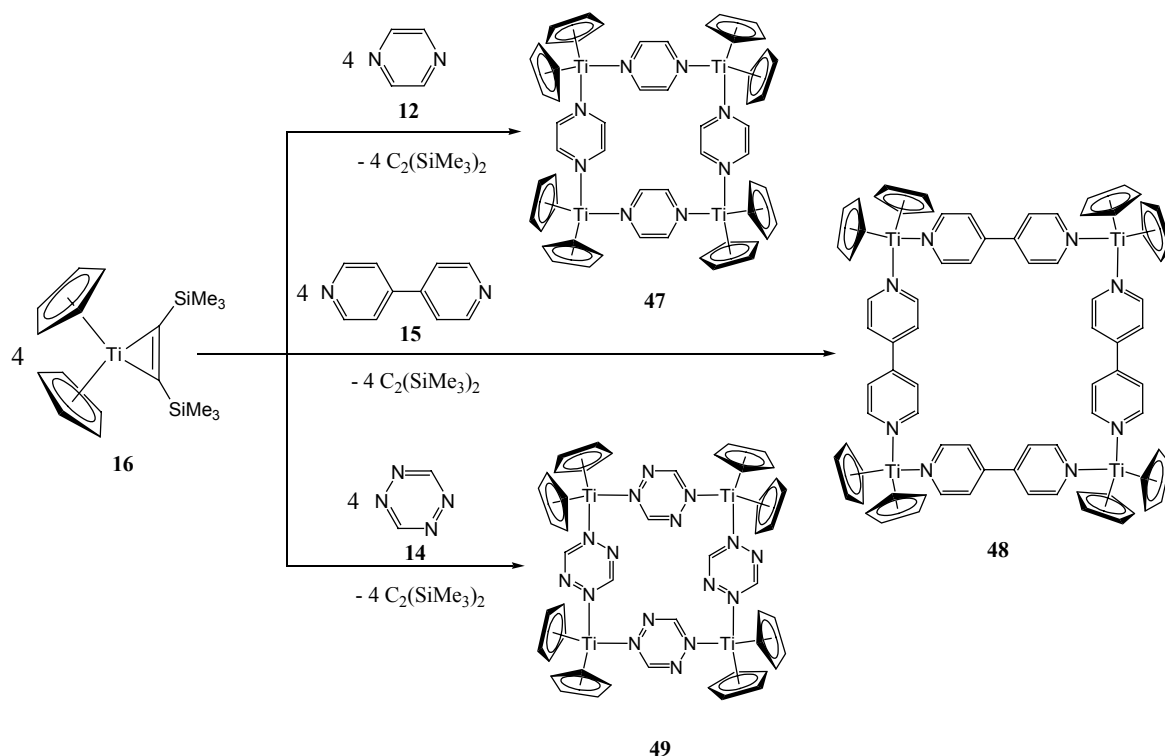


Abb. 3-6: Synthese der tetranuklearen Komplexe **47**, **48** und **49**.

Obwohl Pyrazin und 4,4'-Bipyridin in einer großen Anzahl von Komplexen später Übergangsmetalle als Brückeneinheiten fungieren, sind sie im Bereich der Titanchemie bisher noch nicht zum Aufbau größerer molekularer Aggregate genutzt worden. Tetrazin dagegen hat insgesamt bisher wenig Einsatz in der Koordinationschemie gefunden, was in erster Linie auf seiner im Vergleich zu Pyrazin und 4,4'-Bipyridin wesentlich schlechteren synthetischen Zugänglichkeit beruht.^[74] Als Beispiele für Titankomplexe mit einer zu **47**, **48** und **49** analogen, mehr oder weniger quadratischen Struktur sind nur die beiden in Kap. 2.3.3 aufgeführten cyanid- und pyridylverbrückten Komplexe bisher bekannt. Für ähnliche Komplexe in der Oxidationsstufe +II gibt es bislang noch keine Beispiele. Die Darstellung der molekularen Quadrate **47**, **48** und **49** auf einfachen Synthesewegen zeigt somit ein bisher noch nicht genutztes Potenzial der Metallocenfragmente der frühen Übergangsmetalle als Eckenheiten in Selbstorganisationsprozessen. Im Unterschied zu den meisten durch Selbstorganisation synthetisierten Komplexen der späten Übergangsmetalle sind diese molekularen Quadrate jedoch nicht kationisch, sondern neutral.

Mit kristallinen Proben von **47** und **48** wurden magnetische Messungen im Temperaturbereich zwischen 4 K und 340 K durchgeführt.² **47** zeigte dabei ein diamagnetisches Verhalten, **48** Antiferromagnetismus. Auf diese Ergebnisse und ihre Bedeutung für die elektronische Struktur der Komplexe wird in Kap. 3.1.7 näher eingegangen.

Die Schwerlöslichkeit der Komplexe beschränkte die in diesen Reaktionen einsetzbaren Titanocenquellen auf solche, bei denen keine schwerlöslichen Nebenprodukte entstehen und die kein Rühren erfordern, da dies die Zucht von Einkristallen aus dem Reaktionsgemisch unmöglich gemacht hätte. Die Reduktion des Titanocendichlorids mit Na/Hg in Gegenwart von z. B. Pyrazin liefert so zwar eine violette Reaktionslösung, aus der ein violetter Feststoff ausfällt, diesen vom entstehenden Natriumchlorid abzutrennen, erwies sich jedoch als unmöglich. Auch die Reduktion mit Magnesium erwies sich trotz der Löslichkeit des entstehenden Magnesiumchlorids als problematisch, da Magnesiumchlorid ebenfalls mit den Heterocyclen reagiert und weiße, schwerlösliche Niederschläge bildet. Die Acetylenkomplexe sind daher die für diese Reaktion geeignetsten Titanocenquellen.

3.1.2.2 Molekülstrukturen

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Pyrazinkomplexes **47** konnten bei Raumtemperatur aus verdünnten THF-Lösungen gewonnen werden, die des Tetrazinkomplexes **49** aus Toluol. Aus Tetralin konnten bei Raumtemperatur Kristalle von **48** gezüchtet werden, die denselben kupferfarbenen Glanz zeigen wie die aus Toluol kristallisierten und eine ausreichende Qualität zur Bestimmung der Struktur besitzen (**48a**). Die oben beschriebene und zur Synthese genutzte Kristallisation von **48** aus Toluol bei 60 °C ergibt zwar Kristalle, deren Struktur bestimmt werden konnte (**48b**), ihre Qualität war jedoch trotz mehrerer Versuche so gering, dass sie keine für eine detaillierte Diskussion geeignete Röntgenstrukturanalyse zuließen. Daher werden nur einige Aspekte der Struktur von **48b** in Kap. 3.1.6 diskutiert. Die Molekülstrukturen von **47**, **48a** und **49** sind in den Abb. 3-7, 3-8 und 3-9 dargestellt.

² Für die Durchführung der Messungen danke ich Prof. M. Jansen vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart.

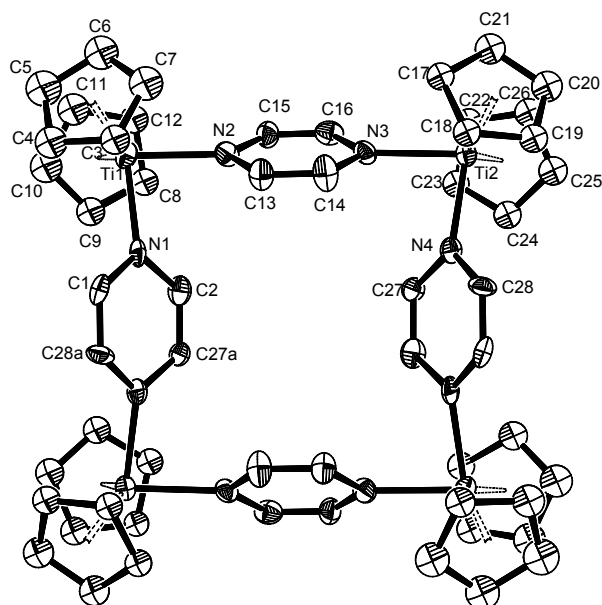


Abb. 3-7: Molekülstruktur von **47** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-N1 2.181(7), Ti1-N2 2.152(7), Ti1- Ct1 2.109, Ti1- Ct2 2.111, Ti2-N3 2.167(7), Ti2-N4 2.167(7), Ti2-Ct3 2.433, Ti2-Ct4 2.432, N1-C1 1.403(9), N1-C2 1.391(9), N2-C13 1.384(10), N2-C15 1.412(11), N3-C14 1.398(10), N3-C16 1.407(10), N4-C27 1.395(8), N4-C28 1.384(9), C1-C28a 1.359(10), C2-C27a 1.370(10), C13-C14 1.352(12), C15-C16 1.349(11), N1-Ti1-N2 84.4(2), Ct1-Ti1-Ct2 130.5, N3-Ti2-N4 84.2(2), Ct3-Ti2-Ct4 130.1 Ct1 = Schwerpunkt C3-C7, Ct2 = Schwerpunkt C8-C12, Ct3 = Schwerpunkt C17-C21, Ct4 = Schwerpunkt C22-C26. Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) $-x, y, -z + 1/2$.

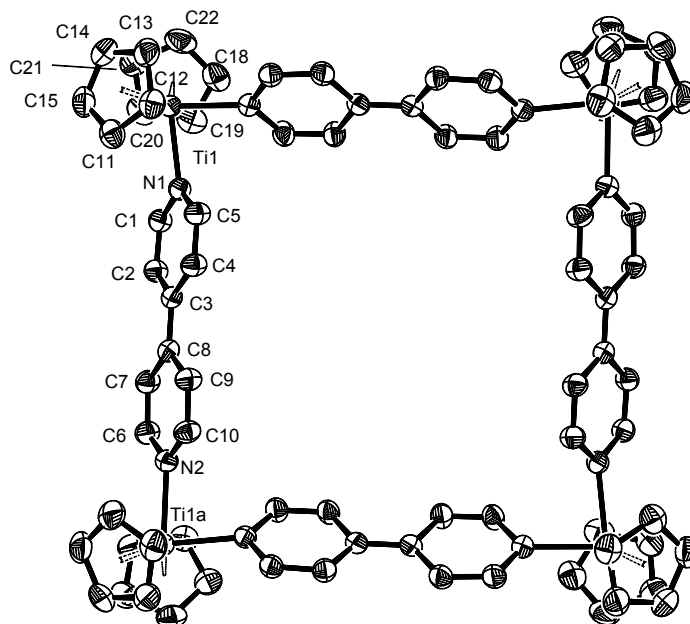


Abb. 3-8: Molekülstruktur von **48a** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-N1 2.2132(17), Ti1-N2a 2.1976(17), Ti1-Ct1 2.086, Ti1-Ct2 2.092, N1-C1 1.358(3), N1-C1 1.374(3), N2-C6 1.363(3), N2-C10 1.370(3), C1-C2 1.366(3), C2-C3 1.418(3), C3-C4 1.418(3), C3-C8 1.424(3), C4-C5 1.366(3), C6-C7 1.368(3), C7-C8 1.424(3), C8-C9 1.423(3), C9-C10 1.364(3), N1-Ti-N2a 84.83(6), Ct1-Ti-Ct2 132.39, Ct1 = Schwerpunkt von C11-C15, Ct2 = Schwerpunkt C16-C20. Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) $-y + 1/2, x, -z + 1/2$.

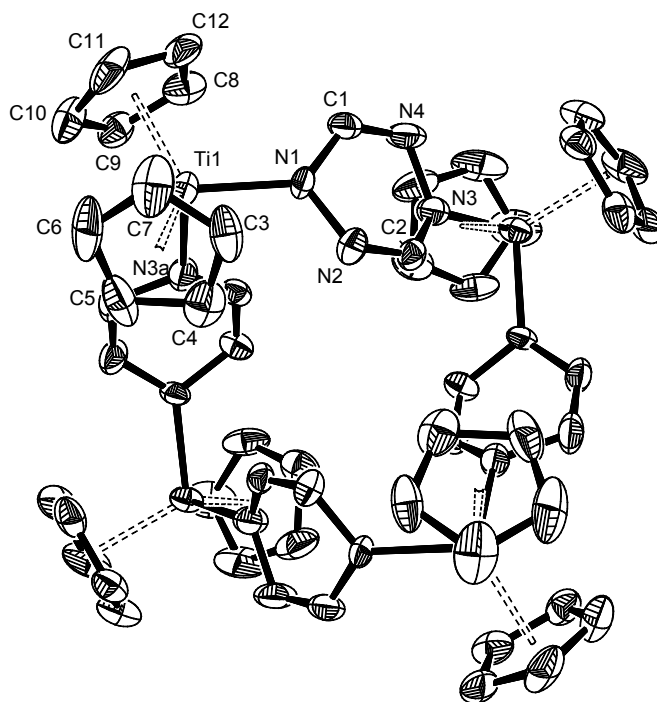


Abb. 3-9: Molekülstruktur von **49** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-N1 2.028(5), Ti1-N3a 2.132(5), Ti1-Ct1 2.086, Ti1-Ct2 2.075, N1-C1 1.377(7), N1-N2 1.420(5), N2-C2 1.305(7), N3-C2 1.337(7), N3-N4 1.412(7), N4-C1 1.298, N1-Ti1-N3a 88.84(19), Ct1-Ti-Ct2 130.24. Ct1 = Schwerpunkt C3-C7, Ct2 = Schwerpunkt C8-C12, Ct3 = Schwerpunkt C17-C21, Ct4 = Schwerpunkt C22-C26. Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) $-y + 1, x + 1, -z + 2$.

47 kristallisiert aus THF mit zwei Molekülen THF pro Molekül **47** in der Raumgruppe $C2/c$. Der 4,4'-Bipyridinkomplex **48** kristallisiert aus Toluol in der Raumgruppe $I2/a$ und aus Tetralin in $P4_2/n$, in **48a** kristallisieren vier Moleküle Tetralin pro Molekül mit aus, **48b** enthält ein Molekül Toluol. **49** kristallisiert aus Toluol ohne Lösungsmittel in der Raumgruppe $P42_1/c$.

Die Molekülstruktur von **47** zeigt eine nahezu ideale quadratische Geometrie, da die Titanatome fast genau in einer Ebene liegen. Das von den Titanatomen gebildete Quadrat besitzt eine Kantenlänge von 7.20 Å (vgl. Kap. 3.1.6). Die Winkel am Titan weichen mit $84.2(2)^\circ$ und $84.4(2)^\circ$ vom idealen 90° -Winkel ab und liegen damit noch geringfügig unter dem Winkel von 85.6° der von Hupp et al. in einem pyrazinverbrückten molekularen Quadrat mit oktaedrisch koordiniertem Rhenium gefunden wird.^[54] Die Ti-N-Bindungslängen liegen mit einem Mittelwert von 2.167(7) Å zwischen der Ti-N Bindungslänge des binuklearen, 4,4'-bipyridinverbrückten Titan(II)komplexes **46** mit 2.082(3) Å und des bipyridinverbrückten Titan(III)komplexes **44** mit 2.285(3) Å. Die Pyrazinringe zeigen keine grundlegenden Veränderungen und sind wie im freien Liganden planar. Aus der N/Ti/N-Ebene sind die Ringe um 43.6° bis 50.5° herausgedreht, was über dem von Hupp et al. gefundenen Wert von 41° liegt. Das Pulverdiffraktogramm einer im Hochvakuum getrockneten Probe von **47** zeigt nur noch amorphes Material, die geordnete Struktur bricht also offensichtlich mit dem Ent-

amorphes Material, die geordnete Struktur bricht also offensichtlich mit dem Entfernen des Lösungsmittels zusammen. Die Elementaranalyse belegt ebenfalls einen vollständigen Verlust des Kristall-Lösungsmittels bei Trocknen im Hochvakuum.

Die bisher hauptsächlich beobachtete Koordinationsweise des Tetrazins an Übergangsmetalle ist eine zum Pyrazin analoge, verbrückende bimonohapto-Koordination, bei der nur zwei der vier Stickstoffatome koordinativ genutzt werden. Eine Reihe solcher Komplexe mit Tetrazin als linearer ($\mu, \eta^1: \eta^1$)-Brückeneinheit sind bekannt, Komplexe mit einer quadratischen Struktur sind jedoch bislang noch nicht synthetisiert worden.^[74] Auch in **49** wird nur jeweils eines der beiden Stickstoffatome zur Koordination genutzt. Die Größe der N-Ti-N-Winkel entspricht mit $84.3(3)^\circ$ der des pyrazinverbrückten Komplexes **47**. Im Gegensatz zu **47** weicht der Tetrazinkomplex jedoch stark von einer planaren Anordnung der Titanatome ab und zeigt eine deutliche Verzerrung in Richtung einer tetraedrischen Lage der vier Titanzentren (vgl. Kap. 3.1.6). Bei der in Abb. 3-8 gezeigten Aufsicht auf das Molekül liegen daher jeweils zwei Titanatome vor und zwei hinter der Papierebene. Weiterhin ist der Tetrazinring nicht mehr planar, sondern nimmt im Komplex eine Bootkonformation an, wobei sich die N-N-Bindungen gegenüber dem freien Liganden um $0.095(5)$ Å verlängert (Abb. 3-10).

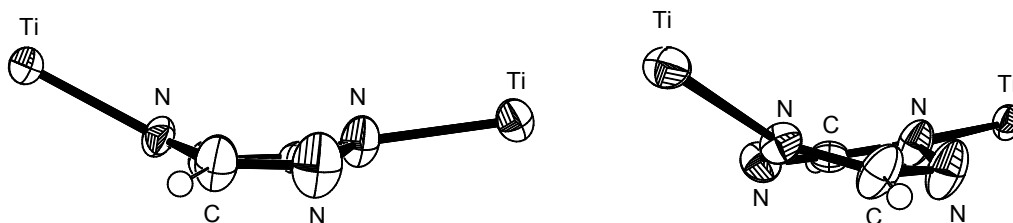


Abb. 3-10: Struktur des Tetrazins und der Bindungen zum Titan in **49**.

Auffällig ist weiterhin, dass die beiden an ein Titanatom koordinierten Tetrazinmoleküle dem Metall gegenüber eine sehr unterschiedliche Lage einnehmen (Abb. 3-11).

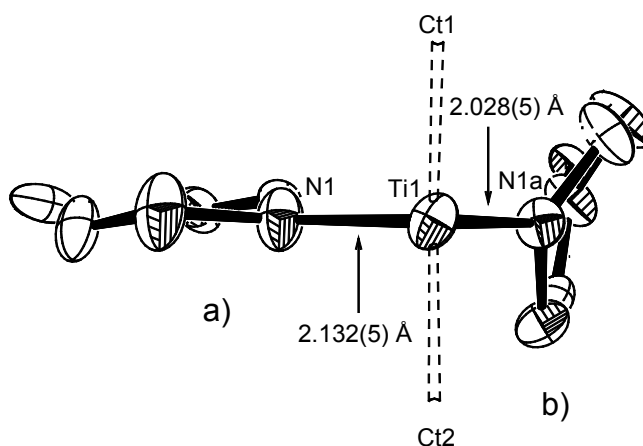


Abb. 3-11: Stellung der Liganden in **49** zur Ct-Ti-Ct-Ebene.

Hier sieht man, dass der eine Ligand fast in der N/Ti/N-Ebene zu liegen kommt (Stellung a)), Abkippung aus der N/Ti/N Ebene 12.30° , während der andere auf dieser Ebene in einem Winkel von 55.32° steht (Stellung b)) (vgl. Kap. 3.1.7). Im Fall der Stellung b) ist die Ti-N-Bindung mit $2.028(5)$ Å signifikant kürzer als die andere Ti-N-Bindung mit $2.132(5)$ Å. Aus der asymmetrischen Einheit, die nur eine Titanoceneinheit und ein Tetrazinmolekül enthält, wird das Molekül so durch Symmetrieoperationen erzeugt, dass jedes Tetrazinmolekül zu dem einen der beiden koordinierten Titanatome die Stellung a) und zu dem anderen die Stellung b) einnimmt.

Bei dem aus Tetralin kristallisierten 4,4'-bipyridinverbrückten Komplex (**48a**) nehmen die Titanatome wieder eine nahezu planare Lage ein und formen so ein fast ideales Quadrat der Kantenlänge 11.59 Å. Der Winkel am Titan liegt mit einem Mittelwert von $84.83(6)^\circ$ in demselben Bereich wie die N-Ti-N Winkel in **47** und **49**. Die Ti-N-Bindungslängen liegen mit $2.2132(17)$ Å und $2.1976(17)$ Å noch etwas höher als in dem pyrazin- und dem tetrazinverbrückten Quadrat. Die beiden Ringe des Bipyridinliganden weisen einen Winkel von $4.23(14)^\circ$ zueinander auf, die mittlere Bindungslänge zwischen den Ringen liegt hier mit $1.424(3)$ Å zwischen den entsprechenden Bindungslängen in den binuklearen Komplexen **46** mit $1.392(7)$ Å und **44** mit $1.487(3)$ Å.

Ein ausführlicherer Vergleich der Raumstrukturen aller tetranuklearen Komplexe erfolgt in Kapitel 3.1.6 und in Kapitel 3.1.7 werden die Aspekte der Molekülstrukturen, die Rückschlüsse auf die elektronische Situation zulassen, diskutiert.

3.1.3 Molekulare Quadrate mit funktionalisierten Titanoceneinheiten

3.1.3.1 Synthesen und Eigenschaften

Um analoge, aber besser lösliche tetranukleare Komplexe zu erhalten, die einer größeren Vielfalt von Strukturuntersuchungsmethoden zugänglich sind, wurden einige Umsetzungen mit den in Abb. 3-12 gezeigten Acetylenkomplexen als Quellen für funktionalisierte Titanoceneinheiten durchgeführt.

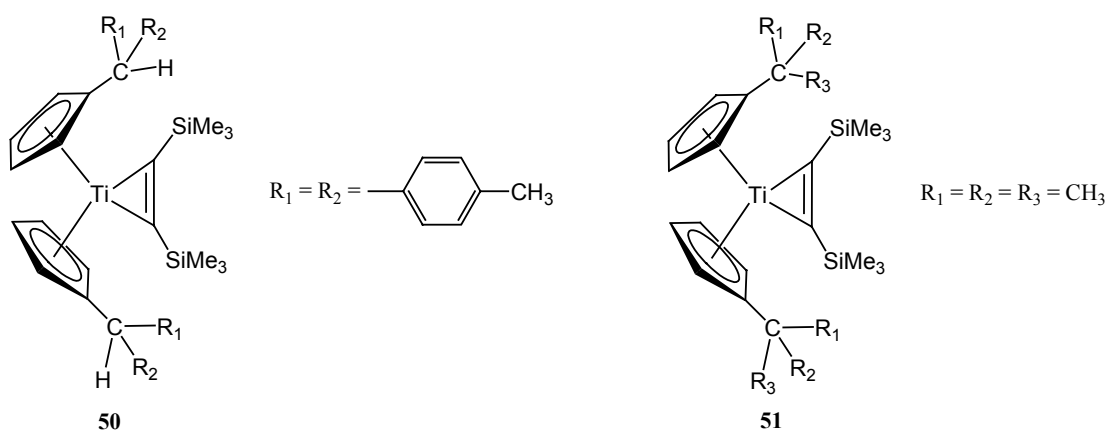
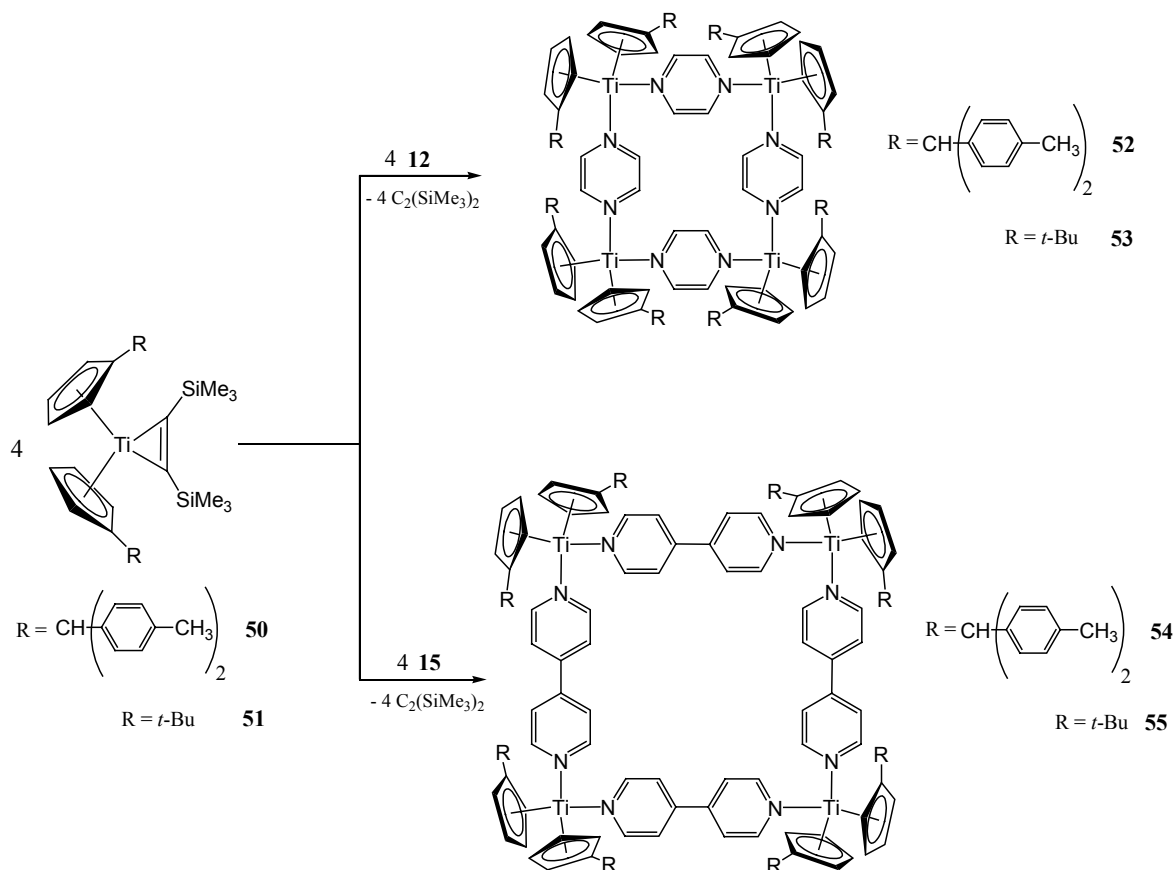


Abb. 3-12: Acetylenkomplexe mit funktionalisierten Cp-Liganden.

Löst man die Acetylenkomplexe **50** und **51** in THF oder Toluol und versetzt die Lösung in einer 1:1 Stöchiometrie mit einer Pyrazin- bzw. 4,4'-Bipyridinlösung, so beobachtet man dieselben, allerdings etwas langsamer auftretenden Farbwechsel zu violett und blau wie bei der Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**16**). Die entstehenden Komplexe sind jedoch in THF und Toluol wesentlich besser löslich als ihre Analoga mit unsubstituierten Cp-Liganden, so dass sie erst bei Zugabe von *n*-Hexan zu den THF- oder Toluol-Reaktionslösungen auskristallisieren. Alternativ kann man die Synthese direkt in *n*-Hexan durchführen, wenn man die Liganden in der Siedehitze löst. Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestätigten die Bildung zu **47** und **48** analoger tetranuklearer Komplexe (Abb.3-13).

Abb. 3-13: Synthese von **52**, **53**, **54** und **55**.

Wegen der besseren Löslichkeit der funktionalisierten Komplexe kann als alternative Syntheseroute hier auch die Reduktion der entsprechenden Dichloride mit Na/Hg in THF genutzt werden, da das ausfallende Natriumchlorid durch Filtration von den in THF löslichen Komplexen abgetrennt werden kann. Auf beiden Routen konnten die Komplexe **52** und **54** aber nur in relativ geringen Ausbeuten in kristalliner Form isoliert werden, zusätzlich waren hier die Edukte schlechter zugänglich. Besser lassen sich dagegen die Komplexe mit *t*-BuCp-Liganden synthetisieren. Die Umsetzung des Acetylenkomplexes **51** mit Pyrazin und 4,4'-Bipyridin in *n*-Hexan ergab violette bzw. dunkelblaue, metallisch glänzende Kristalle in 65 % und 79 % Ausbeute. Neben der im Vergleich zu den Komplexen mit einfachen Cp-Liganden besseren Löslichkeit wurden bei diesen Komplexen tiefer liegende Schmelzpunkte im Bereich von 200 °C beobachtet. (**52**: 204-207 °C, **53**: 197-200 °C, **54**: 202-205 °C, **55**: 203-206 °C). Wie bei den sehr hohen Molmassen der vier Komplexe (1481.5 g/mol (**53**) bis 2891.3 g/mol (**54**)) zu erwarten, waren jedoch auch hier im EI-Massenspektrum keine Molekülpeaks zu beobachten. Die bessere Löslichkeit der Komplexe mit funktionalisierten Liganden ermöglicht die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren in C₆D₆ zu. Allerdings zeigt z. B. das bei 300 K aufgenomme-

ne ^1H -NMR-Spektren von **54** in C_6D_6 nicht die zu erwartenden Signale, sondern lediglich drei scharfe Signale bei 2.08, 6.90 und 7.06 ppm und ein schwaches, verbreitertes Signal bei 8 ppm. Die scharfen Signale liegen im Bereich, der für Signale der Methylgruppen und der Aromatenprotonen des Tolyrestes charakteristisch ist, was auch mit der gefundenen Signalintensität korreliert. Allerdings werden darüber hinaus weder Signale der Protonen am Cp-Liganden noch der verbrückenden Heterocyclen gefunden (Abb. 3-14).

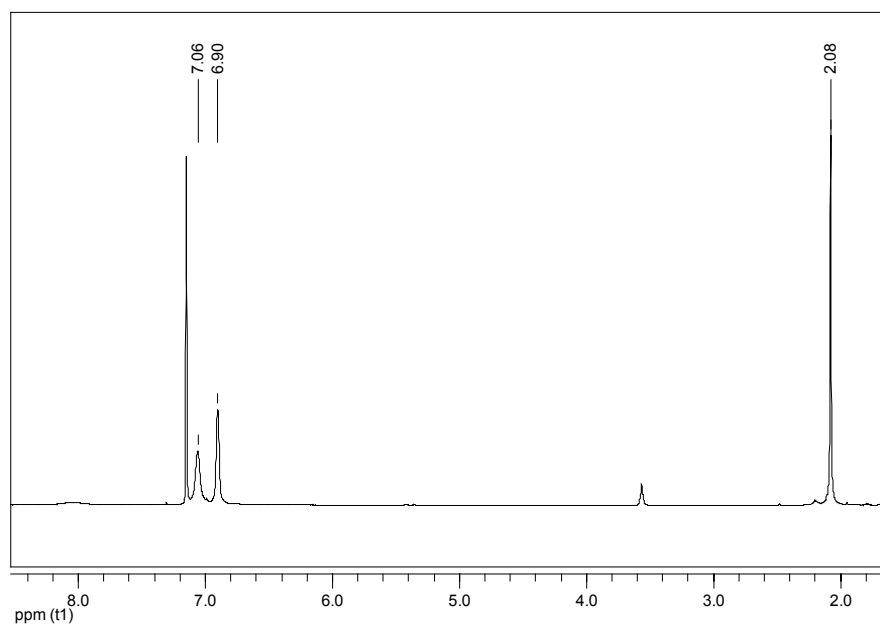


Abb. 3-14: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **54** bei 300 K in C_6D_6 .

Auch weitere Messungen in deuteriertem Toluol in einem Temperaturbereich von $-70\text{ }^\circ\text{C}$ bis $+60\text{ }^\circ\text{C}$ zeigten weder Signale in dem für Protonen am Cp-Liganden zu erwartenden Bereich von 5-7 ppm noch Signale für den Liganden. Das ^{13}C -NMR zeigt ebenfalls nur drei deutliche Signale (135.9 ppm, 129.8 ppm und 21.5 ppm).

Das ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von **55** in C_6D_6 zeigt außer den Lösungsmittelsignalen nur ein Signal bei 1.16 ppm, das der *t*-Butylgruppe zuzuordnen ist, und drei schwache, stark verbreiterte Signale bei ca. -2 ppm, bei ca. 6 ppm und bei 9 ppm. Offensichtlich handelt es sich also bei den 4,4'-bipyridinverbrückten Komplexen **54** und **55** nicht um diamagnetische Verbindungen.

Die ^1H -NMR-Spektren des pyrazinverbrückten Komplexes **53** zeigt einige scharfe und einige verbreiterte Signale mit einer stark temperaturabhängigen Lage. Das ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **53** bei 300 K in Toluol- d_8 ist in Abb. 3-15 dargestellt.

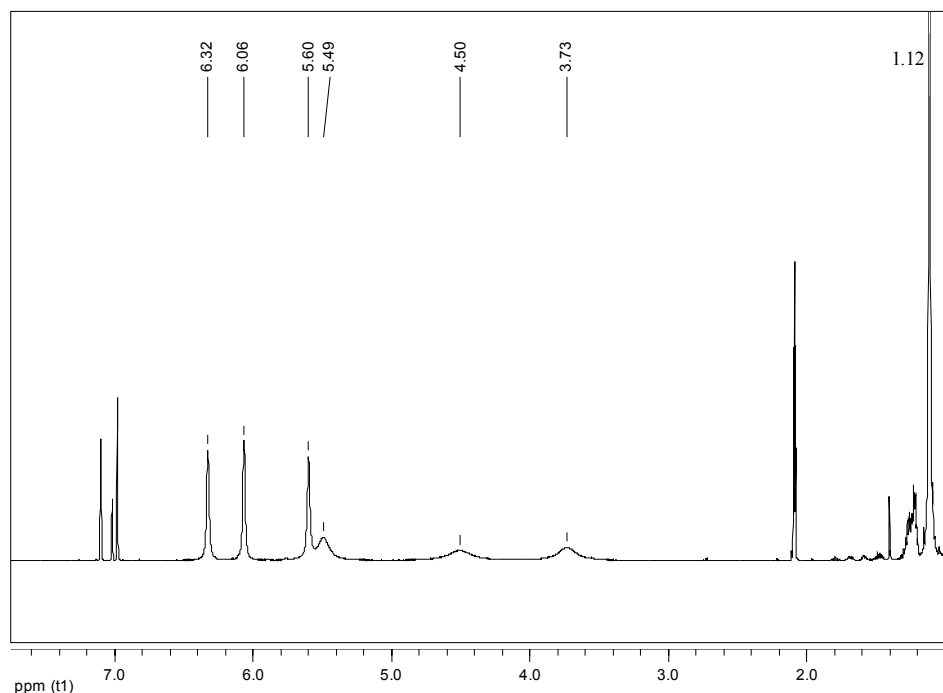


Abb. 3-15: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **53** in Toluol- d_8 bei 300 K.

Aus den Integralen der Signale bei 1.12 ppm und denen der vier Signale bei 5.49–6.32 ppm ergibt sich ein Verhältnis der Protonenanzahl von 9 : 1, so dass man diese der Methylgruppe und den Ringprotonen eines Cp-Liganden zuordnen kann. Die drei Signale bei 5.60 ppm, 6.05 ppm und 6.32 ppm zeigen im H,H-COSY bei Raumtemperatur eine deutliche Kopplung, das verbreiterte bei 5.49 ppm jedoch nicht. Die Kopplung dieses Signals bei 5.49 ppm mit den drei anderen Signalen im Cp-Bereich ist jedoch in einer H,H-COSY -Messung bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ sichtbar, wo das Signal ebenfalls scharf ist. Diese vier Signale können somit den Cp-Protonen desselben Cp-Liganden zugeordnet werden. Die beiden verbreiterten Signale bei ca. 4.5 ppm und 3.7 ppm besitzen eine Intensität, die mit einer Zuordnung zu dem Pyrazinliganden übereinstimmt. Eine eindeutige Zuordnung war hier jedoch nicht möglich. Eine temperaturabhängige Messung in Toluol- d_8 zeigt, dass die Lage besonders dieser Signale stark temperaturabhängig ist.

Die Spektren der Messungen von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ bis $100\text{ }^\circ\text{C}$ sind in Abb. 3-16 gezeigt.

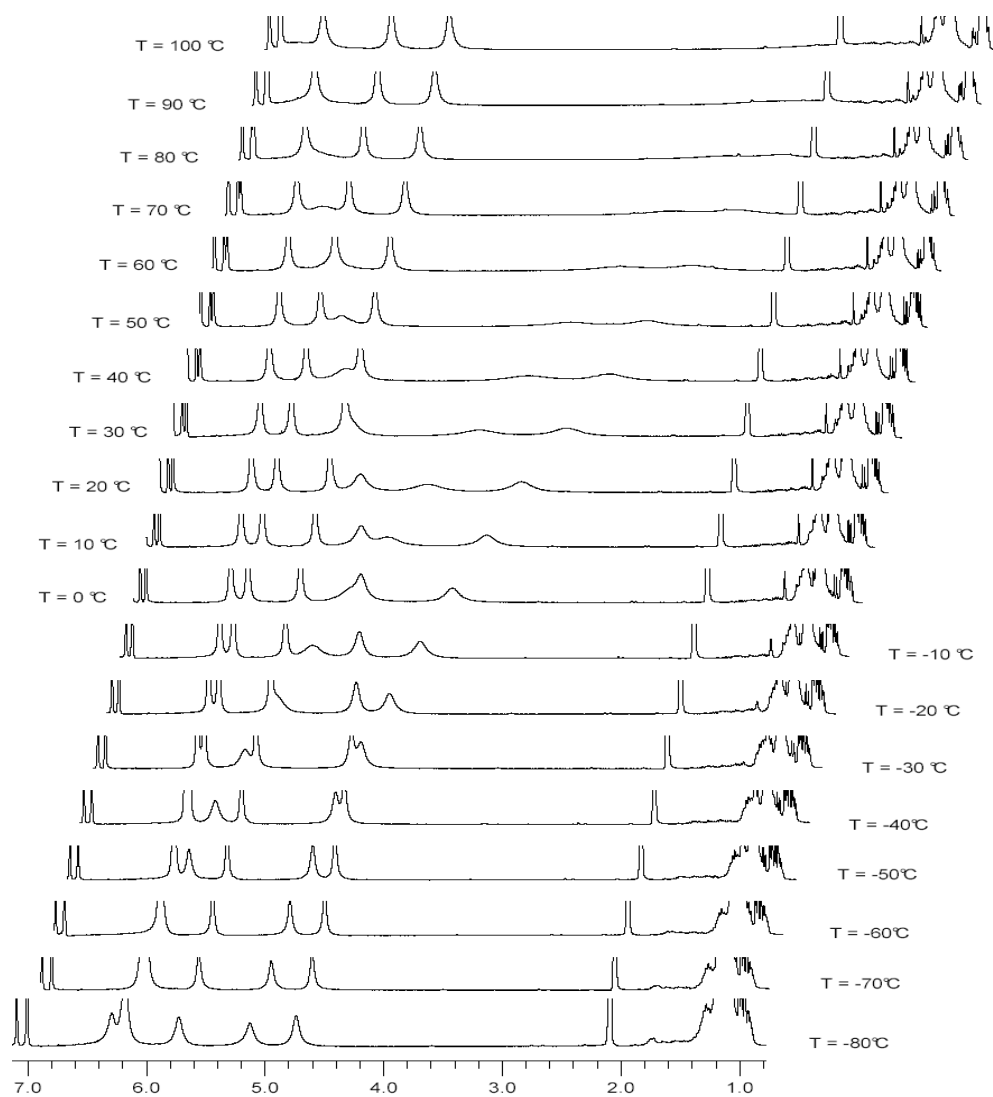


Abb. 3-16: ^1H -NMR-Spektren von **53** von -80 °C bis 100 °C bei 300 MHz in Toluol- d_6 .

In keinem Fall konnten in den Spektren Signale freier Liganden oder anderer Zerfallsprodukte gefunden werden, so dass man von der Stabilität der Verbindungen in Lösung ausgehen kann. Besonders bei den bipyridinverbrückten Komplexen zeigt sich, dass nur Signale für die Protonen zu beobachten sind, die von dem verbrückenden Ligand und dem Metallzentrum weiter entfernt sind, während metallnahe Protonen und die Protonen des Liganden entweder stark verbreiterte und verschobene Signale ergeben, bzw. im untersuchten Verschiebungsbereich von 0-15 ppm nicht aufzufinden sind. Die Spektren zweier weiterer 4,4'-bipyridinverbrückter tetranuklearer Komplexe, die ebenfalls nur einen Teil der zu erwartenden Signale zeigen, werden in Kap. 3.1.4 diskutiert.

3.1.3.2 Molekülstrukturen

Durch Überschichten von THF-Lösungen der beiden 4,4'-Bipyridinverbindungen mit *n*-Hexan konnten Einkristalle von **54** und **55** gewonnen werden. Einkristalle der pyrazinverbrückten Komplexe **52** und **53** ließen sich bei 60 °C aus *n*-Hexan züchten. **54** kristallisiert aus THF/*n*-Hexan mit fünf Molekülen THF pro Molekül **54**. Auch die Kristalle der anderen tetranuklearen Komplexe enthalten zum Teil große Mengen an Lösungsmittelmolekülen, Komplex **55** z. B. 11 Moleküle THF pro Vierring, der kleinere pyrazinverbrückte Komplex **53** 2 Moleküle *n*-Hexan. Lediglich **52** kristallisiert in einer lösungsmittelfreien Struktur.

Die Molekülstrukturen der vier Verbindungen sind in den folgenden Abbildungen gezeigt.

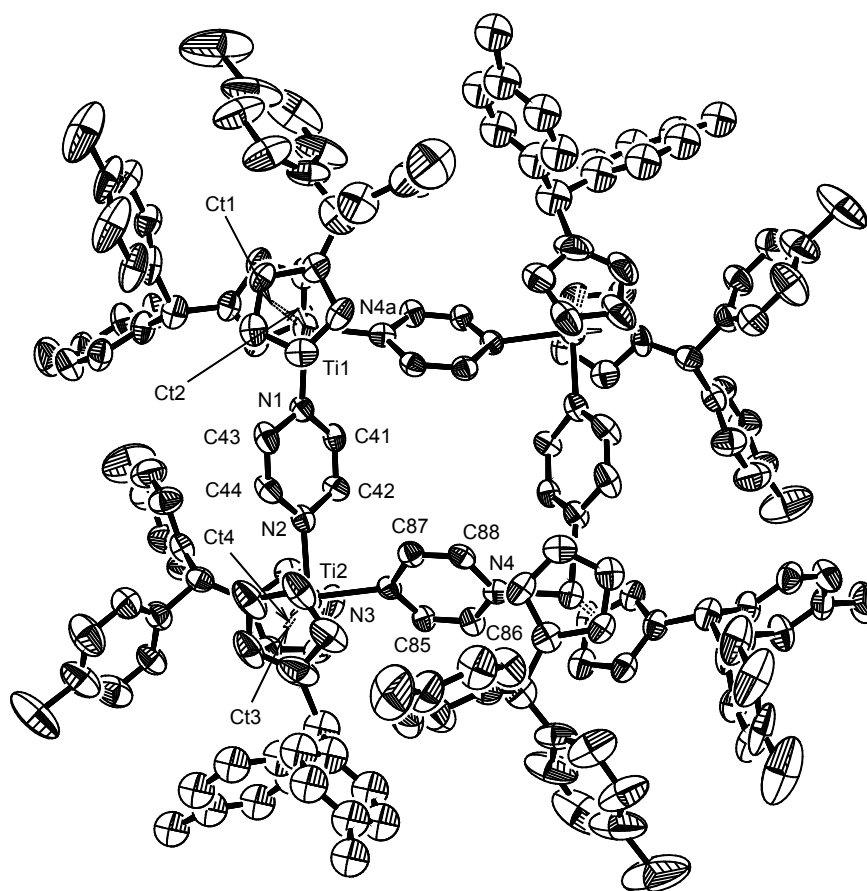


Abb. 3-18: Molekülstruktur von **52** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ti1-N4a 2.107(8), Ti1-N1 2.200(7), Ti1-Ct1 2.129, Ti1-Ct2 2,129, Ti2-N2 2.123(8), Ti2-N3 2.183(7), Ti2-Ct3 2,099, Ti2-Ct4 2.105, N1-C43 1.366(10), N1-C41 1.367(10), N2-C44 1.371(11), N2-C42 1.417(10), N3-C85 1.346(11), N3-C87 1.385(10), N4-C88 1.379(11), N4-C86 1.418(10), C41-C42 1.373(11), C43-C44 1.375(12), C85-C86 1.336(11), C87-C88 1.382(12) N4a-Ti1-N1 86.2(3), N2-Ti2-N3 86.6(3), Ct1-Ti1-Ct2 131.68, Ct3-Ti2-Ct4 132.29. Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) $-x + 3/2, y, -z$.

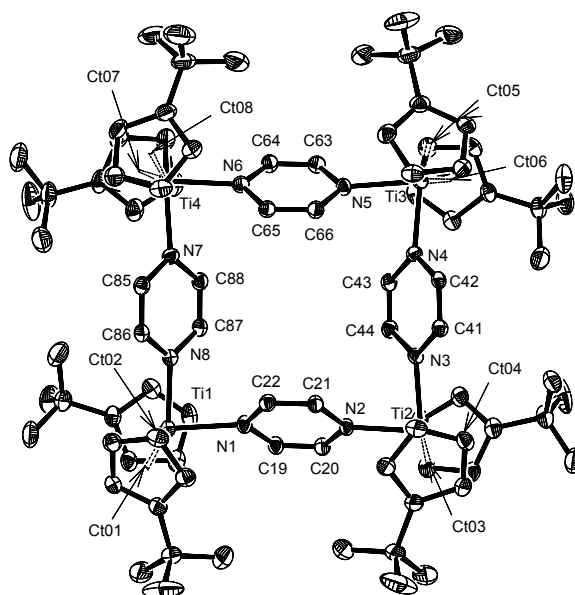


Abb. 3-19: Molekülstruktur von **53** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ti1-N8 2.132(3), Ti1-N1 2.186(3), Ti1-Cl1 2.115, Ti1-Cl2 2.118, Ti2-N2 2.149(2), Ti2-N3 2.181(3), Ti2-Cl3 2.107, Ti2-Cl4 2.109, Ti3-N4 2.141(3), Ti3-N5 2.195(3), Ti3-Cl5 2.098, Ti3-Cl6 2.110, Ti4-N6 2.137(3), Ti4-N7 2.180(3), Ti4-Cl7 2.121, Ti4-Cl8 2.109, N1-C19 1.378(4), N1-C22 1.381(4), N2-C21 1.388(4), N2-C20 1.391(4), N3-C44 1.376(4), N3-C41 1.381(4), N4-C42 1.373(4), N4-C43 1.390(4), N5-C66 1.373(4), N5-C63 1.374(4), N6-C64 1.374(4), N6-C65 1.386(4), N7-C85 1.374(4), N7-C88 1.389(4), N8-C86 1.388(4), N8-C87 1.390(4), C19-C20 1.352(4), C21-C22 1.359(4), C41-C42 1.358(5), C43-C44 1.353(5), C63-C64 1.359(5), C65-C66 1.366(4), C85-C86 1.354(5), C87-C88 1.347(5), N8-Ti1-N1 84.30(10), Cl1-Ti1-Cl2 133.49, N2-Ti2-N3 85.08(10), Cl3-Ti2-Cl4 134.41, N4-Ti3-N5 83.18(10), Cl5-Ti3-Cl6 133.96, N6-Ti4-N7 84.36(10), Cl7-Ti4-Cl8 133.77.

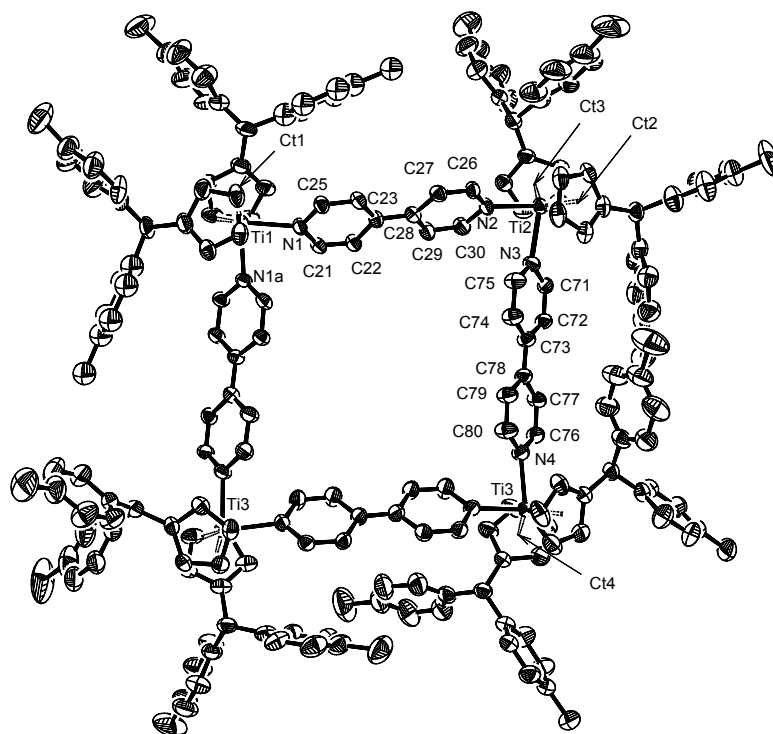


Abb. 3-17: Molekülstruktur von **54** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ti1-N1 2.214(4), Ti1-Cl1 2.072, Ti2-N2 2.199(4), Ti2-N3 2.221(4), Ti2-Cl2

2.084, Ti2-Ct3 2.084, Ti3-N4 2.183(4), Ti3-Ct4 2.114, N1-C25 1.358(6), N1-C21 1.374(6), N2-C30 1.377(6), N2-C26 1.374(6), N3-C75 1.363(6), N3-C71 1.364(6), N4-C76 1.369(6), N4-C80 1.372(7), C21-C22 1.381(7), C22-C23 1.409(6), C23-C24 1.420(6), C23-C28 1.433(6), C24-C25 1.350(6), C26-C27 1.353(6), C27-C28 1.412(6), C28-C29 1.405(7), C29-C30 1.378(7), C71-C72 1.369(6), C72-C73 1.429(6), C73-C74 1.408(7), C73-C78 1.419(7), C74-C75 1.357(7), C76-C77 1.370(7), C77-C78 1.413(7), C78-C79 1.431(7), C79-C80 1.331(7), N1-Ti1-N1a 84.4(2), N2-Ti2-N3 2.95(15), N4-Ti3-N4a 87.9(2), Ct1-Ti1-Ct1a 131.90 Ct2-Ti2-Ct3 133.4, Ct4-Ti3-Ct4a 133.76. Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) $-y + 1, -x + 1, -z + 3/2$.

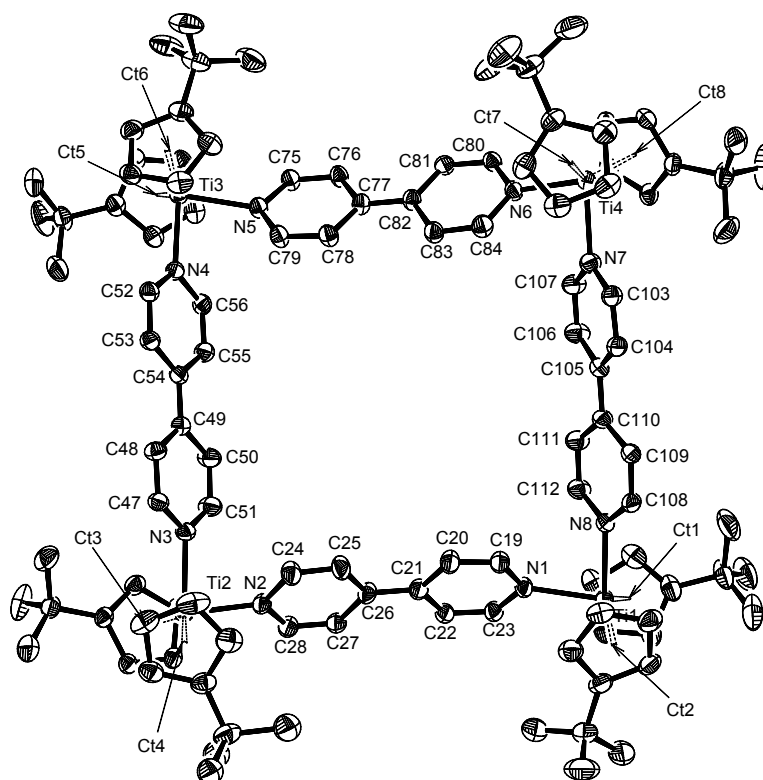


Abb. 3-20: Molekülstruktur von **55** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ti1-N8 2.19(3), Ti1-N1 2.22(4), Ti1-Ct1 2.039, Ti1-Ct2 2.104 Ti2-N2 2.19(4), Ti2-N3 2.22(4), Ti2-Ct3 2.112, Ti2-Ct3 2.104, Ti3-N4 2.19(4), Ti3-N5 2.23(4), Ti3-Ct5 2.096, Ti3-Ct6 2.103, Ti4-N6 2.17(3), Ti4-N7 2.23(4), Ti4-Ct7 2.105, Ti4-Ct8 2.091, N1-C23 1.37(5), N1-C19 1.37(5), N2-C24 1.38(6), N2-C28 1.38(5), N3-C51 1.36(6), N3-C47 1.37(5), N4-C52 1.37(6), N4-C56 1.38(5), N5-C75 1.36(6), N5-C79 1.37(6), N6-C84 1.36(6), N6-C80 1.38(6), N7-C103 1.35(6), N7-C107 1.38(5), N8-C112 1.37(6), N8-C108 1.38(5), C19-C20 1.36(6), C20-C21 1.42(6), C21-C26 1.42(6), C21-C22 1.43(6), C22-C23 1.37(6), C24-C25 1.36(7), C25-C26 1.43(6), C26-C27 1.43(6), C27-C28 1.35(7), C47-C48 1.37(6), C48-C49 1.41(7), C49-C54 1.42(6), C49-C50 1.44(6), C50-C51 1.36(7), C52-C53 1.36(6), C53-C54 1.43(6), C54-C55 1.42(7), C55-C56 1.35(6), C75-C76 1.37(6), C76-C77 1.43(6), C77-C78 1.40(7), C77-C82 1.43(6), C78-C79 1.37(6), C80-C81 1.37(6), C81-C82 1.41(7), C82-C83 1.44(6), C83-C84 1.36(6), C103-C104 1.37(6), C104-C105 1.42(6), C105-C106 1.42(6), C105-C110 1.43(6), C106-C107 1.36(6), C108-C109 1.37(6), C109-C110 1.41(6), C110-C111 1.43(6), C111-C112 1.37(6), N8-Ti1-N1 83.7(13), N2-Ti2-N3 83.3(14), N4-Ti3-N5 83.6(14), N6-Ti4-N7 83.2(13), Ct1-Ti1-Ct2 134.18, Ct3-Ti2-Ct4 134.65, Ct5-Ti3-Ct6 135.08, Ct7-Ti4-Ct8 134.45.

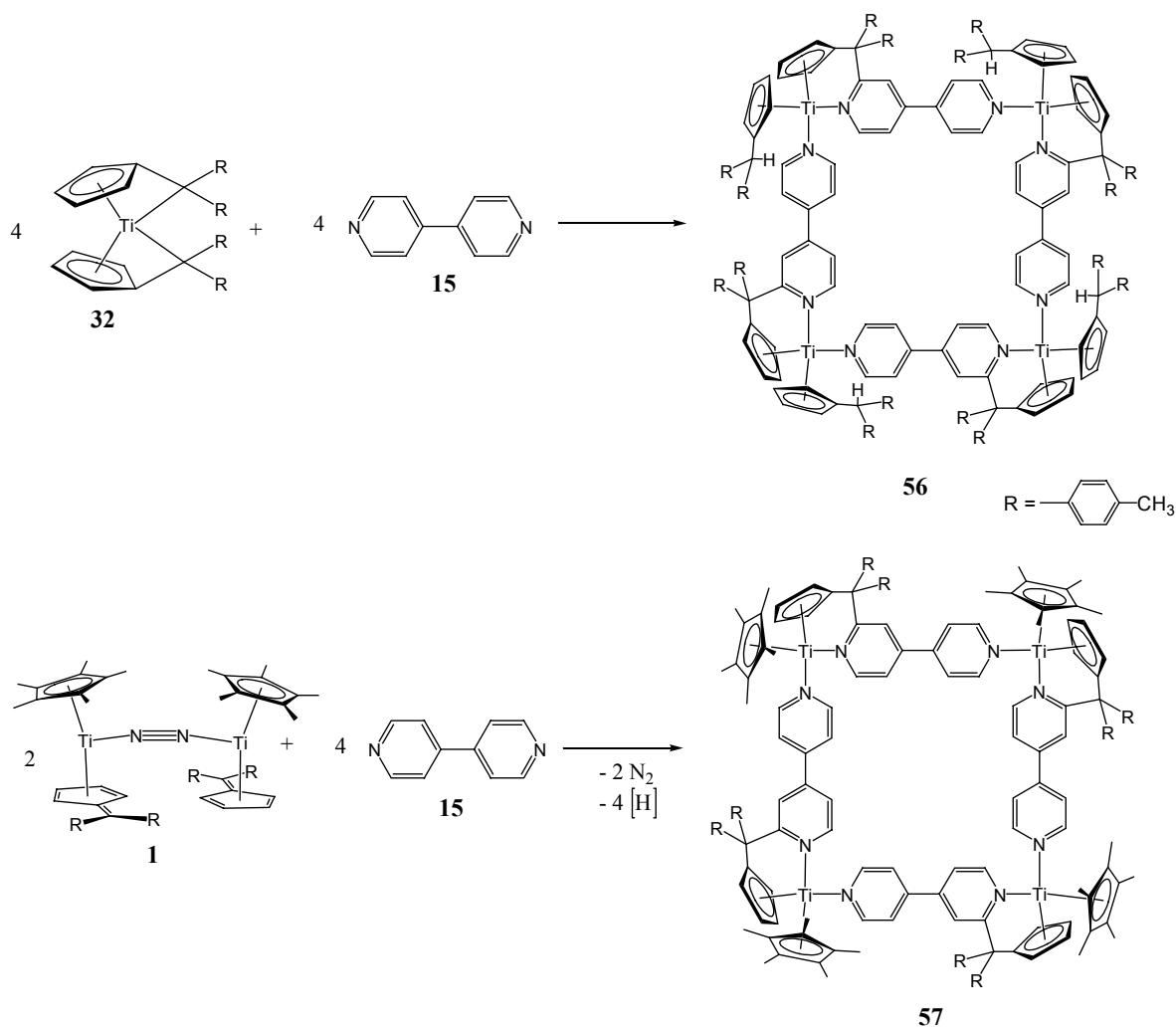
Die beiden pyrazinverbrückten Komplexe **52** und **53** kristallisieren in den Raumgruppen $I2/a$ und $P2_1/n$, **55** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und **54** in der chiralen Raumgruppe $P4_32_12$. In allen vier Komplexen liegt eine annähernd quadratische Struktur vor, wobei die einzelnen Bindungswinkel am Titan zwischen $83.10(10)^\circ$ (**53**) und $87.9(2)^\circ$ (**54**) schwanken. In **52**, **53**

und **54** ist die Abweichung von einer ebenen Lage der Titanatome nur gering, in **55** ist sie von diesen vier Komplexen am größten (zum genaueren Vergleich siehe Kap. 3.1.6). Am Titan liegt wie in den anderen tetranuklearen Komplexen bei allen vier Komplexen eine verzerrt tetraedrische Koordination vor. Die sterisch anspruchsvollen Reste an den Cp-Ringen zeigen vom Inneren der Quadrate weg. Ihre Ausrichtung ist in allen Komplexen ähnlich. In dem pyrazinverbrückten Komplex **52** kommen sich die *t*-Butylgruppen bei dieser Anordnung durch die Kürze des Brückenliganden recht nah. Der kürzeste Abstand zwischen den C-Atomen der *t*-Butylgruppen von Cp-Liganden verschiedener Ti-Atome beträgt hier nur 3.595 Å. Die mittleren Ti-N-Abstände liegen mit 2.205(3) Å (**54**) und 2.19(4) Å (**55**) in den 4,4'-Bipyridinkomplexen und 2.153(8) Å (**52**) und 2.163(3) Å (**53**) in den Pyrazinkomplexen im auch bisher beobachteten Bereich. Bindungslängen und -winkel im Liganden entsprechen denen der analogen Komplexe mit unsubstituierten Cp-Liganden.

3.1.4 Molekulare Quadrate aus niedervalenten Titan-Fulven-Komplexen

3.1.4.1 Synthesen, Reaktionsverlauf und Eigenschaften

Trotz der unterschiedlichen Oxidationsstufen der Edukte zeigen der Stickstoffkomplex **1** und der Bisfulvenkomplex **32** einen sehr ähnlichen Reaktionsverlauf bei der Umsetzung mit 4,4'-Bipyridin. Bei beiden Titanverbindungen beobachtet man auf Zugabe einer Lösung von 4,4'-Bipyridin in THF oder Toluol zu den entsprechenden tiefgrünen Lösungen von **1** oder **32** eine direkt erfolgende Farbänderung zu rot-braun, wobei der Stickstoffkomplex unter Gasentwicklung reagiert. Nach einigen Stunden tritt bei beiden Umsetzungen die für die 4,4'-bipyridinverbrückten tetranuklearen Komplexe der Oxidationsstufe +II charakteristische tiefblaue Farbe auf. Aus den THF- oder Toluollösungen kristallisieren auf Zugabe von *n*-Hexan rot-metallisch glänzende Kristalle aus, die in einer Ausbeute von 42 % (Umsetzung von **1**) und 53 % Prozent (Umsetzung von **32**) isoliert werden können. Die Schmelzpunkte der beiden Verbindungen liegen mit 253-255 °C (Umsetzung von **1**) und 262-264 °C (Umsetzung von **32**) in einem ähnlichen Bereich. Die aufgrund der optischen Ähnlichkeit zu vermutende Verwandtschaft der entstandenen Komplexe bestätigte sich durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen. Die Molekülstrukturen der entstandenen Komplexe zeigen, dass bei beiden Reaktionen ein Angriff des exocyclischen Kohlenstoffatoms des Fulvens auf das α -C-Atom des Liganden stattfindet und tetranukleare Komplexe entstehen. Die entstehenden Produkte sind in Abb. 3-21 dargestellt.

Abb. 3-21: Reaktionen von **32** und **1** mit **15**.

Wie die Molekülstrukturen der entstandenen tetranuklearen Komplexe zeigen, koordinieren die ehemaligen Fulvenfünfringe in **56** und **57** als η^5 -Cyclopentadienylliganden an das Titan. In beiden Komplexen sind also jeweils zwei negative Cyclopentadienylliganden an das Titan gebunden und zwei 4,4'-Bipyridin-Liganden, so dass sich trotz der unterschiedlichen Oxidationsstufe des Titans in den Edukten für beide Produkte jeweils die formale Oxidationsstufe +II für die Titanzentren ergibt.

Wie in Kap. 2.2.1 erläutert, können den beiden eingesetzten Komplexen unterschiedliche Oxidationsstufen zugeordnet werden, je nachdem, ob man den Fulvenliganden als einen neutralen Liganden betrachtet oder als einen dianionischen. Strukturdaten und Reaktivitäten der Fulvenkomplexe stützen je nach Liganden am Titan und je nach Substitutionsmuster am Fulven eher die eine oder eher die andere Interpretation, eine eindeutige Festlegung ist jedoch in den meisten Fällen kaum möglich. Die Reaktivität des exocyclischen C-Atoms wird in den Titan-Fulven-Komplexen durch eine negative Polarisierung bestimmt, die zu nukleophilen

Angriffen des C-Atoms des Fulvenhenkels auf positiv polarisierte Atome führt.^[27] Nukleophile Angriffe auf α -C-Atome von aromatischen Heterocyclen, die unter Additions-Eliminierungs-Mechanismen verlaufen, sind z. B. von der Umsetzung von *N*-Heterocyclen mit Butyllithium oder Alkalamiden bekannt.^[75,76]

Die Nukleophilie des exocyclischen Henkel-C-Atoms im koordinierten Fulven äußert sich dementsprechend in dieser Reaktion in einem Angriff auf das α -C-Atom des *N*-heterocyclischen Liganden. Eine sehr ähnliche Reaktion ist von Teuben et al. bei der Umsetzung des durch Aktivierung eines Cp*-Liganden entstehenden Fulvenkomplexes Cp*(C₅Me₄CH₂)Ti mit Methylpyridin beobachtet worden.^[77] Auch hier erfolgt ein Angriff des nukleophilen C-Atoms des Fulvenhenkels auf die α -Position des Pyridins und die Abspaltung eines Hydrids, das als terminaler Hydridligand ans Titan gebunden bleibt.

Vermutet man für die Reaktionen zu **56** und **57** einen ähnlichen Verlauf, kann man als Folge des nukleophilen Angriffs des Fulvenhenkels eine Hydridübertragung und zu dem von Teuben et al. isolierten Komplex analoge Hydridkomplexe als Zwischenprodukte dieser Reaktionen formulieren.

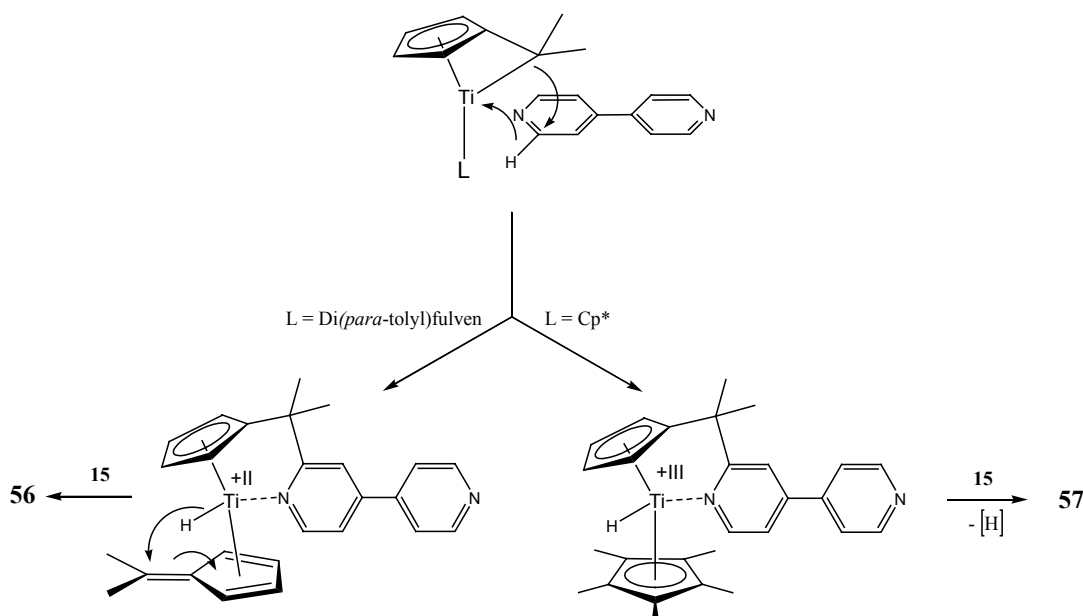


Abb. 3-22: Möglicher Verlauf der Reaktion zu **56** und **57**.

Im Gegensatz zu der von Teuben et al. beobachteten Reaktion, führen die Reaktionen mit 4,4'-Bipyridin nicht zu terminalen Hydridkomplexen, sondern zur Koordination eines zweiten heterocyclischen Liganden an das Titan. Im Falle der Reaktion des Bisfulvenkomplexes **32**

lässt sich dies durch die Wanderung des Hydrids an das exocyclische C-Atom des zweiten Fulvens erklären. Hierdurch wird der neutrale Fulvenligand zum negativen Cyclopentadienylliganden und am Titan wird eine Koordinationsstelle für einen 4,4'-Bipyridinliganden frei. Die Oxidationsstufe +II bleibt vom Zwischenprodukt zum Produkt bestehen. Bei der Reaktion des Stickstoffkomplexes **1** besitzt das postulierte Zwischenprodukt jedoch wegen des negativen Cp*-Liganden statt des neutralen Fulvens die Oxidationsstufe +III, und im Reaktionsprodukt **57** ist das Hydrid nicht aufzufinden. Um die Oxidationsstufe +II des Titans in dem neutralen Produkt zu erklären, müssen in der Gesamtbilanz der Reaktion ein Proton und ein Elektron verloren gehen. Formal ist daher in Abb. 3-22 der Verlust eines Wasserstoffatoms formuliert, nicht der eines Protons oder Hydrids. Dies soll aber keine Aussage über den tatsächlichen Mechanismus der Abspaltung, der bisher nicht geklärt werden konnte, machen.

Derselbe Unterschied in den Redoxbilanzen der beiden Reaktionen, der aus den unterschiedlichen Oxidationsstufen der Edukte resultiert, zeigt sich, wenn man die Oxidationszahlen in Produkten und Edukten vergleicht. Dies ist in Abbildung 3-23 für je eine Titaneinheit formal dargestellt:

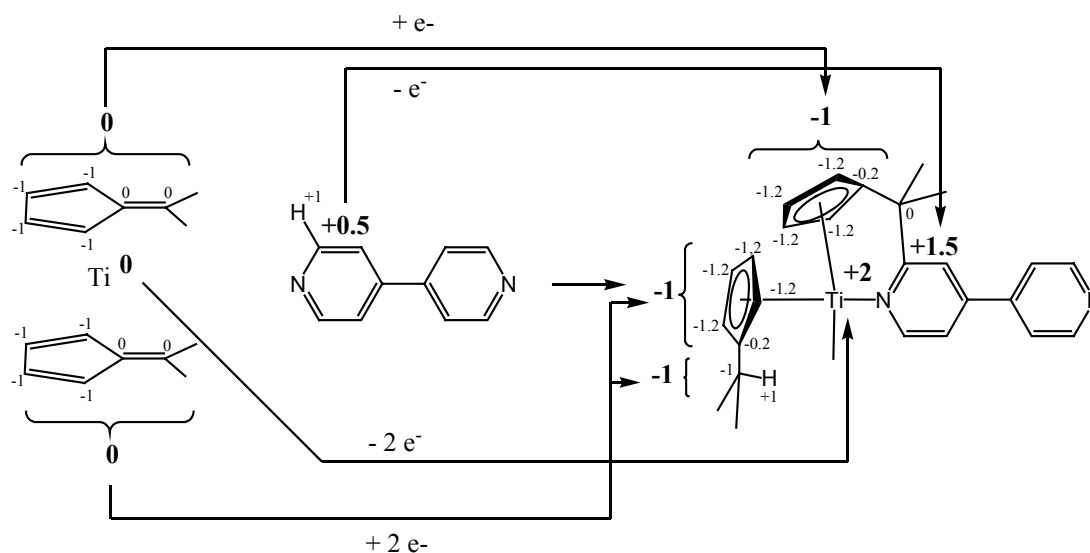
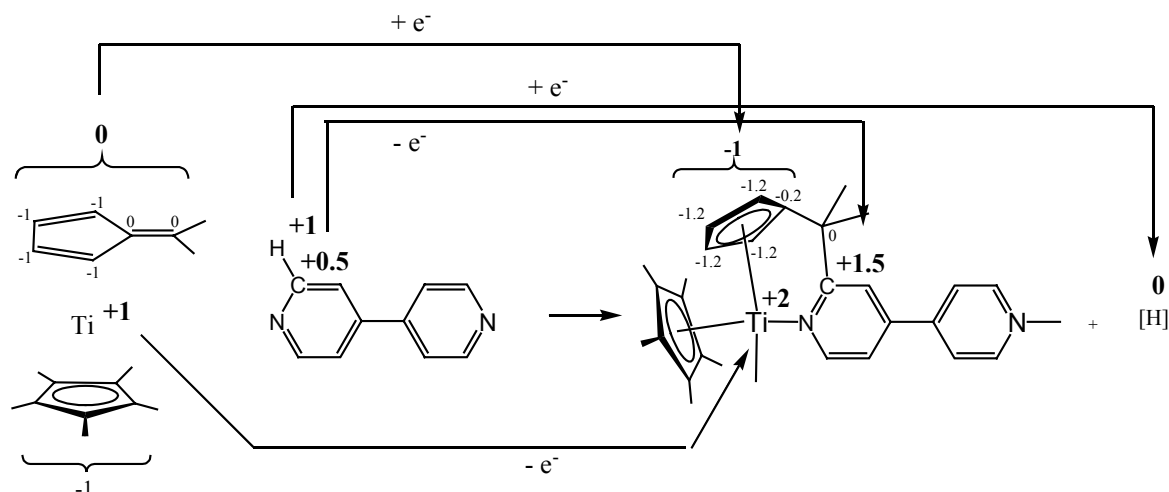


Abb. 3-23: Reduktion und Oxidation in der Reaktion von **32** mit **15**

Abb. 3-24: Reduktion und Oxidation in der Reaktion von **1** mit **15**

Für die Diskussion dieses Redox-Prozesses ist es sinnvoller, von der niedervalenten Interpretation des Titans auszugehen. Anderenfalls müsste man bei der Umsetzung des Bisfulvenkomplexes die Reduktion eines Titan(IV)komplexes durch 4,4'-Bipyridin auf die Oxidationsstufe +II formulieren, was auch als rein formale Betrachtung wenig Sinn macht. Daher besitzen in dem Bisfulvenkomplex **32** sowohl das Titanatom als auch die Fulvene insgesamt jeweils die Oxidationsstufe 0. Im entstehenden Komplex dagegen sind die Fulvenfünfringe als Cyclopentadienylliganden einfach negativ geladen, die Oxidationsstufe jedes einzelnen der 5 C-Atome erniedrigt sich somit um 1/5 und beide Fünfringe sind insgesamt um je ein Elektron reduziert worden. Das nach der Reaktion an das 4,4'-Bipyridin gebundene C-Atom des Fulvenhenkels verändert seine Oxidationsstufe 0 nicht, da es nach wie vor nur Bindungen zu Kohlenstoffatomen besitzt. Der protonierte Fulvenhenkel besitzt jedoch jetzt die Oxidationsstufe -1, ist also ebenfalls um ein Elektron reduziert worden. Das α -C-Atom des 4,4'-Bipyridins wird durch die neue C-C-Bindung um eine Oxidationsstufe oxidiert. Das Titan wird um zwei Oxidationsstufen oxidiert. Insgesamt ergibt sich hier also eine Reduktion der Fulvenliganden um drei Elektronen und eine Oxidation vom Titanatom und dem α -C-Atom des 4,4'-Bipyridins um insgesamt auch drei Elektronen und somit eine ausgeglichene Bilanz. Eine andere Situation liegt bei der Reaktion des Stickstoffkomplexes vor. Die Reduktion des koppelnden Fulvenliganden und die Oxidation des α -C-Atoms im 4,4'-Bipyridin gleichen sich ebenso wie bei **56** aus. Zur Oxidation des Titans um hier eine Oxidationsstufe gibt es jedoch im entstandenen Komplex keine ausgleichende Reduktion. Als Konsequenz daraus wird klar, dass das abgespaltene und im Produkt nicht auffindbare H-Atom das Elektron aufgenommen haben muss, bzw. zumindest formal ein Wasserstoffatom verloren geht.

Diese Reaktionen zeigen, dass die Bildung tetranuklearer Titan-4,4'-Bipyridin-Komplexe der Oxidationsstufe +II auch ausgehend von niedervalenten Komplexen anderer Oxidationsstufen erfolgt, nicht nur bei der Reaktion des Titanocen(II)fragments. Dass durch derartige Redoxreaktionen ähnliche Komplexe gebildet werden wie ausgehend von den Titanocen(II)fragmenten spricht für die Stabilität der heterocyclenverbrückten Titan(II)komplexe. Beide aus der Umsetzung von **1** und **32** entstandenen Komplexe besitzen eine für die Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ausreichende Löslichkeit. Die bei 300 K in C_6D_6 aufgenommenen Spektren beider Verbindungen sind in Abb. 3-25 und Abb. 3-26 abgebildet.

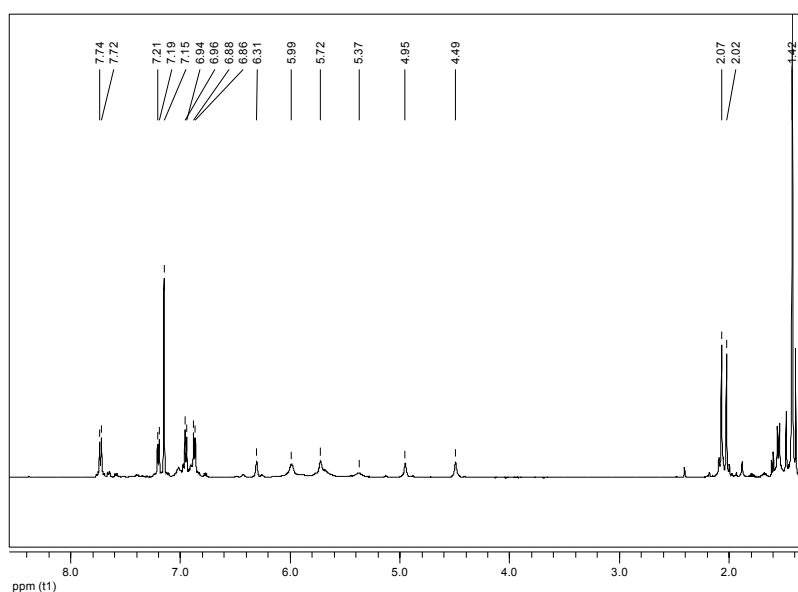


Abb. 3-25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **57** bei 300 K in C_6D_6

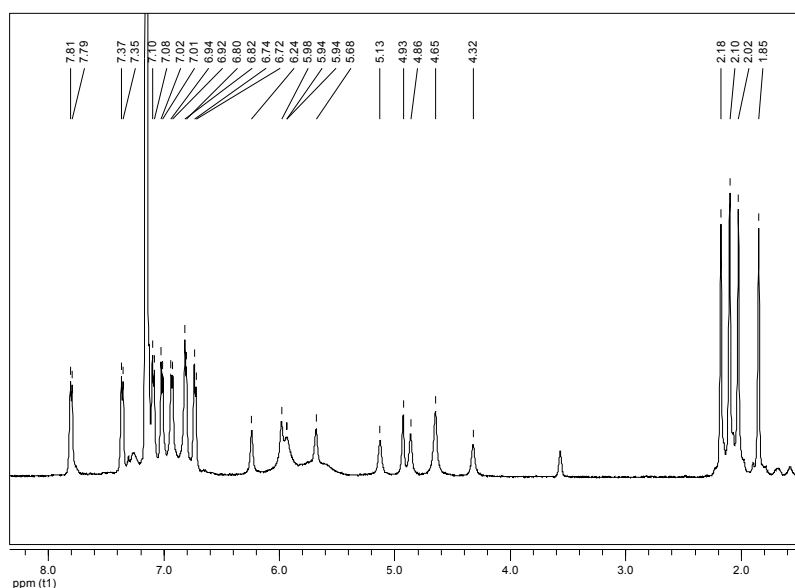


Abb. 3-26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **56** bei 300 K in C_6D_6

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen Signale für die Methylgruppen und die Aromatenprotonen der Tolyreste und bei **57** für die Methylprotonen des Cp^* -Liganden. Das Spektrum von **57** zeigt ein Cp^* -Signal bei 1.42 ppm und zwei für die Methylgruppen der beiden Tolyresten bei 2.02 ppm (Tol1) und 2.06 ppm (Tol2). Für die Aromatenprotonen der Tolyreste werden ebenfalls unterschiedliche Signale für die beiden Reste bei 6.87 ppm (Tol1, ortho) und 7.20 ppm (Tol1, meta) bzw. 6.95 ppm (Tol2, ortho) und 7.73 ppm (Tol2, meta). Die Kreuzsignale im H,H-COSY Spektrum ergeben für **57**, dass die Signale bei 6.31, 5.72, 4.95 und 4.49 ppm den vier Protonen der Cp-Liganden zuzuordnen sind. Das Signal bei 5.99 ppm tritt in allen von **57** gemessenen Spektren auf, koppelt aber mit keinem anderen Proton und ließ sich nicht zuordnen. Das Spektrum von **56** zeigt vier Singulets für die Methylprotonen des Tolyreste (1.85 ppm (Tol1), 2.02 ppm (Tol2), 2.10 ppm (Tol3), 2.18 ppm (Tol4)) und acht Multipletts für die zugehörigen Aromatenprotonen, die zum Teil unter dem Lösungsmittelsignal lagen, im H,H-COSY Spektrum durch die Kopplung jedoch zuzuordnen waren (7.01 ppm (Tol1, ortho), 7.36 ppm (Tol1, meta), 6.73 ppm (Tol2, ortho), 6.93 ppm (Tol2, meta), 6.81 ppm (Tol3, ortho), 7.14 ppm (Tol3, meta), 7.09 ppm (Tol4, ortho), 7.80 ppm (Tol4, meta)). Die Protonensätze der beiden verschiedenen Cp-Liganden liegen bei 4.32, 5.13, 5.90, 5.94 ppm und bei 4.64, 4.86, 5.68, 6.24 ppm, die Signale zeigten jeweils das charakteristische Kopplungsmuster im H,H-COSY. Das Signal bei 4.93 ppm ist vermutlich dem Proton des Fulvenhenkels zuzuordnen, dies konnte jedoch nicht durch NMR-Experimente bestätigt werden. Unter den Cp-Signalen scheint darüber hinaus noch ein verbreitertes Signal bei 5.8-5.9 ppm zu liegen. Im Vergleich zu den Spektren der ebenfalls 4,4'-bipyridinverbrückten tetranuklearen Komplexe **54** und **55** zeigen diese beiden Spektren wesentlich eindeutiger zuzuordnende Signale für die Cyclopentadienylliganden und ihre Substituenten. Signale für den Liganden sind jedoch auch hier nicht vorhanden bzw. nicht sinnvoll zuzuordnen.

3.1.4.2 Molekülstrukturen

Die durch Übersichten einer THF-Lösung von **56** mit *n*-Hexan gewonnenen Einkristalle waren nicht von ausreichender Qualität für eine detaillierte Diskussion der resultierenden Kristallstruktur (**56a**). **56** wurde daher auch noch aus Toluol durch Übersichten mit *n*-Hexan kristallisiert und die Struktur bestimmt (**56b**), wobei andere Gitterkonstanten gefunden wurden. Die Qualität der aus Toluol gezüchteten Kristalle war jedoch nicht grundlegend besser. Da sich an den beiden Strukturen jedoch die große räumliche Freiheit der Reste, die je nach Kristallisationslösungsmittel im Festkörper eine völlig andere Anordnung einnehmen,

zeigt, sind die Strukturen zum Vergleich in Abb. 3-27 abgebildet, auch wenn sie nicht ausführlicher diskutiert werden sollen.

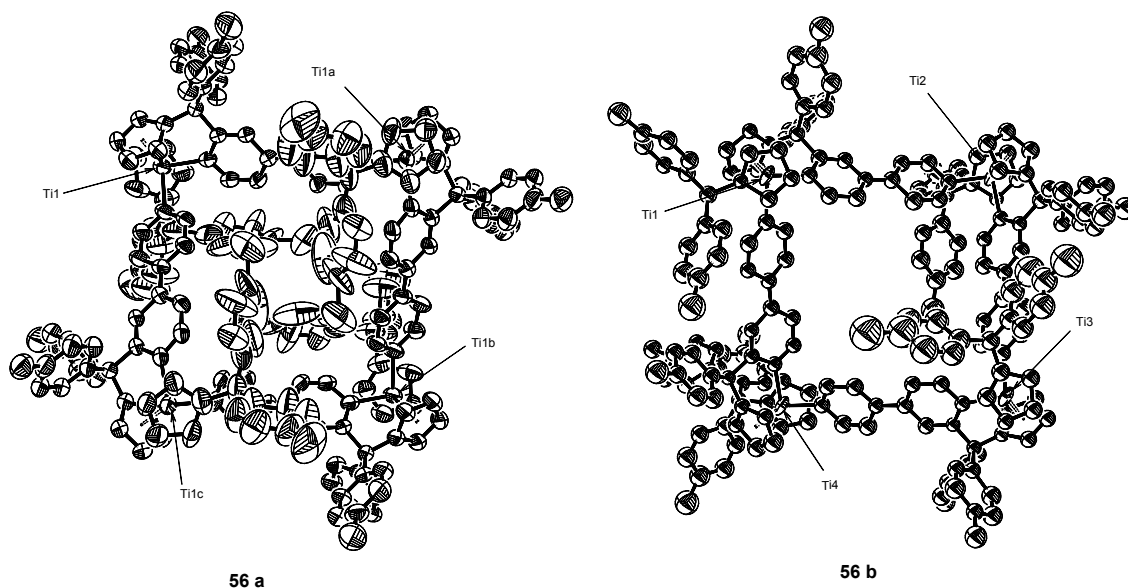


Abb. 3-27: Räumliche Lage der Tolyreste in **56** bei a) Kristallisation aus THF/ *n*-Hexan und b) Toluol/ *n*-Hexan.

Durch Überschichten einer Toluol-Lösung von **57** mit *n*-Hexan konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **57** gewonnen werden. Die Molekülstruktur von **57** ist in Abb. 3-28 dargestellt.

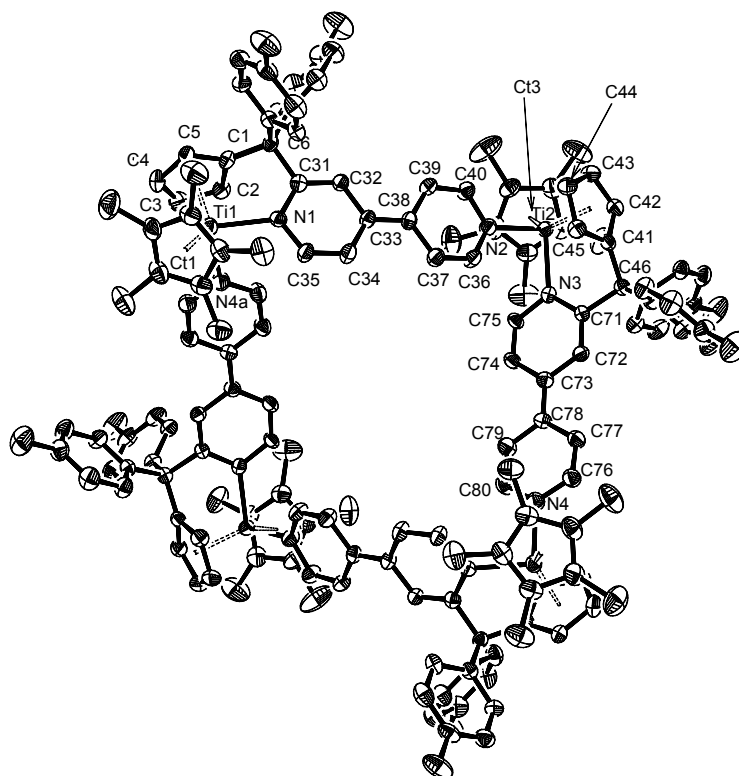


Abb. 3-28: Molekülstruktur von **57** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-N1 2.152(3), Ti1-N4a 2.246(3), Ti1-Ct1 2.125, Ti1-Ct2 2.052, Ti2-N3

2.149(3), Ti2-N2 2.255(3), Ti2-Ct3 2.121, Ti2-Ct4 2.059, N1-C31 1.376(5), N1-C35 1.381(4), N2-C36 1.347(5), N2-C40 1.362(5), N3-C75 1.382(5), N3-C71 1.383(4), N4-C76 1.351(5), N4-C80 1.369(5), C1-C2 1.420(5), C1-C5 1.420(5), C1-C6 1.521(5), C2-C3 1.407(6), C3-C4 1.392(6), C4-C5 1.408(6), C6-C31 1.532(4), C31-C32 1.367(5), C32-C33 1.436(5), C33-C34 1.412(5), C33-C38 1.420(5), C34-C35 1.365(5), C36-C37 1.356(5), C37-C38 1.435(5), C38-C39 1.413(5), C39-C40 1.364(5), C41-C42 1.408(5), C41-C45 1.442(5), C41-C46 1.510(5), C42-C43 1.410(5), C43-C44 1.420(6), C44-C45 1.406(5), C46-C71 1.538(5), C71-C72 1.366(5), C72-C73 1.428(5), C73-C78 1.413(5), C73-C74 1.432(5), C74-C75 1.351(5), C76-C77 1.364(5), C77-C78 1.435(5), C78-C79 1.415(5), C79-C80 1.366(5), N1-Ti1-N4a 87.49(11), Ct1-Ti1-Ct2 134.39 N3-Ti2-N2 87.72(11), Ct3-Ti2-Ct4 134.44. Ct2 = Schwerpunkt C1-C5, Ct4 = Schwerpunkt C41-C45. Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) -x, y, -z + 1.

57 kristallisiert in der Raumgruppe I2, pro Molekül **57** sind 11 Moleküle Toluol mit im Kristall enthalten. Die Cp*-Liganden liegen in **57** abwechselnd auf beiden Seiten des tetranuklearen Moleküls. Für Bindungslängen und -winkel zeigt der Komplex im wesentlichen dieselben Charakteristika wie die anderen 4,4'-bipyridinverbrückten Komplexe. Die N-Ti-N Bindungswinkel liegen mit über 87° noch etwas näher an einem 90°-Winkel, die Titanatome weichen jedoch in **57** recht stark von einer ebenen Anordnung ab. (Kap. 3.1.6) Auffällig ist, dass die Ti-N-Bindung in dem durch die C-C-Knüpfung entstandenen Titanacyclus signifikant kürzer ist (Mittelwert 2.151(3) Å) als die andere Ti-N-Bindung (Mittelwert 2.251(3) Å). Dies wird vermutlich durch die Sterik des Titanacyclus hervorgerufen. Eine Verkürzung der Ti-N-Bindung im Titanacyclus ist auch bei der qualitativ relativ schlechten Struktur von **56a** zu beobachten (Mittelwert Ti-N (Titanacyclus) 2.122(6) und Ti-N (frei) 2.231(6)), die hohen Standardabweichungen der Struktur **56b** erlauben hier keinen sinnvollen Vergleich. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb des Liganden zeigen in der Struktur von **57** keine Besonderheiten im Vergleich zu den anderen 4,4'-bipyridinverbrückten Komplexen.

3.1.5 Molekulare Rechtecke

Die Synthese der in den vorigen Kapiteln beschriebenen molekularen Quadrate mit verschiedenen Brückenliganden wirft die Frage auf, ob es auch möglich ist, gemischtverbrückte Komplexe zu synthetisieren. Bei der Verwendung verschieden langer Brückenliganden, z. B. Pyrazin und 4,4'-Bipyridin, würde sich dabei die Struktur eines „molekularen Rechtecks“ ergeben.^[50] Wie in Kap. 2.3.3 erläutert, gibt es bisher erst wenige solcher molekularen Rechtecke, da bei Umsetzungen von Eckenheiten mit einem äquimolaren Gemisch zweier verschiedener linearer Einheiten in 2:1:1 Stöchiometrie bisher nur die Bildung der beiden homoverbrückten Quadrate beobachtet wurde, nicht die der gemischtverbrückten Komplexe.^[49,50] Analog zu dieser Beobachtung erhält man auch bei der Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**16**) mit einem Gemisch aus Pyrazin und 4,4'-Bipyridin in einer $[\text{Cp}_2\text{Ti}] : \text{Pyrazin} : 4,4'\text{-Bipyridin}$ Zusammensetzung von 2:1:1 in THF lediglich Kristalle von **47**. Da **48** aus THF bei Raumtemperatur nicht auskristallisiert, kann das aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls entstandene **48** nicht als Feststoff isoliert werden. Auch bei der gleichzeitigen Umsetzung von Titan-Eckenheiten und verschiedenen Brückenliganden tritt also offensichtlich Selbstorganisation zu einem Gemisch der beiden molekularen Quadrate auf.

Die meisten erfolgreichen Synthesen molekularer Rechtecke basieren auf dem Einsatz grundsätzlich unterschiedlicher Brückenliganden für die beiden Seiten des Rechtecks, z. B. jeweils zwei μ -Oxo- oder μ -Chloridliganden und einen aromatischen *N*-Heterocyclus^[58,59,60] oder einen chelatisierenden und einen nichtchelatisierenden Liganden.^[62] Die Synthese molekularer Rechtecke mit zwei gleichartigen Brückeneinheiten, gelang Lu et al. durch Titration von 4,4'-bipyridin- bzw. *trans*-2,2-bis(4-pyridyl)ethylenverbrückten binuklearen Rheniumkomplexen mit Pyrazin bzw. 4,4'-Bipyridin in Ausbeuten um 15 %.^[57]

3.1.5.1 Synthesen und Eigenschaften

Wie die Synthese der bekannten molekularen Rechtecke erfordert auch die Synthese eines gemischtverbrückten Titanocenkomplexes eine zweistufige Synthese. Daher sollte zunächst der gezielte Einbau des ersten Brückenliganden in einen binuklearen Komplex erfolgen und anschließend die Reaktion mit der zweiten linearen Einheit. Die bereits synthetisierten binuklearen Komplexe der Oxidationsstufe +III, **43** und **44**, boten sich dabei für die Rolle der binuklearen Zwischenstufe an. Hier kann ein gezielter Einbau der ersten Brückeneinheit in

einen Komplex erfolgen, in dem die zweite Koordinationsstelle von einem Chloridliganden blockiert ist. Die anschließende Reaktion mit dem zweiten Brückenliganden muss auf diesem Weg dann mit einer reduktiven Abspaltung des Chlorids einhergehen. Die beiden möglichen Wege, die sich aus diesen Überlegungen ergeben, sind in Abb. 3-29 dargestellt.

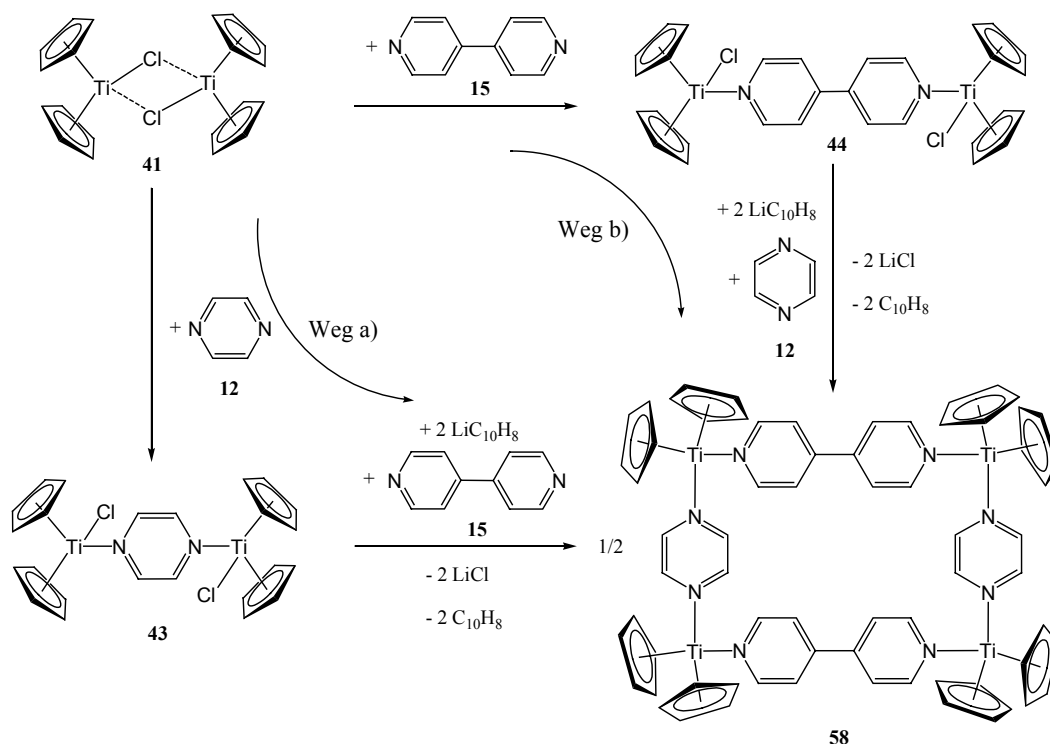


Abb. 3-29: Mögliche Synthesewege zur Darstellung des gemischtverbrückten Komplexes **58**.

Da bei der gesuchten Verbindung **58** mit einer ähnlich schlechten Löslichkeit zu rechnen war wie bei den molekularen Quadraten **47** und **48**, musste ein lösliches Reduktionsmittel verwendet werden, das bei der Reaktion kein lang andauerndes Rühren der Lösung erfordert und bei der Kristallisation und der Abtrennung des entstehenden Komplexes nicht stört. Da mit einer Dissoziation und mit der Möglichkeit eines Ligandenaustauschs zumindest bei den binuklearen Komplexen der Oxidationsstufe +III gerechnet werden musste, sollte das lösliche Reduktionsmittel darüber hinaus eine schnellere Reaktion ermöglichen als es bei einer Reduktion mit Magnesium, Natriumamalgam etc. möglich wäre. Der Versuch wurde daher mit Lithiumnaphthalid durchgeführt, das als Lösung definierter Konzentration hergestellt und eingesetzt wurde. Um eine Dissoziation von **43** und **44** und einen möglichen Austausch der Liganden vor oder nach der Reduktion zu verhindern, wurden Ligand und Reduktionsmittel in möglichst schneller Folge und bei tiefen Temperaturen ($< -78 \text{ }^\circ\text{C}$) zugegeben.

Führt man den zweiten Reaktionsschritt in dieser Art durch, so beobachtet man auf Zugabe des Lithiumnaphthalids zu einer Lösung aus **44** und Pyrazin (Weg b) das Auftreten einer violetten Farbe. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Filtrieren der Lösung, kristallisiert das molekulare Quadrat **47** aus, was dafür spricht, dass wiederum nur ein äquimolares Gemisch von **47** und **48** entstanden ist. Nutzt man dagegen Weg a) und reduziert **43** in Gegenwart von 4,4'-Bipyridin, so färbt sich die Lösung blauviolett und nach Erwärmen und Filtration kristallisieren im Verlauf von 48 Stunden nadelförmige, kupferfarbene glänzende Kristalle aus, deren Aussehen mit keinem der beiden molekularen Quadrate **47** und **48** identisch ist. Durch Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse der Kristalle konnte gezeigt werden, dass auf diesem Syntheseweg der gesuchte gemischtverbrückte Komplex **58** entsteht.

Der erfolgreiche Syntheseweg a) erwies sich als soweit vereinfachbar, dass ausgehend vom Titanocendichlorid weder $(Cp_2TiCl)_2$ (**41**) noch **43** isoliert werden müssen. Zu einer Reaktionslösung von Titanocendichlorid und Pyrazin in einer 2:1-Stöchiometrie wird 1 Äquivalent Lithiumnaphthalid gegeben, so dass **43** entsteht, anschließend werden bei tiefen Temperaturen in schneller Folge 4,4'-Bipyridin und das zweite Äquivalent Lithiumnaphthalid zugegeben. Dabei kann entweder nach dem ersten Reduktionsschritt auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt werden, oder die gesamte Reaktion wird bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Der Verlauf ist in Abb. 3-30 dargestellt.

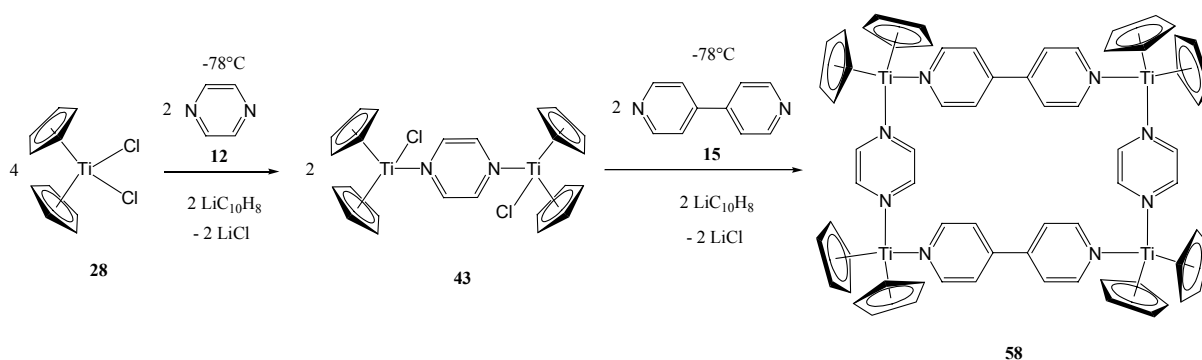


Abb. 3-30: Synthese von **58** ausgehend von Titanocendichlorid (**28**).

Die kristalline Ausbeute an **58** beträgt dabei 45 % bei einer Kristallisationszeit von 48 Stunden. Ebenso wie die molekularen Quadrate **47** und **48** ist der Komplex **58** schwer löslich, er schmilzt jedoch bei tieferen Temperaturen ($225\text{-}230\text{ }^\circ\text{C}$) als die entsprechenden pyrazin- bzw. bipyridinverbrückten Quadrate. Im EI-Massenspektrum ist wiederum kein Molekülpeak nachweisbar.

Die bei einer Konkurrenz von Pyrazin und 4,4'-Bipyridin um die Koordination ans Titanzentrum beobachteten Reaktionsabläufe sprechen dafür, dass Pyrazin der bevorzugte Ligand für Titanocen(II)einheiten ist. So erfolgt zum einen der Farbumschlag der Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ mit Pyrazin wesentlich schneller als bei der Umsetzung mit 4,4'-Bipyridin und bei Zugabe eines äquimolaren Gemischs beider Liganden beobachtet man zunächst nur die violette Farbe des pyrazinverbrückten Komplexes **47**. Im Verlauf der folgenden halben Stunde färbt sich die Lösung dann allmählich blauviolett, was auf die nachfolgende Bildung des blauen 4,4'-bipyridinverbrückten Komplexes **48** zurückzuführen ist. Dass aus diesem Reaktionsgemisch nur die Kristallisation der Pyrazinverbindung **47** beobachtet wird, nicht die des gemischtverbrückten Komplexes **58** spricht dafür, dass die beiden Komplexe **47** und **48** keine Ligandenaustauschreaktion zu dem gemischtverbrückten Komplex eingehen.

Dass die bevorzugte Koordination des Pyrazins an Titanocen(II)fragmente nicht nur kinetisch durch eine schnellere Reaktion des Pyrazins bedingt ist, sondern auch zu dem thermodynamisch stabileren Komplex führt, zeigt sich daran, dass sich Kristalle von **58** in einer pyrazinhaltigen THF-Lösung allmählich auflösen und zu **47** umwandeln. Nach zwei Wochen sind aus einer Suspension von 1.5 mmol **58** und 1.5 mmol Pyrazin sämtliche kupferglänzenden nadelförmigen Kristalle von **58** verschwunden und das IR-Spektrum der neu auskristallisierten, anders geformten und andersfarbige Kristalle belegt die vollständige Umwandlung zu **47**. Die für **58** charakteristischen Banden bei 1597, 1204 und 963 cm^{-1} sind im Produktspektrum nicht zu beobachten, stattdessen findet sich das für **47** charakteristische Bandenmuster. Mit 4,4'-Bipyridin dagegen erfolgt in einem analogen Versuch keine Reaktion, Pyrazin wird also offensichtlich nicht gegen 4,4'-Bipyridin ausgetauscht.

Diese Beobachtungen erklären auch, warum der Weg über **44** als Zwischenprodukt nicht zur Entstehung von **58** führt. Das Vorhandensein freier Pyrazinmoleküle bewirkt hier offensichtlich einen Austausch der 4,4'-Bipyridinliganden in **58** gegen Pyrazin, solange noch ausreichend Pyrazin in der Lösung vorhanden ist. Reduziert man dagegen **43** in Gegenwart von 4,4'-Bipyridin, findet kein unerwünschter Ligandenaustausch statt, da kein freies Pyrazin vorhanden ist. Auf Abspaltung des Chlorids erfolgt daher gezielt die Koordination des 4,4'-Bipyridin an die freigewordene Koordinationsstelle. Der bereits koordinierte Pyrazinligand wird nicht angegriffen. Ein zwischenzeitlicher Überschuss an freiem Pyrazin ist also bei der Synthese des gemischtverbrückten Komplexes zu vermeiden, da er einen gezielten nacheinander erfolgenden Einbau beider Liganden unmöglich macht.

Die Synthese eines analogen gemischtverbrückten Komplexes mit $t\text{-BuCp}$ -Liganden gelingt auf demselben Syntheseweg wie er für **58** in Abb. 3-30 dargestellt ist, wenn man statt unsubstitu-

iertem Titanocendichlorid $t\text{-BuCp}_2\text{TiCl}_2$ als Edukt einsetzt. Da die funktionalisierten Cp-Liganden hier ebenso wie bei den homoverbrückten Komplexen eine erhöhte Löslichkeit bewirken, muss durch Abdestillieren des Lösungsmittels, Lösen des Rückstandes in Toluol und anschließende Filtration eine Abtrennung vom Lithiumchlorid stattfinden. Durch Zugabe von *n*-Hexan zur Toluol-Lösung kann der Komplex auskristallisiert werden. Die nadelförmigen Kristalle von **59** zeigen ebenfalls Kupferglanz und sind in aromatischen Lösungsmitteln und THF löslich.

Bei der Synthese von **59** beobachtet man, dass nach dem ersten Reduktionsschritt eine braune Lösung entsteht, die sich erst bei Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tief grün färbt. Da das im Festkörper dimer vorliegende Monochlorid $(t\text{-BuCp}_2\text{TiCl})_2$ eine braune Farbe besitzt, zeigt der Farbwechsel vermutlich an, dass der zu **43** analoge pyrazinverbrückte, binukleare Komplex erst bei tiefen Temperaturen vorliegt und bei Raumtemperatur in dimeres oder monomeres *t*-Butyltitanocenmonochlorid und freien Liganden dissoziiert. Ein ähnliches Gleichgewicht liegt vermutlich auch bei **43** vor, auch hier ist auf Abkühlen eine Intensivierung der grünen Farbe zu beobachten, jedoch kein so deutlicher Farbwechsel.

Das ^1H -NMR-Spektrum des molekularen Rechtecks **59** zeigt nur zwei scharfe Signale bei 1.19 ppm und 1.44 ppm. Darüber hinaus sind noch schwächere, stark verbreiterte Signale bei 4.1 ppm, 6.2 ppm 7.9 ppm und 8.9 ppm und 10.8 ppm zu beobachten. Scharfe Signale, die durch Intensität und Kopplung im H,H-COSY eindeutig den Cp-Protonen zuzuordnen sind, wie sie bei dem pyrazinverbrückten Komplex **53** beobachtet werden, fehlen hier jedoch völlig.

3.1.5.2 Molekülstrukturen

Die aus der THF-Reaktionslösung von **58** kristallisierenden, nadelförmigen Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet, so dass die Struktur des Komplexes bestimmt werden konnte. Die Molekülstruktur von **58** ist in Abb. 3-31 abgebildet. Einkristalle von **59** konnten durch Umkristallisation aus Benzol erhalten werden. Die Molekülstruktur von **59** ist in Abb. 3-32 dargestellt.

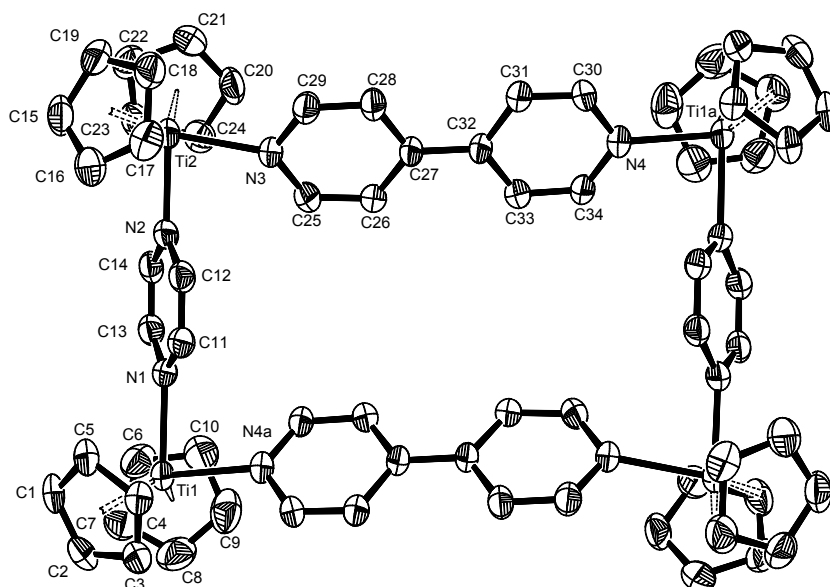


Abb. 3-31: Molekülstruktur von **58** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ti1-N1 2.166(4), Ti1-N4a 2.215(4), Ti1-Ct1 2.111, Ti1-Ct2 2.068, Ti2-Ct3 2.095, Ti2-Ct4 2.094, Ti2-N2 2.128(4), Ti2-N3 2.220(4), N1-C13 1.375(6), N1-C11 1.385(6), N2-C14 1.379(6), N2-C12 1.396(6), N3-C29 1.353(6), N3-C25 1.359(6), N4-C30 1.352(7), N4-C34 1.356(6), C11-C12 1.359(7), C13-C14 1.351(7), C25-C26 1.371(7), C26-C27 1.426(7), C27-C28 1.425(7), C27-C32 1.432(7), C28-C29 1.359(7), C30-C31 1.347(7), C31-C32 1.427(7), C32-C33 1.411(7), C33-C34 1.363(7), N1-Ti1-N1a 83.68(15), N2-Ti2-N3 84.10(15), Ct1-Ti-Ct2 131.48, Ct3-Ti2-Ct4 131.00. Ct1 = Schwerpunkt C1-C5, Ct2 = Schwerpunkt C6-C10, Ct3 = Schwerpunkt C15-C19, Ct4 = Schwerpunkt C20-C24. Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) $x - y + 1, -y + 2, -z + 2/3$.

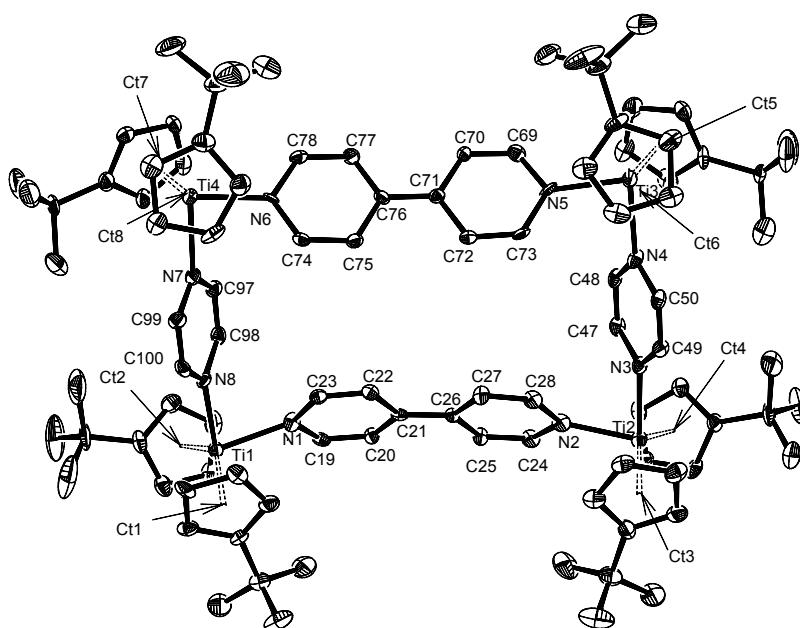


Abb. 3-32: Molekülstruktur von **59** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ti1-N8 2.121(5), Ti1-N1 2.204(5), Ti1-Ct1 2.104, Ti1-Ct2 2.093, Ti2-N2 2.153(5), Ti2-N3 2.155(6), Ti2-Ct3 2.100, Ti2-Ct4 2.088, Ti3-N4 2.126(6), Ti3-N5 2.192(5), Ti3-Ct5 2.115,

Ti3-Ct6 2.098, Ti4-N7 2.161(6), Ti4-N6 2.186(5), Ti4-Ct7 2.113, Ti4-Ct8 2.094, N1-C19 1.364(8), N1-C23 1.379(7), N2-C28 1.391(8), N2-C24 1.411(7), N3-C47 1.367(8), N3-C49 1.385(7), N4-C50 1.396(8), N4-C48 1.402(7), N5-C69 1.359(8), N5-C73 1.399(7), N6-C74 1.366(8), N6-C78 1.397(7), N7-C99 1.374(8), N7-C97 1.379(8), N8-C98 1.392(7), N8-C100 1.398(8), C19-C20 1.397(8), C20-C21 1.410(8), C21-C22 1.422(8), C21-C26 1.431(7), C22-C23 1.390(8), C24-C25 1.377(8), C25-C26 1.416(8), C26-C27 1.422(8), C27-C28 1.380(8), C47-C48 1.346(9), C49-C50 1.346(9), C69-C70 1.387(8), C70-C71 1.409(8), C71-C79 1.425(8), C71-C76 1.445(7), C72-C73 1.383(8), C74-C75 1.390(8), C75-C76 1.426(8), C76-C77 1.399(9), C77-C78 1.387(8), C97-C98 1.347(9), C99-C100 1.351(9), N8-Ti1-N1 84.82(18), Ct1-Ti1-Ct2 134.66, N2-Ti2-N3 82.51(19), Ct3-Ti2-Ct4 134.36, N4-Ti3-N5 84.75(18), Ct5-Ti3-Ct6 134.16, 84.76(19), N7-Ti4-N6 83.08(18), Ct7-Ti4-Ct8 134.00

58 kristallisiert in der Raumgruppe $P3_121$ und enthält im Kristall acht Moleküle THF pro Molekül **58**. **59** kristallisiert mit 7 Molekülen Benzol in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In **58** und **59** ist jedes Titanatom von jeweils einem Pyrazin und einem 4,4'-Bipyridinmolekül koordiniert. Mit den verschieden langen Brückenliganden und der planaren Anordnung der Titanatome ergibt sich für die Komplexe daher eine Rechteckstruktur mit den für die jeweiligen Brückenliganden typischen Ti-Ti Abständen (vgl. Kap. 3.1.6). Die Winkel am Titan liegen mit $83.68(15)^\circ$ und $84.10(15)^\circ$ bei **58** und $84.82(18)^\circ$, $82.51(19)^\circ$, $84.75(18)^\circ$ und $83.08(18)^\circ$ in **59** in demselben Bereich wie bei den homoverbrückten Quadraten. Die 4,4'-Bipyridinliganden weichen von der Ti-Ti-Verbindungsline zur Mitte des Komplexes hin ab. Die Ti-N-Bindungslängen liegen mit einer durchschnittlichen Bindungslänge von $\text{Ti-N(Pyrazin)} = 2.147(4) \text{ \AA}$ und $\text{Ti-N(4,4'-Bipyridin)} = 2.218(4) \text{ \AA}$ bei **58** und $\text{Ti-N(Pyrazin)} = 2.14(6) \text{ \AA}$ und $\text{Ti-N(4,4'-Bipyridin)} = 2.184(5) \text{ \AA}$ bei **59** nahe an denen der jeweiligen homoverbrückten Verbindungen und sind signifikant unterschiedlich. Die Bindungslängen innerhalb der beiden Liganden sind im Vergleich zu denen in den homoverbrückten Quadraten **47** und **48** kaum verändert.

3.1.6 Vergleichende Diskussion der Molekül- und Festkörperstrukturen

Bei der Umsetzung von Titanocen(II)einheiten mit linearen Brückenliganden entstehen die in den vorigen Kapiteln beschriebenen mehrkernigen Komplexe. Abhängig von der Größe des Brückenliganden ergeben sich binukleare und tetranukleare Einheiten unterschiedlicher Ausdehnung. Die räumliche Anordnung der durch die Brückenliganden verbundenen Titanatome unterscheidet sich in den tetranuklearen Komplexen stark. Die durchschnittlichen Abstände zwischen den Titanatomen liegen in den verschiedenen pyrazinverbrückten Titan(II)komplexen in dem engen Bereich von 7.199 Å bis 7.219 Å, die der 4,4'-bipyridinverbrückten Komplexe liegen zwischen 11.38 Å im binuklearen Titan(II)komplex **46** und 11.68 Å im binuklearen Titan(III)komplex **44**. Am geringsten sind die Ti-Ti-Abstände im tetrazinverbrückten Komplex mit 6.691 Å.

Bei den tetranuklearen Komplexen liegen die N-Ti-N Bindungswinkel in allen Verbindungen unter 90°. Trotz der relativ geringen Unterschiede zwischen den N-Ti-N-Winkeln der einzelnen Komplexe reicht die Variation der räumlichen Anordnung der Titanatome von einer fast planaren Lage bis zu einer nahezu tetraederischen Anordnung der vier Titanzentren. Für das Ausmaß dieser räumlichen Verzerrung der molekularen Quadrate sind nicht die N-Ti-N-Winkel entscheidend, sondern die Ti-Ti-Ti-Winkel, die von den Verbindungslinien der Titanatome eingeschlossen werden: Je weiter die vier Ti-Ti-Ti-Winkel von 90° abweichen, desto stärker weicht der Komplex von der Planarität ab. Für die Winkelsumme des durch die Verbindung der vier Titanatome erzeugten räumlichen Vierecks gilt daher: Bei einer planaren Lage wird das Maximum der Winkelsumme von 360° erreicht, jede räumliche Verzerrung der Lage der vier Eckpunkte führt dagegen zu einer Verringerung der Winkelsumme.

Die mittleren N-Ti-N-Bindungswinkel, die Ti-Ti-Ti-Winkel und ihre Winkelsumme für den gesamten Komplex sind in Tab. 3-1 aufgelistet. Das bezifferte Titanatom gibt dabei den Scheitel des jeweiligen Winkels an.

Tab. 3-1: Abstände und Winkel in den tetranuklearen Komplexen.

Komplex	Ligand	Ti-Ti Abstand [Å]	N-Ti-N-Winkel [°]	Ti-Ti-Ti Winkel [°]	Σ Ti-Ti-Ti- Winkel [°]
49	Tetrazin	6.691	Ti1 84.3(3)	Ti1 71.24	285.0
47	Pyrazin	7.199	Ti1 84.35(2) Ti2 84.26(2)	Ti1 90.23 Ti1 89.72	359.9
52	Pyrazin	7.203	Ti1 86.2(3) Ti2 86.6(3)	Ti1 88.42 Ti2 88.97	354.8
53	Pyrazin	7.203	Ti1 84.30(10) Ti2 85.08(10) Ti3 83.18(10) Ti4 84.36(10)	Ti1 89.81 Ti2 89.53 Ti3 90.27 Ti4 89.67	359.3
58	Pyrazin	7.203 11.52	Ti1 83.68(15) Ti2 84.10(15)	Ti1 87.29 Ti2 91.45	357.5
59	Pyrazin 4,4'-Bipyridin	7.219 11.38	Ti1 84.82 Ti2 82.51 Ti3 84.75 Ti4 83.08	Ti1 92.23 Ti2 87.90 Ti3 91.97 Ti4 87.68	359.8
48a	4,4'-Bipyridin	11.59	Ti1 84.83(6)	Ti1 89.75	359.0
48b	4,4'-Bipyridin	11.50	Ti1 83.0(4) Ti2 83.8(4)	Ti1 67.17 Ti2 68.92	272.2
54	4,4'-Bipyridin	11.50	Ti1 84.3(2) Ti2 82.86(14) Ti3 88.2(2) Ti2a 82.86(14)	Ti1 97.35 Ti2 82.95 Ti3 96.76 Ti2a 82.95	360.0
55	4,4'-Bipyridin	11.52	Ti1 83.7(13) Ti2 83.3(14) Ti3 83.6(13) Ti4 83.2(13)	Ti1 86.90 Ti2 88.83 Ti3 87.76 Ti4 89.09	352.6
57	4,4'-Bipyridin	11.42	Ti1 87.49(11) Ti2 87.72(11)	Ti1 75.69 Ti2 79.10	309.6
44	4,4'-Bipyridin	11.68	-	-	-
46	4,4'-Bipyridin	11.38	-	-	-

Die Ti-Ti-Ti-Winkelsummen der pyrazin- bzw. tetrazinverbrückten Komplexe **47** und **49** zeigen, dass die beiden Komplexe trotz des geringen Unterschiedes im molekularen Aufbau und trotz der fast gleichen N-Ti-N-Bindungswinkel unterschiedliche räumliche Strukturen annehmen. **47** besitzt eine fast planare Anordnung der Titanatome mit einer Winkelsumme nahe bei

360°, in **49** hingegen bilden sie einen verzerrten Tetraeder, und die Winkelsumme beträgt hier nur 285.0°. In Abb. 3-33 ist eine Seitenansicht beider Komplexe dargestellt, die die unterschiedliche Anordnung zeigt. Die Cp-Ringe sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

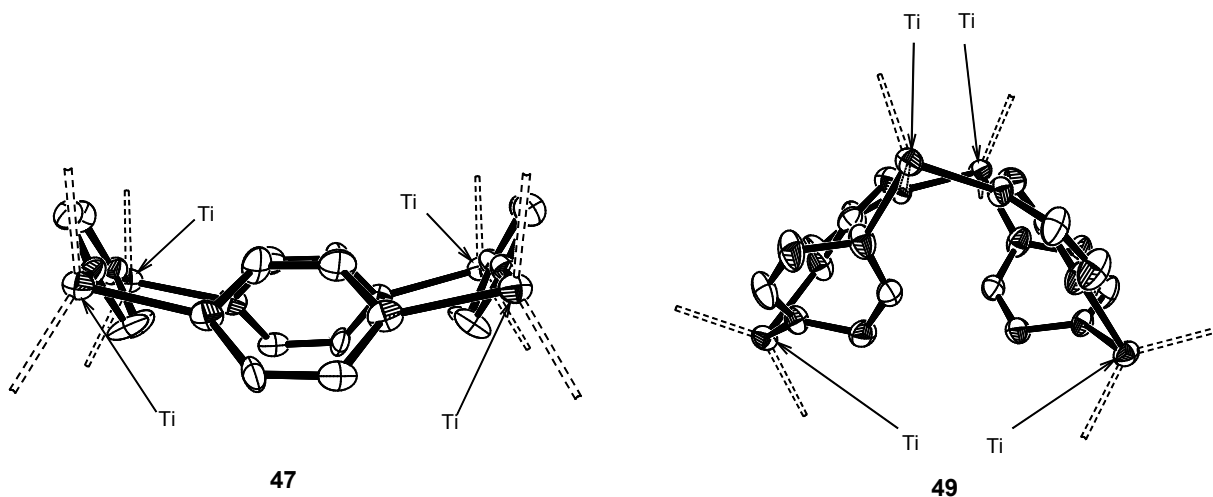


Abb. 3-33: Räumliche Anordnung der Titanatome in **47** und **49**.

Nicht nur bei einem Wechsel des Brückenliganden, sondern auch bei einem Wechsel des Kristallisationslösungsmittels kann bei den tetranuklearen Komplexen eine völlig andere Raumstruktur im Festkörper gefunden werden. Eine ähnlich variable Anordnung der Atome zeigt sich nämlich, wenn man **48** aus Tetralin (**48a**) und aus Toluol (**48b**) kristallisiert. Hier ist in beiden Fällen Lösungsmittel in die Kristallstruktur eingebaut (4 Moleküle Tetralin in **48a** und 1 Molekül Toluol in **48b**), und der Komplex zeigt je nach Kristallisationslösungsmittel sehr unterschiedliche räumliche Anordnungen. Abb. 3-34 zeigt die Anordnung der Titanatome in **48a** und **48b** in der Seitenansicht auf die tetranuklearen Einheiten.

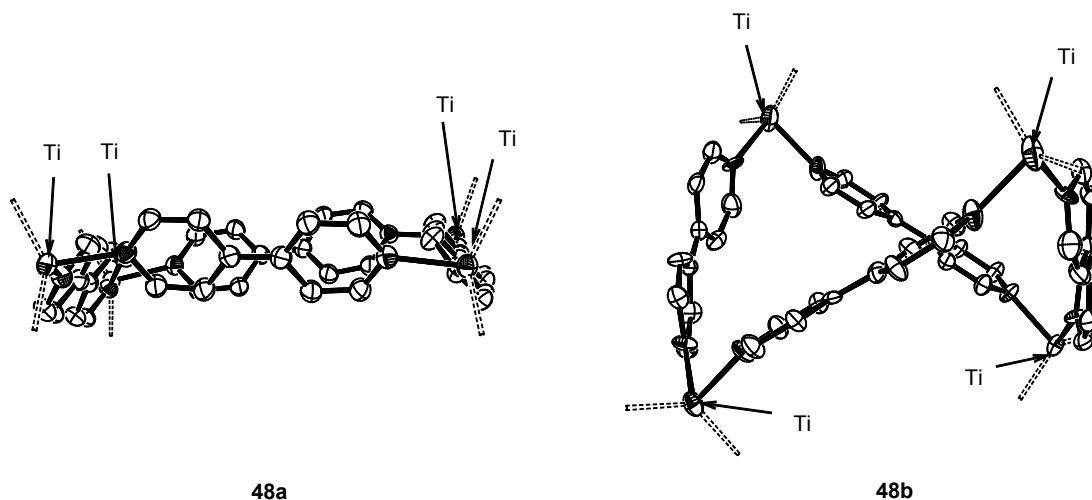


Abb. 3-34: Räumliche Anordnung der Titanatome in **48a** (Kristallisation aus Tetralin) und **48b** (Kristallisation aus Toluol).

Das Toluolmolekül in **48b** liegt im Innenraum des räumlich verzerrten Quadrats. In **48a** liegen die molekularen Quadrate regelmäßig hintereinander und bilden mit ihren freien Innenräumen Kanäle, die von den Tetralinmolekülen ausgefüllt werden. Abb. 3-35 zeigt die Kanalstruktur des Komplexes beim Blick entlang der c-Achse.

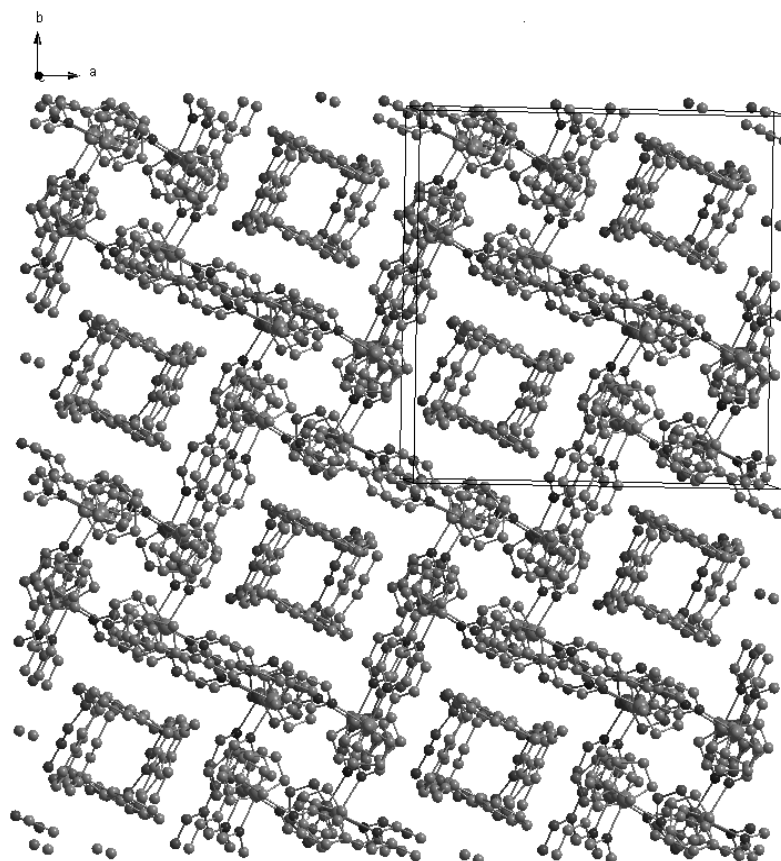


Abb. 3-35: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **48a**.

Die unterschiedlichen Strukturen von **48a** und **48b** je nach verwendetem Kristallisationslösungsmittel zeigen, wie entscheidend der Einbau von Lösungsmittelmolekülen in die Kristallstruktur und daraus resultierende Packungseffekte für die Raumstrukturen der Komplexes sind. Abgesehen von dem Tetrazinkomplex **49** und dem Pyrazinkomplex **52** kristallisiert keiner der diskutierten tetranuklearen Komplexe ohne Lösungsmittelmoleküle. Ihr Anteil reicht dabei bis zu über 30 % bei z. B. 11 Molekülen THF, die pro einem tetranuklearen Molekül von **55** mit auskristallisieren und 8 Molekülen THF, die pro Molekül **58** in der Kristallstruktur zu finden sind. Die Ergebnisse der Elementaranalysen belegen einen vollständigen Verlust dieses Kristalllösungsmittels im Hochvakuum.

Die Pulverdiffraktogramme von **47** und **58**, die nach Trocknen der Substanz im Hochvakuum aufgenommen wurden, zeigen nur noch amorphes Material. Bei diesen Komplexen bricht also

die geordnete Raumstruktur mit dem Entfernen des Lösungsmittels vollkommen zusammen, und dies gilt vermutlich auch für die anderen stark lösungsmittelhaltigen Komplexe. Führt man dagegen Pulvermessungen an Proben durch, die ohne Trocknen der Substanz abgefüllt wurden, erhält man Diffraktogramme, die mit den aus der Einkristallstruktur berechneten übereinstimmen. Die Identität der isolierten Fraktionen mit den durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmten Aufbau der Verbindung kann so bestätigt werden. Abb. 3-36 zeigt das berechnete und das gemessene Diffraktogramm für lösungsmittelhaltige Proben von **47**.

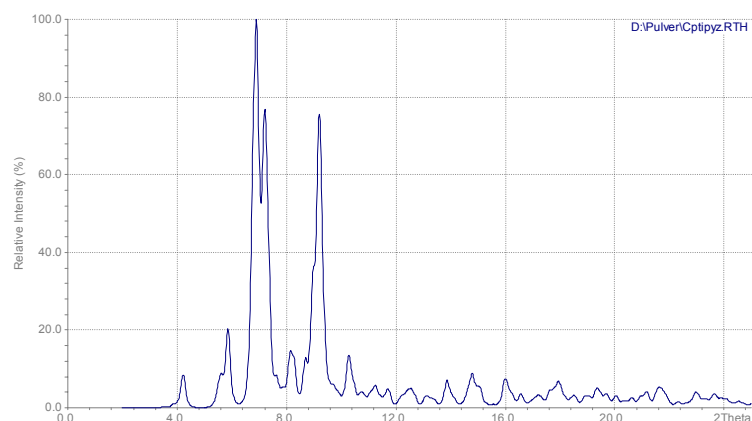


Abb. 3-36: Aus der Einkristallstruktur berechnetes Pulverdiffraktogramm von **47**.

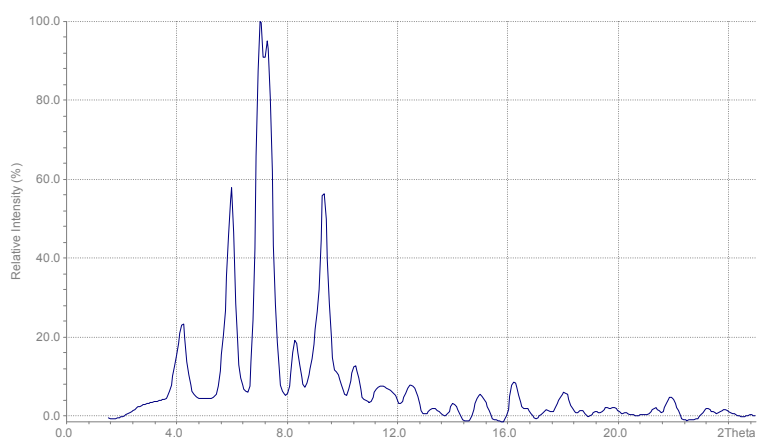


Abb. 3-37: Gemessenes Pulverdiffraktogramm von **47**.

Die Strukturen der heterocyclenverbrückten Titankomplexe zeigen, dass die tetranuklearen Komplexe im Festkörper in manchen Fällen von einer planaren Lage der Metallzentren erheblich abweichen. Diese Abweichung der molekularen Quadrate mit Titanoceneinheiten

von der idealen quadratischen Geometrie ist dabei wesentlich größer, als es bei Komplexen mit quadratisch-planar oder oktaedrisch koordinierter später Übergangsmetalle beobachtet wird.^[48,49,50] Je nach verbrückendem Ligand und Lösungsmittel kann die Anordnung der Titanzentren in den Titankomplexen in einem weiten Bereich variieren. Der N-Ti-N-Bindungswinkel am Titan ist hierfür jedoch offensichtlich nicht entscheidend.

3.1.7 Diskussion der elektronischen Struktur

Für Titan(II)verbindungen (d^2) werden sowohl diamagnetische als auch paramagnetische Zustände gefunden. So ist das „freie Titanocen“ ($\text{Ti}(\eta^5\text{-CpMe}_4\text{SiMe}_2t\text{-Bu})_2$) paramagnetisch,^[20] während $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ diamagnetisch ist.^[78] Besitzt ein π -Akzeptorligand Orbitale geeigneter Symmetrie, kann in einer π -Rückbindung Elektronendichte von dem niedervalenten Titan auf den Liganden übertragen werden ($\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$,^[78] $\text{Cp}_2\text{TiP}(\text{Ph}_3)_2$ ^[18]). Durch die Symmetrie von Liganden- und Metallorbitalen ist bei einigen redoxaktiven Liganden nur eine eingeschränkte Überlappung der Orbitale möglich, so dass eine Elektronenübertragung in ein unbesetztes Ligandenorbital und eine mehr oder minder wirksame Kopplung zwischen räumlich getrennten Elektronen auftritt. Hierbei werden sowohl Singulett- als auch Triplett-Grundzustände beobachtet (2,2'-Bipyridin-Komplexe, s. Kap. 2.1). Bei vielen binuklearen N_2 -verbrückten Komplexen resultiert aufgrund der elektronischen Kopplung über die Orbitale des Liganden trotz ungerader Elektronenzahl an den Titanzentren ein diamagnetisches Verhalten der Komplexe.^[2]

Auch für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten heterocyclenverbrückten Komplexe ergibt sich daher eine Reihe von Möglichkeiten, die über die bisherige Betrachtung als Komplexe der formalen Oxidationsstufe +II hinausgehen.

Aufgrund der Verwandtschaft der Liganden stellt sich die Frage, ob bei den Tetrazin-, Pyrazin- und besonders den 4,4'-Bipyridinkomplexen eine zu den Komplexen des 2,2'-Bipyridins analoge Elektronenübertragung vom Metall auf den Liganden stattfindet. Einen grundlegenden Einblick in die Möglichkeit einer solchen Redoxreaktion zwischen Metallfragment und Ligand geben die elektrochemischen Daten der Reaktionspartner.^[47] Wie in Kap. 2.2.2 und 2.3.2 erläutert, muss bei der Argumentation mit den cyclovoltammetrisch ermittelten Daten für die Halbstufenpotenziale der Verbindungen bedacht werden, dass ein direkter Vergleich der Werte und eine Gleichsetzung mit den Redoxpotenzialen nur mit Einschränkungen möglich ist. Mit ausreichender Sicherheit kann man jedoch sagen, dass eine Titanoceneinheit der Oxidationsstufe +III also z. B. $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ kein Elektron auf einen koordinierten Pyrazin- oder 4,4'-Bipyridinliganden übertragen kann, da das entsprechende Potenzial mit ca. -0.8 V zu hoch liegt, und die Reduktionskraft der Titan(III)verbindung mithin nicht ausreichen würde, um den Liganden zu reduzieren ($E_{1/2}$ von Pyrazin -1.569 V und von 4,4'-Bipyridin -1.305 V). Allenfalls bei dem sehr leicht reduzierbaren Tetrazin wäre eine Elektronenübertragung auch durch eine Titan(III)verbindung denkbar ($E_{1/2}$ von Tetrazin -0.292 V). Für die Komplexe **43**

und **44** ist also von Komplexen auszugehen, deren d-Elektronen tatsächlich am Titan lokalisiert sind, was mit der bei Titan(III)-verbindungen oft beobachteten grünen Farbe der Verbindung im Festkörper und in Lösung übereinstimmt. Ebenso sprechen die beobachtete Dissoziation der Komplexe und die Ti-N-Bindungslänge von **44**, die mit 2.285(2) Å über allen anderen hier beobachteten Ti-N-Bindungslängen liegt, für eine schwache Ti-N-Bindung ohne Beteiligung einer Rückbindung.

Eine andere Situation ergibt sich aus den Redoxpotenzialen, wenn ein heterocyclischer Ligand an ein Titanocenfragment der Oxidationsstufe +II gebunden ist. Mit ca. 2.1 V liegt das Redoxpotenzial des Cp₂Ti(II)-Fragments in einem Bereich, der die Reduktion aller der eingesetzten Heterocyclen außer Pyridin erlauben sollte. Dieses stellt mit seinem etwa gleich großen Potenzial einen Grenzfall dar. Da für den 2,2'-Bipyridinkomplex des Titanocens die Reduktion des Liganden durch das Titanocen(II)fragment durch magnetische und ESR-spektroskopische Untersuchungen belegt ist, kann man das Potenzial des 2,2'-Bipyridins als gesicherten Vergleichswert heranziehen: Für alle leichter reduzierbaren Heterocyclen, deren Halbstufenpotenziale unter dem des 2,2'-Bipyridin mit -1.602 V liegen, sollte man erwarten können, dass hier ebenfalls eine Elektronenübertragung stattfindet. Da bei einigen Heterocyclen mit höheren Potenzialen als dem des 2,2'-Bipyridins durch die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten C-C-Kopplungen ebenfalls eindeutig eine Reduktion des Liganden durch das Titanocen(II)fragment belegt wurde (vgl. Kap. 3.2), kann man sogar eine Übertragung von Elektronen auf heterocyclische Liganden mit einem geringeren Potenzial als dem des Pyrimidin mit -1.822 V annehmen.

Aufgrund der elektrochemischen Daten muss bei den tetranuklearen Komplexen mit Pyrazin, 4,4'-Bipyridin und Tetrazin als Liganden also davon ausgegangen werden, dass analog zu den 2,2'-Bipyridinkomplexen eine Elektronenübertragung vom Metallzentrum auf den Liganden stattfindet. Bei dem binuklearen, 4,4'-bipyridinverbrückten Titan(II)komplex **46** wäre durch die hier vorliegende 2:1-Zusammensetzung von Cp*₂Ti-Einheiten zu 4,4'-Bipyridin auch eine Zwei-Elektronen-Reduktion denkbar.

Die Strukturen, die sich in Analogie zu den chinoiden Systemen durch Ein-Elektronen- und Zwei-Elektronen-Reduktion von Pyrazin und 4,4'-Bipyridin ergeben, sind in Abb. 3-38 wiedergegeben.^[80]

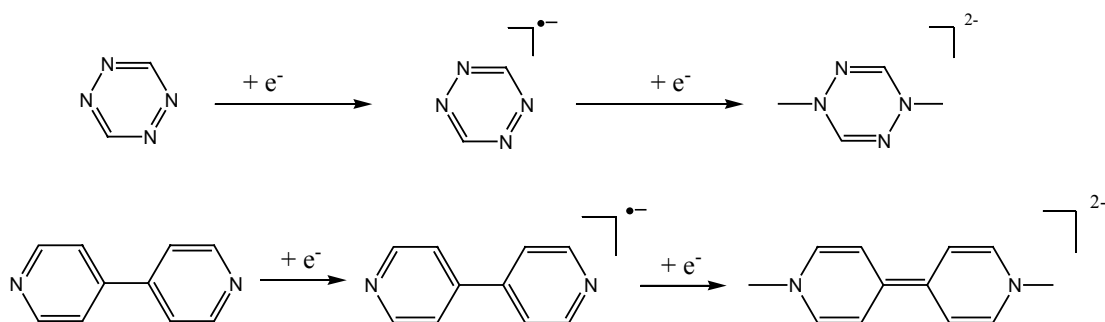


Abb. 3-38: Reduktion von Tetrazin und 4,4'-Bipyridin

Bei Pyrazin, Tetrazin und 4,4'-Bipyridin ist eine besondere Stabilität der radikal-anionischen Spezies, die im ersten Reduktionsschritt gebildet wird, beobachtet worden.^[42,74,94] Zwei-Elektronen-Reduktionen des Pyrazins und 4,4'-Bipyridins sind dagegen energetisch ungünstig, und die entsprechenden Dihydroverbindungen sind nicht isolierbar. Berechnungen zeigen, dass 1,4-Dihydropyrazin eine Bootkonformation annehmen würde, um einem antiaromatischen 8-Elektronenzustand auszuweichen.^[80,81] Durch Stabilisierung mit Trimethylsilylresten können die reduzierten Dihydroverbindungen jedoch synthetisiert werden. Sowohl die entsprechende Pyrazin- als auch die 4,4'-Bipyridinverbindung sind jedoch stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich und werden bei Kontakt mit Luft sofort oxidiert.^[82] Dihydrotetrazine dagegen sind durch Reduktion des kaum noch aromatischen Tetrazins leicht zu erhalten.^[74]

Die im ersten Reduktionsschritt erhaltenen Radikalanionen von Tetrazin, Pyrazin und 4,4'-Bipyridin sind mit Hilfe der ESR-Spektroskopie ausführlich untersucht worden, und es sind zahlreiche Komplexe mit Hauptgruppen- und Nebengruppenelementen bekannt, die von den Radikalanionen gebildet werden.^[74,80,83,94] Einige der stabilen zwei-Elektronen-reduzierten Spezies sind mit NMR-Spektroskopie und Photoelektronenspektroskopie untersucht worden.^[84] Die hierbei gefundene Hochfeldverschiebung der Protonensignale des Pyrazins von 8.64 ppm im Aromaten zu 4.64 ppm in der reduzierten Spezies belegt die Antiaromatizität in dem planaren N,N'-bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin.

Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten tetranuklearen Komplexe bietet die Molekülstruktur im Festkörper eine wichtige Grundlage bei der Untersuchung der elektronischen Struktur. Voraussetzung für eine Argumentation auf Basis der Struktur im Festkörper ist das Vorhandensein von Bindungslängen oder -winkeln, die sensibel auf die Elektronenverteilung im Komplex reagieren, d. h. bei Aufnahme oder Abgabe von Elektronen eine deutliche Veränderung zeigen, und nicht zu stark durch Packungseffekte beeinflusst werden. Dies trifft bei den eingesetzten Liganden z. B. für die C-C-Bindung zwischen den beiden Ringen im 4,4'-

Bipyridin zu. Die Verkürzung der zur C4-C4'-Bindung im 4,4'-Bipyridin analogen interplanaren Bindung ist in der Literatur bei 2,2'-Bipyridinkomplexen und 2,2'-Bipyrimidinkomplexen als Beleg für eine Reduktion herangezogen worden. Die beobachtete Verkürzung liegt hier bei z. B. 0.083 Å in einem Fe(0)-2,2'-Bipyridin-Komplex und 0.142 Å in einem Ytterbium(II)-Komplex des 2,2'-Bipyrimidins.^[85,86,87] Beim 4,4'-Bipyridin ist außerdem die Größe des interplanaren Winkels aussagekräftig. Eine vollständige Zwei-Elektronen-Reduktion würde, wie Abb. 3-38 zeigt, zu einer Doppelbindung zwischen den Ringen und damit zu einem Winkel von 0° zwischen den Ringebenen führen.

Im Tetrazin ist vor allem die N-N-Bindung sensibel für eine Reduktion. Sie verlängert sich auf Aufnahme von Elektronen hin oft eindeutig in Richtung einer Einfachbindung und wird daher in der Literatur herangezogen, um den radikal-anionischen Charakter der Tetrazineinheit in Komplexen mit Tetrazin oder funktionalisierten Tetrazinliganden zu belegen.^[88,89] Pyrazin dagegen zeigt nur geringfügige Änderungen bei einer Ein- oder Zwei-Elektronen-Reduktion, die Struktur im Festkörper kann daher über die elektronische Situation der Pyrazinkomplexe nur wenig Auskunft geben.

Daten für die Bindungslängen von freiem Tetrazin^[90] und Bindungslängenänderungen in Komplexen funktionalisierter Tetrazine sind literaturbekannt, so dass Vergleichswerte hier zur Verfügung standen. Um Vergleichsdaten für die 4,4'-Bipyridinverbindungen zu erhalten, wurden die Kristallstrukturen von freiem 4,4'-Bipyridin (**15**) und N,N'-bis(trimethylsilyl)-N,N'-dihydro-4,4'-bipyridin (**34**) bestimmt. Beide Verbindungen kristallisieren mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Im 4,4'-Bipyridin weisen die beiden unabhängigen Moleküle einen sehr großen Unterschied zwischen den Winkeln der beiden Pyridylringe zueinander auf. In Abb. 3-39 sind daher beide Moleküle abgebildet. Die Werte in den beiden unabhängigen Molekülen von **34** zeigten keine signifikanten Unterschiede. Tabelle 3-2 gibt die auf die in Abb. 3-40 angegebenen Nummerierung des 4,4'-Bipyridins bezogenen wichtigen Bindungslängen und Winkel zwischen den Ebenen $E_{C3/C4/C5}$ und $E_{C3'/C4'/C5'}$ wieder.

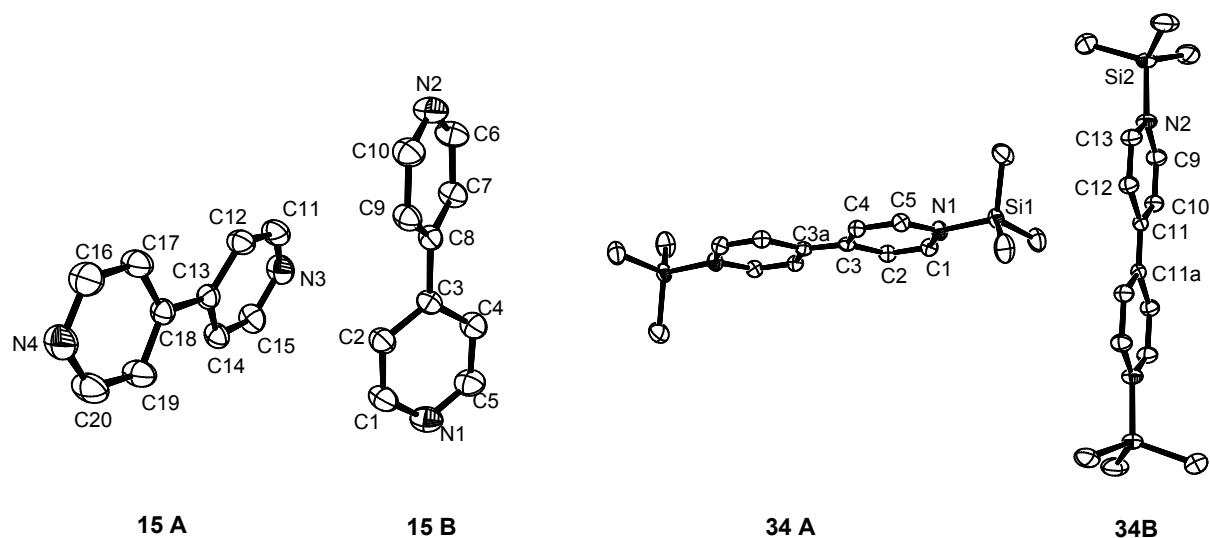


Abb. 3-39: Molekülstrukturen von 4,4'-Bipyridin (**15**) und N,N'-bis(trimethylsilyl)-N,N'-dihydro-4,4'-bipyridin (**34**) im Kristall.

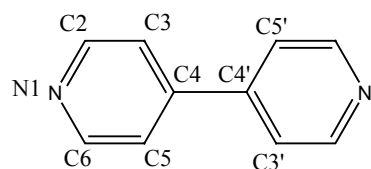


Abb. 3-40: Nummerierung im 4,4'-Bipyridin (**15**).

Tab. 3-2: Bindungslängen und -winkel in **15** und **34**.

Verbindung	C4-C4' [Å]	Winkel $E_{C_3/C_4/C_5}-E_{C_3'/C_4'/C_5'}$ [°]
15 A	1.489(2)	18.14(8)
15 B	1.484(2)	34.39(6)
34 A	1.382(3)	0
34 B	1.380(3)	0

Die Molekülstruktur des freien 4,4'-Bipyridins zeigt eine relativ große Variabilität des Winkels zwischen den beiden Pyridylringen. Bei den beiden unabhängigen Molekülen der asymmetrischen Einheit beträgt der eine Interplanarwinkel $E_{C_3/C_4/C_5}-E_{C_3'/C_4'/C_5'}$ $34.39(6)^\circ$ und der andere $18.14(8)^\circ$. Es muss jedoch davon ausgegangen werden, dass ein noch wesentlich geringerer Winkel sterisch ungünstig ist, da sich die ortho-Wasserstoffatome bei einer Verringerung des Winkels zunehmend behindern. Auf Photoelektronenspektren beruhende Berech-

nungen ergaben ein Energieminimum bei einem Interplanarwinkel von 45° ^[91,92] Elektronenbeugungsexperimente in der Gasphase einen von 37.2° .^[93] In **34** beträgt der Winkel zwischen den Ebenen 0° , wie es von der Doppelbindung zwischen den beiden Ringen erfordert wird. Die C4-C4'-Bindung verkürzt sich von im Mittel $1.487(2)$ Å im 4,4'-Bipyridin auf $1.381(3)$ Å in der reduzierten Verbindung. Diese Werte geben die Grenzwerte für den nicht-reduzierten und den zwei-Elektronen-reduzierten Zustand an.

Beim Vergleich dieser Grenzwerte mit den Bindungslängen in den 4,4'-bipyridinverbrückten Titankomplexen ergibt sich für die koordinierten Liganden ein eindeutiger Trend in Richtung der reduzierten Spezies. Der binukleare Komplex **46**, in dem pro Ligand zwei niedervalente Titanzentren vorhanden sind, zeigt Werte, die dem des Trimethylsilyldihydro-4,4'-bipyridins stark ähneln. Der interplanare Winkel liegt hier ebenfalls bei 0° und die C4-C4'-Bindungslänge ist mit $1.392(7)$ nur noch wenig größer als in **34** mit $1.381(3)$. Des weiteren ist die Ti-N-Bindungslänge in diesem Komplex signifikant kürzer als in den anderen 4,4'-bipyridinverbrückten Komplexen. Die Formulierung einer Grenzform mit einem zwei-Elektronen-reduzierten Liganden besitzt also nach den gefundenen Bindungslängen und -winkeln zu urteilen zumindest einen starken Anteil an den tatsächlichen Bindungsverhältnissen (Abb. 3-41).

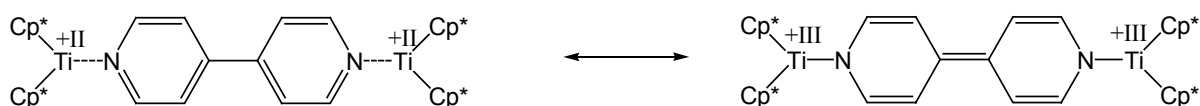


Abb. 3-41: Mögliche Grenzstrukturen von **46**.

Auch die tetranuklearen 4,4'-Bipyridinkomplexe (1:1-Zusammensetzung Titanocenfragment zu Ligand) zeigen eine Verkürzung der Bindungslängen und eine Verringerung des Winkels zwischen den Pyridylringen in den sterisch ungünstigen Bereich hinein. Werte für die Bindungslängen und -winkel im freien Liganden, in den Titankomplexen verschiedener Oxidationsstufen und im zwei-Elektronen-reduzierten Trimethylsilyldihydro-4,4'-bipyridin sind in Tabelle 3-3 angegeben. Bis auf die bei **15** für die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit einzeln angegeben Werte sind alle Werte gemittelt.

Tab. 3-3: Bindungslängen und -winkel in freiem und koordiniertem 4,4'-Bipyridin.

Verbindung	C-C-Bindungslänge Mittelwert [\AA]	Interplanarer Winkel Mittelwert in [$^\circ$]
15 A	1.4895(18)	18.14(8)
15 B	1.4842(19)	34.39(6)
34	1.381(3)	0
46	1.392(7)	0
48a	1.424(3)	4.23
54	1.426(7)	5.19
55	1.43 (3)	7.60
57	1.417(5)	11.85
58	1.432(7)	4.89
59	1.438(7)	9.80
44	1.487(3)	29.40

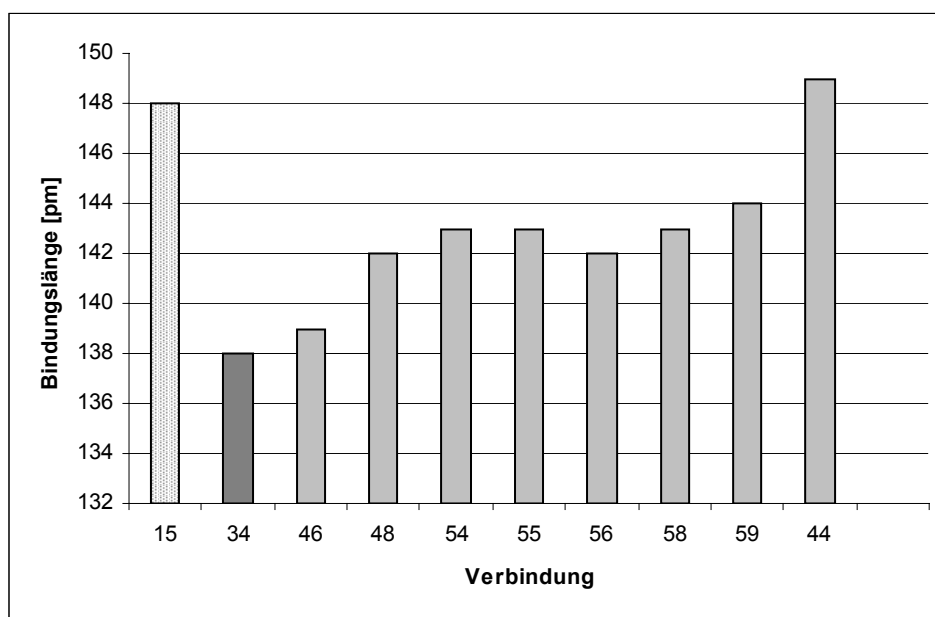


Abb. 3-42: C-C-Bindungslängen in freiem 4,4'-Bipyridin (**15** = Mittelwert **15A** und **15B**), zwei-Elektronen-reduziertem 4,4'-Bipyridin (**34**) und koordiniertem 4,4'-Bipyridin (an Ti(II): **46**, **48**, **54**, **55**, **56**, **58**, **59**; an Ti(III): **44**)

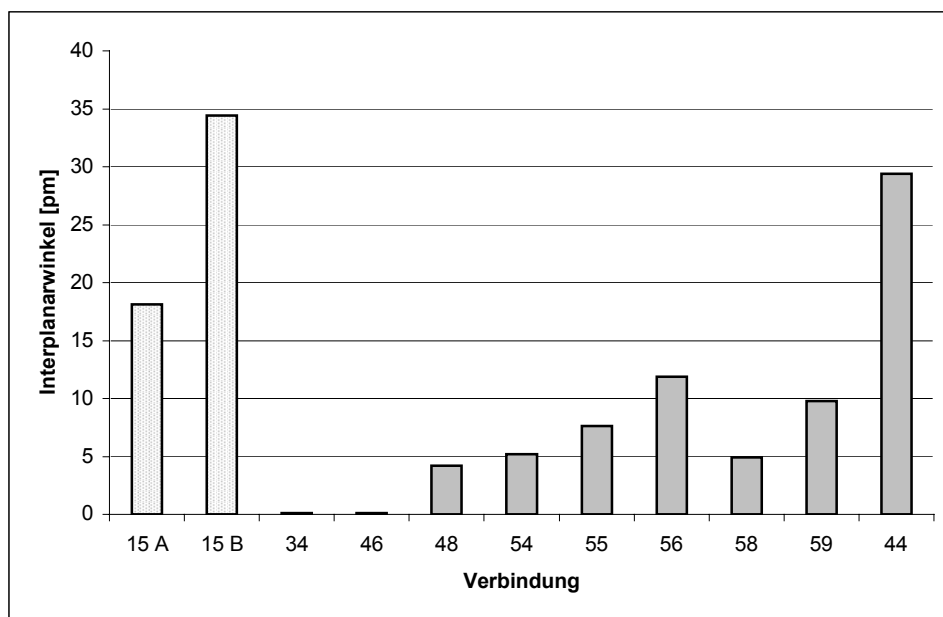


Abb. 3-43: Interplanarwinkel in freiem 4,4'-Bipyridin (**15A** und **15B**), zwei-Elektronen-reduziertem 4,4'-Bipyridin (**34**) und koordiniertem 4,4'-Bipyridin (an Ti(II): **46**, **48**, **54**, **55**, **56**, **58**, **59**, an Ti(III): **44**)

Die C-C-Bindungslängen und die Winkel zwischen den Pyridylebenen sind in den Titan(II)komplexen deutlich verringert. Der Titan(III)komplex **44** zeigt dagegen keine Tendenz zu einer planaren Lage der beiden 4,4'-Bipyridin-Ringe oder zu einer Verringerung der Bindungslänge. Die Koordination an das Titan bewirkt hier keine großen strukturellen Änderungen des 4,4'-Bipyridins.

Auch die Molekülstrukturdaten des tetrazinverbrückten Titan(II)komplexes sprechen für eine Reduktion des Liganden. So verlängert sich die N-N-Bindungslänge des Tetrazins bei Koordination an das niedervalente Titan von 1.321 Å im freien Liganden zu 1.416(6) Å im Komplex. Die Bindungsverlängerung von 0.095 Å liegt sogar noch über der Bindungslängenänderung, die bei einer Reduktion des Liganden von Kaim et al. in Kupferkomplexen des 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazins beobachtet worden ist. Die N-N-Bindung verlängert sich hier um 0.069 Å, wenn der Ligand ein Elektron aufnimmt und als koordinierendes Radikalanion vorliegt.^[88,89] Die Veränderung der N-N-Bindungslänge im Tetrazin bei Koordination an das niedervalente Titan liegt verglichen mit diesem Wert also im Bereich einer eindeutigen Reduktion des Liganden. Ein weiteres Zeichen hierfür ist die in Abb. 3-10 in Kap. 3.1.2 abgebildete entscheidend von der ursprünglichen Planarität abweichende Konformation des Tetrazinrings.

Eine weitere Tatsache, die sich mit der Ladungsübertragung auf den Liganden erklären lässt, ist der experimentelle Befund, dass auch bei einem großen Überschuss des Liganden eine

Koordination an beide Stickstoffatome stattfindet und nie monomere Moleküle einer 1:2-Zusammensetzung von Titan zu Ligand beobachtet wurden. Dies stimmt mit der vermuteten Ladungsübertragung auf den Liganden überein, da die Lewis-Basizität des Liganden mit der Aufnahme eines Elektrons steigt und generell eine wesentlich stärkere Koordinationsneigung beim reduzierten als beim freien Liganden beobachtet wird.^[94] Eine auf die Koordination an das Titan erfolgende Reduktion des Liganden würde mithin bewirken, dass ein weiteres Titanocenfragment bevorzugt an einen schon koordinierten Liganden bindet, was genau der experimentell beobachteten Bildung verbrückter Komplexe entspricht. Insgesamt kann man also aufgrund dieser Daten annehmen, dass bei der Koordination von Pyrazin, Tetrazin und 4,4'-Bipyridin an ein Cp₂Ti(II)-Fragment eine Übertragung von negativer Ladung auf den Liganden stattfindet.

Die jeweils unterschiedlichen elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Cp₂Ti(CO)₂ und den 2,2'-Bipyridinkomplexen der Titanocenfragmente [Cp₂Ti] und [Cp*₂Ti] zeigen, dass eine solche Ladungsübertragung je nach Lage der Orbitale von Ligand und Metall zueinander zu unterschiedlichen Eigenschaften führen kann. Wie in Kap. 2.2.3 und Kap. 2.3.1 erläutert, ist eine Überlappung der Orbitale und ein daraus resultierender Singulett-Grundzustand des Moleküls nur bei bestimmten Geometrien möglich. Im Gegensatz zu den 2,2'-Bipyridin-Chelatkomplexen wäre bei den hier verwendeten heterocyclischen Brückenliganden jedoch auch eine Überlappung möglich, die durch die Rotation des Liganden um die Ti-N-Bindung zu Stande kommt. Diese Überlappung wäre bei einer Senkrechtstellung des Rings relativ zur N/Ti/N-Ebene am größten, diese Konformation ist aber durch den Raumbedarf der Cp-Liganden sterisch ungünstig. Derselbe Zusammenhang bewirkt bei den Amid-Komplexen des Titanocens, dass die Ti-N-Bindungslänge mit der Stellung des Liganden zur Ct/Ti/Ct-Ebene korreliert. Diese wiederum hängt vom sterischen Anspruch der Reste am Stickstoffatom ab.^[40,41] In Abbildung 3-44 sind die möglichen Grenzstellungen der Liganden anhand der Lage der Ebenen E_{N/Ti/N} und E_{C/N/X} zueinander abgebildet. In Tab. 3.4 sind die Winkel zwischen den Ebenen, in denen jeweils das nummerierte Titanatom bzw. Stickstoffatom liegt, und die Ti-N-Bindungslänge zwischen den entsprechenden Titan- und Stickstoffatomen angegeben.

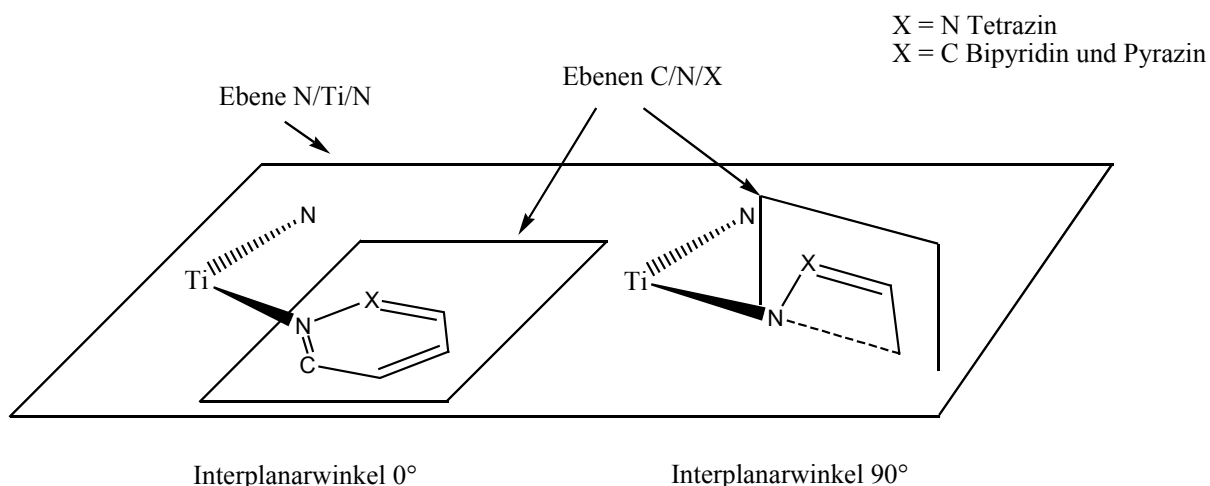


Abb. 3-44: Mögliche Grenzlagen des Liganden anhand der Ebenen N-Ti-N und X-N-X, Tetrazin: X = N, Pyrazin u. 4,4'-Bipyridin: X = C.

Tabelle 3.4. Winkel und Bindungslängen in den tetranuklearen Komplexen.

Verbindung	Ebenen	Winkel [°]	Atome	Abstände Ti-N [Å]	Ligand
		$E_{N/Ti/N} - E_{C/N/X}$			
47	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N1/C}$	43.61	Ti1-N1	2.181(7)	Pyrazin
	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N2/C}$	50.49	Ti1-N2	2.152(7)	
	$E_{N/Ti2/N} - E_{C/N3/C}$	47.95	Ti2-N3	2.167(7)	
	$E_{N/Ti2/N} - E_{C/N4/C}$	45.82	Ti2-N4	2.167(7)	
52	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N1/C}$	27.05	Ti1-N1	2.200(7)	Pyrazin
	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N4/C}$	54.77	Ti1-N4a	2.107(8)	
	$E_{N/Ti2/N} - E_{C/N2/C}$	41.94	Ti2-N2	2.123(8)	
	$E_{N/Ti2/N} - E_{C/N3/C}$	36.73	Ti2-N3	2.183(7)	
53	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N1/C}$	41.15	Ti1-N1	2.186(3)	Pyrazin
	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N8/C}$	47.38	Ti1-N8	2.132(3)	
	$E_{N/Ti2/N} - E_{C/N2/C}$	46.30	Ti2-N2	2.149(2)	
	$E_{N/Ti2/N} - E_{C/N3/C}$	41.04	Ti2-N3	2.181(3)	
	$E_{N/Ti3/N} - E_{C/N4/C}$	45.47	Ti3-N4	2.141(3)	
	$E_{N/Ti3/N} - E_{C/N5/C}$	40.90	Ti3-N5	2.195(3)	
	$E_{N/Ti4/N} - E_{C/N6/C}$	48.14	Ti4-N6	2.137(3)	
$E_{N/Ti4/N} - E_{C/N7/C}$	39.61	Ti4-N7	2.180(3)		
58	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N1/C}$	51.85	Ti1-N1	2.166(4)	Pyrazin
	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N4a/C}$	55.33	Ti2-N2	2.128(4)	
	$E_{N/Ti2/N} - E_{C/N2/C}$	37.45	Ti1-N4a	2.215(4)	4,4'-Bipyridin

	$E_{N/Ti2/N} - E_{C/N3/C}$	30.26	Ti2-N3	2.220(4)	
59	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N8/C}$	50.19	Ti1-N8	2.121(5)	Pyrazin
	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N1/C}$	34.33	Ti1-N1	2.204(5)	4,4'-Bipyridin
	$E_{N/Ti2/N} - E_{C/N2/C}$	38.27	Ti2-N2	2.153(5)	
	$E_{N/Ti2/N} - E_{C/N3/C}$	48.76	Ti2-N3	2.155(6)	Pyrazin
	$E_{N/Ti3/N} - E_{C/N4/C}$	50.76	Ti3-N4	2.126(6)	
	$E_{N/Ti3/N} - E_{C/N5/C}$	34.71	Ti3-N5	2.192(5)	4,4'-Bipyridin
	$E_{N/Ti4/N} - E_{C/N6/C}$	37.42	Ti3-N6	2.186(5)	
	$E_{N/Ti4/N} - E_{C/N7/C}$	49.60	Ti4-N7	2.161(6)	Pyrazin
48a	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N1/C}$	56.20	Ti1-N1	2.2132(17)	4,4'-Bipyridin
	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N2a/C}$	46.83	Ti1-N2a	2.1976(17)	
54	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N1/C}$	40.37	Ti1-N1	2.214(4)	4,4'-Bipyridin
	$E_{N/Ti2/N} - E_{C/N2/C}$	47.47	Ti2-N2	2.199(4)	
	$E_{N/Ti2/N} - E_{C/N3/C}$	37.70	Ti2-N3	2.221(4)	
	$E_{N/Ti3/N} - E_{C/N4/C}$	38.60	Ti3-N4	2.183(4)	
55	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N8/C}$	47.57	Ti1-N8	2.19(3)	4,4'-Bipyridin
	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N1/C}$	36.76	Ti1-N1	2.22(4)	
	$E_{N/Ti2/N} - E_{C/N2/C}$	46.01	Ti2-N2	2.19(4)	
	$E_{N/Ti2/N} - E_{C/N3/C}$	39.16	Ti2-N3	2.22(4)	
	$E_{N/Ti3/N} - E_{C/N4/C}$	50.07	Ti3-N4	2.19(4)	
	$E_{N/Ti3/N} - E_{C/N5/C}$	32.63	Ti3-N5	2.23(4)	
	$E_{N/Ti4/N} - E_{C/N6/C}$	45.72	Ti4-N6	2.17(3)	
	$E_{N/Ti3/N} - E_{C/N7/C}$	39.30	Ti4-N7	2.23(4)	
49	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N1/N}$	55.32	Ti1-N1	2.028(5)	Tetrazin
	$E_{N/Ti1/N} - E_{C/N3a/N}$	12.30	Ti1-N3a	2.132(5)	

Die Werte der Winkel streuen um etwa $\pm 10^\circ$ um den bei dem pyrazinverbrückten tetranuklearen Rheniumkomplex von Hupp et al. beobachteten Wert von 41° für das Abkippen des Liganden aus der Ebene der Metallatome.^[54] Da das Abkippen des Pyrazins aus der Ebene der Rheniumatome von Hupp et al. mit dem sterischen Konflikt der Liganden-H-Atome erklärt wird, könnten auch die Werte der Titankomplexe aus solchen sterischen Gegebenheiten zu erklären sein. Auffällig ist jedoch der Zusammenhang zwischen dem $E_{N/Ti/N} - E_{C/N/C}$ -Winkel und der Ti-N-Bindungslänge, der am deutlichsten im Tetrazinkomplex sichtbar wird. Bei einer Lage der Ebenen von 55.32° zueinander, die eine wesentlich bessere Überlappung der Orbitale erlaubt, beträgt die Ti-N-Bindungslänge nur 2.028(5) Å, während sie bei der Lage

des Liganden im 12.3° -Winkel mit $2.132(5)$ Å signifikant größer ist. Der entsprechende Ausschnitt aus der Molekülstruktur ist in Kap. 3.1.2 in Abb. 3-11 dargestellt. Auch bei den pyrazinverbrückten Komplexen ist die Tendenz zu beobachten, dass die Bindungslängen kürzer sind, wenn der Winkel des Liganden zu der N/Ti/N-Ebene größer ist und so eine bessere Orbitalüberlappung vorliegt. Grundsätzlich sind bei den Pyrazinkomplexen im Vergleich zu den 4,4'-Bipyridinkomplexen meist die größeren Winkel und die kürzeren Ti-N-Bindungslängen zu beobachten, was sich z. B. bei den gemischtverbrückten Komplexen zeigt. Eine ganz eindeutige Tendenz ist jedoch nicht zu erkennen, wobei man bedenken muss, dass neben elektronischen auch sterische und Packungseffekte einen Einfluss auf die Werte der Überlappung eines Elektrons in das π^* -Orbital des Liganden und die mögliche Kopplung zwischen diesem und dem am Titan verbliebenen Elektron führt zu einer Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften des Komplexes von der Temperatur, die die Suszeptibilität und das magnetische Moment des Komplexes in charakteristischer Weise bestimmt. Besitzt das Molekül wie der 2,2'-Bipyridinkomplex **18** einen Singulett-Grundzustand und einen tief liegenden angeregten Triplettzustand, besteht eine antiferromagnetische Kopplung der Elektronen, und es wird das folgende Verhalten Suszeptibilität bei Veränderung der Temperatur beobachtet: Die Suszeptibilität der Verbindung nimmt zunächst mit der Temperatur zu, da der energetisch höher liegende Triplettzustand in stärkerem Maße besetzt wird. Nach dem Erreichen eines Höhepunktes nimmt sie jedoch wieder ab, da – wie auch bei paramagnetischen Substanzen – mit zunehmender Temperatur aufgrund der thermischen Bewegung die geordnete Ausrichtung der Spins geringer wird. Antiferromagnetische Substanzen zeigen somit im Suszeptibilitäts-Temperatur-Diagramm ein Suszeptibilitätsmaximum, dessen Lage und Höhe von der Stärke der Kopplung abhängt.

Von dem 4,4'-bipyridinverbrückten Komplex **48** wurde eine magnetische Messung im Temperaturbereich von 4 K bis 340 K durchgeführt, und der Komplex zeigte hierbei eine antiferromagnetische Kopplung der Elektronen. Das Verhalten der molaren Suszeptibilität in diesem Temperaturbereich ist in Abb. 3-45 dargestellt.

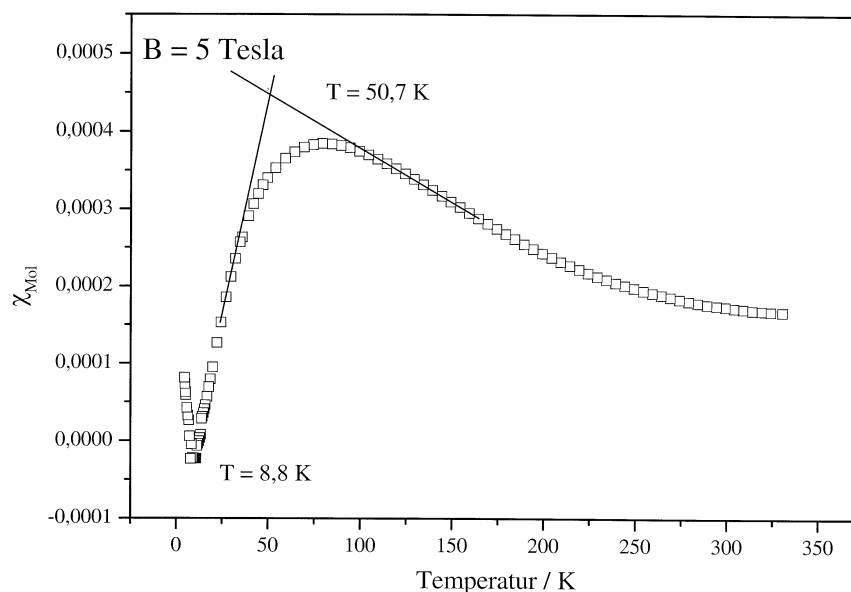


Abb. 3-45: Veränderung der molaren Suszeptibilität im Bereich von 4 K bis 340 K von **48**.

In der Orbitalstruktur, die sich nach den Berechnungen für das Titanocenfragment ergibt (Kap. 2.2.3), ist bei einer Lokalisation von zwei d-Elektronen am Titan nur ein Diamagnetismus des Komplexes denkbar. Zwei der drei Grenzorbitale werden für die Ausbildung der Bindung zum Donor-Liganden benötigt und können daher nicht mit Metall-Elektronen besetzt werden. Für die Metall-Elektronen steht daher nur das $1a^1$ -Orbital zur Verfügung, das sie mit gepaarten spins besetzen können. Dass sich **48** in der magnetischen Messung als nicht diamagnetisch erweist, ist daher ein weiterer Beleg für die Übertragung eines Elektrons auf den Liganden. Die hier beobachtete antiferromagnetische Kopplung bestätigt daher die Annahme einer zu den 2,2'-Bipyridinkomplexen analogen elektronischen Struktur mit einem Singulett-Grundzustand und einem thermisch erreichbaren, angeregten Triplett-Zustand.

Der pyrazinverbrückte Komplex **47** zeigt im Gegensatz zu **48** im beobachteten Temperaturbereich ein diamagnetisches Verhalten. Das Messergebnis ist in Abbildung 3-46 dargestellt.

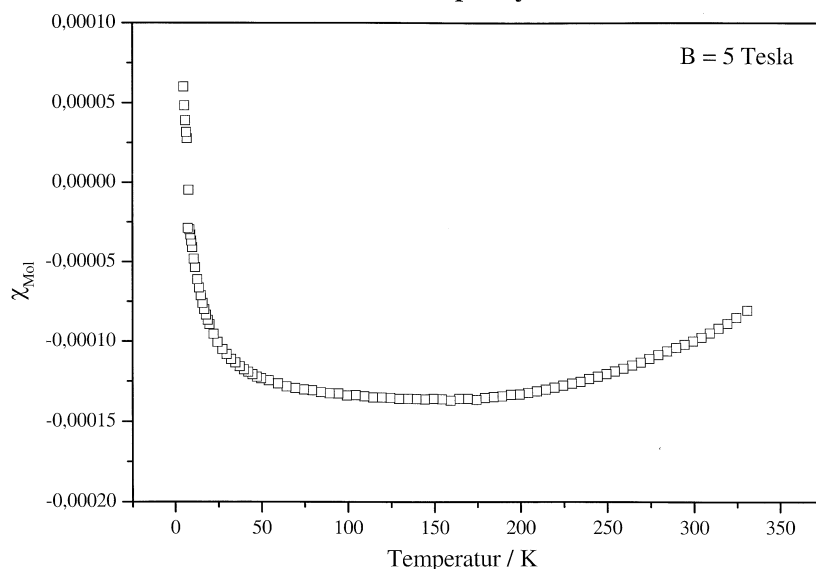


Abb.3-46: Veränderung der molaren Suszeptibilität im Bereich von 4 K bis 340 K von **47**.

Dass der im Unterschied zu **48** bei **47** bestehende Diamagnetismus aus einer d^2 -Konfiguration mit gepaarten Elektronen am Metallatom resultiert, ist aufgrund der Redoxpotentiale des Metallfragments und der Liganden unwahrscheinlich. Denkbar wäre eine effektivere Kopplung mit Pyrazin als Ligand, die dazu führt, dass im gesamten beobachteten Temperaturbereich der Singulett-Grundzustand festzustellen ist. So ist z. B. auch bei den gemischtvalenten Komplexen des Rutheniums beobachtet worden, dass Pyrazin in verbrückten Komplexen eine bessere Kopplung zwischen Metallatomen vermittelt als 4,4'-Bipyridin.^[3] Hier liegt mit Pyrazin als Brückenliganden eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über beide Zentren vor, mit 4,4'-Bipyridin als Brückenliganden dagegen sind die Ruthenium(II)- und Ruthenium(III)zentren unterscheidbar.

Die NMR-Daten der pyrazinverbrückten Komplexe deuten jedoch auch nicht auf einen Diamagnetismus der Komplexe in Lösung hin, ebenso wie die der 4,4'-bipyridinverbrückten Komplexe. Hier findet man lediglich Signale für die weiter vom Titan und dem Liganden entfernten Protonen der Toly- und *t*-Butyl-Reste, in einigen Fällen auch noch für die Cp-Protonen (vgl. Kap. 3.1.3.2 und Kap. 3.1.4.2).

Zu der Frage, ob von den antiferromagnetisch gekoppelten Titanocenkomplexen des 2,2'-Bipyridins auswertbare NMR-Spektren aufgenommen werden können, liegen in der Literatur keine eindeutigen Aussagen vor. Von McPherson und Mach werden keine NMR-Daten berichtet, Bishop gibt zwar ^1H - und ^{13}C -Daten an, weist aber daraufhin, dass nur in einigen Fällen Spektren aufgenommen werden konnten und schlussfolgert daraus, dass sich der Komplex

bei Raumtemperatur in einem Grenzbereich zwischen paramagnetischem und diamagnetischen Verhalten befindet.^[11] Die Aufklärung der elektronischen Struktur der Komplexe erfolgte mit Hilfe von ESR-Experimenten.

Die bisher durchgeführten Strukturuntersuchungsmethoden gestatten nur einen ersten Einblick in die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Komplexe. Über genauere Zusammenhänge könnten ESR-Experimente und ausführlichere magnetische Messungen Aufschluss geben, da erst anhand von mehr Datenmaterial ein eventueller Trend zwischen der Art und Lage des verbrückenden Liganden und den magnetischen Eigenschaften des Komplexes im Festkörper und in Lösung ersichtlich würde.

3.1.8 Diskussion der Struktur in Lösung

Bei den durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisierten molekularen Quadraten, die in den letzten Jahren durch Selbstorganisation synthetisiert worden sind, ist vielfach untersucht worden, ob die im Festkörper gefundene Struktur der Aggregate auch die in Lösung vorliegende ist oder ob in Lösung ein Gleichgewicht von tetranuklearen, trinuklearen Molekülen etc. vorliegt. So hat z. B. Fujita für den in Abb. 2-24 in Kap. 2.3.3 abgebildeten 4,4'-bipyridinverbrückten Palladiumkomplex **35** und einige analoge Komplexe in Lösung NMR-spektroskopisch temperaturabhängige Gleichgewichte von trinuklearen und tetranuklearen Molekülen nachgewiesen.^[95] Die Metall-Ligand-Bindung ist in diesen Komplexen offensichtlich labil, so dass sich durch Bruch und Neuknüpfung der Bindung ein Gleichgewicht verschiedener Spezies ausbildet.

Die Aufklärung der Strukturen in Lösung erfolgt bei diesen Untersuchungen vor allem mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Aspekte der Stabilität, Molekülgröße und der Zerfallswege der größtenteils kationischen Komplexe sind darüber hinaus mit einer Vielzahl von massenspektrometrischen Analysemethoden untersucht worden (fast atom bombardement (FAB), matrix assisted laser desorption ionization (MALDI), coldspray ionization (CSI), electrospray ionization (ESI)).^[51]

Sowohl NMR als auch zur Verfügung stehende MS-Methoden konnten jedoch bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten tetranuklearen Komplexe nicht oder nur sehr eingeschränkt genutzt werden. Vor allem die geringe Löslichkeit und die magnetischen Eigenschaften der Komplexe behinderten eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie. Trotzdem lassen sich den Spektren einige entscheidende Informationen entnehmen. So konnte z. B. in keinem Fall ein Zerfall der tetranuklearen Komplexe in binukleare Einheiten beobachtet werden. Dies hätte auch bei den nicht-diamagnetischen Komplexen deutlich im NMR-Spektrum erkennbar sein müssen, da der Zerfall eines tetranuklearen Komplexen in zwei binukleare Komplexe zwei Ligandmoleküle freigesetzt hätte. Dies wurde jedoch nicht beobachtet. Trotz der eingeschränkten Interpretierbarkeit der NMR-Spektren ist auch die Anzahl der Signalsätze, die man für die Protonen der Cp-Liganden und die *p*-Tolylreste von **54**, **56** und **57** im ¹H-Spektrum beobachtet, im Einklang mit dem Vorliegen einer einzigen Spezies. Darüber hinaus sprechen auch die in Kap. 3.1.3.1 diskutierten Spektren von **53** gegen ein Gleichgewicht verschiedener Spezies, da hier im ¹H-Spektrum keine Signale unterschiedlicher Cp-Liganden zu beobachten sind.

Eine Bestätigung dieser Belege mittels MS-Spektrometrie war jedoch nicht möglich. Da es sich bei den Verbindungen um neutrale Komplexe handelt, setzt die Aufnahme von ESI-Spektren eine ohne Zerfall der Komplexe stattfindende Ionisierung im Massenspektrometer voraus. Versuche, solche im Massenspektrometer ionisierten Spezies zu detektieren, scheiterten jedoch an der zu großen Empfindlichkeit der Komplexe, die sich bei Kontakt mit Feuchtigkeitsspuren im Spektrometer zu Hydrolyseprodukten zersetzten.

Für viele der synthetisierten Komplexe, besonders für die schwerlöslichen mit unsubstituierten Cp-Liganden, war damit die Möglichkeit der direkten Untersuchung der Strukturen in Lösung nur sehr eingeschränkt gegeben. Es lassen jedoch einige Synthesergebnisse Rückschlüsse auf die Stabilität der tetranuklearen Aggregate in Lösung zu. Eine Schlüsselstellung nimmt hierbei die Synthese der gemischtverbrückten Komplexe **58** und **59** ein. Dass sich diese Komplexe auf einem bestimmten Syntheseweg gezielt darstellen lassen (Kap. 3.1.5), während andere Wege zu einem Gemisch der beiden Quadrate **47** und **48** bzw. **53** und **55** führen, belegt die Stabilität einmal gebildeter tetranuklearer Komplexe in Lösung. Zwar wäre die beobachtete Kristallisation von **58** und **59** auch denkbar, wenn sich in einem der Zusammensetzungen von **58** und **59** entsprechenden 4:2:2-Gemisch von Titanoceneinheiten, Pyrazin und 4,4'-Bipyridin durch Ligandenaustausch am Titan eine Gleichgewichtsmischung aus homoverbrückten und gemischtverbrückten Komplexe einstellt, aus dem die gemischtverbrückten Komplexe durch Kristallisation entzogen werden. Dann müsste aber jedes Gemisch dieser Zusammensetzung zum Auskristallisieren der gemischtverbrückten Komplexe führen. Die Entstehung von **58** wird aber weder beobachtet, wenn man den Syntheseweg über **44** als Zwischenprodukt wählt (Weg b, Abb. 3-29, Kap. 3.15), noch wenn man den Acetylenkomplex **16** in einer 4:2:2 Zusammensetzung mit Pyrazin und 4,4'-Bipyridin umsetzt. In beiden Fällen wird die Bildung der beiden homoverbrückten tetranuklearen Komplexe **47** und **48** beobachtet (Kap. 3.1.5).

Welche Komplexe in Lösung vorliegen, hängt also vom Syntheseweg ab, und im beobachteten Zeitrahmen von einigen Tagen erfolgt bei Raumtemperatur keine Einstellung eines Gleichgewichts durch Austausch der Liganden. Je nach Syntheseweg können Reaktionslösungen derselben Zusammensetzung an Titanoceneinheiten und den Liganden molekulare Rechtecke oder ein Gemisch der beiden molekularen Quadrate enthalten. Schematisiert ist dies in Abb. 3-47 dargestellt.

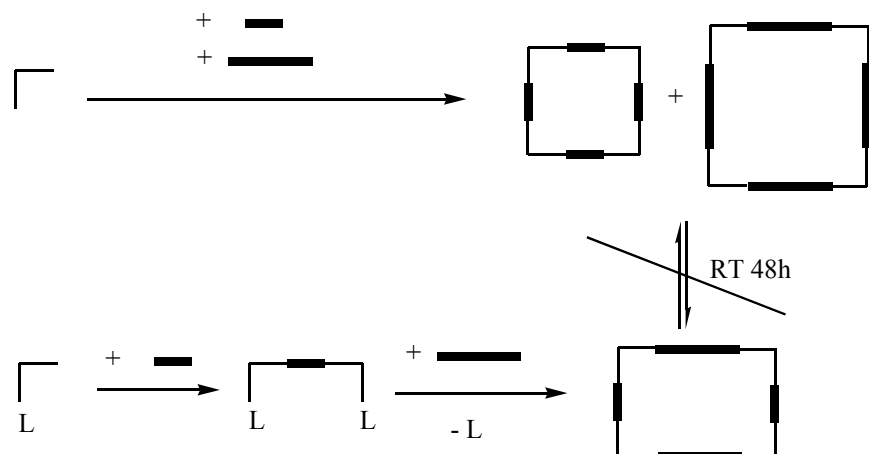


Abb. 3-47: Schematische Darstellung der Reaktionen von $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ mit Pyrazin und Bipyridin.

Gegen einen Angriff freier Liganden erweisen sich die tetranuklearen Komplexe dagegen z. T. als labil. Wie in Kap. 3.1.5 erläutert, wird bei einer Suspension von Kristallen von **58**, die zu einem geringen Teil in Lösung gehen, mit einem Überschuss an Pyrazin ein allmähliches Auflösen der Kristalle von **58** beobachtet und ein Auskristallisieren von **47**. Ein Ligandenaustausch bei einem Überschuss an freiem Ligand ist also möglich. Hierbei wird beobachtet, dass 4,4'-Bipyridin gegen Pyrazin, nicht jedoch umgekehrt, ausgetauscht wird, **47** also offensichtlich der thermodynamisch stabilere Komplex ist.

Die Grenzen der Stabilität der gemischtverbrückten Komplexe kann man durch die Messung von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des gemischtverbrückten Komplexes **59** erkennen. Hier wird auch nach einigen Tagen kein Auftreten von Signalen des pyrazinverbrückten Komplexes **53** beobachtet, wenn man eine Lösung von **59** in C_6D_6 bei Raumtemperatur misst. Erhitzt man die Probe dagegen für 4 Tage auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ und nimmt anschließend erneut ein Spektrum auf, so zeigt es auch Signale von **53**. Signale des freien Liganden sind nicht im Spektrum zu finden, so dass man die gleichzeitige Bildung des 4,4'-bipyridinverbrückten Komplexes **55** vermuten kann, der wegen seiner verbreiterten Signale im Spektrum jedoch schlechter aufzufinden ist. Bei höheren Temperaturen stellt sich somit durch Bruch der Metall-Ligand-Bindung ein Gleichgewicht zwischen **53**, **55**, **59** ein. Über die genaue Lage des Gleichgewichts kann jedoch kaum etwas ausgesagt werden, da die verbreiterten Signale von **55** und **59** keine quantitative Identifizierung dieser Spezies mittels NMR-Spektroskopie zulassen.

3.2 C-C-Kopplungsreaktionen

Mit der von Stucky et al. beobachteten Dimerisierung des Phthalazins ist eine Reaktion bekannt, bei der die Koordination eines aromatischen *N*-Heterocyclus an ein Titanocenfragment zu einer reduktiven C-C-Kopplung zwischen zwei Liganden führt. Als Produkt dieser Umsetzung kann in guten Ausbeuten der binukleare Titan(III)komplex **21** isoliert werden (Kap. 2.1).^[13] Auf Basis von massenspektrometrisch charakterisierten Nebenprodukten und Berechnungen der Elektronendichte im Radikalanion des Phthalazins postulieren Stucky et al. eine Radikalkopplung zwischen zwei durch Elektronenübertragung vom Titanocenfragment entstehenden radikalischen Liganden als Reaktionsweg. Auch für die Dimerisierung von Pyridazin bei Koordination an ein $[\text{Cp}_2^*\text{Sm}]$ -Fragment wird eine radikalische Kopplung vermutet, die in Folge der Übertragung eines Elektrons vom Metall in das π^* -Orbital des Liganden auftritt.^[47]

Bei den bisher diskutierten Reaktionen von $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragmenten mit Pyrazin, Tetrazin und 4,4'-Bipyridin wurden – wie auch bei den literaturbekannten Reaktionen mit 2,2'-Bipyridin – solche C-C-Kopplungsreaktionen nicht beobachtet. Auch hier belegen die Eigenschaften der Komplexe jedoch, dass eine Elektronenübertragung vom Metall auf den Liganden stattfindet (Kap. 3.1.7).^[9,10,12]

Die im folgenden geschilderten Reaktionen zeigen, dass die beim Phthalazin stattfindende C-C-Kopplung kein Sonderfall ist, sondern dass auch noch weitere Heterocyclen in analogen Reaktionen durch das niedervalente Titanocenfragment reduziert werden und unter Verlust ihres aromatischen Zustands C-C-Kopplungsreaktionen eingehen.^[72]

3.2.1 Einfache C-C-Kopplungen

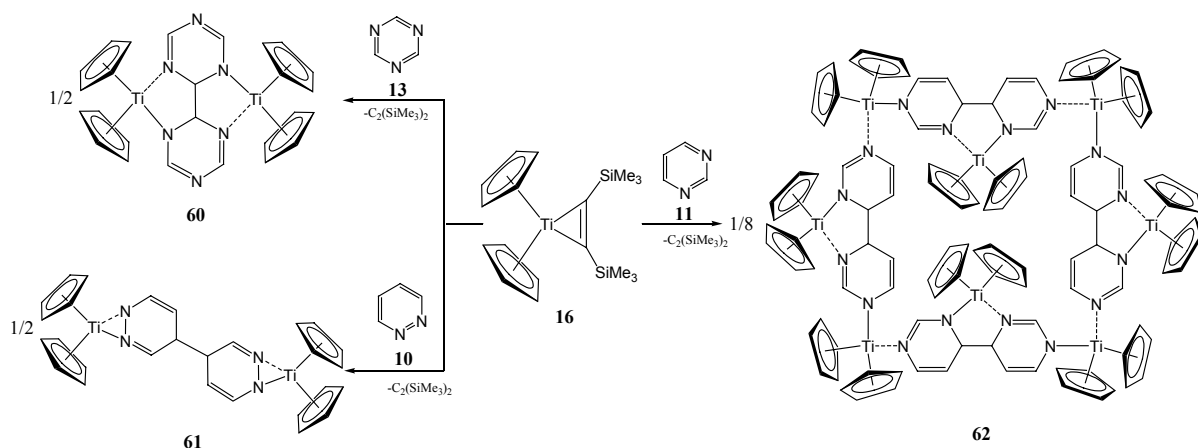
3.2.1.1 Synthesen und Eigenschaften

Mischt man bei Raumtemperatur eine Lösung des Acetylenkomplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**16**) in äquimolarem Verhältnis mit Lösungen von Pyridazin (**10**), Pyrimidin (**11**) oder Triazin (**13**) in THF oder Toluol, so beobachtet man keine ähnlich intensiven Farbänderungen wie bei den Reaktionen mit Pyrazin, Tetrazin oder 4,4'-Bipyridin, sondern lediglich eine allmähliche

Farbvertiefung der Lösung zu rot-braun (Umsetzung mit **10**) oder braun-grün (Umsetzung mit **13**). Mit Pyrimidin erfolgt bei Raumtemperatur überhaupt keine Reaktion, erst beim Erwärmen auf 60 °C beobachtet man eine Farbänderung der Lösung zu rot-braun. Mit fortschreitender Reaktionszeit beginnen sich bei den jeweiligen Reaktionstemperaturen Kristalle abzuscheiden. Die Umsetzung von Pyrimidin wird dabei in einer siedenden THF-Reaktionslösung durchgeführt, wobei nach einiger Zeit nadelförmige Kristalle entstehen, deren Fällung durch die Zugabe von *n*-Hexan zum Reaktionsgemisch vervollständigt werden kann. Weder die Kristalle der Umsetzungen mit Pyridazin und Triazin noch die aus der Reaktion mit Pyrimidin zeigen die intensive Färbung und den Metallglanz der ligandverbrückten Komplexe, die von Pyrazin, Tetrazin und 4,4'-Bipyridin gebildet werden.

Die schlechte Löslichkeit der Produkte verhindert auch bei diesen Reaktionen eine Charakterisierung der Produkte mittels NMR-Spektroskopie. Elementaranalysen ergeben wie auch bei den tetranuklearen Verbindungen für alle drei Komplexe eine 1:1-Zusammensetzung von Titanocenfragment und Ligand. Die Schmelzpunkte liegen auch hier in allen Fällen hoch, bis 250 °C konnte weder Schmelzen noch Zersetzung beobachtet werden. Bei noch höheren Temperaturen beginnen sich Proben von **62** braun zu verfärben und zu zersetzen. Das EI-MS-Spektrum der Triazinverbindung zeigt den Molekülpeak eines binuklearen Komplexes, in den Massenspektren der anderen Verbindungen sind jedoch keine Molekülpeaks zu beobachten.

Den entscheidenden Einblick in die abgelaufenen Reaktionen und die Struktur der entstandenen Produkte gab daher erst die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle. Für **60** bestätigte sie die Bildung eines binuklearen verbrückten Komplexes. Auch die Strukturen der Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen mit Pyridazin und Pyrimidin konnten durch Röntgenstrukturanalyse geklärt werden. Sie zeigen, dass in allen drei Umsetzungen eine unter C-C-Kopplung verlaufende Dimerisierung zweier Liganden stattfindet. Die Reaktionen mit Pyridazin und Triazin führen dabei zu den binuklearen Komplexen **60** und **61**, die Reaktion mit Pyrimidin zu dem oktanuklearen Komplex **62** (Abb. 3-48).

Abb. 3-48: Reaktion von **16** mit **10**, **11** und **13**.

Einen zu **60** analogen Komplex erhält man aus der Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**45**) mit Triazin. Wie alle Reaktionen des permethylierten Komplexes **45** erfordert auch diese Reaktion erhöhte Temperaturen von über $60\text{ }^\circ\text{C}$. Erst beim Erwärmen beobachtet man eine Rotfärbung des Reaktionsgemisches, und es kristallisieren orangefarbene Kristalle aus, die in einer Ausbeute von 32 % isoliert werden können. EI-Massenspektren und hochauflösende MS-Messungen sowie die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestätigen die zu **60** analoge binukleare Struktur des Komplexes. Auch **63** zeigt jedoch keine bessere Löslichkeit in aromatischen oder etherischen Lösungsmitteln als **60** oder **61** und **62**.

Bei den Komplexen **60**, **61**, **62** und **63** zeigt die Röntgenstrukturanalyse für die neugeknüpfte C-C-Bindung Bindungslängen, die im Bereich einer C-C-Einfachbindung liegen. Das planare aromatische System des Liganden geht durch die Entstehung der sp^3 -Zentren bei der Bindungsknüpfung verloren. Bei **60** und **63** sowie dem oktanuklearen Komplex **62** entstehen durch die Bindungsknüpfung Chelatpositionen, die von den $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Einheiten besetzt werden. Die freien terminalen Positionen, die sich darüber hinaus in beiden Komplexen ergeben, werden jedoch nur in **62** besetzt, bei **60** erfolgt auch bei einem Überschuss an **16** keine Koordination an die noch freien N-Atome. In allen vier Komplexen ergibt sich so eine 1:1-Zusammensetzung von Titanocenfragment und Ligand, wobei pro zwei Titanoceneinheiten reaktiv eine neue C-C-Bindung entsteht. Formal besitzen so alle Titanatome in den Komplexen **60**, **61**, **62** und **63** die Oxidationsstufe +III. Eine Bestätigung und Erweiterung der im wesentlichen durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolgten Strukturaufklärung durch NMR-Untersuchungen wäre daher wegen des zu erwartenden Paramagnetismus der d^1 -konfigurierten Titan(III)komplexe in diesem Fall also auch bei besserer Löslichkeit der Komplexe durch deren magnetische Eigenschaften verkompliziert.

Die drei C-Atome des Triazins sind äquivalent, bei Pyridazin und Pyrimidin kämen jedoch für eine C-C-Kopplung verschiedene Positionen in Betracht. Bei den untersuchten Reaktionen wird jedoch in beiden Fällen eine selektive Kopplung am C4-Atom beobachtet. Bei Pyridazin entspricht das der C-C-Knüpfung, die bei der Reaktion von Pyridazin mit einem $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$ -Fragment, beobachtet wird, und die ebenfalls am C4-Atom stattfindet.^[47] Von Pyrimidin sind zwar keine C-C-Kopplungsreaktionen bekannt, die durch Koordination an ein Übergangsmetall zustande kommen, die elektrochemische Reduktion des Pyrimidins führt jedoch ebenfalls zu einer Kopplung am C4-Atom.^[45] Rückschlüsse, die diese Regioselektivität der Bindungsknüpfung auf den Ablauf der Reaktion zulässt, werden in Kap. 3.2.2.3 diskutiert.

3.2.1.2 Molekülstrukturen

Auch die Einkristalle der in diesem Kapitel diskutierten Komplexe wurden aufgrund ihrer geringen Löslichkeit direkt aus den Reaktionslösungen gewonnen. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **60** und **63** sind in den Abb. 3-49 und 3-50 abgebildet.

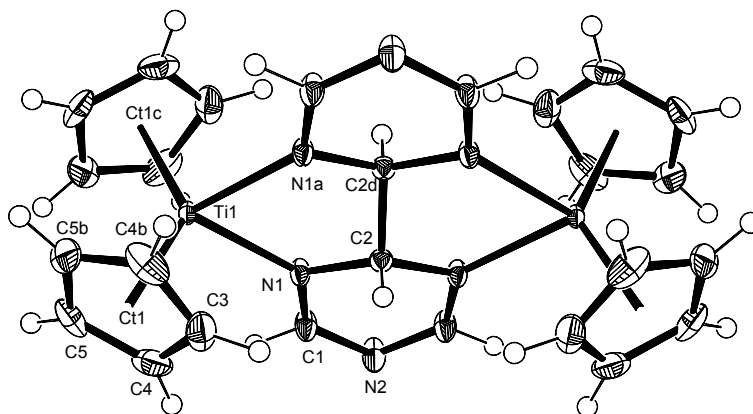


Abb. 3-49: Molekülstruktur von **60** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, H-Atome frei verfeinert) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-N1 2.2108(16), Ti1- C1 2.072, N1-C1 1.299(3), N1-C2 1.468(2), N2-C1 1.352(2), C2-C2d 1.501(6), N1-Ti-N1a 76.13(9) C1-Ti-C1 133.09, C1= Schwerpunkt C3-C4b, Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a) y, x, -z; b) y, x, z; c) x, y, -z, d) -x, -y, -z.

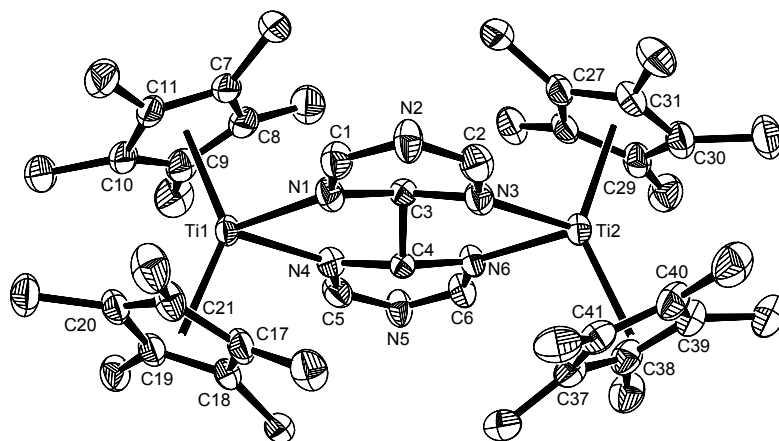


Abb.3-50: Molekülstruktur von **63** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-N1 2.215(4), Ti1-N2 2.211(4), Ti2-N3 2.225(4), Ti2-N6 2.208(4), Ti1-Ct1 2.138, Ti1-Ct2 2.130, Ti2-Ct3 2.134, Ti2-Ct4 2.137, N1-C1 1.291(7), N1-C3A 1.466(9), N1-C3B 1.510(10), N2-C1 1.354(6), N2-C2 1.352(6), N3-C2 1.294(6), N3-C3A 1.477(9), N3-C3B 1.449(11), N4-C4A 1.479(9), N4-C4B 1.475(11), N4-C5 1.292(6), N5-C5 1.361(6), N5-C6 1.352(6), N6-C4A 1.501(12), N6-C4B 1.482(10), N6-C6 1.290(7), N1-Ti1-N4 73.63(16), N3-Ti2-N4 73.25(16), Ct1-Ti1-Ct2 138.44, Ct3-Ti2-Ct4 137.71. A und B: fehlgeordnet besetzte Positionen. Ct1 = Schwerpunkt C7-C11; Ct2 = Schwerpunkt C17-C21; Ct3 = Schwerpunkt C27-C31; Ct4 = Schwerpunkt C37-C41.

Verbindung **60** kristallisiert in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ und erfüllt durch eine Fehlordnung am C2-Atom die hochsymmetrische Punktlage mmm . Komplex **63** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und besitzt nicht dieselbe hohe Symmetrie wie **60**. Da die beiden Komplexe **60** und **63** aber ansonsten sehr große strukturelle Ähnlichkeiten besitzen und in Bindungslängen und -winkeln kaum entscheidende Unterschiede zeigen, werden im folgenden schwerpunktmäßig die Daten von **60** diskutiert.

Die Ti-N-Bindungslängen sind durch die hochsymmetrische Lage bei **60** nicht zu unterscheiden. Mit 2.2108(16) Å liegt der gefundene Wert noch über den meisten bei den tetranuklearen Titan(II)komplexen beobachteten Bindungslängen. Der N-Ti-N-Bindungswinkel liegt mit 76.13(9)° bei einem geringeren Wert als die N-Ti-N-Bindungswinkel in den tetranuklearen Komplexen. Er befindet sich damit in einem Bereich, wie er auch in anderen Chelatkomplexen, z. B. dem 2,2'-Bipyridinkomplex **18** mit 74.8(2)° gefunden wird.^[9] Die H-Atome in Komplex **60** konnten frei verfeinert werden und zeigen eine zueinander trans-ständige Position. Durch die Fehlordnung der Atome C2 und C2d erhält die Struktur von **60** eine durch die C2-C2d-Bindung verlaufende Spiegelebene. Eine ähnliche Fehlordnung an diesen Positionen wird auch bei den anderen durch C-C-Kopplung neuentstandenen C-C-Einfachbindungen beobachtet. So tritt sie z. B. auch beim analogen Komplex **63** auf, ohne hier jedoch ein Bestandteil der Kristallsymmetrie zu sein. Die C-Atome wurden hier mit einer Besetzung von 50 % verfeinert. Die C-Atome der neuentstandenen Bindung sind sp^3 -hybridisiert und

tetraedrisch koordiniert. Wie zu erwarten sind auch die Bindungen zu den benachbarten N-Atomen in den Bereich einer C-N-Einfachbindung hinein verlängert (C2-N1 1.468(2) Å in **60**). Die C-N-Bindungen des Liganden, die von den koordinierenden Stickstoffatomen ausgehen (N1-C1 1.468(2) Å in **60**), sind signifikant länger als die C-N-Bindungen zu den nichtkoordinierenden terminalen N-Atomen (N2-C1 1.352 Å in **60**). Durch die hohe Symmetrie des Komplexes sind in **60** beide Titanpositionen äquivalent. Auch in **63**, wo die Bindungen nicht wie in **60** symmetrieeerzeugt sind, zeigen die Bindungslängen sowohl zum Titan als auch im Liganden keine Asymmetrie.

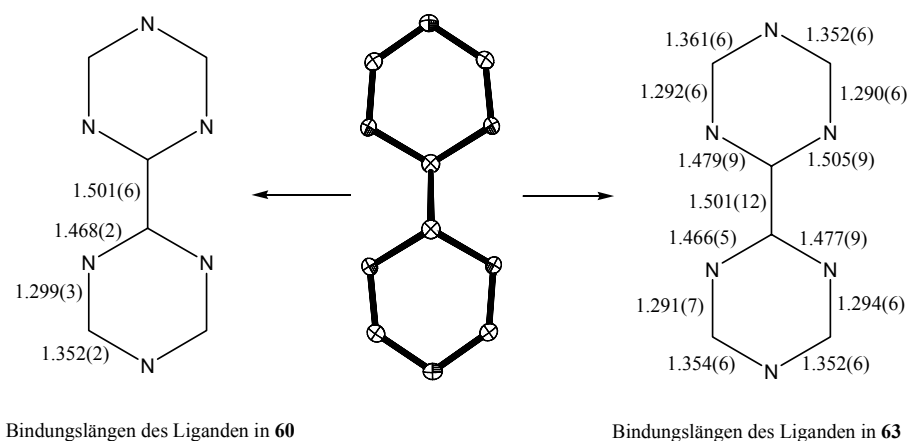


Abb. 3-51: Bindungslängen in **60** und **63** in Å.

Da also weder die Ti-N-Abstände noch die Bindungen im Brückenliganden signifikant differieren, muss man von zwei mesomeren Grenzformen ausgehen, in denen jeweils ein N-Atom eine Amid- σ -Bindung zum Titan ausbildet und als negativer Ligand koordiniert und das jeweils andere eine Donorbindung mit dem freien Elektronenpaar ausbildet und als neutraler Ligand koordiniert (Abb. 3-52).

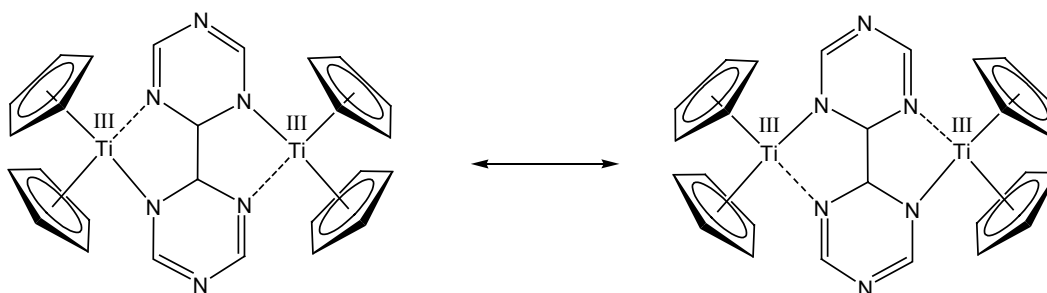


Abb. 3-52: Mesomere Grenzformen von **60**.

In beiden Grenzformen besitzt jedes der beiden Titan-Atome so drei negative Liganden und damit die formale Oxidationsstufe +III.

Trotz zahlreicher Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen gelang es nicht, von dem Pyridazinkomplex **61** Kristalle von guter Qualität zu züchten. Die aus den stark verschichteten Kristallen von **61** ermittelte Struktur erlaubt lediglich die Identifizierung der entstandenen Verbindung, nicht jedoch eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel. Da die resultierende Struktur aber mangels NMR-Daten der entscheidende Beleg für die C-C-Bindungsknüpfung am C4-Atom ist, ist die Molekülstruktur von **61** trotzdem in Abb. 3-53 dargestellt.

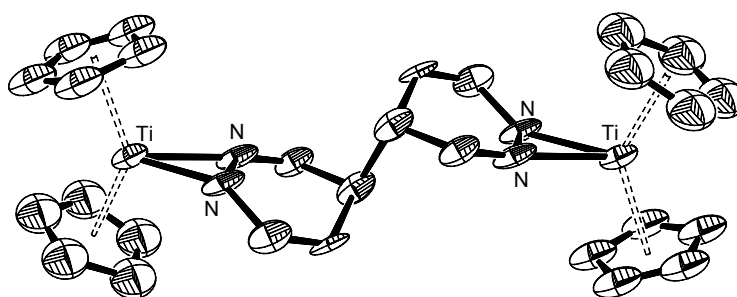


Abb. 3-53: Molekülstruktur von **61** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome).

Die Struktur zeigt ein binukleares Molekül, in dem zwei Pyridazin-Moleküle durch eine C-C-Bindung zu einem dimeren Liganden verknüpft sind. Die Titanatome werden in einer stark verzerrt tetraedrischen Koordination von den N-Atomen des Liganden und den Cp-Liganden umgeben. Hier scheinen – soweit das bei der mangelnden Qualität der Struktur zu beurteilen ist – unterschiedlich lange Ti-N-Bindungen vorzuliegen, was analog auch für die Sm-N-Bindungen in dem analogen binuklearen Samarium-Komplex von Evans und Drummond beobachtet wird.^[47] Im Gegensatz zu den Triazin-Komplexen lassen sich für **61** aber auch nicht mehrere mesomere Grenzformeln mit Titan in der Oxidationsstufe +III formulieren. Da die vom sp^3 -hybridisierten C4-Atom ausgehenden Bindungen Einfachbindungen sind, kann für einen Titan(III)komplex nur eine Grenzformel formuliert werden. (Abb. 3-54)

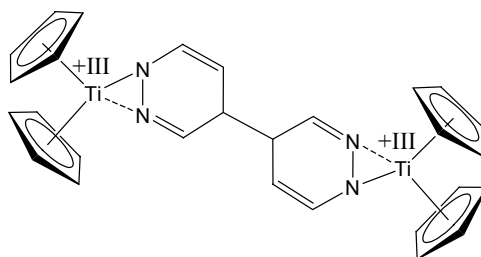


Abb. 3-54: Strukturformel von **61** in der Oxidationsstufe +III.

Hieraus würde sich erklären, warum bei diesem Komplex die Ti-N-Bindungen im Gegensatz zu **60** und **63** unterscheidbar sind. Ähnlich ist die Bindungssituation in dem von Stucky et al. synthetisierten Phthalazinkomplex. Auch hier ist nur eine Grenzstruktur formulierbar, die für die Titanatome die Oxidationsstufe +III ergibt, und auch hier unterscheiden sich die Ti-N-Bindungslängen signifikant ($2.075(5) \text{ \AA}$ und $2.116(5) \text{ \AA}$).^[13]

Von **62** konnten aus Toluol zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gezüchtet werden. Aus THF erhält man ebenfalls geeignete Kristalle. Beide Kristalle enthielten Lösungsmittelmoleküle und besaßen ein unterschiedliches Aussehen sowie verschiedene Gitterkonstanten, sie enthielten jedoch dieselben oktanuklearen Moleküle. Da keine wesentlichen Unterschiede vorlagen, ist hier nur die qualitativ bessere Molekülstruktur der aus Toluol gezüchteten Kristalle in Abbildung 3-55 dargestellt. Bindungslängen und -winkel sind für eine Hälfte des Moleküls angegeben.

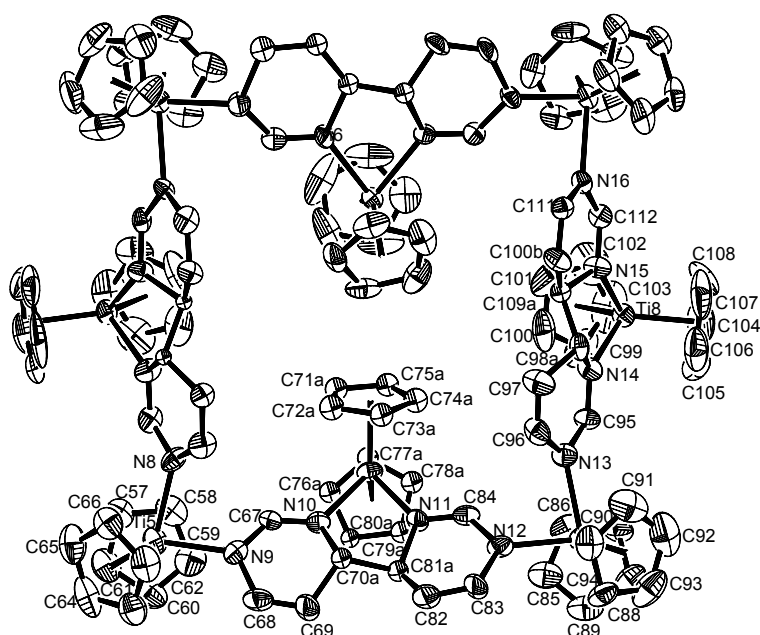


Abb. 3-55: Struktur von **62** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] an den terminalen Ti5- und Ti7-Zentren und den Chelatpositionen Ti6 und Ti8: Ti5-N9

2.193(6), Ti5-N8 2.205(6), Ti6-N10 2.155(6), Ti6-N11 2.157(5), Ti7-N12, 2.182(6), Ti7-N13 2.190(6), Ti8-N15 2.153(6), Ti(8)-N(14) 2.158(6), N9-C67 1.334(9), N9-C68 1.430(9), N10-C67 1.272(9), N10-C70B 1.526(16), N10-C7a 1.569(15), N11-C84 1.301(9), N11-C81a 1.468(9), N11-C81b 1.565(10), N12-C(84) 1.367(8), N12-C83 1.378(9), N13-C95 1.361(9), N13-C96 1.415(9), N14-C95 1.313(9), N14-C98b 1.54(3), N14-C98a 1.552(10), N15-C112 1.317(9), N15-C109b 1.48(2), N15-C109a 1.496(11), N16-C112 1.338(9), N16-C111 1.422(8), C68-C69 1.302(11), C69-C70a 1.529(18), C70a-C81a 1.602(19), C81a-C82 1.420(9), C82-C83 1.306(10), C70b-C81b 1.462(19), C96-C97 1.287(11), C97-C98a 1.502(12), C98a-C109a 1.500(14), C98b-C109b 1.63(3), C109a-C110 1.481(11), C(110)-C(111) 1.314(10), C113-C119 1.362(16), N9-Ti5-N8 82.0(2), Ct-Ti5-Ct 131.72, N10-Ti6-N11 75.4(2), Ct-Ti6-Ct 133.48, N12-Ti7-N13 83.4(2), Ct-Ti7-Ct 131.88, N15-Ti8-N14 75.8(2), Ct-Ti8-Ct 135.16; a und b: fehlgeordnet besetzte Positionen. Ct1 = Schwerpunkt der Atome C57-C61, Ct2 = Schwerpunkt der Atome C62-C66, Ct3 = Schwerpunkt der Atome C76-C79, Ct4 = Schwerpunkt der Atome C80-C84 Ct5 = Schwerpunkt der Atome C85-C89 Ct6 = Schwerpunkt der Atome C90-C94 Ct7 = Schwerpunkt der Atome C99-C103 Ct8 = Schwerpunkt der Atome C104-C108.

62 kristallisiert aus Toluol in der polaren Raumgruppe Pc mit fünf Molekülen Toluol pro Molekül **62**. Die Struktur von **62** zeigt vier neu entstandene, bicyclische Liganden, die mit acht Titanoceneinheiten einen oktanuklearen Komplex bilden. Vier Titanoceneinheiten besetzen terminale Positionen und bilden einen Vierring, vier weitere besetzen Chelatpositionen, wobei zwei [Cp₂Ti]-Einheiten im Inneren des Vierrings liegen und zwei außerhalb. Die N-Ti-N-Bindungswinkel an den terminalen Ti-Atomen liegen mit 82.0(2)° bzw. 83.4(2)° im Bereich der Werte, die auch bei den tetranuklearen Titan(II)komplexen gefunden werden. Die Winkel an den Chelatpositionen sind auch hier kleiner und liegen deutlich unter 80° (N10-Ti6-N11 75.4(2)° und N14-Ti8-N15 75.8(2)°).

Auch bei **62** sind durch die C-C-Knüpfung sp³-Zentren entstanden, wodurch der aromatische Charakter des Liganden verloren geht. Die sp³-C-Atome weisen dieselbe Fehlordnung auf, die auch bei **60** und **63** beobachtet wird. Die H-Atome an den sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen der neugeknüpften Einfachbindung stehen hier ebenfalls alle in trans-Stellung zueinander. Wie bei den beiden Triazinkomplexen können auch hier mehrere unterschiedliche mesomere Grenzformen formuliert werden, wobei sowohl die Formulierung jedes Titanatoms als Titan in der Oxidationsstufe +III als auch gemischtvalente Formulierungen mit z. B. den Ti-Atomen der Chelatpositionen in der Oxidationsstufe +IV und den terminalen in der Oxidationsstufe +II möglich sind. Zwei Beispiele möglicher Grenzformen sind in Abb. 3-56 dargestellt.

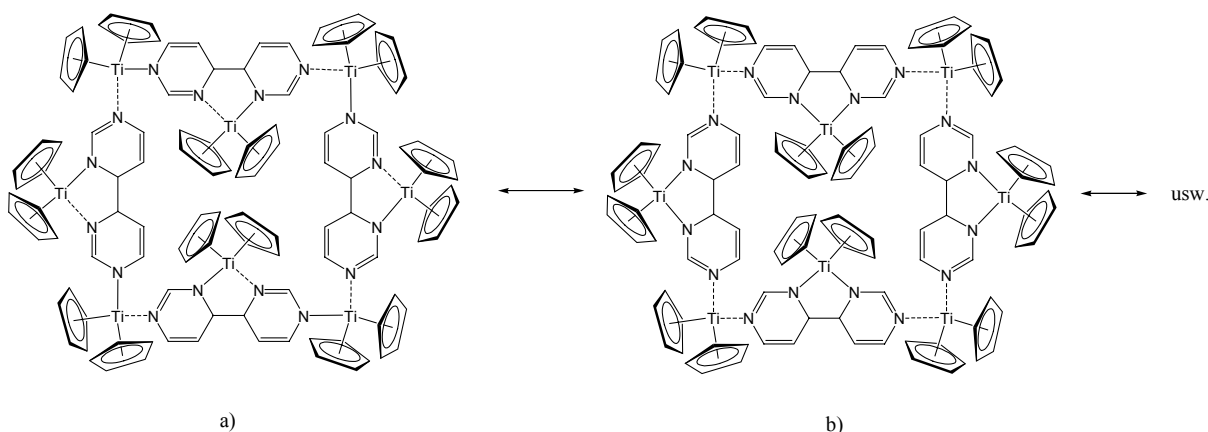


Abb. 3-56: Zwei mögliche mesomere Grenzformen von **62** mit a) allen Ti-Atomen in der Oxidationsstufe +III und b) in einer gemischtvalenten Formulierung.

Wie bei **60** und **63** können hier wieder keine deutlichen Unterschiede in den Ti-N-Bindungslängen gefunden werden, die die Festlegung bestimmter Bindungen auf Donorbindungen oder Amidbindungen zulassen würde. Ebenso wenig ergibt sich aus den Bindungslängen im Liganden ein eindeutiges Bild, so dass man davon ausgehen muss, dass mehrere mesomere Grenzformen einen Anteil an der tatsächlich vorliegenden Bindungssituation besitzen.

3.2.2.3 Diskussion des Reaktionsverlaufs

Reduktive C-C-Kopplungen sind im Bereich der Titanchemie seit langem bekannt und eine Vielzahl von Kopplungen ungesättigter Verbindungen zu Titanacyclopentanen,^[98,99,100] -pentenen^[101,102] und -pentadienen^[103] ist beobachtet worden. Eine mögliche Erklärung für den Ablauf der reduktiven Kopplung zwischen zwei *N*-Heterocyclen wäre daher eine analoge templatgesteuerte Reduktion.

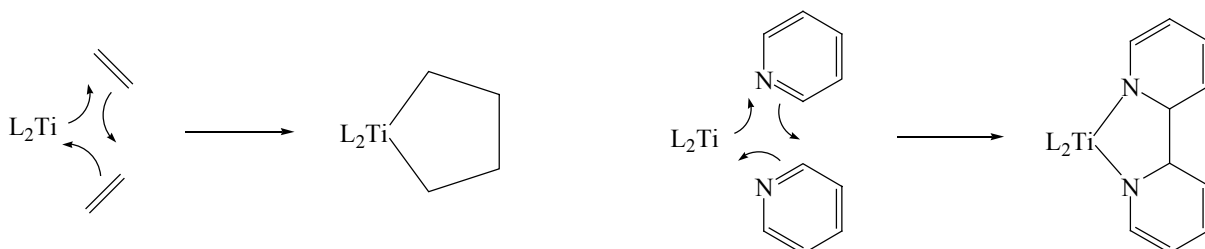


Abb. 3-57: Reduktive Kopplung von Alkenen zu Titanacyclopentanverbindungen und analoge Formulierung der Kopplung von zwei *N*-Heterocyclen in der Koordinationssphäre des Titans.

Ein solcher Mechanismus mit einer konzertierten Ausbildung der Bindungen zwischen Metall und Ligand und zwischen den beiden Liganden zu dem entstehenden Titanacyclus würde jedoch bedeuten, dass die C-C-Kopplung in jedem Fall an einem zu einem *N*-Atom benachbarten C-Atom stattfindet. Dies wird nun zwar bei Triazin und Pyrimidin beobachtet, nicht jedoch bei Pyridazin. Die hier am C4-Atom außerhalb der Koordinationssphäre des Titans stattfindende Kopplung zeigt, dass zumindest im Falle des Pyridazins ein anderer Mechanismus abläuft.

Für alle in den vorangegangenen Kapiteln erwähnten literaturbekannten reduktiven C-C-Kopplungsreaktionen zwischen zwei aromatischen *N*-Heterocyclen, sind radikalische Mechanismen postuliert worden,^[13,44,45,47] so dass ein Verlauf über eine Elektronenübertragung vom Titan auf den Liganden und eine anschließende Kopplung zweier Radikale auch bei den hier beobachteten Reaktionen als wahrscheinlich betrachtet werden kann. Neben der selektiven Kopplung am C4-Atom des Pyridazins ist auffällig, dass auch die Kopplung beim Pyrimidin selektiv am C4-Atom stattfindet und nicht am C2-Atom, woraus sich ein binuklearer zu den Triazinkomplexen analoger Komplex ergeben würde, in dem zwei Chelatpositionen für die Titanatome entstehen würden (Abb. 3-58).

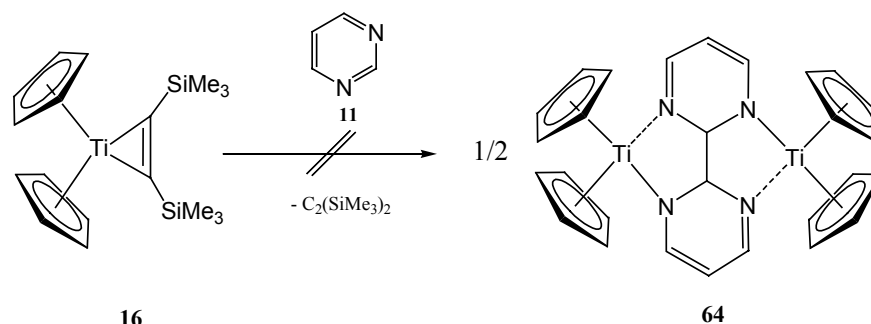


Abb. 3-58: Alternativ mögliche Entstehung der C-C-Bindung zwischen den C2-Atomen des Pyrimidins.

Diese Selektivität erklärt sich mit der Annahme eines radikalischen Mechanismus, da bei der Kopplung zweier *N*-heterocyclischer Radikale beobachtet wird, dass die Bindungsknüpfung an dem C-Atom mit der höchsten Elektronendichte im Radikalanion stattfindet.^[13] Dies sind bei Pyrimidin und bei Pyridazin die C4-Atome (Werte in Abb. 2-22, Kap. 2.3.2). Es ist daher der im folgenden dargestellte Mechanismus zu vermuten: Zunächst bildet sich durch die Substitution des Acetylens und die Koordination eines Ligandmoleküls ein monomeres Komplex, wobei ein Elektron vom niedervalenten Titan auf den Liganden übertragen wird. Für diese monomere Zwischenstufe kann man die in Abb. 3-59 dargestellten Grenzformen formulieren,

wobei die Formen b) und d) das höhere Gewicht besitzen, da die Elektronendichte eines Pyridazinradikalanions an den C4-Atomen am höchsten ist. Die Äquivalenz der beiden C4-Atome wird dabei bei Pyridazin durch eine symmetrische Koordination des Titanocenfragments an beide N-Atome nicht aufgehoben.

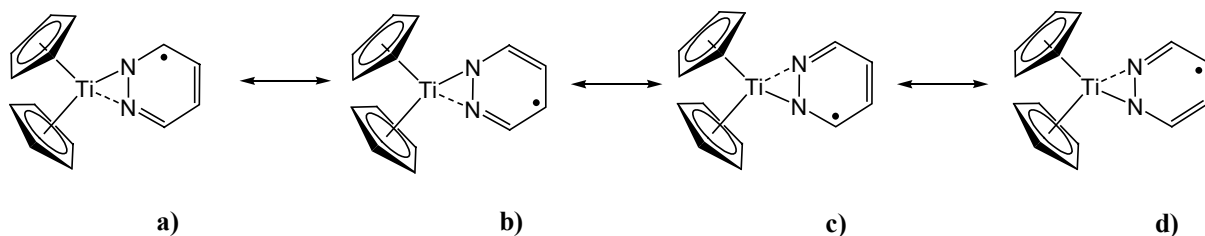


Abb. 3-59: Bildung eines intermediären monomeren Titan-Pyridazin-Komplexes.

Durch die Koordination an das Titan ist das Radikalanion stabil genug, um nicht unkontrolliert mit freiem Ligand, Lösungsmittelmolekülen etc. zu reagieren, wie es beobachtet wird, wenn man freie unkoordinierte Pyridazin-Radikale erzeugt.^[42] Auch für die protonierten Radikalanionen der Heterocyclen werden selektive Dimerisierungsreaktionen mit einem zweiten radikalischen Monomer beobachtet.^[43]

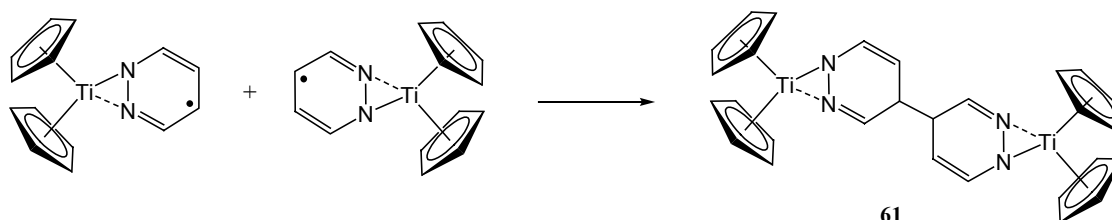


Abb. 3-60: Kopplung zweier koordinierter Pyridazin-Radikalanionen zu **61**.

Einen ähnlichen Ablauf kann man auch für die Bildung von **60** bzw. **63** formulieren. Es stellt sich jedoch die Frage, wieso in der Reaktion mit Pyrimidin der oktanukleare Komplex **62** gebildet wird und nicht ein binuklearer Komplex wie bei den Reaktionen von Triazin und Pyridazin. Ein Verlauf der dies erklären könnte, ist in Abb. 3-61 dargestellt.

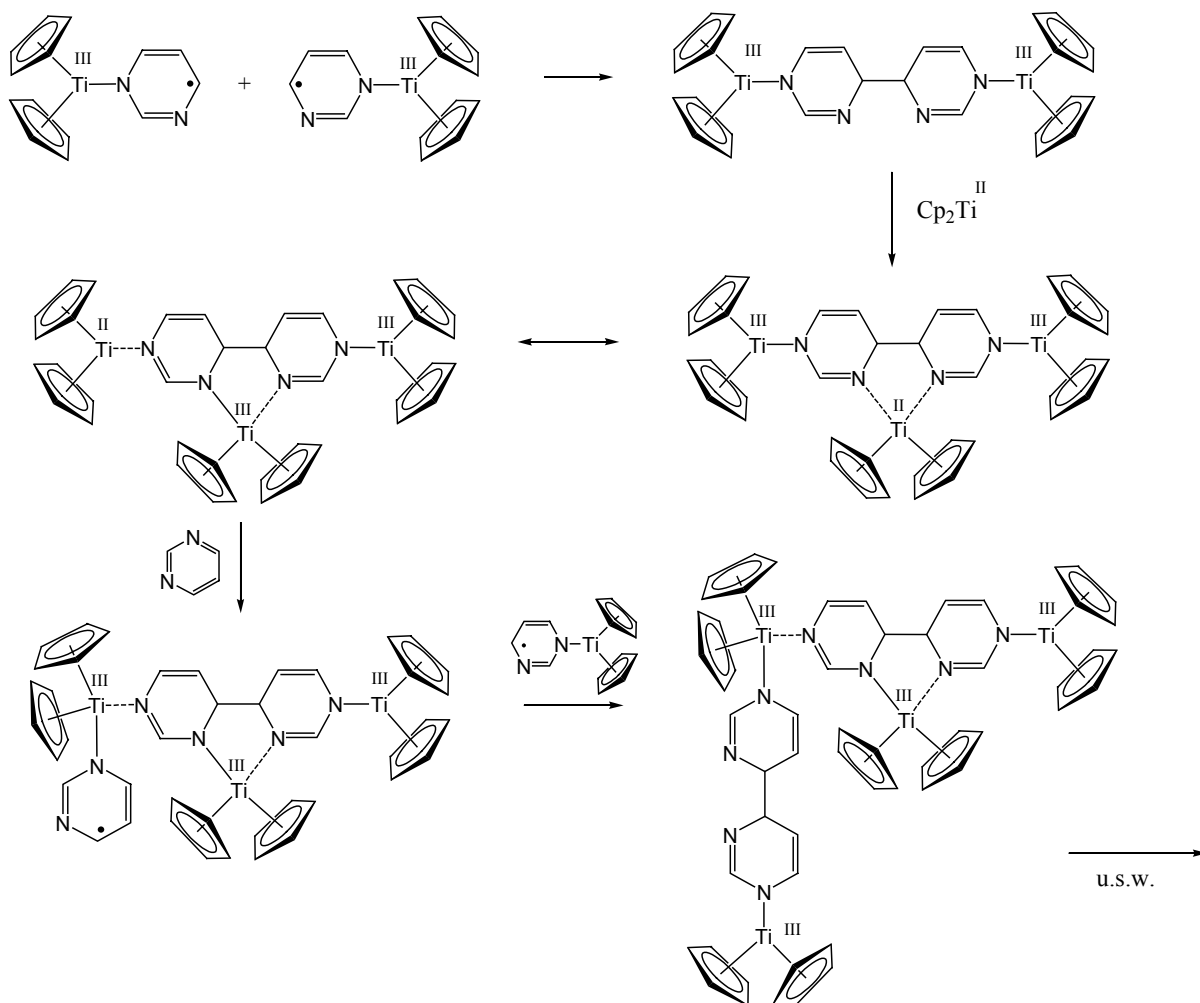


Abb. 3-61: Möglicher Reaktionsverlauf bei der Entstehung von **62**.

Mit der hohen Elektronendichte am C4- bzw. dem C6-Atom des Pyrimidinradikalanions geht einher, dass gleichzeitig am gegenüberliegenden N-Atom eine hohe Elektronendichte vorhanden ist (Kap. 2.3.2).^[104] Durch die Koordination an das Titan sind die C4- und die C6-Position im Pyrimidinmolekül jedoch nicht mehr äquivalent und eine hohe Elektronendichte wäre vor allem an dem Stickstoffatom mit der Bindung zum Titan günstig. In Pyrimidin ist daher vor allem das dem Ti-kordinierten N-Atom gegenüberliegende C-Atom Träger der negativen Ladung. Die C-C-Kopplung würde daher bevorzugt wie in Abbildung 3-61 dargestellt stattfinden, und es würde ein binuklearer Komplex gebildet, der eine unbesetzte Chelatposition besitzt. Mit der Entstehung dieses binuklearen Kopplungsprodukts ist die Reaktion jedoch nicht wie bei **60** und **61** an einem Endpunkt angelangt, da einerseits die Titanatome noch nicht koordinativ abgesättigt sind und andererseits die neuentstandene Chelatposition mit einem weiteren [Cp₂Ti(II)]-Fragment besetzt werden kann. Durch die Koordination dieses weiteren

Titan(II)fragments erhöht sich die Reduktionskraft des Komplexes, und es kann erneut eine Elektronenübertragung auf einen koordinierenden Liganden stattfinden. Durch die Besetzung der durch die Kopplung entstehenden Chelatpositionen mit einer neuen Titanocen(II)einheit wird die in der C-C-Kopplung verbrauchte Reduktionskraft des Komplexes regeneriert, so dass der Aufbau eines höhermolekularen Komplexes durch sukzessive C-C-Kopplungen erfolgen kann.

3.2.2 Mehrfache C-C-Kopplungen

3.2.2.1 Synthese und Eigenschaften

Bei der in Kap. 3.1.2 beschriebenen Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**16**) mit Pyrazin erhält man eine tiefviolette Lösung, aus der der vierkernige verbrückte Komplex **47** auskristallisiert. Bringt man dagegen eine äquimolare Lösung von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**45**) und Pyrazin in THF oder Toluol durch Erwärmen auf 60 °C zur Reaktion, beobachtet man nur eine Farbänderung zu rot-braun, und im Verlauf von 24 Stunden kristallisieren dunkelbraune Kristalle aus, die in einer Ausbeute von 60 % isoliert werden können. Führt man die Reaktion unter Rühren und Erhitzen am Rückfluss durch, so fällt bei Temperaturen von über 60 °C ein brauner Feststoff aus, der in einer Ausbeute von 57 % isoliert werden kann. Dass in beiden Fällen dieselbe Verbindung entsteht, ergibt sich aus der Übereinstimmung der IR-Spektren. Bis 250 °C ist bei der Substanz kein Schmelzpunkt zu beobachten, und das Massenspektrum zeigt keinen Molekülpeak. Die Schwerlöslichkeit der Verbindung verhindert eine Strukturuntersuchung mittels NMR-Spektroskopie. Die Struktur des entstehenden Komplexes konnte daher erst durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle aufgeklärt werden. Sie zeigt, dass die Reaktion zu dem trimeren Komplex **65** führt, der in Abb. 3-62 dargestellt ist.

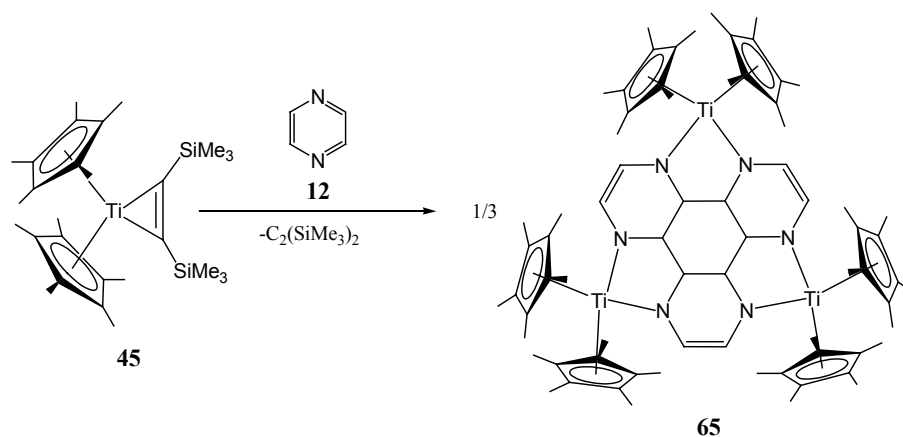


Abb. 3-62: Reaktion von **45** und **12** zu **65**.

Im Gegensatz zur Reaktion mit **16** findet hier wiederum eine C-C-Bindungsknüpfungsreaktion statt, wobei aus drei Pyrazinmolekülen und drei neugebildeten Bindungen ein kondensiertes 1,4,4a,4b,5,8,8a,8b,9,12,12a,12b-Dodecahydro-1,4,5,8,9,12-

hexaazatriphenylen-Ringsystem entsteht. Es bilden sich drei Chelatpositionen aus, die von drei $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ -Einheiten besetzt werden. Wie bei den anderen durch C-C-Kopplungen entstandenen Liganden geht der aromatische Charakter durch die Bindungsknüpfung verloren. Der gesättigte Sechsring im Zentrum des Ringsystems unterscheidet den neuentstandenen Liganden von dem aromatischen 1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylen (HAT), das als Brückenligand in den letzten Jahren zunehmend Interesse gefunden hat.^[105,106,107,108] Die benachbarten H-Atome des neugebildeten Sechsrings stehen in **65** in trans-Stellung zueinander. Im Gegensatz zu den Reaktionen zu **60**, **61**, **62** und **63**, wo auf zwei Titanatome eine Bindungsknüpfung erfolgt, wird hier pro Titanatom eine neue C-C-Bindung geknüpft. Geht man wie bei **60**, **61**, **62** und **63** davon aus, dass die zur C-C-Bindungsknüpfung benötigten Elektronen vom Titan stammen, ergibt sich daher im Unterschied zu den bisher diskutierten Komplexen ein Titan-komplex der Oxidationsstufe +IV, was der in Abb. 3-62 verwendeten Formulierung entspricht. Zu der tatsächlichen Verteilung der Elektronen zwischen Ligand und Metall und der Oxidationsstufe der Titanatome kann jedoch auf Basis der eingesetzten Strukturuntersuchungsmethoden momentan keine endgültige Aussage gemacht werden. NMR-Messungen sind wegen der Schwerlöslichkeit nicht möglich, und die im folgenden diskutierte Struktur im Festkörper zeigt keine eindeutige Variation der Bindungslängen, die eine Unterscheidung in Einfach- und Doppelbindungen zulassen würde.

Eine temperaturabhängige Messung des magnetischen Verhaltens von **65** ergab eine für Paramagnetismus typische Abhängigkeit der molaren Suszeptibilität von der Temperatur und das Vorliegen eines ungepaarten Elektrons in einem trinuklearen Molekül **65**. Angesichts der geraden Gesamtelektronenzahl von **65** bleibt dieses Ergebnis jedoch unverständlich, so dass die Frage nach der Natur der Ti-N-Bindungen und der elektronischen Struktur des Komplexes offen bleibt.

3.2.2.2 Molekülstruktur

Aufgrund der mangelnden Löslichkeit von **65** wurden die Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse auch in diesem Fall direkt aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Dabei konnten aus THF bei 60 °C kleine, nadelförmige Kristalle gezüchtet werden, deren Struktur bestimmt wurde. Größere, besser geeignete Kristalle von anderem Aussehen erhält man durch Kristallisation aus Toluol. Die Gitterkonstanten und die berechneten Strukturen sind bei beiden Kristallformen dieselben. Der Molekülstruktur von **65** ist in Abb. 3-63 dargestellt.

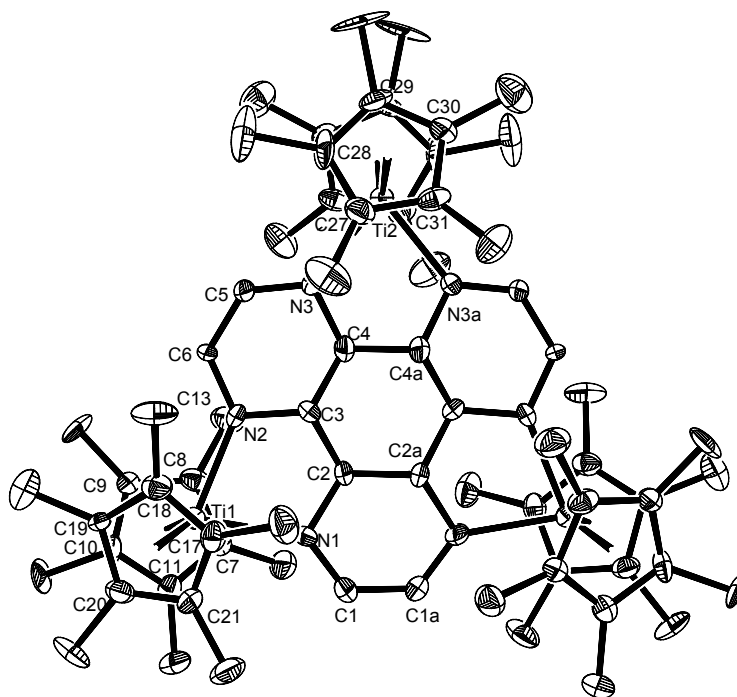


Abb. 3-63: Molekülstruktur von **65** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-N1 2.212 (3), Ti1-N2 2.193 (2), Ti2-N3 2.184 (2), Ti1-Ct1 2.149, Ti1-Ct2 2.146, Ti2-Ct3 2.158, N1-C1 1.343(4), N1-C2 1.458 (4), N2-C3 1.446 (4), N2-C6 1.349 (4), N3-C4 1.460 (4), N3-C5 1.342 (4), C1-C1a 1.413 (6), C2-C2a 1.508 (7), C2-C3 1.496 (4), C3-C4 1.510 (4), C4-C4a 1.484 (7), C5-C6 1.413 (4), N1-Ti-N2 76.97 (9), N3-Ti-N3a 77.89 (12), Ct1-Ti1-Ct2 137.53, Ct3-Ti2-Ct3a 140.18. Ct1 = Schwerpunkt C7-C11, Ct2 = Schwerpunkt C17-C21, Ct3 = Schwerpunkt C27-C31. Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x + 1, y, -z + 0.5.

Aus THF und Toluol kristallisiert **65** ohne Lösungsmittelmoleküle in der Raumgruppe $C2/c$. Die Ti-N-Bindungslängen in **65** sind mit 2.212(3), 2.193(2) und 2.184(2) Å geringfügig länger als die Ti-N-Bindungen in den tetranuklearen Titan(II)komplexen des Pyrazins und deutlich länger als die Ti-N-Amidbindung in den Komplexen $Cp^*_2TiNR_2$, wo Ti-N-Bindungslängen um 2.0 Å gefunden werden.^[40,41] Auch die Bindungslängen im Liganden geben keinen eindeutigen Aufschluss über die Lage von Doppel- und Einfachbindungen. Die für die Ti-N-Bindungen und die Bindungen innerhalb des Liganden gefundenen Werte sind in Abb. 3-64 dargestellt.

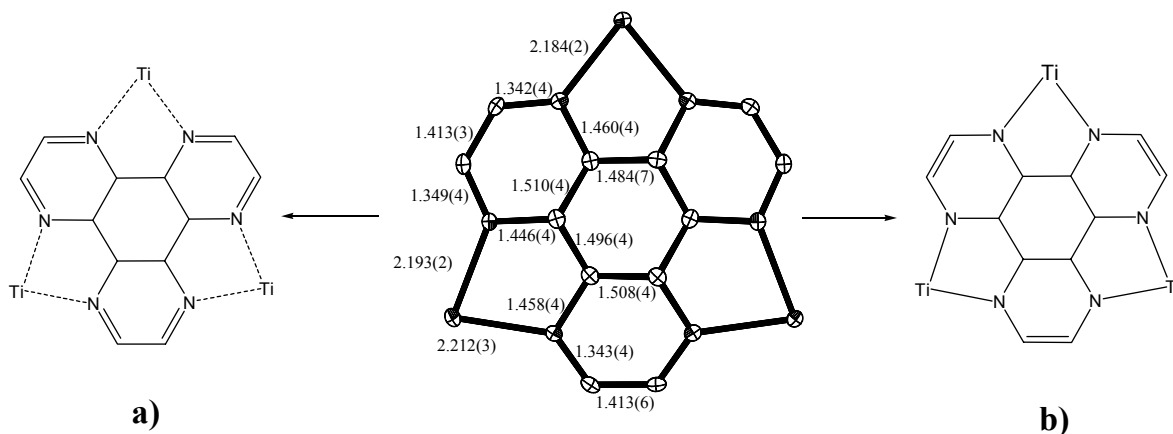


Abb. 3-64: Bindungslängen [\AA] und Strukturformeln für **65** mit den N-Atomen als a) neutrale oder b) negativ geladene Amid-Liganden

Die Bindungslängen innerhalb des Liganden, die für den Fall a) eine Doppelbindung zwischen den Stickstoff-Atomen und den Kohlenstoffatomen erfordern würde und für b) Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen geben keinen Aufschluss, da sie weder im Bereich eindeutiger Doppel- noch eindeutiger Einfachbindungen liegen.

Eindeutig ist dagegen, dass es sich bei dem neugebildeten Ring in der Mitte um einen gesättigten Cyclohexanring handelt, der eine Sesselkonformation einnimmt. Die Bindungen der sp^3 -hybridisierten C-Atome zu den benachbarten C- und N-Atomen sind dementsprechend signifikant länger als die übrigen C-C und C-N-Bindungen. Die jeweils benachbarten H-Atome des Rings stehen zueinander in trans-Stellung. Insgesamt ergibt sich mit der gewellten Sesselkonformation des Cyclohexanrings in der Mitte eine fast planare Lage des Liganden und der drei Titanatome, wie es in der Seitenansicht des Komplexes und des vergrößerten Liganden deutlich wird (Abb. 3-65).

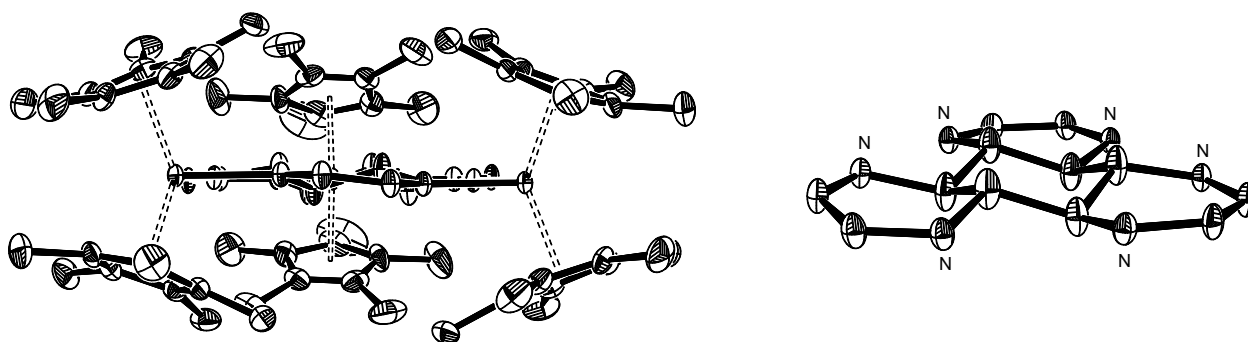


Abb. 3-65: Seitenansicht der Struktur von **65** und des Liganden.

3.2.2.3 Diskussion des Reaktionsverlaufs

In der Reaktion zwischen $\text{Cp}^*_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**45**) und Pyrazin findet wie bei der Reaktion mit Pyridazin, Pyrimidin und Triazin eine reduktive C-C-Kopplung statt, diese unterscheidet sich aber durch die Knüpfung je einer neuen C-C-Bindung pro einem Titanatom statt pro zwei Titanatomen von den in Kap. 3.2.1 diskutierten C-C-Kopplungen zwischen *N*-Heterocyclen grundlegend. Wenn man wie bei den Kopplungen, die bei Pyridazin, Pyrimidin, Triazin und Phthalazin beobachtet werden, davon ausgeht, dass die Elektronen der neuen Bindung vom Titan stammen, werden die Titanzentren im Verlauf dieser Reaktion zu **65** auf die Oxidationsstufe +IV oxidiert. Weiterhin werden hier an jedem Liganden zwei neue Bindungen geknüpft, so dass es zur Ausbildung eines neuen Sechsrings kommt, der das Zentrum eines kondensierten Ringsystems bildet. Dieser entscheidende Unterschied stellt daher in Frage, dass die bei der Umsetzung von **45** und Pyrazin beobachtete Reaktion nach einem ähnlichen, radikalischen Mechanismus verläuft. Zudem erscheint ein radikalischer Kopplungsmechanismus bei Pyrazin eher unwahrscheinlich, da die Bildung stabiler radikalischer Pyrazinkomplexe aus den Untersuchungen zahlreicher Verbindungen bekannt ist und beim Pyrazin bisher nie radikalische Kopplungen beobachtet wurden.^[80]

Bei der Reaktion von Chinoxalin mit $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**16**) wurde von I. Piglosiewicz im Arbeitskreis Beckhaus eine unter C-C-Kopplung stattfindende Trimerisierung des Heterocyclus beobachtet, die unter Verlust der Wasserstoffatome in dem neugebildeten Kohlenstoff-Sechsring verläuft, ansonsten jedoch einen zu **65** analogen trinuklearen Komplex ergibt.^[109] Der massenspektrometrische Nachweis eines Zwischenprodukts mit dimerisiertem Liganden deutet darauf hin, dass diese Reaktion über eine ortho-Metallierung des Heterocyclus erfolgen könnte, die von einer unter Abspaltung von elementarem Wasserstoff verlaufenden Reaktion mit einem zweiten Chinoxalinmolekül gefolgt wird. Durch eine reduktive Eliminierung wird dann die C-C-Bindung geknüpft (Abb. 3-66).

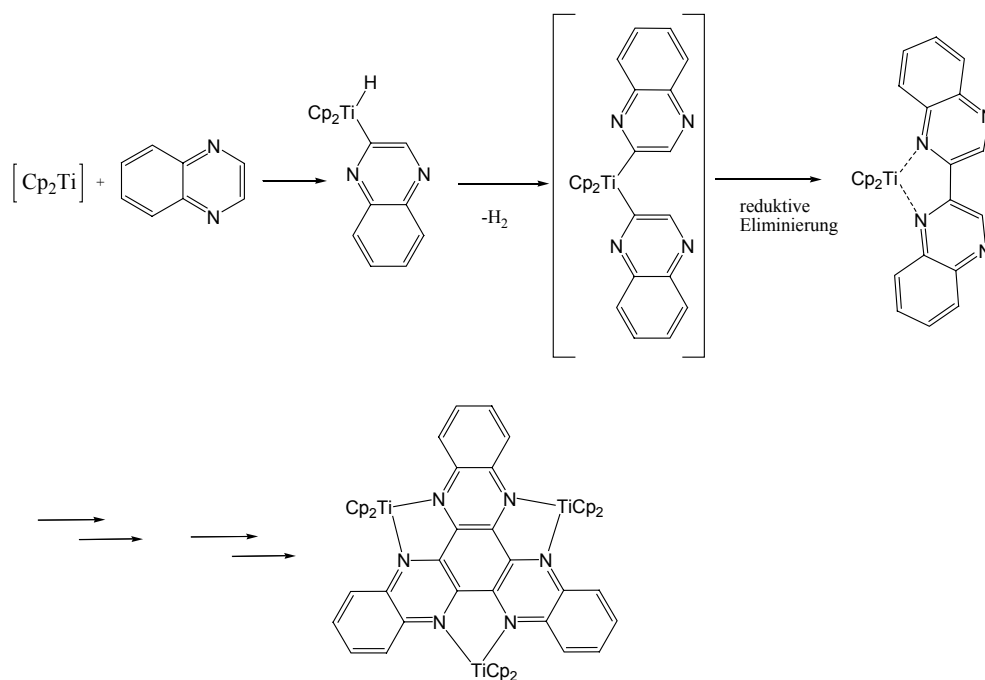


Abb. 3-66: Vermuteter Reaktionsverlauf der reduktiven Trimerisierung von Chinoxalin.

Neben dem massenspektrometrischen Nachweis des dimeren Produkts der reduktiven Eliminierung belegt die Isolierung des 2,2'-Dichinoxalins aus dem Zwischenprodukt, dass die Reaktion hier in mehreren Einzelschritten verläuft. Trotz der scheinbaren Verwandtschaft der Reaktionen müssen daher bei der Trimerisierung des Pyrazins und des Chinoxalins unterschiedliche Mechanismen vorliegen, da das Produkt der Reaktion zwischen **45** und Pyrazin diese Wasserstoffatome noch besitzt. Die Wasserstoffabspaltung ist im oben formulierten Mechanismus jedoch eine notwendige Voraussetzung für die anschließende C-C-Kopplung.

Im Falle der beiden unterschiedlich verlaufenden Reaktionen der Acetylenkomplexe **16** und **45** mit Pyrazin bewirkt der Wechsel von Cp-Liganden zu Cp*-Liganden, dass statt eines tetranuklearen verbrückten Titan(II)komplexes eine reduktive C-C-Kopplung zu einem trinuklearen Komplex stattfindet. Die Erklärung für die unterschiedlichen Reaktionswege muss daher in den unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Cyclopentadienylliganden zu suchen sein. Das $[Cp^*_2Ti]$ -Fragment besitzt wegen der +I-Effekte der Methylgruppen zum einen die größere Reduktionskraft (vgl. Kap. 2.2.2), zum zweiten sind die Cp*-Liganden sterisch erheblich anspruchsvoller, was sich z. B. an der Bildung des nur binuklearen 4,4'-Bipyridinkomplexes **46** im Vergleich zum tetranuklearen Komplex **48** zeigt. Es ist daher denkbar, dass mit den großen Cp*-Liganden mit Pyrazin als Brückenligand kein quadratischer, tetranuklearer Komplex mehr gebildet werden kann, sondern nur noch ein trinuklearer Komplex. Die bevorzugte Bildung trinuklearer statt tetranuklearer Komplexe in Abhängigkeit

vom sterischen Anspruch der Liganden ist bei Komplexen der späten Übergangsmetalle untersucht worden.^[95]

In einem solchen trinuklearen verbrückten Komplex würde es zu einer erheblichen räumlichen Nähe der drei Pyrazin-Liganden kommen, so dass eine konzertierte Ausbildung der C-C-Bindungen vorstellbar ist. (Abb. 3-67).

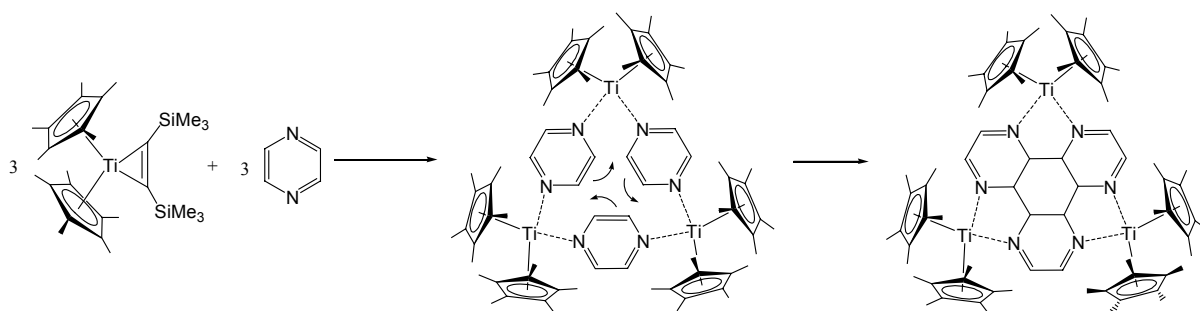


Abb. 3-67: Möglicher Verlauf der C-C-Kopplung in einem trimeren Komplex.

Überraschend ist, dass bei der Reaktion von **16** mit Chinoxalin und **45** mit Pyrazin in beiden Fällen eine dreifache C-C-Knüpfung und eine Trimerisierung des Liganden stattfindet, die Reaktion jedoch in einem Fall unter Verlust von Wasserstoff verläuft und in dem anderen nicht. Geht der C-C-Knüpfung im Chinoxalin tatsächlich die Abspaltung des Wasserstoffs voraus, muss man für diese beiden ungewöhnlichen Reaktionen sogar vollständig unterschiedliche Reaktionswege vermuten, die sich wiederum beide von der radikalischen C-C-Kopplung zu binuklearen Liganden unterscheiden. Die letztendlich alle auf die reduktiven Eigenschaften des Titanocenfragments zurückzuführenden C-C-Kopplungsreaktionen weisen damit eine erstaunliche Vielfalt auf.

Für die in Abb. 3-67 dargestellte konzertierte Bildung der neuen C-C-Bindungen ist die Bildung eines trinuklearen Komplexes und die daraus resultierende Nähe der Ligandmoleküle entscheidend für die dreifache C-C-Kopplung. Die Reaktion wäre somit ein Resultat des sterischen Anspruchs der Liganden. Um herauszufinden, ob der Sterik tatsächlich eine Bedeutung zukommt, wurden daher auch Umsetzungen mit dem Acetylenkomplex **16** und sterisch anspruchsvolleren Liganden durchgeführt. Bei Tetrahydrochinoxalin jedoch konnte mit den Acetylenkomplexen **16** und **45** bisher keine Reaktion beobachtet werden, ebenso wenig bei der Umsetzung von 2,3-Dimethylpyrazin. Die Umsetzung von 2-Methylpyrazin mit $\text{Cp}^*_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**45**) hingegen führte wieder zu einer C-C-Kopplungsreaktion. Diese wies jedoch keinerlei Analogie zur Reaktion zwischen **45** und Pyrazin auf, sondern führte zu dem gänzlich unerwarteten Ergebnis, das im folgenden Kapitel beschrieben wird.

3.2.3 C-C-Kopplungen unter Ringverengung

3.2.3.2 Synthese und Eigenschaften

Erhitzt man eine Lösung von $\text{Cp}^*\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**45**) und Methylpyrazin (**66**) in *n*-Hexan auf 60 °C, so beobachtet man einen langsamen Farbwechsel zu grün, blau und anschließend braun. Im Verlauf von 5 Tagen kristallisieren aus der Lösung dunkle Kristalle aus, die in einer Ausbeute von 31 % isoliert werden können. In Toluol oder Benzol ist die Substanz mäßig löslich, die Lösung besitzt eine rot-violette Farbe.

Führt man die Reaktion bei 60 °C ohne Rühren der Reaktionslösung durch, können aus dem Reaktionsgemisch Einkristalle isoliert werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Aus den Ergebnissen der Röntgenstruktur ergibt sich die Bildung des binuklearen Komplexes **67** (Abb. 3-68).

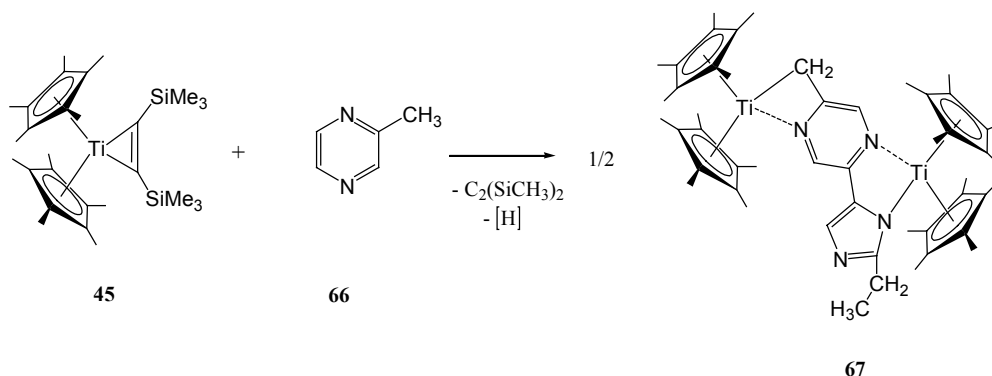


Abb. 3-68: Reaktion von **45** mit **66** zu **67**

Der binukleare Komplex wird durch einen aus zwei Pyrazinmolekülen durch C-C-Knüpfung, Wasserstoffabspaltung und Ringverengung entstandenen Liganden verbrückt. Ein Titanatom ist dabei von einer Methylengruppe und einem Stickstoffatom koordiniert, das andere von zwei Stickstoffatomen. Das CI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak von **67** bei $m/z = 822$.

3.2.3.2 Molekülstruktur

Aus *n*-Hexan konnten Einkristalle von **67** gezüchtet werden. Die Qualität der resultierenden Struktur war jedoch durch die starke Fehlordnung der Cp*-Liganden beeinträchtigt. Die Molekülstruktur von **67** in Abb. 3-69 dargestellt.

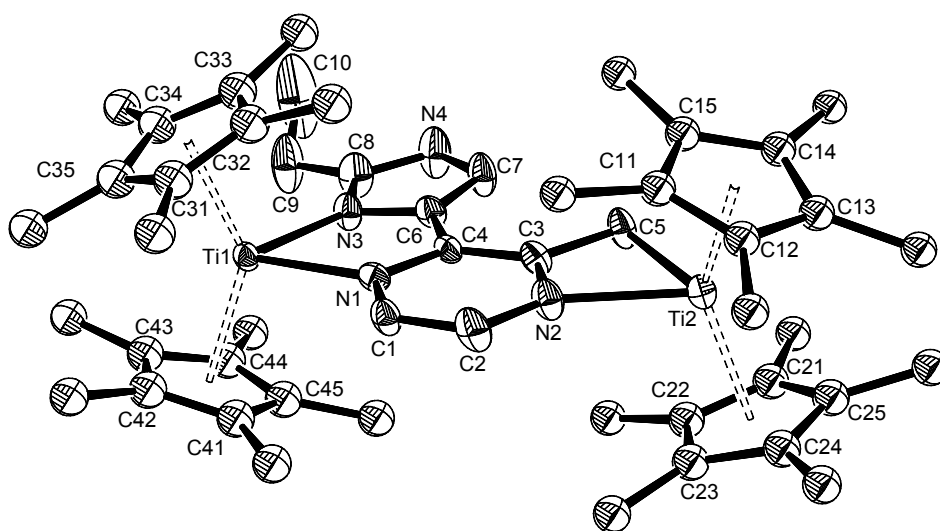


Abb. 3-69: Molekülstruktur von **65** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-N3 2.189(5), Ti1-N1 2.216(6), Ti1-Ct1 2.152, Ti1-Ct2 2.167, Ti2-N2 2.225(6), Ti2-C5 2.266(7), Ti2-Ct3 2.108, Ti2-Ct4 2.198, N1-C1 1.350(8), N1-C4 1.359(7), N2-C3 1.331(9), N2-C2 1.347(8), N3-C8 1.355(9), N3-C6 1.385(9), N4-C7 1.358(10), N4-C8 1.373(10), C1-C2 1.378(10), C3-C4 1.430(9), C3-C5 1.482(8), C4-C6 1.424(9), C6-C7 1.397(9), C8-C9 1.497(12), C9-C10 1.443(15), N3-Ti1-N1 74.32(19), N2-Ti2-C5 62.2(2), Ct1-Ti1-Ct2 139.21, Ct3-Ti2-Ct4 141.98. Ct1 = Schwerpunkt der Atome C31a-C35a, Ct2 = Schwerpunkt der Atome C41a-C45a, Ct3 = Schwerpunkt der Atome C11a-C15a, Ct4 = Schwerpunkt der Atome C21a-C25a.

In **67** besetzt das eine Titanatom eine C-N-Chelatpositionen und das andere eine N-N-Chelatposition. Die Bindungswinkel am Titan liegen, wie schon bei den anderen Chelatkomplexen beobachtet, bei niedrigen Werten unter 80°. Der Winkel von 74.32(19)° am Ti1 liegt dabei sehr nahe an den bei **60**, **62**, **63** und **65** beobachteten Werten, der am Ti2 mit 62.2(2)° sogar noch tiefer. Die Bindungslängen des Ti1-Atoms zu den beiden koordinierenden Stickstoffatomen N1 und N3 unterscheiden sich nicht signifikant, so dass auch hier die Daten der Molekülstruktur keine eindeutige Unterscheidung zwischen dativen und Amidbindungen zulassen. Die Bindung Ti2-C5 ist wie zu erwarten mit 2.266(7) Å etwas länger als die Bindung zum Stickstoff mit Ti2-N2 mit 2.225(6) Å.

Auch die Bindungslängen innerhalb des neu entstandenen Liganden machen eine Unterscheidung von Einfach- und Doppelbindungen schwer, da viele nicht in einem eindeutigen Bereich liegen. Abb. 3-70 zeigt die Bindungslängen im Liganden und die beiden mesomeren Grenzformen, die sich für Titan in der Oxidationsstufe +III formulieren lassen.

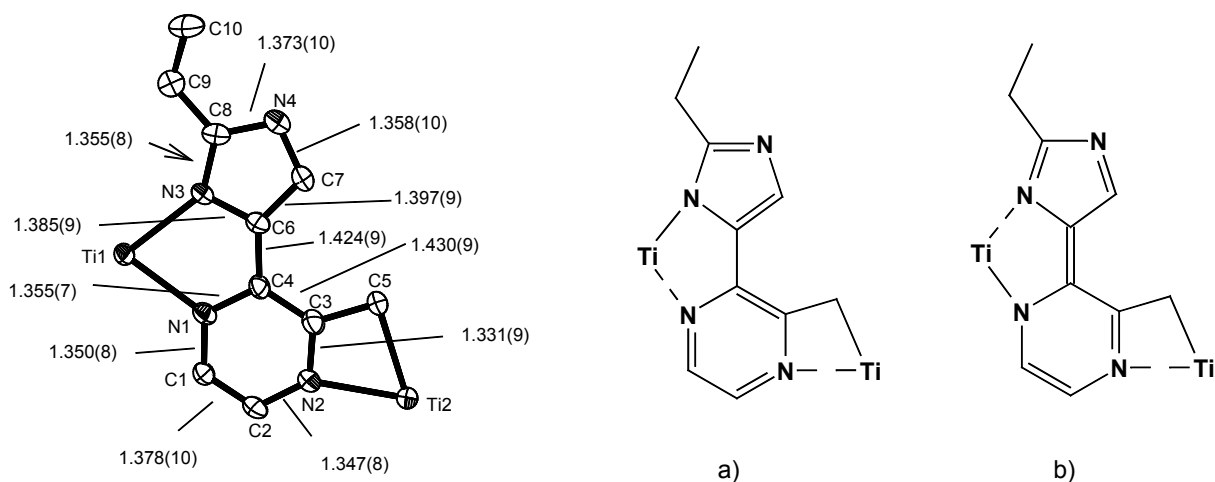


Abb. 3-70: Bindungslängen [Å] und mögliche Grenzformen von **67**.

Keine der beiden Grenzformen scheint ein eindeutig stärkeres Gewicht an der tatsächlichen Bindungssituation zu haben. Die Bindung zwischen den beiden Ringen (C4-C6) liegt nicht im Bereich einer Einfachbindung und die Bindungen N3-C8 und N4-C7 sind sogar kürzer als die Bindung N4-C8. Diese Bindungslängen stimmen daher zwar besser mit der Grenzform b) überein, die kurze Bindung C6-C7 würde dagegen besser mit Formulierung a) übereinstimmen. Wegen der Uneindeutigkeit der Bindungslängen, die wegen der schlechten Qualität der Struktur zusätzlich noch hohe Standardabweichungen aufweisen, ist daher eine eindeutige Zuordnung von Bindungsordnungen in dem entstandenen Komplex nicht möglich.

3.2.4.3 Diskussion des Reaktionsverlaufs

Die bei der Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ mit Methylpyrazin beobachtete Reaktion ist komplizierterer Natur als die Reaktionen, die bei den unsubstituierten Liganden beobachtet werden. Neben einer auch dort gefundenen C-C-Kopplungsreaktion findet hier eine Verengung eines aromatischen Sechsrings zu einem Fünfring statt. Zwei Wasserstoffatome werden insgesamt abgespalten, und zwei weitere Wasserstoffatome befinden sich im Produkt an der durch die Ringverengung entstehenden Ethylgruppe. Die Methylgruppe des zweiten Methylpyrazins koordiniert nach dem Verlust eines Wasserstoffatoms als Methylengruppe an ein Titanatom. Für die Reihenfolge der einzelnen Reaktionsschritte liegen bisher keine Anhaltspunkte vor. Ein einleitender Angriff an der Methylgruppe und die Koordination des Titanocenfragments an die dadurch entstehende Chelatposition der Methylengruppe und des Stickstoffs erscheint unwahrscheinlich, da mit 2,3-Dimethylpyrazin unter denselben Bedingungen

keine Reaktion erfolgt und man vermuten kann, dass die Methylgruppe die Koordination des sterisch anspruchsvollen Titanocenfragments an das ihr benachbarte N-Atom behindert, so dass das freie N4-Atom für eine Koordination zunächst bevorzugt sein sollte. Für die Ausbildung der C-C-Bindung kommen sowohl radikalische Mechanismen in Frage als auch C-H-Aktivierungsreaktionen mit anschließender reduktiver Eliminierung (vgl. Kap. 3.2.2.3 und 3.3.4.3), eine Ringverengung ist jedoch bislang in keiner anderen Reaktion von Titanverbindungen mit *N*-Heterocyclen beobachtet worden. Aufgrund der Komplexität der Gesamtreaktion und fehlender Informationen über mögliche Zwischenstufen können zum Reaktionsverlauf nach bisherigem Kenntnisstand kaum genaue Aussagen getroffen werden.

3.3 C-H-Bindungsspaltungen

Bei der Reaktion zwischen dem *in situ* erzeugten $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragment und Pyridin wird keiner der bisher diskutierten Reaktionswege beobachtet, sondern ein dritter Reaktionstyp. Für beide bei den Reaktionen der übrigen Heterocyclen beobachteten Wege gibt es in den Reaktionen von Pyridin und Titanverbindungen Beispiele: Eine einfache, ohne chemische Veränderung des Liganden einhergehende Koordination von Pyridin an niedervalente Titanzentren wird bei der Koordination von Pyridin an Titan(III)verbindungen z. B. an das Titanocenmonochlorid **41** beobachtet (Abb. 2.1, Kap. 2-4).^[16] Ein Beispiel für eine C-C-Kopplungsreaktion ist mit der Reaktion von Pyridin mit niedervalenten Titanaryloxiden bekannt.^[14] Bei der Reaktion des Pyridins mit dem Titanocen(II)fragment findet jedoch weder eine einfache Koordination des Heterocyclus an das Titanocenfragment statt noch eine C-C-Kopplungsreaktion, sondern die Spaltung einer C-H-Bindung und die Übertragung eines Hydrids in die Ligandensphäre des Titans. Im Gegensatz zu den im vorigen Kapitel beschriebenen Reaktionen äußert sich die Reduktionskraft des Titans somit nicht in einer C-C-Kopplung und einer Reduktion des aromatischen Rings, sondern in der Reduktion eines α -Protons zum Hydrid.^[110]

3.3.1 Reaktionen von Titanocenquellen mit Pyridin

3.3.1.1 Synthesen und Eigenschaften

Gibt man zu einer Lösung von $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**16**) einen Überschuss Pyridin, so beobachtet man bei Raumtemperatur auch im Verlauf mehrerer Tage keine Reaktion. Erhitzt man jedoch **16** mit einem Überschuss Pyridin in Toluol am Rückfluss, färbt sich die Lösung rotbraun, und beim Einengen des Reaktionsgemisches können dunkelbraune Kristalle isoliert werden. Im Gegensatz zu den meisten anderen Titan-Heterocyclen-Verbindungen ist die Substanz in THF und Toluol oder Benzol gut löslich, so dass NMR-Spektren aufgenommen werden konnten. Das ^1H -Spektrum der Substanz zeigt ein verbreitertes, sehr starkes Signal bei 31 ppm und schwächere, z. T. ebenfalls verbreiterte Signale bei 14.3, 15.8, 11.0, 10.9, 2.7, 1.3 und -0.9 ppm. Die Verbindung schmilzt bei 203-205 °C und zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülpeak bei $m/z = 433$ mit einer Intensität von 50 %. Eine hochauflösende Messung

ergab für diese Verbindung eine Zusammensetzung von $C_{25}H_{23}NTi$. Dies entspricht einer Zusammensetzung von zwei Titanocenfragmenten und einem Liganden unter Verlust zweier Wasserstoffatome.

Führt man die Reaktion zwischen dem Titanocenfragment $[Cp_2Ti]$ und Pyridin bei Raumtemperatur durch, indem man das Titanocenfragment durch Reduktion von Titanocendichlorid mit Magnesium erzeugt, so erhält man braune Kristalle, die einen höheren Schmelzpunkt (217-219 °C) besitzen, jedoch ein identisches Massenspektrum ergeben. Auch hier ergibt die hochauflösende Messung des Peaks bei $m/z = 433$ eine Zusammensetzung von $C_{25}H_{23}NTi$. Im NMR der auf diesem Weg isolierten Substanz sind ebenfalls breite Signale zu beobachten, deren Lage unterscheidet sich jedoch von dem des Reaktionsprodukts aus der Umsetzung mit **16** erheblich. Hier beobachtet man eine größere Anzahl von schwächeren Signalen bei 35.5, 32.8, 16.3, 14.0, 11.1, 10.9, 9.5, 8.9, 7.4, 5.6, 3.8 und 2.8 ppm, die z. T. ebenfalls stark verbreitert sind. Auch die IR-Spektren beider Substanzen zeigen eindeutige Unterschiede.

Dass in beiden Reaktionen tatsächlich verschiedene Verbindungen entstehen, konnte anhand der Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle belegt werden. Die beiden Reaktionsprodukte sind in Abb. 3-71. dargestellt.

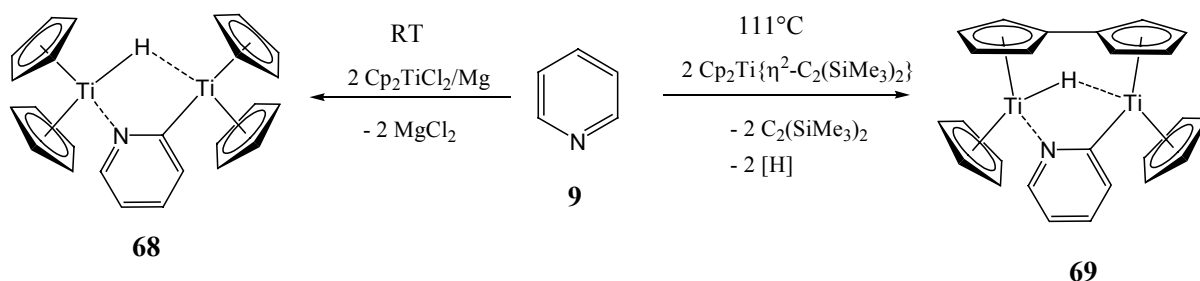


Abb. 3-71: Reaktion von Pyridin mit Titanocenquellen bei Raumtemperatur und bei 111°C

In beiden Reaktionen werden binukleare Komplexe gebildet, die von einem Hydrid und von dem deprotonierten Pyridylring verbrückt werden. In **69** sind im Unterschied zu **68** zwei Cp-Ringe zu einem überbrückenden Fulvalen gekoppelt. Die Elementaranalyse von **69** bestätigt den geringeren Wasserstoffgehalt für die isolierte Fraktion.

3.3.1.2 Molekülstrukturen

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **68** und **69** konnten aus Toluol gewonnen werden. Abb. 3-72 zeigt die Struktur von **68**. Diese wurde bereits von Harrod et al., die die Verbindung auf anderem Weg erhalten haben, diskutiert.^[111] Abbildung und Werte sind hier zum Vergleich mit **69** jedoch noch einmal abgebildet (Abb. 3-73).

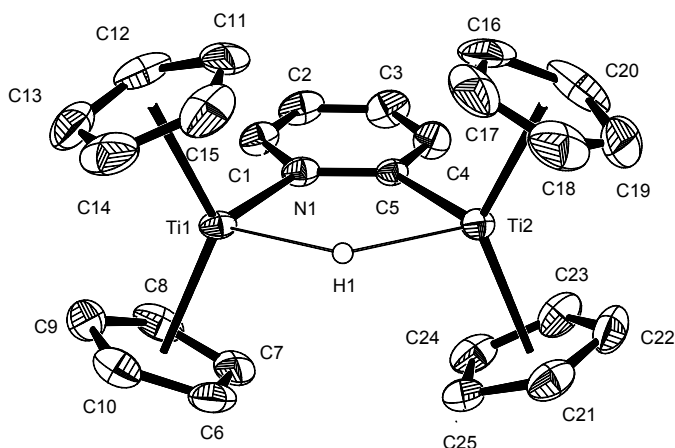


Abb. 3-72: Molekülstruktur von **68** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, H-Atome außer H1 weggelassen, H1 frei verfeinert). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-Ti2 3.610, Ti(1)-N(1) 2.216(2), Ti1-Ct1 2.070, Ti1-Ct2 2.082, Ti(2)-C(5) 2.224(2), Ti2-Ct3 2.082, Ti2-Ct4 2.072, N(1)-C(5) 1.359(3), N(1)-C(1) 1.382(3), C(1)-C(2) 1.362(4), C(2)-C(3) 1.392(5), C(3)-C(4) 1.369(4), C(4)-C(5) 1.389(4), Ct1-Ti1-Ct2 130.56, Ct3-Ti2-Ct4 131.62.

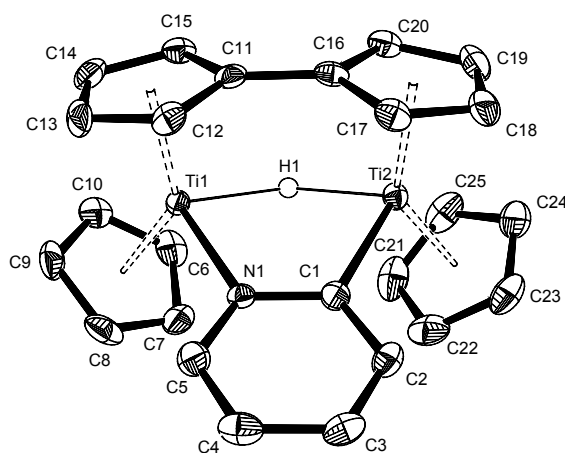


Abb. 3-73.: Molekülstruktur von **69** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, H-Atome außer H1 weggelassen, H1 frei verfeinert). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1-Ti2 3.324; Ti1-H 1.85(3), Ti1-N1A 2.205(3), Ti2-H1 1.79(3), Ti2-C1A 2.205(3) Ti1-Ct1 2.062, Ti1-Ct2 2.040, Ti2-Ct3: 2.050, Ti2-Ct4 2.065; Ct1-Ti1-Ct2 139.79, Ct3-Ti2-Ct4 137.21, H1-Ti1-N1 84.6(9), H1-Ti2-C1 84.7, Ti1-H1-Ti2 131.64 Ct1 = Schwerpunkt von C6-C10, Ct2 = Schwerpunkt von C11-C15, Ct3 = Schwerpunkt von C16-C20, Ct4 = Schwerpunkt von C21-C25.

Die Positionen der verbrückenden N- und C-Atome konnte wegen einer Fehlordnung des Pyridinrings nicht eindeutig bestimmt werden, so dass eine vergleichende Diskussion der Bindungen zum Kohlenstoff und zum Stickstoff nicht möglich ist. Die verbrückenden H-Atome in den Komplexen **68** und **69** konnten frei verfeinert werden. Die Ti-H-Bindungslänge in **69** ist mit einem Mittelwert von 1.82(3) Å etwas kürzer als in dem analogen Fulvalen-Hydrid-Chlorid-Komplex.^[112] Die Ti-Ti-Abstände liegen mit 3.324 Å in **69** und 3.610 Å in **68** jenseits einer direkten Titan-Titan-Wechselwirkung. Der kürzere Abstand in **69** wird vermutlich durch die Sterik der Fulvalen-Brücke verursacht. Der Kürze der Brücke zeigt sich z. B. daran, dass der Abstand zwischen den Schwerpunkten der Fulvalen-Fünfringe Ct2 und Ct3 nur 3.863 Å im Gegensatz zu 5.414 Å zwischen den Schwerpunkten der beiden freien Fünfringe in **69** beträgt. Die Fulvalen-Brücke ist fast planar mit einem C-C-Abstand von 1.468(4) Å zwischen den Ringen. Mit dem Pyridyl-Ligand und dem verbrückenden Hydrid besitzen die Titanatome in **69** und **68** eine verzerrt tetraedrische Koordination.

3.3.1.2 Diskussion des Reaktionsverlaufs

Pyridin ist von den verwendeten Heterocyclen derjenige, der das niedrigste Halbstufenpotenzial besitzt, also am schwersten zu reduzieren ist (Kap. 2.3.2). Dies mag erklären, warum hier nicht die Reduktion des aromatischen Rings, sondern die Spaltung der α -C-H-Bindung unter Reduktion des Protons zum Hydrid beobachtet wird und der aromatische Charakter des Liganden bestehen bleibt. Zu der hier beobachteten Spaltung einer α -C-H-Bindung analoge C-F-Bindungsaktivierungen sind von I. Piglosiewicz beim Einsatz fluorierter Pyridine beobachtet worden.^[110] Stehen, wie z. B. im 2-Fluorpyridin, in α -Position sowohl ein Hydrid als auch ein Fluorid für eine Übertragungsreaktion zur Verfügung, so ist die Übertragung des Fluorids gegenüber dem Hydrid bevorzugt, was sich in einem Konkurrenzexperiment mit 2-Fluorpyridin zeigt.^[110]

Komplex **68** ist von Harrod et al. als Seitenprodukt bei der katalytischen Hydrosilylierung von Pyridinderivaten beobachtet worden. Hier stammt das verbrückende Hydrid jedoch nicht vom Pyridin, sondern von einem Silan als externer Hydridquelle. **68** wird dabei unter Freisetzung von elementarem Wasserstoff, der aus einem Hydrid des Silans und dem α -Proton des Pyridins entsteht, gebildet. Obwohl man bei dem fulvalenverbrückten Komplex **69** auch die Protonen des Cp-Liganden als Quelle für das verbrückende Hydrid vermuten kann, ist durch die

Entstehung von **68** eindeutig belegt, dass hier das verbrückende Hydrid vom Pyridinring stammt, **68** daher auch durch C-H-Aktivierung ohne Vorhandensein einer äußeren Wasserstoff-Quelle synthetisiert werden kann.

Dass **68** dasselbe Massenspektrum liefert wie **69** zeigt, dass der Komplex sehr leicht H_2 abspaltet. Daher kann vermutet werden, dass der erste Schritt in der Reaktion zu **69** und **68** derselbe ist und der folgende Ablauf vorliegt:

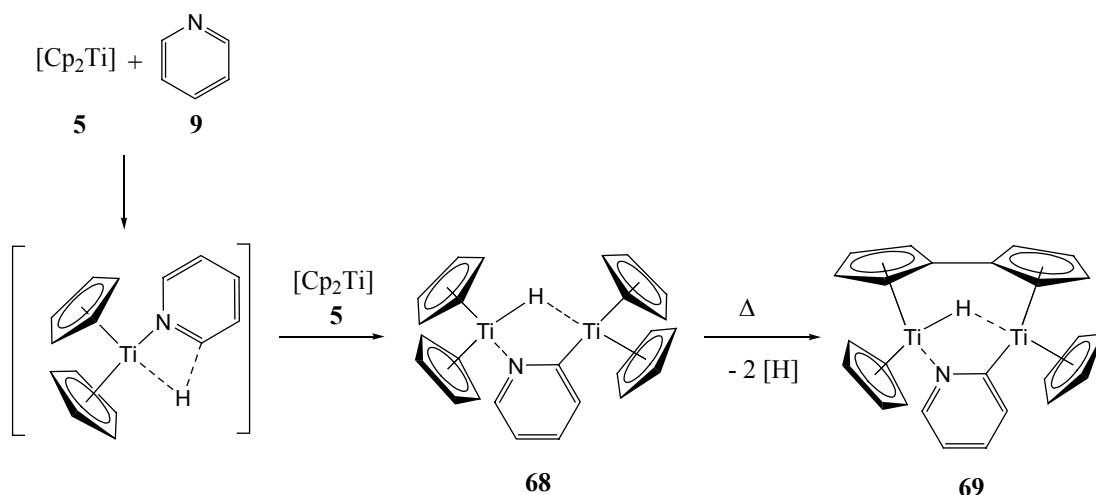


Abb. 3-74: Reaktion von $[Cp_2Ti]$ mit Pyridin zu **68** und **69**.

Die Entstehung der binuklearen Komplexe verläuft vermutlich über eine Zwischenstufe, in der die α -C-H-Bindung durch Koordination des H-Atoms an die freie Koordinationstelle am Titanocenfragment aktiviert wird. Bei der Umsetzung von fluorierten Heterocyclen mit $Cp^*_2Ti\{\eta^2-C_2(SiMe_3)_2\}$ (**45**) konnte ein durch Spaltung der C-F-Bindung entstehendes monomeres Zwischenprodukt nachgewiesen werden.^[110] Durch die Reaktion mit einem weiteren $[Cp_2Ti]$ -Fragment wird **68** gebildet, selbst wenn Pyridin im Überschuss vorliegt. **68** reagiert bei hoher Temperatur weiter und bildet durch Wasserstoffabspaltung und C-C-Kopplung den fulvalenüberbrückten Komplex **69**. Die Aktivierung der Cp-Liganden, die unter Wasserstoffabspaltung einen Fulvalenliganden bilden, ist eine typische Reaktion des freien Titanocens. Dass die Reaktion zu dem fulvalenüberbrückten Komplex **69** über **68** als Zwischenstufe verläuft und die höheren Temperaturen eine Kopplung der Cp-Liganden in dem intermediären Komplex **68** bewirken, konnte durch Erhitzen einer Lösung von **68** belegt werden. Kocht man **68** für zwei Stunden in Toluol, also unter den Bedingungen, bei denen in der Reaktion von **16** und Pyridin der Fulvalenkomplex gebildet wird, so zeigt das IR-Spektrum des anschließend isolierten Feststoffs nicht mehr die charakteristischen Signale von **68** bei 1601, 1441 und 698

cm^{-1} , sondern die für **69** charakteristischen Signale bei 1576, 1532 und 586. Auch im NMR-Spektrum ist nicht mehr wie bei **68** das sehr starke Signal bei 35 ppm und die entsprechenden weiteren Signale von **68** zu beobachten, sondern die für **69** charakteristischen Signale.

Es wurde versucht, durch Experimente mit deuteriertem Pyridin Aussagen über den Verlauf der Fulvalenbildung zu gewinnen. Der Versuch, das verbrückende Atom eindeutig als Wasserstoff- oder Deuterium zu identifizieren, gelang jedoch nicht. Wegen des paramagnetischen Charakters von **69** konnte dies nicht mittels NMR-Spektroskopie erfolgen, und die massenspektrometrische Analyse des Produkts ließ keine genaue Festlegung zu.

Dass die Spaltung einer α -ständigen Bindung ein zur C-C-Kopplung alternativer Reaktionsweg ist, zeigt sich auch an der von I. Piglosiewicz durchgeführten Reaktion zwischen **16** und Cyanurfluorid (**70**). Im Gegensatz zur Reaktion mit Triazin erfolgt hier keine C-C-Kopplung, sondern wiederum die Bildung des binuklearen fluoridverbrückten Komplexes (**71**) (Abb. 3-75).

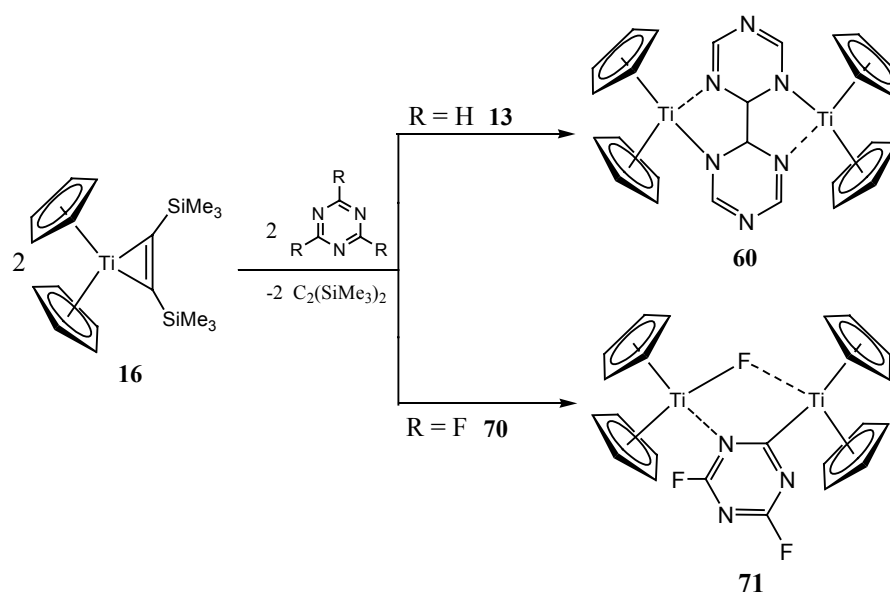


Abb. 3-75: Alternative Reaktionswege in den Umsetzungen von **16** mit Triazin (**13**) und Cyanurfluorid (**70**)

Bei diesen beiden Reaktionen erweist sich die Spaltung der C-F-Bindung gegenüber der einer C-H-Bindung insofern als bevorzugt, als C-F-Bindungsspaltung statt C-C-Kopplung stattfindet ($\mathbf{16} + \mathbf{70} \rightarrow \mathbf{71}$), jedoch C-C-Kopplung statt einer alternativ auch beim Triazin denkbaren C-H-Bindungsspaltung ($\mathbf{16} + \mathbf{13} \rightarrow \mathbf{60}$).

Die Übertragung eines Hydrids wurde bei den untersuchten Reaktionen mit aromatischen *N*-Heterocyclen nur bei Pyridin beobachtet. Die hier beobachtete α -Metallierung eines *N*-Heterocyclen ist aber insofern von Bedeutung, als auf diesem Wege Funktionalisierungen des

Pyridins und fluorierter Pyridine möglich sein könnten. Auch kann die hier beobachtete α -C-H-Aktivierung zum Verständnis anderer Reaktionen z. B. der in Kap.105 vorgestellten Trimerisierung des Chinoxalins beitragen.

3.4 Reaktionswege – Ursachen und Steuerung

Bei den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Umsetzungen niedervalenter Titanverbindungen mit aromatischen *N*-Heterocyclen können drei unterschiedliche Typen von Reaktionen unterschieden werden:

- a) Verbrückende Koordination
- b) C-C-Bindungsknüpfung
- c) C-H-Bindungsspaltung

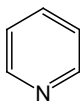
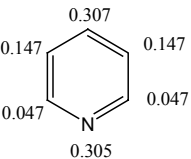
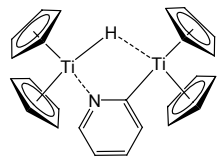
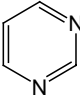
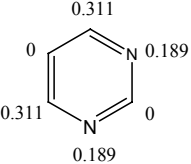
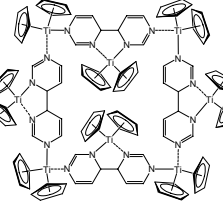
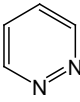
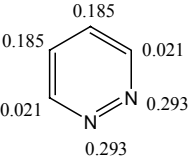
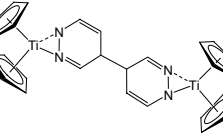
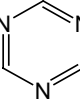
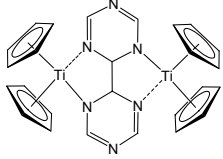
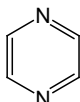
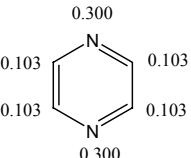
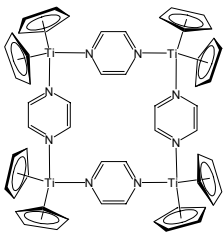
Bei den durchgeführten Umsetzungen hat sich gezeigt, dass sich die Reaktionen zwischen niedervalenten Titanverbindungen und aromatischen *N*-heterocyclischen Liganden nicht auf einen Ligandenaustausch und die Ausbildung einer σ -Donor-Bindung zwischen dem heterocyclischen Liganden und dem Metall beschränken, sondern dass die Niedervalenz des Metalls und seine Reduktionskraft entscheidend für den Verlauf der Reaktion sind. Die Reaktionen vom Typ b) und c) gehen mit reduktiven Bindungsknüpfungen bzw. Bindungsspaltungen am Liganden einher und die Titanzentren werden im Verlauf der Reaktion oxidiert (Kap. 3.2 und Kap. 3.3). Auch die strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Komplexe, die bei den Reaktionen vom Typ a) entstehen, und in denen ein heterocyclischer Brückenligand zwischen zwei Titanzentren der formalen Oxidationsstufe +II koordiniert, zeigen, dass die Übertragung von Elektronen zwischen Metall und Ligand auch hier eine entscheidende Rolle spielt (Kap. 3.1.7).

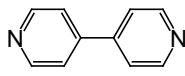
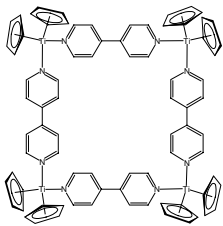
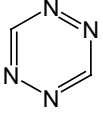
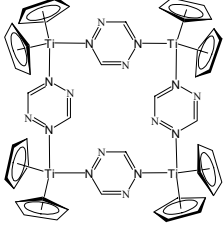
Angesichts der verschiedenen Reaktionswege stellt sich die Frage, wie sich das Auftreten der unterschiedlichen Reaktionsverläufe aus den Eigenschaften der Reaktanden erklären lässt und auf welche Eigenschaften sich Vorhersagen über zu erwartende Reaktionen mit weiteren heterocyclischen Liganden begründen lassen.

Den besten Einblick in die möglichen Ursachen der verschiedenen Reaktionsverläufe erhält man durch eine vergleichende Betrachtung der verschiedenen Produkte, die aus den Umsetzungen von [Cp₂Ti]-Quellen mit den verschiedenen Heterocyclen resultieren. Hier konnten zum einen bei allen eingesetzten Heterocyclen die Reaktionsprodukte isoliert und charakterisiert werden, und zum anderen kann man bei diesen Reaktionen die Ursachen der unterschiedlichen Reaktionsverläufe auf den Bereich der unterschiedlichen Eigenschaften der Liganden begrenzen, da auf der Seite der titanorganischen Komponente dasselbe Edukt vorliegt. Tab.3-

5 gibt die bei der Umsetzung der Liganden mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Quellen entstehenden Produkte sowie eine Zuordnung zu den Reaktionstypen a), b) und c) wieder. Für die Liganden sind die Halbstufenpotenziale $E_{1/2}$,^[42] die Radikalbeständigkeit τ_j ^{*[42]} und die Spindichteverteilung im Radikalanion (sofern literaturbekannt)^[43] angegeben (vgl. Kap. 2.3.2), wobei sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Redox-Eigenschaften der Liganden und der bei der Umsetzung mit dem Titanocen(II)fragment beobachteten Reaktion zeigt.

Tab. 3-5: Eigenschaften und beobachtete Reaktionen verschiedener Heterocylen mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$.

Heterocyclus	$E_{1/2}$ [Volt]	τ_j [*]	Spindichte- verteilung im Radikalanion	Produkt Reaktion mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$	Reaktionstyp
	-2.20	<0.01			C-H-Spaltung
	-1.822	0.06			C-C-Kopplung
	-1.657	0.4			C-C-Kopplung
	-1.527	0.02			C-C-Kopplung
	-1.569	>25			Verbrückende Koordination

	-1.305	>20			Verbrückende Koordination
	-0.292	20			Verbrückende Koordination

Pyridin nimmt unter den eingesetzten Heterocyclen eine Sonderstellung ein, da es als einziger Heterocyclen ein Redoxpotenzial besitzt, das zu tief für eine Reduktion durch das $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragment liegt (vgl. Kap. 2.2.2). Im Gegensatz zu den anderen eingesetzten Heterocyclen besitzt Pyridin außerdem nur eine Koordinationsstelle, und man findet mit der Spaltung einer α -C-H-Bindung und der Bildung eines hydridverbrückten Komplexes einen Reaktionsverlauf, der sonst bei keinem der eingesetzten Heterocyclen beobachtet wird. Hier wird nicht der aromatische Ring des Pyridins reaktiv angegriffen, wie es bei den Heterocyclen mit höheren Redoxpotenzialen der Fall ist, sondern das α -Proton wird zum Hydrid reduziert. Die Titanzentren werden auf die Stufe +III oxidiert. Bei Pyrimidin, Pyridazin und Triazin mit Redoxpotenzialen zwischen -1.822 V und -1.527 V hingegen erfolgt eine Reduktion des aromatischen Rings, und die Aromatizität des Liganden geht durch eine reduktive C-C-Kopplung verloren. Die Knüpfung der neuen C-C-Bindung erfolgt dabei an dem C-Atom, an dem im Radikalanion die größte Spindichte vorliegt.

Im Unterschied zu diesen drei Heterocyclen wird bei der Reaktion von Pyrazin, 4,4'-Bipyridin und Tetrazin mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Quellen hingegen keine reduktive C-C-Kopplung beobachtet, obwohl Tetrazin und 4,4'-Bipyridin noch leichter reduzierbar sind als Triazin. Im Unterschied zu Triazin, Pyridazin und Pyrimidin haben die cyclovoltammetrischen Untersuchungen von Pyrazin, Tetrazin und 4,4'-Bipyridin die Bildung beständiger Radikalanionen gezeigt. Aufgrund dieser Beständigkeit gegenüber der Übertragung von Elektronen führt auch die Ladungsübertragung durch das niedervalente Titan bei diesen Liganden nicht zu Kopplungs- oder sonstigen Folgereaktionen, sondern es können stabile Komplexe mit titankomplexierten, reduzierten Liganden gebildet werden (vgl. Kap. 3.1.7).

Der bei den Reaktionen zwischen dem [Cp₂Ti(II)]-Fragment und den Heterocyclen deutlich erkennbare Zusammenhang zwischen den elektrochemischen Eigenschaften der Liganden und der Reaktion mit dem niedervalenten Titanocenfragment zeigt, dass es zum einen darauf ankommt, ob der Ligand durch die Titanverbindung reduziert werden kann, und zum anderen, ob er in der reduzierten Form beständig ist oder ob auf die Übertragung von Ladung hin Folgereaktionen auftreten.

Dementsprechend ist mit Pyrazin und 4,4'-Bipyridin auch der gezielte Aufbau von molekularen Quadraten mit anderen Titanocen(II)einheiten möglich. Die Reaktionen der Acetylenkomplexe **50** und **51** mit Pyrazin und 4,4'-Bipyridin führten zu den erwarteten tetranuklearen Komplexen. Sind die Unterschiede in den sterischen und elektronischen Eigenschaften des Titanocenfragments zu groß, kann jedoch auch hier ein anderer Reaktionsverlauf auftreten, wie die Reaktion von Cp*₂Ti{η²-C₂(SiMe₃)₂} (**45**) mit Pyrazin zeigt, in der durch dreifache C-C-Kopplung ein trinuklearer Komplex gebildet wird. Verwendet man Titankomplexe mit reaktiven Liganden, wie z. B. die Fulvenkomplexe **1** und **32** oder substituierte Heterocyclen wie Methylpyrazin als Edukte, treten kompliziertere Reaktionswege auf und erschweren eine Voraussage zu erwartender Reaktionen. Der aus der Tab. 3-5 resultierende Zusammenhang zwischen den elektrochemischen Eigenschaften der Liganden und dem beobachteten Reaktionsweg bei der Umsetzung mit dem [Cp₂Ti]-Fragment kann somit zwar keine vollständige Erklärung für die vielfältigen Reaktionen zwischen niedervalenten titanorganischen Verbindungen und aromatischen *N*-Heterocyclen liefern, er bietet jedoch einen wichtigen Einblick in das Verständnis der bisher beobachteten Reaktionen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, einen ersten experimentellen Einblick in die bisher wenig erforschten Reaktionen niedervalenter Titanverbindungen mit aromatischen *N*-Heterocyclen und die Eigenschaften der entstehenden Komplexe zu gewinnen. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei auf den Reaktionen von *in situ* erzeugten Titanocenfragmenten verschiedener Substitutionsmuster (C_5H_5 , C_5Me_5 , $C_5H_4t\text{-Bu}$, $C_5H_5CH(p\text{-tolyl})_2$). Darüber hinaus wurden einige Reaktionen mit niedervalenten Titan-Fulven-Komplexen durchgeführt, deren Verlauf durch die spezifische Reaktivität des Fulvenliganden mitbestimmt wird.

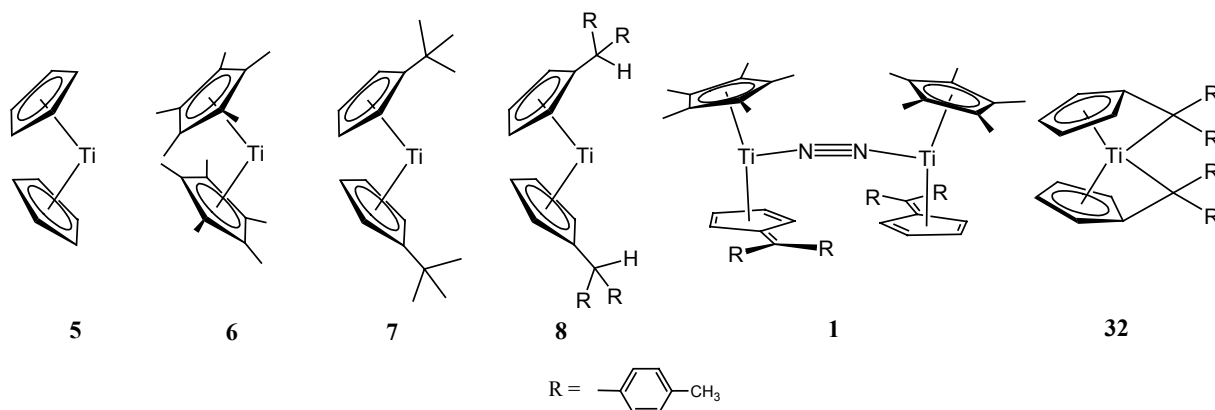


Abb. 3-76: Eingesetzte niedervalente Titanverbindungen bzw. -fragmente

Als Liganden wurden vor allem monocyclische Heteroaromaten mit einem, zwei, drei und vier Stickstoffatomen eingesetzt sowie 4,4'-Bipyridin als bicyclischer Brückenligand.

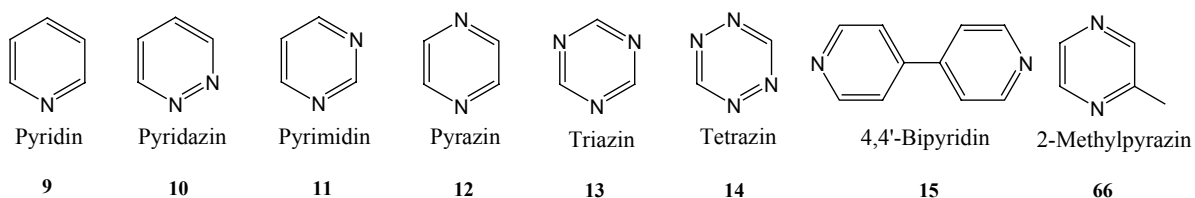


Abb. 3-77: Eingesetzte *N*-heterocyclische Liganden

Aus den Umsetzungen der titanorganischen Verbindungen mit diesen aromatischen *N*-Heterocyclen konnten zahlreiche Reaktionsprodukte isoliert und ihre Struktur durch Einkristallröntgenstrukturanalyse, Massenspektrometrie, IR- und NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse bestimmt werden. Mit dem Auftreten von C-H-

Aktivierungsreaktionen, die zu binuklearen hydridverbrückten Titan(III)komplexen führen, von C-C-Kopplungen zwischen mehreren Liganden unter Bildung binuklearer, trinuklearer und oktanuklearer Komplexe und der Entstehung tetranuklearer, ligandverbrückter Titan(II)komplexe wurden verschiedene Reaktionswege beobachtet, mit denen sich das Spektrum bisher bekannter Reaktionen auf diesem Gebiet erweitern und systematisieren ließ.

Die bei Pyridin beobachtete Aktivierung einer α -C-H-Bindung führt bei Raumtemperatur zur Entstehung des binuklearen Titan(III)komplexes **68**, der von dem α -metallierten Pyridin und dem abgespaltenen Hydrid verbrückt wird. Bei höheren Temperaturen entsteht durch Aktivierung der Cp-Liganden der Fulvalenkomplex **69**.

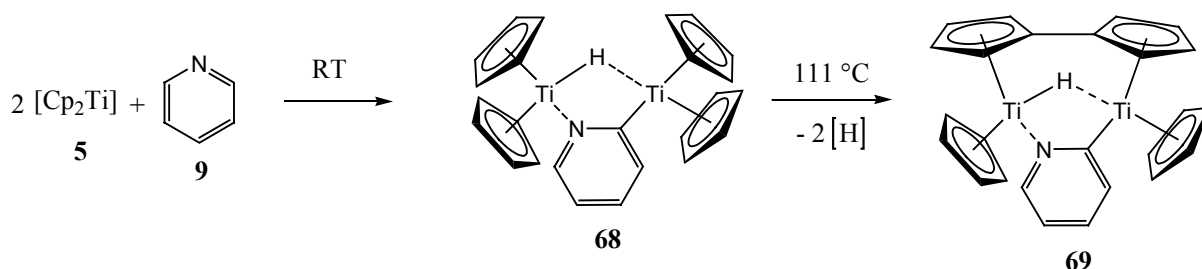


Abb. 3-78: C-H-Aktivierung bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ (**5**) mit Pyridin (**9**)

Eine analoge Aktivierung α -ständiger Bindungen tritt auch bei den Reaktionen des $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragments mit α -fluorierten *N*-heterocyclischen Aromaten auf, so dass sich hieraus die Perspektive einer gezielten Funktionalisierung von fluorierten und nicht-fluorierten Pyridinen in α -Stellung ergibt.

Die bei der Umsetzung von Pyridazin, Pyrimidin, Triazin, Pyrazin und 2-Methylpyrazin mit den Titanoceneinheiten **5** und **6** beobachteten C-C-Kopplungsreaktionen reihen sich z. T. in die bekannten Kopplungsreaktionen aromatischer *N*-Heterocyclen durch elektrochemische Reduktion oder Reaktion mit niedervalenten Metallen ein. Darüber hinaus wurden durch Kombination von Kopplungs- und Komplexbildungsreaktionen neuartige Reaktionsmuster gefunden, die sich zur gezielten Synthese multinuklearer Komplexe einsetzen lassen. So ergeben sich durch C-C-Bindungsknüpfungen die binuklearen Komplexe **60**, **61** und **67**, der trinukleare Komplex **65** und der oktanukleare Komplex **62**.

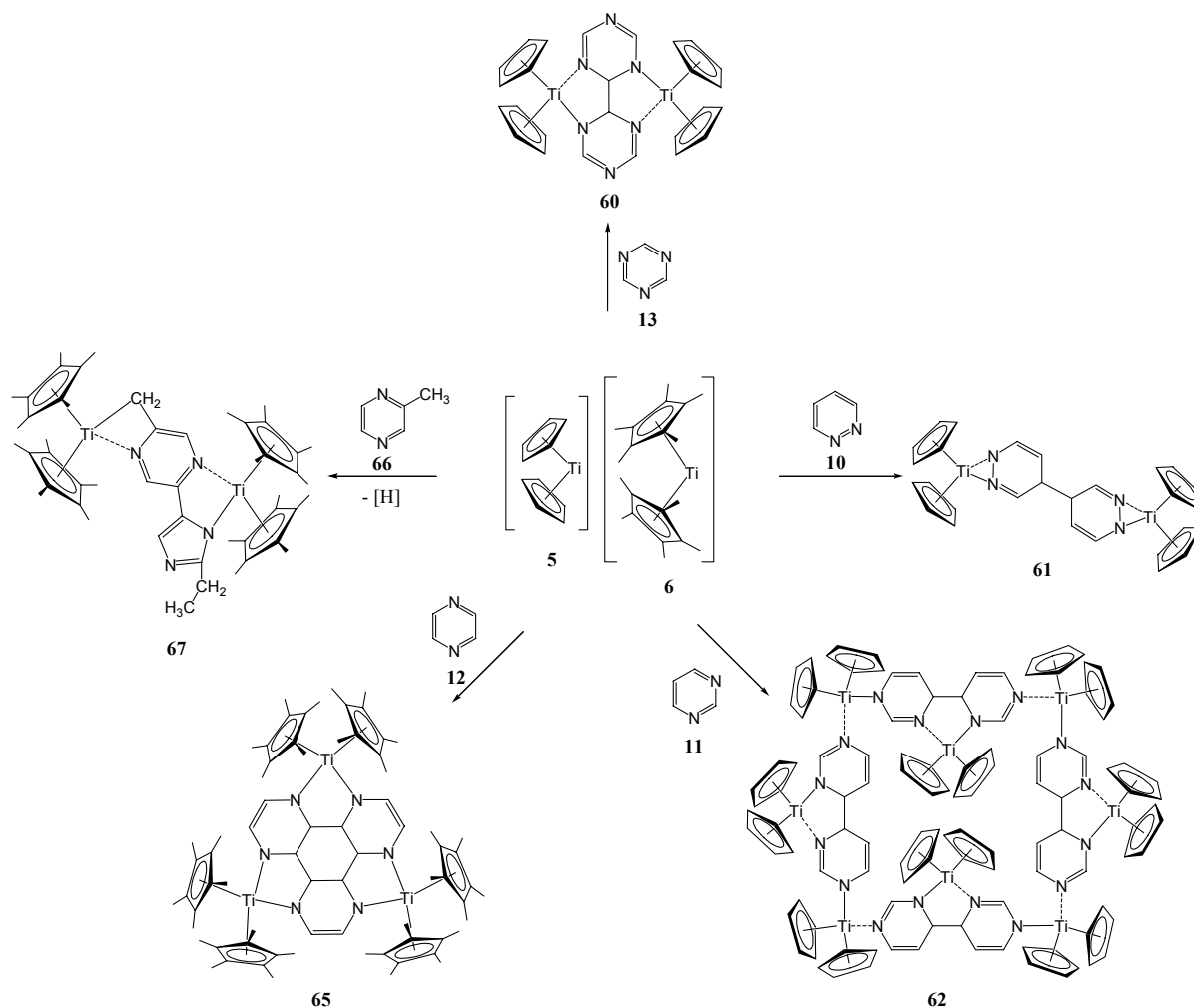


Abb. 3-79: Synthese mehrkerniger Titankomplexe durch C-C-Kopplungsreaktionen.

Neben der Möglichkeit, auf diesem Wege mehrkernige Titankomplexe mit *in situ* erzeugten Brückenliganden aus einfach zugänglichen Edukten zu synthetisieren, bieten diese Reaktionen auch die Perspektive, auf rein organischem Weg z. T. schwer zugängliche Moleküle, wie z. B. Derivate des Hexaazatriphenylens durch die oxidative Freisetzung des neuentstandenen Liganden aus den titanorganischen Verbindungen zu erhalten.

Durch den Einsatz der Brückenliganden Pyrazin, Tetrazin und 4,4'-Bipyridin konnten tetranukleare Komplexe mit der Struktur „molekularer Quadrate“ und „molekularer Rechtecke“ dargestellt werden, wie sie im Bereich der späten Übergangsmetalle im Rahmen der „Selbsterorganisation“ in der letzten Zeit zunehmend Interesse gefunden haben. Im Gegensatz zu den meist luftstabilen, kationischen Komplexen der späten Übergangsmetalle ergeben sich beim Einsatz des niedervalenten Titanocenfragments neutrale, stark feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Verbindungen von intensiver Färbung, die je nach dem Substitutionsmuster an den Cp-Liganden mehr oder weniger gut löslich in organischen Lösungsmitteln sind. Durch

Reaktion der entsprechenden Titanocenfragmente sind die molekularen Quadrate **47**, **48**, **49**, **52**, **53**, **54** und **55** zugänglich, die je nach Brückenligand Titan-Titan-Abstände zwischen 6.7 Å und 11.6 Å aufweisen. Durch stufenweisen Einbau verschiedener Brückenliganden können die molekularen Rechtecke **58** und **59** synthetisiert werden.

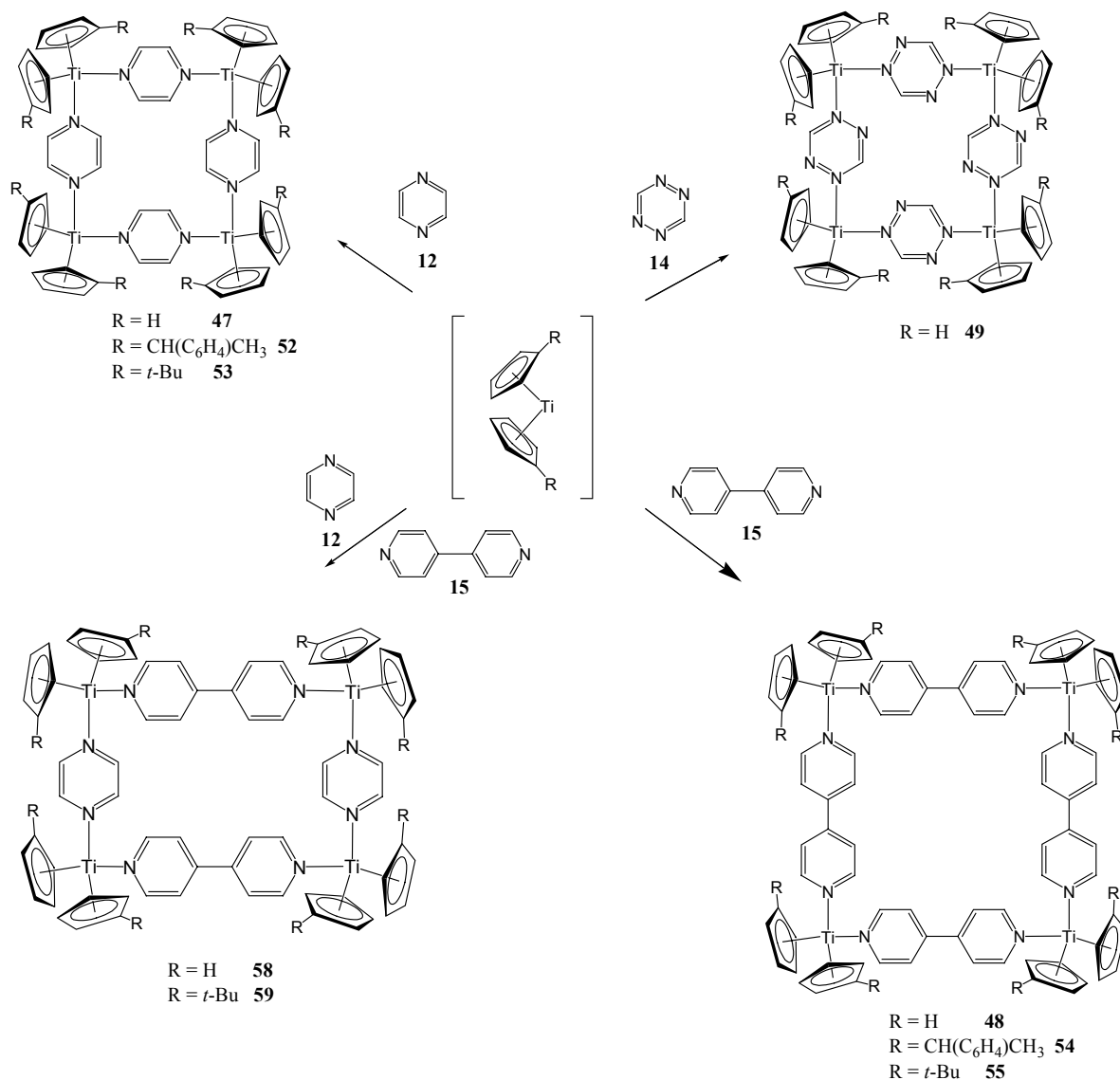


Abb. 3-80: Molekulare Quadrate und Rechtecke mit Titanocenfragmenten als Eckenheiten und Pyrazin, Tetrazin und 4,4'-Bipyridin als Brückenliganden.

Wegen ihrer z. T. geringen Löslichkeit und ihrer magnetischen Eigenschaften war eine Untersuchung dieser Komplexe mit NMR-Spektroskopie nur eingeschränkt möglich, es konnten aber trotzdem entscheidende Einblicke in die Struktur und Stabilität dieser neuen Gruppe molekularer Quadrate und Rechtecke gewonnen werden. Die Molekülstrukturen belegen eine Ladungsübertragung vom Metall auf den Liganden und zeigen die variable räumliche Struktur

der tetranuklearen Verbindung im Festkörper. NMR-Daten und die Synthese der gemischt-verbrückten molekularen Rechtecke belegen die Stabilität der tetranuklearen Komplexe in Lösung. Bei der Vielfalt der heterocyclischen Liganden eröffnet sich mit diesen Reaktionen die Möglichkeit, das synthetische Konzept der Selbstorganisation im Bereich der titanorganischen Chemie weiter auszubauen und z. B. zum Aufbau dreidimensionaler Strukturen zu nutzen.

Die Umsetzungen von 4,4'-Bipyridin mit den Fulvenkomplexen **1** und **32** zeigen, dass die Synthese verbrückter tetranuklearer Komplexe der Oxidationsstufe +II nicht nur durch Einsatz von Titanocen(II)quellen möglich ist, sondern auch ausgehend von titanorganischen Verbindungen anderer Oxidationsstufen durchgeführt werden kann. So entstehen bei der Umsetzung von **1** und **32** mit Bipyridin die tetranuklearen Komplexe **56** und **57**. Die spezifische Reaktivität des Fulvenliganden führt durch die C-C-Kopplung zwischen dem exocyclischen Kohlenstoffatom des Fulvens und dem α -C-Atom des 4,4'-Bipyridins zur Ausbildung eines Cp-N-Chelatliganden.

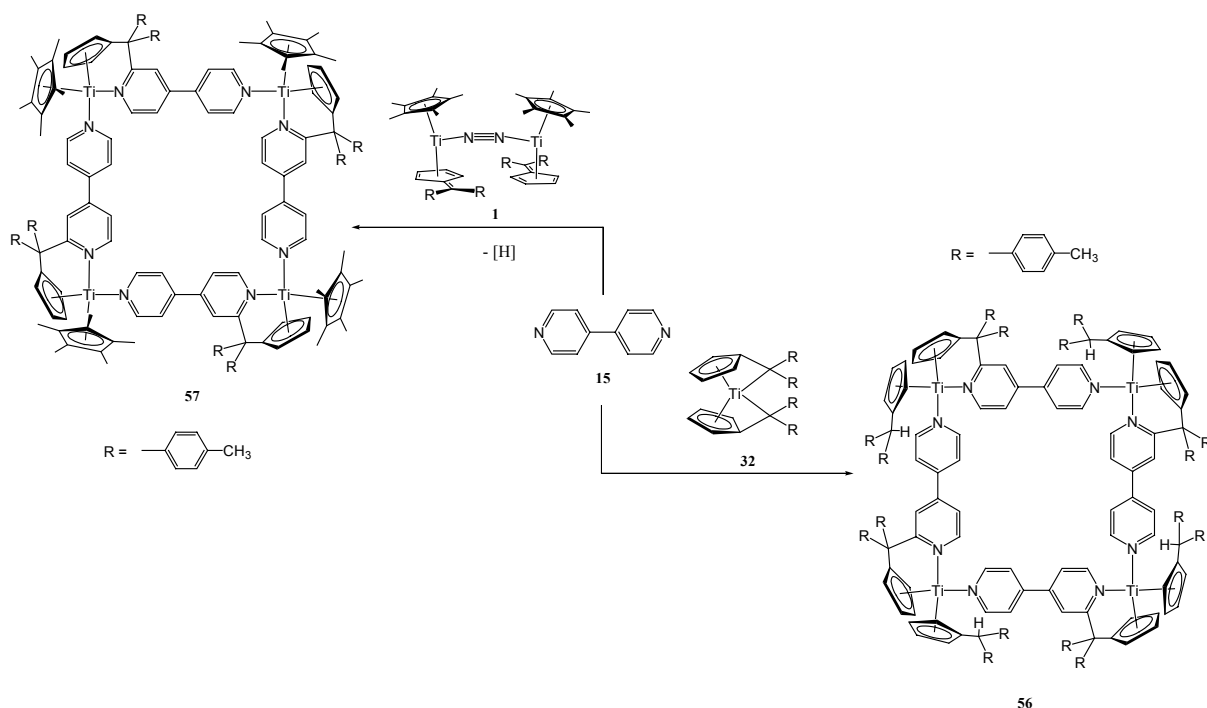


Abb. 3-81: Synthese molekularer Quadrate aus niedervalenten Titan-Fulvenkomplexen und 4,4'-Bipyridin.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen niedervalenter titanorganischer Verbindungen und aromatischen *N*-Heterocyclen haben mit den vorgestellten Ergebnissen insgesamt eine große Vielfalt an Reaktionen ergeben. Es wurden sowohl neuartige Titanverbindungen mit interessanten Strukturen und Eigenschaften zugänglich als auch bisher noch

nicht beobachtete Reaktionen mehrerer *N*-heterocyclischer Liganden untereinander gefunden. Dieser Einblick in das bislang noch wenig erforschte Gebiet der Reaktionen niedervalenter Titanverbindungen mit aromatischen *N*-Heterocyclen eröffnet daher neue Perspektiven in der Koordinations- und Synthesechemie des niedervalenten Titans.

5. Experimenteller Teil

5.1 Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Alle Umsetzungen und Messungen wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit mit Schlenk- oder Handschuhboxtechniken in einer Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium bzw. Natrium/Kalium getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

Alle verwendeten Chemikalien haben, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, die Qualität „rein“ oder eine vergleichbare; sie wurden über den üblichen Chemikalienhandel bezogen.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem *Bruker 500 AVANCE Spektrometer* aufgenommen (Messfrequenzen: $^1\text{H-NMR}$: 500.1 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 125.8 MHz) oder auf einem *Bruker 300 AVANCE Spektrometer* aufgenommen (Messfrequenzen: $^1\text{H-NMR}$: 300.1 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 75.5 MHz). Das Signal der Restprotonen des jeweiligen Lösemittels ($^1\text{H-NMR}$) bzw. das der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösungsmittels ($^{13}\text{C-NMR}$) wurde als interner Standard verwendet. Die Verschiebungen werden gegen TMS ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale erfolgte mittels der $^1\text{H-NMR}$ und der H,H-COSY-Daten, die der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale mittels der $^{13}\text{C-NMR}$ und der C,H-COSY-Daten. Die Signale werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett, br = verbreitertes Signal.

Sauerstoff- und hydrolyseempfindliche Substanzen wurden im abgeschmolzenen NMR-Rohr vermessen.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden auf einem *Finnigan-MAT 95* mit dem Steuerungs- und Datenbearbeitungsprogramm *ICIS 8.03* aufgenommen. Die Proben wurden als Feststoff zugeführt.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden auf einem *BIO-RAD FTS-7 Spektrometer* (Wellenzahlbereich: 4000 bis 400 cm^{-1}) aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Presslinge vermessen. Die Bandenintensitäten werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: s = stark, m = mittel, w = schwach

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle wurden für die Strukturbestimmungen in Markröhrchen eingeschlossen. Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem *STOE-IPDS Diffraktometer* mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) als Röntgenquelle. Die Messungen wurden bei 193(2) K durchgeführt. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXS-97), die Verfeinerung gegen F^2 . Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung der jeweiligen Verbindungen befinden sich im kristallographischen Anhang (Kap. 6).

Die Messungen der Pulverdiffraktogramme erfolgte ebenfalls auf dem *STOE-IPDS Diffraktometer* mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) als Röntgenquelle. Die Proben wurden hierzu in ein Markröhrchen vom Durchmesser 0.7 mm eingeschmolzen.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden von der *Analytische Laboratorien GmbH* in 51789 Lindlar durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde das Gerät „Mel-Temp“ der Firma *Laboratory Devices*, Cambridge, verwendet. Alle Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt und sind korrigiert.

5.2 Präparativer Teil

5.2.1 Ausgangsverbindungen

Darstellung von 1

4.0 g (13.8 mmol) Cp*TiCl₃, 3.57 g (13.8 mmol) 6,6-Di-*para*-tolylfulven und 4.76 g (41.5 mmol Na) 20%iges Natriumamalgam werden vorgelegt und mit 200 ml THF versetzt. Der Ansatz wird 16 Stunden bei 200 mbar N₂-Druck gerührt, hierbei ändert sich die Farbe der Lösung von rot nach dunkelgrün. Anschließend wird über eine Umkehrfrittenkombination (P4 mit Celite/P5) filtriert und die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Beim Umkristallisieren aus 20 ml *n*-Hexan fällt das dunkelgrüne Produkt in feinkristalliner Form aus und kann abgetrennt und getrocknet werden.

Ausbeute: 91 %

Schmelzpunkt 125 °C

NMR: ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 303 K): [ppm] δ = 1.69 (s, 60 H, Cp*), 2.14 (s, 12 H, CH₃), 2.16 (s, 12 H, CH₃), 3.98 (s, 4 H, C₅H₄), 4.07 (s, 4 H, C₅H₄), 4.38 (s, 4 H, C₅H₄), 4.79 (s, 4 H, C₅H₄), 6.8 (m, 8 H, C₆H₄), 6.9 (m, 8 H, C₆H₄)

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 303 K): [ppm] δ = 12.5 (C₅(CH₃)₅), 20.9 (CH₃), 21.0 (CH₃), 104.0 (C₅H₄), 106.5 (C₅H₄), 108.4 (C₅H₄), 108.5 (C₅H₄), 111.9 (C₃), 113.5 (C₅(CH₃)₅), 125.6 (C₅H₄), 126.3 - 128.8, 132.0 (C₆H₄), 132.2, 133.9 (C₆H₄), 141.7, 144.1 (C₆H₄).

Darstellung von 16

Cp₂Ti{η²-C₂(SiMe₃)₂} kann durch Reduktion von Cp₂TiCl₂ mit Magnesium in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen hergestellt werden.

Literatur: Burlakov, V. V.; Polyakov, A. V.; Yanovsky, A. I.; Struchkov, Yu. T.; Shur, V. B.; Vol'pin, M.E. *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, 476, 197-206

Darstellung von 32

0.975 g $\text{TiCl}_4 \times 2 \text{ THF}$ (2.92 mmol), 0.142 g Magnesium (5.84 mmol) und 1.51 g 6,6-Di-para-tolyfulven (5.84 mmol) werden in 50 ml THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis alles Magnesium verbraucht ist. Man engt bis zur Trockne ein, löst den Feststoff in 80 ml heißem *n*-Hexan und filtriert. Aus der dunkelgrünen Lösung kristallisiert **32** in Form dunkelgrüner Kristalle aus. Die Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 74 %

Schmelzpunkt: 154 °C

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 303 K): [ppm] δ = 2.09 (s, 12 H, C_6H_4 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)), 4.20 (s, 2 H, C_5H_4), 4.96 (s, 2 H, C_5H_4), 5.88 (s, 2 H, C_5H_4), 6.51 (s, 2 H, C_5H_4), 6.52 (m, 4 H, C_6H_4), 6.62 (m, 4 H, C_6H_4), 6.87 (m, 4 H, C_6H_4), 7.31 (m, 4 H, C_6H_4)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 303 K) [ppm]: δ = 21.0 (C_6H_4 - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 108.86 (C_5H_4), 109.98 (C_5H_4), 111.95, (C_5H_4 -($\underline{\text{C}}$ -($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) $_2$)), 116.52 (C_5H_4), 121.70 (C_5H_4), 127.46 (C_6H_4), 128.45 (C_6H_4), 128.83 (C_6H_4), 129.76 (C_6H_4), 132.63 (C_6H_4), 133.92 (C_6H_4), 134.90 (C_5H_4), 140.32 (C_6H_4), 142.97 (C_6H_4)

Darstellung von 41

$(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ kann durch Reduktion von Cp_2TiCl_2 mit Zinkstaub hergestellt werden.

Literatur: Green, M. L. H.; Lucas, C.R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1000

Darstellung von 45

$\text{Cp}^*_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ kann durch Reduktion von $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ mit Magnesium in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen hergestellt werden.

Literatur: Burlakov, V. V.; Polyakov, A. V.; Yanovsky, A. I.; Struchkov, Yu. T.; Shur, V. B.; Vol`pin, M.E. *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, 476, 197-206

Darstellung von $\{\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(p\text{-Tol})_2\}_2\text{TiCl}_2$

0.975 g $\text{TiCl}_4 \times 2$ THF (2.92 mmol), 0.142 g Magnesium (5.84 mmol) und 1.51 g 6,6-Di-*para*-tolylfulven (5.84 mmol) werden in 50 ml THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis alles Magnesium verbraucht ist. Man gibt 3 ml konzentrierte Salzsäure zu, woraufhin sich das Reaktionsgemisch rot färbt. Es wird in einen Scheidetrichter überführt und nach Zugabe von 200 ml Ether mit Wasser ausgeschüttelt, bis die organische Phase neutral ist. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Durch Umkristallisation in THF/*n*-Hexan werden rote Kristalle von $\{\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(p\text{-Tol})_2\}_2\text{TiCl}_2$ erhalten.

Ausbeute: 45 %

Schmelzpunkt: 164 °C

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 303 K): [ppm] δ = 2.21 (s, 12 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 5.55 (s, 2 H, $\text{CpCH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$), 5.80 (m, 4 H, Cp), 6.12 (m, 4 H, Cp), 6.88 (m, 8 H, C_6H_4), 6.97 (m, 8 H, C_6H_4)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 303 K) [ppm]: δ = 20.92 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 51.98 ($\text{CpCH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$), 118.6 (Cp), 120.9 (Cp), 129.3 (C_6H_4), 129.5 (C_6H_4), 136.3 (C_6H_4), 140.3 (Cp), 141.3 (C_6H_4)

Darstellung von **50**

50 wird analog der Vorschriften für **16** und **45** durch die Reduktion von $\{\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(p\text{-Tol})_2\}_2\text{TiCl}_2$ mit Magnesium in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen hergestellt.

Ausbeute: 52 %

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 303 K): [ppm] δ = -0.18 (s, 18 H, SiCH_3), 2.06 (s, 12 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 4.44 (s, 2 H, $\text{CpCH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$), 6.07 (m, 4 H, Cp), 6.52 (m, 4 H, Cp), 6.92 (m, 8 H, C_6H_4), 7.22 (m, 8 H, C_6H_4)

Darstellung von $^t\text{-BuCp}_2\text{TiCl}_2$

1) Synthese von 6,6-Dimethylfulven

64 g (80 ml, 0.98 mol) Cyclopentadien und 63.3 g (80 ml, 1.08 mol) Aceton werden in Gegenwart von 4 ml einer gesättigten, wässrigen Lösung von Dimethylamin (40 % $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$) zwei Stunden lang bei Raumtemperatur in 500 ml Methanol gerührt. Zu dieser Lösung werden 1.83 ml (0.0136 mol) Essigsäure und Diethylether oder Petrolether gegeben. Die Lösung

wird in einen Scheidetrichter überführt und mit Wasser ausgeschüttelt, bis die organische Phase neutral ist. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und danach am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält 6,6-Dimethylfulven als gelbe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 46 %.

2) Synthese von (tert.-Butylcyclopentadienyl)lithium

Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 21.2 g (0.2 mol) 6,6-Dimethylfulven in 400 ml Diethylether wird im Verlauf von 1 h mit 146 ml einer 1.38-molaren Lösung von Methyllithium (0.2 mol) versetzt. Dabei entfärbt sich die gelbe Lösung des Fulvens und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Nach vollständiger Zugabe wird 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt, die Suspension filtriert (P4), der farblose Niederschlag zweimal mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält (tert.-Butylcyclopentadienyl)lithium in einer Ausbeute von 98 %.

3) Synthese von Bis-(tert.-butylcyclopentadienyl)titandichlorid

Es werden 9.43 g (0.075 mol) (tert.-Butylcyclopentadienyl)lithium in einem THF/*n*-Hexan 1:1 Gemisch (je 120 ml) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dann werden 4 ml (0.036 mol) TiCl₄ in 20 ml Toluol innerhalb einer Stunde langsam zugetropft. Anschließend wird der Tropftrichter zweimal mit je 5 ml Toluol nachgespült. Die schwarzrote Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und danach mit Hilfe eines Heizpilzes (Stufe 2) zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Feststoff in einem Gemisch aus *n*-Hexan und Chloroform (1:1) in der Hitze gelöst und heiß filtriert. Die Mutterlauge wird im Kühlschrank abgekühlt. Es fallen bereits nach kurzer Zeit rote Kristalle aus. Diese werden abgesaugt und getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge können weitere Fraktionen gewonnen werden.

Ausbeute: 56 %

Schmelzpunkt: 227-228 °C

NMR: ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 303 K): [ppm] δ = 1.25 (s, 18 H, CH₃), 6.36 (m, 4 H, Cp), 6.46 (m, 4 H, Cp)

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 303 K) [ppm]: δ = 31.02 (CH₃), 34.4 (C(CH₃)₃), 117.1 (Cp), 119.7 (Cp), 149.3 (Cp)

Darstellung von 51

$t\text{-BuCp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ kann analog der Vorschriften für **16** und **45** durch die Reduktion von $t\text{-BuCp}_2\text{TiCl}_2$ mit Magnesium in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen hergestellt werden. Das Lösungsmittel wird direkt nach dem Abreagieren des Magnesiums in einer Kälteedestillation abdestilliert, da bei längerem Rühren eine Grünfärbung des Gemischs und eine Verringerung der Ausbeute erfolgt.

Ausbeute: 78 %

Schmelzpunkt: 65 – 67 °C

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 303 K): [ppm] $\delta = -0.14$ (s, 18 H, SiCH₃), 0.66 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 6.48 (m, 4 H, Cp), 6.73 (m, 4 H, Cp)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 303 K) [ppm]: $\delta = 1.48$ (SiCH₃), 31.1 (C(CH₃)₃), 32.7 (C(CH₃)₃), 113.5 (Cp), 117.4 (Cp), 144.3 (Cp)

Pyridin, Pyrazin, Triazin, Pyrimidin, Pyridazin und 4,4'-Bipyridin

Pyridin, Pyrazin, Triazin, Pyrimidin, Pyridazin und 4,4'-Bipyridin wurde über den Chemikaliengroßhandel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Darstellung von Tetrazin

Tetrazin wurde aus Formamidinacetat und Hydrazin synthetisiert.

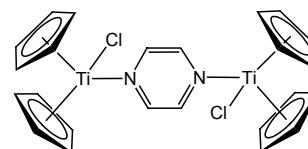
Literatur: Marcelis, A. T. M.; Van der Plas, H. C. *J. Heterocyclic Chem.*, 1987, 24, 545-547.

5.2.2 Umsetzungen niedervalenter Titanverbindungen mit aromatischen *N*-Heterocyclen

Für die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig dargestellten Komplexe sind die Synthesewege, Ausbeuten und Schmelzpunkte sowie die mit IR- und NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse ermittelten Daten angegeben. Die Ermittlung von NMR-Daten war in vielen Fällen aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindungen oder ihrer magnetischen Eigenschaften nicht möglich. Für die löslichen Komplexe sind ^1H -NMR-Daten angegeben, wenn sie im Bereich von -10 bis 40 ppm auffindbare Signale ergeben haben. Ihre Zuordnung ist angegeben, wenn sie sich durch H,H-COSY-Experimente bestimmen ließen. Die hochmolekularen tetranuklearen Verbindungen ergaben z. T. keine auswertbaren EI- und CI-Massenspektren. In diesen Fällen sind keine MS-Daten angegeben.

Darstellung von **43**

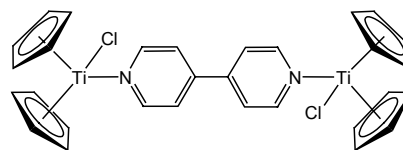
2.5 g Cp_2TiCl_2 (10.04 mmol) und 1.15 g Na/Hg (20 %, 10.04 mmol Na) werden in 30 ml THF 12 Stunden lang gerührt und die grüne Lösung anschließend vom ausgefallenen NaCl abfiltriert. 40.2 mg Pyrazin (5.02 mmol) in 10 ml THF werden zugegeben. Feine grüne Nadeln von **43** fallen aus. Durch Zugabe von *n*-Hexan kann die Fällung vervollständigt werden. Die Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einkristalle können durch Überschichten einer THF-Lösung von **43** mit *n*-Hexan gezüchtet werden.



Ausbeute:	55 %
Schmelzpunkt:	> 210 °C Zersetzung
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3075 (w), 1414 (w), 1262 (w), 1142 (m), 1119 (m), 1051 (m), 1013 (m), 812 (s), 797 (s), 484 (m) cm^{-1}
MS (EI, 70 eV):	m/z (%): 213 (90) [Cp_2TiCl^+], 148 (100) [CpTiCl^+], 66 (40)
C, H, N-Analyse:	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Ti}_2$ % ber.: C 56.84, H 4.77, N 5.52; gef.: C 56.76, H 4.83, N 5.60

Darstellung von 44

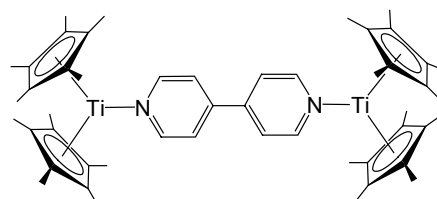
2.5 g Cp_2TiCl_2 (10.04 mmol) und 1.15 g Na/Hg (20 %, 10.04 mmol Na) werden in 30 ml THF 12 Stunden lang gerührt und die grüne Lösung anschließend vom ausgefallenen NaCl abfiltriert. 754 mg 4,4'-Bipyridin (5.02 mmol) in 10 ml THF wurden zugegeben. **44** fällt als hellgrüner Feststoff aus. Durch Zugabe von *n*-Hexan wird die Fällung vervollständigt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.



Ausbeute:	43 %
Schmelzpunkt:	> 210 °C Zersetzung
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 213 (100) [Cp_2TiCl^+], 148 (70) [CpTiCl^+], 156 (30) [$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2^+$]
C, H, N-Analyse:	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Ti}_2$ % ber.: C 61.78, H 4.84, N 4.80; gef.: C 61.59, H 4.86, N 4.92

Darstellung von 46

Eine Lösung von 478 mg $\text{Cp}^*\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ (1 mmol) und 78 mg 4,4'-Bipyridin (0.5 mmol) in 40 ml Toluol wird 48 Stunden lang auf 60°C erwärmt. Aus der blauen Reaktionslösung kristallisieren kupferfarbene glänzende Kristalle aus. Die Lösung wird abdekantiert, die Kristalle werden mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

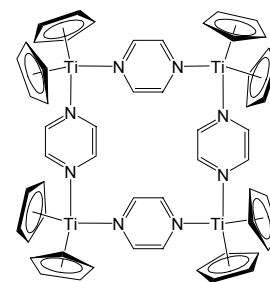


Aus einem verdünnten Reaktionsgemisch (0.5 mmol $\text{Cp}^*\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ und 0.25 mmol 4,4'-Bipyridin in 60 ml Toluol) können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Ausbeute:	48 %
Schmelzpunkt:	> 250 °C
NMR:	Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 2971 (m), 2901 (m), 2855 (m), 1661 (w), 1616 (s), 1431 (s), 1375 (m), 1271 (s), 1190 (s), 1022 (m), 1036 (m), 968 (s), 941 (s), 801 (w), 734 (w), 737 (m), 613 (m), 606 (m), 417 (m), 399 (w), 336 (m) cm^{-1}
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 318 (100) [Cp^*Ti^+], 156 (70) [$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2^+$], 176 (20)
C, H, N-Analyse:	$\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{Ti}_2$ % ber.: C 75.74, H 8.64, N 3.53; gef.: C 75.57, H 8.79, N 3.61

Darstellung von 47

Eine Lösung von 46 mg (0.574 mmol) Pyrazin in 30 ml THF wird über eine Kanüle mit einer Lösung von 200 mg (0.574 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ in 30 ml THF vereinigt. Die Reaktionslösung färbt sich sofort tief violett. Im Verlauf von 48 Stunden scheidet sich **47** in Form dunkelvioletter Kristalle ab, die abfiltriert, mit THF und *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Bei höherer Konzentration fällt sofort amorpher violetter Feststoff aus.

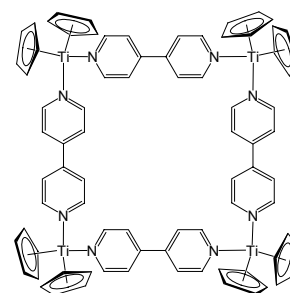


Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer stärker verdünnten Lösung (100 mg $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ und 23 mg Pyrazin in 50 ml THF) nach drei Tagen isoliert.

Ausbeute:	43 %
Schmelzpunkt:	> 250 °C
NMR:	Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 3098$ (w), 2969 (w), 2863 (w), 1615 (w), 1441 (w), 1269 (w), 1065 (w), 1009 (m), 788 (s), 702 (s), 756 (m), 417 (m) cm^{-1}
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 178 (10) [Cp_2Ti^+], 80 (85) [$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2^+$], 71 (95), 42 (100)
C, H, N-Analyse:	$\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{Ti}_4$ % ber.: C 65.13, H 5.46, N 10.85; gef.: C 64.72, H 6.16, N 9.16

Darstellung von 48

Eine Lösung von 750 mg (2.15 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ in 60 ml Toluol wird über eine Kanüle mit einer Lösung von 336 mg (2.15 mmol) 4,4'-Bipyridin in 40 ml Toluol vereinigt. Die Lösung wird 48 Stunden lang auf 60 °C erwärmt, wobei sie sich tief blau färbt. Blättrige, kupferfarbene glänzende Kristalle scheidet sich ab. Die Lösung wird filtriert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die trockenen Kristalle zeigen einen violetten Glanz.



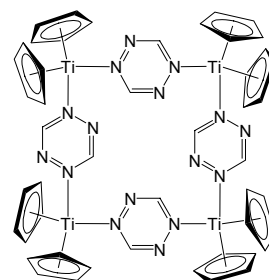
Einkristalle können nach drei Tagen aus einer Reaktionslösung von 150 mg $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ und 45 mg 4,4'-Bipyridin in 80 ml Toluol bei 60° C gewonnen werden. Bessere Kristalle erhält man bei Raumtemperatur aus Tetralin.

Ausbeute:	48 %
Schmelzpunkt:	> 250°C

NMR:	Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 2971$ (m), 2901 (m), 2855 (m), 1661 (w), 1616 (s), 1431 (s), 1375 (m), 1271 (s), 1190 (s), 1022 (m), 1036 (m), 968 (s), 941 (s), 801 (w), 734 (w), 737 (m), 613 (m), 606 (m), 417 (m), 399 (w), 336 (m) cm^{-1}
MS (EI, 70 eV):	m/z (%): 372 (40), 307 (18), 178 (90) [Cp_2Ti^+], 156 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2^+$]
C, H, N-Analyse:	$\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{Ti}_4$ % ber.: C 71.86, N 8.38, H 5.43; gef.: C 72.06, N 8.30, H 5.51

Darstellung von 49

Eine Lösung von 23.5 mg (0.287 mmol) Tetrazin in 10 ml Toluol wird über eine Kanüle mit einer Lösung von 100 mg (0.287 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ in 60 ml Toluol vereinigt. Die Reaktionslösung färbt sich dunkelblau. Im Verlauf von 48 Stunden scheidet sich **49** in Form dunkelblauer, metallisch glänzender Kristalle ab, die abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Bei höherer Konzentration fällt sofort amorpher Feststoff aus.

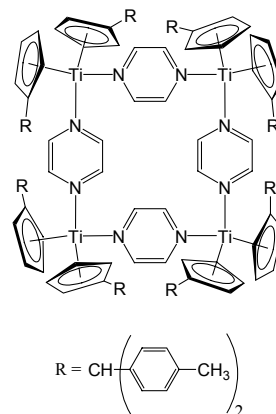


Die aus Toluol erhaltenen Einkristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute:	15 %
Schmelzpunkt:	> 250°C
NMR:	Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 3104$ (w), 2969 (w), 1639 (w), 1533 (s), 1476 (m), 1442 (w), 1395 (w), 1307 (m), 1193 (w), 1102 (w), 1074 (w), 1014 (m), 939 (s), 806 (s), 730 (w) cm^{-1}
MS (EI, 70 eV):	m/z (%): 178 (10) [Cp_2Ti^+], 69 (95), 42 (100)
C, H, N-Analyse:	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_{16}\text{Ti}_4$ % ber.: C 55.41, H 4.65, N 21.54; gef.: C 55.19, H 4.63, N 21.38

Darstellung von 52

1) 100 mg (0.136 mmol) **50** werden in 10 ml THF gelöst und eine Lösung von 11 mg (0.137 mmol) Pyrazin in 10 ml THF wird zugegeben. Es erfolgt ein Farbwechsel zu violett. Das THF wird im Vakuum abdestilliert, der Feststoff in 20 ml *n*-Hexan unter Erwärmen gelöst und die Lösung filtriert. Bei 60 °C kristallisiert das Produkt in Form schwarzvioletter, nadelförmiger Kristalle im Verlauf einiger Tage aus. Bei Raumtemperatur erhält man nach längerer Kristallisationsdauer



ein mikrokristallines Produkt. (Eine zu **53** analoge Durchführung der Reaktion in Hexan würde voraussichtlich höhere Ausbeuten liefern, dies wurde jedoch nicht mehr durchgeführt.)

Die bei 60 °C aus *n*-Hexan erhaltenen Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

2) 1000 mg (1.568 mmol) $\{C_5H_4CH(C_6H_4)CH_3\}_2TiCl_2$, 126 mg Pyrazin (1.573 mmol) und 361 mg Na/Hg 20 % (3.14 mmol Na) werden in 50 ml THF 48 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die violette Lösung wird filtriert, um das entstandene Natriumchlorid abzutrennen, und dann im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Es werden 40 ml *n*-Hexan zugegeben und die Lösung zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird filtriert und das Produkt bei 60 °C auskristallisiert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1) 20 % 2) 31%

Schmelzpunkt: 204-207 °C

NMR: 1H -NMR, 300 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: δ = 1.931 (s, 6 H, CH_3), 4.81 (s, 1 H), 5.46 (br, 4 H), 6.75 (m, 4 H, C_6H_4), 7.03 (m, 4 H, C_6H_4)

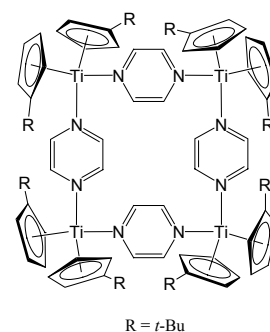
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3082 (w), 3015 (w), 2917 (w), 2863 (w), 1613 (w), 1508 (m), 1472 (w), 1418 (w), 1262 (w), 1184 (w), 1109 (w), 1015 (m), 968 (w), 806 (m), 783 (m), 762 (s), 575 (w), 507 (w), 484 (w), 417 (w) cm^{-1}

MS (EI, 70 eV): m/z (%): -

C, H, N-Analyse: $C_{176}H_{168}N_8Ti_4$ % ber.: C 81.71; H 4.33; N 6.54; gef.: C 76.35, H 4.63, N 6.42

Darstellung von **53**

Zu einer Lösung von 400 mg (0.868 mmol) **51** in 15 ml *n*-Hexan wird eine Lösung von 70 mg Pyrazin in 10 ml *n*-Hexan gegeben. Im Verlauf weniger Minuten färbt sich die Lösung intensiv violett. Die Lösung wird ohne Rühren auf ca. 60 °C erwärmt und es kristallisieren dunkelviolette Kristalle aus. Die Lösung wird abdekantiert und der kristalline Feststoff im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 65 %

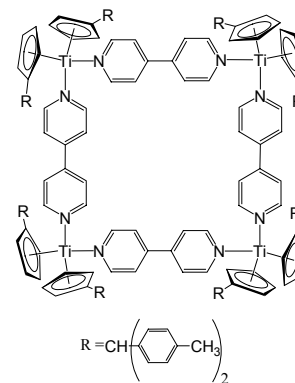
Schmelzpunkt: 197-200 °C

NMR: 1H -NMR, 300 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: δ = 1.12 (s, 18 H, $(CH_3)_3$), 3.83 (br, 2 H), 4.65 (br, 2 H), 5.51 (s, 1 H, Cp), 5.64 (s, 1 H, Cp), 6.12 (s, 1 H, Cp), 6.34 (s, 1 H, Cp)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2957 (s), 2900 (m), 2862 (m), 1618 (m), 1485 (w), 1460 (m), 1360 (m), 1280 (m), 1270 (m), 1160 (w), 1048 (w), 1013 (s), 859 (w), 803 (m), 772 (s), 684 (w) cm^{-1}

MS (EI, 70 eV): m/z (%): -C, H, N-Analyse: $C_{88}H_{120}N_8Ti_4$ ber.: C 71.35, H 8.16, N 7.56; gef.: C 71.71, H 8.33, N 7.45**Darstellung von 54**

100 mg (0.136 mmol) **50** werden in 15 ml THF gelöst und eine Lösung von 21 mg (0.136 mmol) 4,4'-Bipyridin in 5 ml THF wird zugegeben. Die Lösung färbt sich tief blau. Nach 3 Stunden werden 20 ml *n*-Hexan zugegeben. **54** scheidet sich in Form rot glänzende Kristalle ab. Nach 48 Stunden wird die Lösung abfiltriert, die Kristalle werden mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch

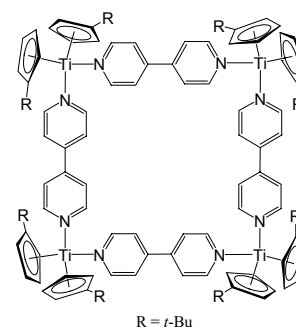
Überschichtung einer gesättigten THF-Lösung von **54** mit *n*-Hexan gewonnen werden.

Ausbeute: 33 %

Schmelzpunkt: 202-205 °C

NMR: $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 2.08$ (s), 6.90 (s), 7.06 (s)IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3019$ (w), 2917 (w), 2861 (w), 2724 (w), 2535 (w), 1597 (s), 1507 (m), 1456 (w), 1404 (w), 1262 (w), 1204 (m), 1109 (m), 1011 (w), 1036 (m), 959 (m), 804 (m), 762 (m), 613 (w), 575 (w), 507 (w), 484 (w) cm^{-1} MS (EI, 70 eV): m/z (%): -C, H, N-Analyse: $C_{200}H_{184}N_8Ti_4$ % ber.: C 83.09, H 3.88, N 6.41; gef.: C 82.78, H 4.13, N 6.62**Darstellung von 55**

400 mg (0.868 mmol) **51** und 136 mg 4,4'-Bipyridin (0.868 mmol) werden unter Erwärmen in 40 ml *n*-Hexan gelöst. Die Lösung färbt sich tiefblau und nadelförmige kupferfarbene glänzende Kristalle kristallisieren aus der Reaktionslösung aus. Die Mutterlauge wird abfiltriert, der kristalline Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Überschichtung einer gesättigten THF-Lösung von **55** mit *n*-Hexan gewonnen werden.

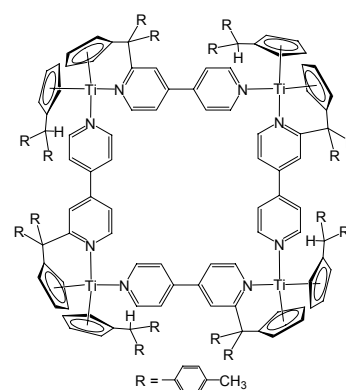
Ausbeute: 79 %

Schmelzpunkt: 203-206 °C

NMR:	$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = -2$ (br), 1.16 (s), 6 ppm (br), 9 ppm (br)
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 2958$ (s), 2900 (m), 2863 (w), 1660 (w), 1600 (s), 1478 (w), 1459 (w), 1405 (w), 1360 (w), 1277 (w), 1205 (m), 1049 (w), 1015 (m), 959 (s), 780 (m), 734 (s), 669 (m), 613 (w) cm^{-1}
MS (EI, 70 eV):	m/z (%): -
C, H, N-Analyse:	$\text{C}_{112}\text{H}_{136}\text{N}_8\text{Ti}_4$ % ber.: C 75.33, H 7.68, N 6.27; gef.: C 74.81, H 7.43, N 6.42

Darstellung von **56**

565 mg (1 mmol) **32** und 156 mg (1 mmol) 4,4'-Bipyridin werden in 30 ml THF gelöst. Die Reaktionslösung färbt sich braun und anschließend blau. Nach 24 Stunden werden 30 ml *n*-Hexan zugegeben. **56** scheidet sich in Form rot glänzende Kristalle ab. Nach 48 Stunden wird die Lösung abfiltriert, die Kristalle werden mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

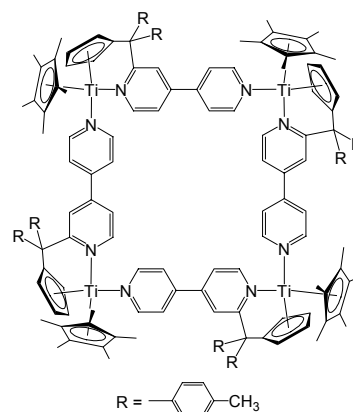


Einkristalle können durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung von **56** mit *n*-Hexan oder durch Umkristallisation aus Toluol gewonnen werden.

Ausbeute:	53 %
Schmelzpunkt:	262-264 °C
NMR:	$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 1.85$ (s, 24 H, Tol ¹ -CH ₃), 2.02 (s, 24 H, Tol ² -CH ₃), 2.10 (s, 24 H, Tol ³ -CH ₃), 2.18, 24 H, Tol ⁴ -CH ₃ , 4.32 (s, 4 H, Cp ^a), 4.64 (s, 4 H, Cp ^b), 4.86 (s, 4 H, Cp ^b), 4.93 (s, 4 H, CHR ₂), 5.13 (s, 4 H, Cp ^a), 5.68 (s, 4 H, Cp ^b), 5.90 (s, 4 H, Cp ^a), 5.94 (s, 4 H, Cp ^a), 6.24 (s, 4 H, Cp ^b), 6.73 (m, 8 H, <i>o</i> -Tol2), 6.81 (m, 8 H, <i>o</i> -Tol3), 6.93 (m, 8 H, <i>m</i> -Tol2), 7.01 (m, 8 H, <i>o</i> -Tol1), 7.09 (m, 8 H, <i>o</i> -Tol4), 7.36 (m, 8 H, <i>m</i> -Tol1), 7.80 (m, 8 H, <i>m</i> -Tol4)
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 3015$ (w), 2917 (w), 2863 (w), 2521 (w), 1595 (s), 1507 (m), 1387 (w), 1343 (w), 1215 (m), 1030 (w), 982 (m), 920 (w), 808 (m), 787 (m), 764 (w), 623 (w), 575 (w), 507 (w) cm^{-1}
MS (EI, 70 eV):	m/z (%): -
C, H, N-Analyse:	$\text{C}_{200}\text{H}_{184}\text{N}_8\text{Ti}_4$ % ber.: C 83.32, H 6.41, N 3.90; gef.: C 83.15, H 6.40, N 4.06

Darstellung von 57

Zu einer Lösung von 200 mg (0.225 mmol) **1** in 20 ml THF wird eine Lösung von 68 mg (0.45 mmol) 4,4'-Bipyridin in 10 ml THF gegeben. Die Lösung färbt sich unter Gasentwicklung braun und anschließend blau. Nach 24 Stunden werden 30 ml *n*-Hexan zugegeben. **57** scheidet sich in Form rot glänzender Kristalle ab. Die Lösung wird nach 48 Stunden abfiltriert, die Kristalle werden mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Umkristallisation aus Toluol gewonnen werden.

Ausbeute: 42 %

Schmelzpunkt: 253-255 °C

NMR: ¹H-NMR, 300 MHz, C₆D₆, 300 K [ppm]: δ = 1.42 (s, 60 H, Cp*-CH₃), 2.02 (s, 24 H, Tol1-CH₃), 2.07 (s, 24 H, Tol2-CH₃), 4.49 (s, 4 H, Cp), 4.95 (s, 4 H, Cp), 5.72 (s, 4 H, Cp), 6.31 (s, 4 H, Cp), 5.37 (s, 2 H), 5.99 (s, 4 H), 6.87 (m, 16 H, Tol1 *o*-C₆H₄), 6.95 (m, 16 H, Tol2 *o*-C₆H₄), 7.20 (m, 16 H, Tol1 *m*-C₆H₄), 7.73 (m, 16 H, Tol2 *m*-C₆H₄)

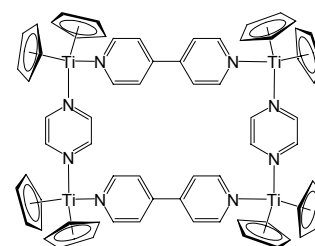
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2909 (w), 2855 (w), 1593 (s), 1505 (s), 1154 (m), 1437 (m), 1383 (m), 1341 (m), 1302 (w), 1248 (w), 1213 (s), 1030 (m), 980 (m), 918 (w), 808 (m), 785 (m), 716 (w), 621 (w) cm⁻¹

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): -

C, H, N-Analyse: C₁₆₀H₁₆₀N₈Ti₄ % ber.: C 80.52, H 4.69, N 6.76; gef.: C 78.90, H 4.91, N 6.91

Darstellung von 58

Zu einer Lösung von 996 mg Titanocendichlorid (4 mmol) und 160 mg Pyrazin (2 mmol) in 50 ml THF werden unter intensivem Rühren bei Raumtemperatur (oder -78 °C) 10 ml einer 0.4 molaren Lösung von Lithiumnaphthalid (4 mmol) in THF getropft. Die Reaktionslösung färbt sich dunkelgrün. Dann werden unter Rühren bei -78 °C 313 mg 4,4'-Bipyridin (2 mmol) in 15 ml THF und direkt anschließend weitere 10 ml Lithiumnaphthalid (4 mmol) zugegeben. Die Lösung nimmt sofort eine blau-violette Färbung an. Die Lösung wird nach Erwärmen auf Raumtemperatur mit einer P3-Fritte filtriert und zum Kristallisieren stehen gelassen. **58** kristallisiert im Verlauf mehrerer Tage in Form kupferfarbenen glänzender nadelförmiger Kristalle aus. Bei Zugabe eines Impfkristalles beginnt die Kristallisation sofort. Die Lö-



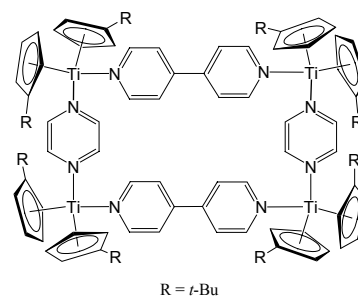
sung wird abdekantiert, die Kristalle werden mehrfach mit je 20 ml THF gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die aus dem Reaktionsgemisch gewonnenen Kristalle sind zur Einkristallstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute:	45 %
Schmelzpunkt:	225-230°C
NMR:	Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3088 (w), 1597 (s), 1437(w), 1271 (w), 1204 (m), 1065 (w), 1013 (m), 963 (m), 797 (s), 615 (w) cm^{-1}
MS (EI, 70 eV):	m/z (%): 178 (10) $[\text{Cp}_2\text{Ti}^+]$, 156 (65), 143 (40), 80 (100)
C, H, N-Analyse:	$\text{C}_{68}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{Ti}_4$ % ber.: C 68.94, H 5.44, N 9.46; gef.: C 68.78, H 5.54, N 9.42

Darstellung von **59**

Zu einer Lösung von 722 mg $t\text{-BuCp}_2\text{TiCl}_2$ (2 mmol) und 80 mg Pyrazin (1 mmol) in 25 ml THF werden unter Rühren 5 ml einer 0.4 molaren Lösung von Lithiumnaphthalid in THF getropft (2 mmol). Die Lösung färbt sich braun. Dann wird die Lösung auf -78°C abgekühlt, woraufhin sich das Gemisch dunkelgrün färbt. Bei -78°C werden unter Rühren 156 mg 4,4'-Bipyridin (1 mmol) in 8 ml THF und direkt anschließend weitere 5 ml Lithiumnaphthalid in THF (2 mmol) zugegeben. Die Lösung färbt sich blau-violett. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Durch Zugabe von 40 ml *n*-Hexan werden nadelförmige, kupferfarbene glänzende Kristalle von **59** ausgefällt. Die Lösung wird abdekantiert, die Kristalle werden mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

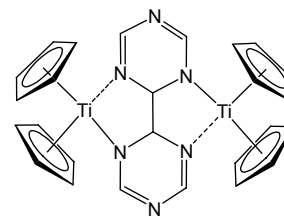


Einkristalle können durch Umkristallisation aus Toluol erhalten werden.

Ausbeute:	21 %
Schmelzpunkt:	202-204 °C
NMR:	$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: δ = 1.20 (s), 1.43 (s), 4.0 (br), 6.2 (br), 7.9, (br), 8.9 (br), 10.8 (br)
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 2960 (s), 2901 (m), 2866 (w), 1602 (s), 1488 (w), 1460 (w), 1407 (w), 1361 (w), 1279 (w), 1261 (w), 1205 (s), 1160 (m), 1049 (w), 1017(m), 963 (m), 860 (w), 803 (s), 777 (m), 735 (w) cm^{-1}
MS (EI, 70 eV):	m/z (%): -
C, H, N-Analyse:	$\text{C}_{100}\text{H}_{128}\text{N}_8\text{Ti}_4$ % ber.: C 73.52, H 7.90, N 6.86; gef.: C 73.26, H 7.76, N 6.98

Darstellung von 60

500 mg (1.435 mmol) **16** und 116.3 mg (1.435 mmol) *s*-Triazin werden in 40 ml THF gelöst. Man beobachtet eine Farbvertiefung und schwarz-grüne Kristalle bilden sich. Nach 24 Stunden wird die Lösung abfiltriert, die Kristalle werden mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

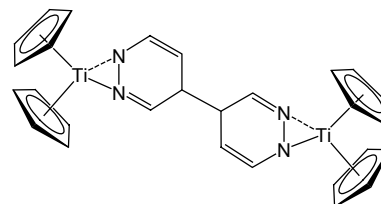


Die so erhaltenen Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute:	45 %
Schmelzpunkt:	> 300° C
NMR:	Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3079 (w), 2998 (w), 2942 (w), 2855 (w), 2799 (w), 1613 (s), 1478 (s), 1373 (s), 1348 (s), 1250 (s), 1109 (w), 1067 (w), 1009 (m), 899 (w), 843 (w), 799 (s), 721 (m), 642 (m), 590 (m), 378 (m) cm ⁻¹
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 518 (90) [M ⁺], 437 (20) [M ⁺ - C ₃ H ₃ N ₃], 398 (25), 316 (25), 259 (15) [Cp ₂ TiC ₃ H ₃ N ₃], 178 (100) [Cp ₂ Ti], 113 (25)
C, H, N-Analyse:	C ₂₆ H ₂₆ N ₆ Ti ₂ % ber.: C 60.25, H 5.06, N 16.22; gef.: C 60.01, H 5.28, N 15.89

Darstellung von 61

Zu 500 mg (1.435 mmol) **16** in 10 ml THF werden 115 mg (1.435 mmol) Pyridazin gegeben. Die Lösung färbt sich rot-braun und es scheiden sich im Verlauf von 48 Stunden braune Kristalle ab. Die Lösung wird filtriert, die Kristalle mit THF und *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

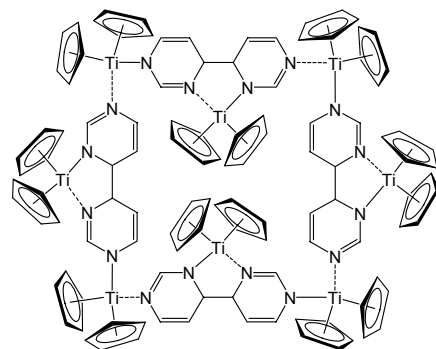


Die Struktur der so erhaltenen Kristalle konnte durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden, die Zucht qualitativ guter Kristalle gelang jedoch nicht.

Ausbeute:	42 %
Schmelzpunkt:	ab 160° C Zersetzung
NMR:	Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3096 (w), 3036 (w), 2905 (w), 1591 (m), 1547 (m), 1437 (w), 1370 (w), 1317 (w), 1290 (w), 1233 (w), 1209 (s), 1121 (m), 1013 (m), 990 (w), 924 (m), 909 (m), 791 (s), 714 (m), 669 (w), 623 (w), 563 (w), 476 (w), 399 (m) cm ⁻¹
MS (EI; 70 eV):	<i>m/z</i> (%): -
C, H, N-Analyse:	C ₂₈ H ₂₈ N ₄ Ti ₂ % ber.: C 65.13, H 5.47, N 10.85; gef.: C 64.88, H 5.46, N 11.01

Darstellung von 62

1000 mg (2.87 mmol) **16** und 229.83 mg (2.87 mmol) Pyrimidin werden in 20 ml THF gelöst und 2 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Gelbe, nadelförmige Kristalle fallen aus. Nach zwei Stunden werden tropfenweise 20 ml *n*-Hexan zu der Reaktionslösung zugegeben, woraufhin weiteres Produkt auskristallisiert. Die Lösung wird filtriert, das Produkt auf der Fritte mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

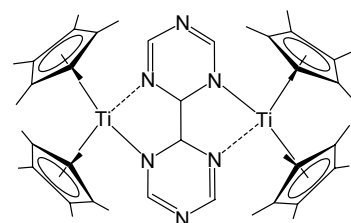


Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus Toluol oder THF gewonnen werden.

Ausbeute:	80 %
Schmelzpunkt:	ab 300° C Zersetzung
NMR:	Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 3094 (w), 3044 (w), 2951 (w), 2851 (w), 2755 (w), 2554 (w), 1634 (s), 1532 (s), 1456 (w), 1393 (m), 1366 (m), 1317 (m), 1265 (s), 1181 (m), 1067 (w), 1013 (s), 988 (s), 909 (w), 891 (w), 793 (s), 735 (m), 667 (w), 627 (m), 596 (m), 374 (m) cm ⁻¹
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): -
C, H, N-Analyse:	C ₁₁₂ H ₁₁₂ N ₁₆ Ti ₈ % ber.: C 65.14, H 5.47, N 10.85; gef.: C 64.96, H 5.57, N 10.73

Darstellung von 63

Man löst 300 mg (0.627 mmol) **45** und 51.5 mg (0.627 mmol) *s*-Triazin in 15 ml Toluol und erhitzt die Lösung 48 h lang auf 60 °C, ohne sie zu rühren. Dabei scheidet sich **63** in Form orange-farbener Kristalle ab. Man dekantiert die Lösung ab, wäscht die Kristalle mit *n*-Hexan und trocknet im Vakuum.



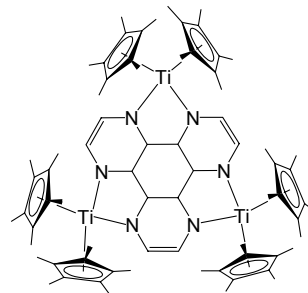
Die so erhaltenen Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute:	32 %
Schmelzpunkt:	> 300° C
NMR:	Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich
IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ = 2954 (m), 2893 (m), 2855 (m), 1607 (s), 1479 (s), 1381 (m), 1346 (s), 1242 (s), 1113 (w), 1032 (m), 997 (s), 719 (s), 656 (s), 590 (s), 394 (s), 373 (s) cm ⁻¹
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%): 799 (40) [M ⁺], 664 (40) [M ⁺ - C ₁₀ H ₁₅], 501 (25), 335 (65), 319 (80) [Cp* ₂ Ti], 285 (25), 169 (100), 119 (30); exakte Massenbestimmung <i>m/e</i>

798.4296, ber. 798.4308

C, H, N-Analyse: C₆₄H₆₆N₆Ti₂ % ber.: C 69.16, H 4.33, N 10.52; gef.: C 69.07, H 8.26, N 10.67**Darstellung von 65**

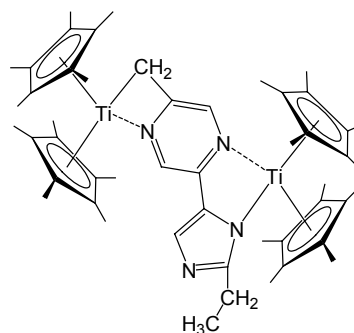
Man löst 500 mg (1.045 mmol) **45** und 84 mg (1.045 mmol) Pyrazin in 30 ml Toluol oder THF und erhitzt die Lösung 24 h lang auf 60 °C, ohne sie zu rühren. Dabei scheidet sich **65** in Form dunkelbrauner Kristalle ab, die mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Kocht man die Lösung 8 Stunden in THF unter Rückfluss erhält man **65** als braunen amorphen Feststoff. Einkristalle können bei 60 °C aus Toluol gewonnen werden.



Ausbeute: 60 %
 Schmelzpunkt: > 300° C
 NMR: Wegen zu geringer Löslichkeit keine Messung möglich
 IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3044 (w), 2963 (w), 2895 (m), 2853 (w), 1651 (w), 1454 (m), 1375 (w), 1254 (s), 1211 (w), 1161 (w), 1090 (w), 1057 (w), 1017 (s), 791 (w) cm⁻¹
 MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): -
 C, H, N-Analyse: C₇₂H₁₀₂N₆Ti₃ % ber.: C 72.35, H 8.60, N 6.03 gef.: C 72.55, H 8.47, N 6.10

Darstellung von 67

Eine Lösung von 1000 mg (2.09 mmol) **45** und 0.12 ml Methylpyrazin in 10 ml *n*-Hexan wird 5 Tage auf 60 °C erhitzt. Die Lösung färbt sich blau und anschließend dunkelbraun. **67** scheidet sich in Form violetter Kristalle ab. Die Lösung wird abdekantiert, die Kristalle werden mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

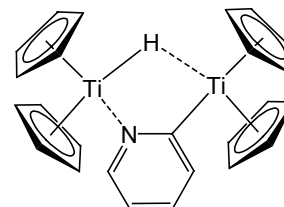


Ausbeute: 26 %
 Schmelzpunkt: > 300° C
 NMR: ¹H-NMR, 300 MHz, C₆D₆, 300 K [ppm]: keine Signale
 IR (KBr): 2898 (s), 2720 (w), 1568 (m), 1487 (w), 1434 (m), 1378 (s), 1313 (m), 1260 (w), 1228 (m), 1162 (w), 1107 (w), 1065 (m), 1021 (m), 999 (w), 954 (m), 800 (m), 425 (s) cm⁻¹
 MS (CI, *iso*-Butan): *m/z* (%): 822 (100) [M⁺], 728 (60), 506 (10), 427 (30), 409 (35), 317 (20)

C, H, N-Analyse: $C_{50}H_{70}N_4Ti_2$

Darstellung von 68

Eine Suspension von 500 mg (2.0 mmol) Cp_2TiCl_2 , 48 mg Magnesium (2 mmol) und 2 ml Pyridin in 20 ml THF wird 48 Stunden lang gerührt, wobei sich die Lösung braun färbt und ein heller Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Die Lösung wird bis auf ca. 5 ml eingeeengt, wobei sich **68** in Form dunkelbrauner Kristalle abscheidet. Nach 12 Stunden wird die Lösung abdekantiert, der kristalline Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die beim Einengen der Toluol-Lösung gewonnenen Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

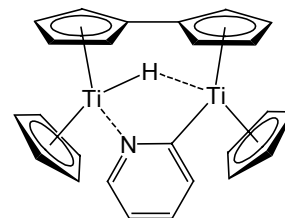


Die Lösung wird bis auf ca. 5 ml eingeeengt, wobei sich **68** in Form dunkelbrauner Kristalle abscheidet. Nach 12 Stunden wird die Lösung abdekantiert, der kristalline Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die beim Einengen der Toluol-Lösung gewonnenen Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute:	41 %
Schmelzpunkt:	217-219 °C
NMR:	1H -NMR, 300 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = -0.9$ (br), 1.3, 2.7, 10.9 (br), 11.1 (br), 14.0 (br), 16.3 (br), 31.0 (br)
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 3075$ (w), 1601 (m), 1441 (s), 1217 (w), 1067 (w), 1040 (w), 1009 (m), 793 (s), 758 (s), 698 (m), 629 (w) cm^{-1}
MS (EI, 70 eV):	m/z (%): 433 (40) [$M^+ - H_2$], 354 (100) [$M^+ - C_5H_7N_2$], 288 (20), 260 (15), 178 (85) [Cp_2Ti] $^+$, 113 (20) [$CpTi$] $^+$, 66 (15) [CpH]

Darstellung von 69

Eine Lösung von 500 mg (1.045 mmol) **16** und 2 ml Pyridin in 15 ml Toluol wird 2 Stunden am Rückfluss erhitzt, wobei sie sich rot-braun färbt. Anschließend wird die Lösung filtriert und auf ca. 5 ml eingeeengt. **69** scheidet sich in Form dunkelbrauner Kristalle ab. Nach 12



Stunden wird die Lösung abdekantiert und der Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die beim Einengen der Toluol-Lösung gewonnenen Kristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute:	24 %
Schmelzpunkt:	203-205° C
NMR:	1H -NMR, 300 MHz, C_6D_6 , 300 K [ppm]: $\delta = 2.78$ (br), 3.8 (br), 5.6, 7.4 (br),

	8.9 (br), 9.5 (br), 10.09 (br), 11.05 (br), 16.2 (br), 21.6(br), 32.8 (br), 35.5 (br)
IR (KBr):	$\tilde{\nu} = 3079$ (w), 1576(w), 1520 (w), 1435 (w), 1242 (w), 1042 (w), 1009 (m), 897 (w), 799 (s), 762 (m), 735 (m), 631(w), 586 (w) cm^{-1}
MS (EI, 70 eV):	<i>m/z</i> (%):433 (50) $[\text{M}^+]$, 354 (100) $[\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$, 288 (25), 260 (18), 178 (25) $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$, 113 (25) $[\text{CpTi}]^+$
C, H, N-Analyse:	$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NTi}_2$ % ber.: C 69.31, H 5.36, N 3.23; gef.: C 69.06, H 5.39, N 3.11

Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin

1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin wurde aus Pyrazin und Trimethylchlorsilan durch Reduktion mit Lithium hergestellt.

Literatur: Sulzbach, R. A.; Iqbal, A. F. M. *Angew.Chem.* **1971**, 83, 45. Sulzbach, R. A.; Iqbal, A. F. M. *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 127.

Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydrobipyridin

1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydro(4,4'-bipyridin) wurde analog der Vorschrift für 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin aus 4,4'-Bipyridin und Trimethylchlorsilan durch Reduktion mit Lithium hergestellt.

Literatur: Sulzbach, R. A.; Iqbal, A. F. M. *Angew.Chem.* **1971**, 83, 45. Sulzbach, R. A.; Iqbal, A. F. M. *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 127.

6. Kristallographischer Anhang

Tab. 6-1: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **43**

Summenformel	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	507.15	
Kristallgröße [mm ³]	0.19 x 0.09 x 0.05	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 6.9465(7)	α = 86.420(12)
	b = 7.5736(8)	β = 86.128(12)
	c = 23.797(2)	γ = 65.366(10)
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	1134.6(2)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.484	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.953	
F(000)	520	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.58 bis 25.92	
Anzahl der gemessenen Reflexe	10998	
Unabhängige Reflexe	4088 [R(int) = 0.0487]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	2532	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9539, 0.8397	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	4088 / 0 / 147	
Goodness-of-fit an F ²	1.129	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.2118, wR2 = 0.5031	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.2562, wR2 = 0.5251	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	2.883, -1.237	

Tab. 6-2: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **44**

Summenformel	C ₃₀ H ₂₈ Cl ₂ N ₂ Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	583.24	
Kristallgröße [mm ³]	0.13 x 0.12 x 0.08	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pca2 ₁	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 26.0124(6)	α = 90°
	b = 8.0027(2)	β = 90°
	c = 12.6221(3)	γ = 90°
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	2627.54(11)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.279	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.834	
F(000)	1200	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.25 bis 26.01°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	21119	
Unabhängige Reflexe	5144 [R(int) = 0.0487]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	4424	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9363, 0.8993	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5144 / 1 / 437	
Goodness-of-fit an F ²	0.934	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0522	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0540	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.201, -0.215	

 Tab. 6-3: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **46**

Summenformel	C ₅₀ H ₆₈ N ₂ Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	792.86	
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.16 x 0.09	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoclin, P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.6894(7)	α = 90°
	b = 14.9414(10)	β = 101.148(11)
	c = 17.3773(17)	γ = 90°
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	2213.6(3)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.190	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.395	
F(000)	852	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.39 bis 25.90°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	26963	
Unabhängige Reflexe	4156 [R(int) = 0.1718]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	3212	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9653, 0.8268	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	4156 / 0 / 224	
Goodness-of-fit an F ²	1.068	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0767, wR2 = 0.2085	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0936, wR2 = 0.2226	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.973, -0.752	

Tab. 6-4: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **47**

Summenformel	$C_{64}H_{72}N_8O_2Ti_4$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1176.90	
Kristallgröße [mm^3]	0.15 x 0.07 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoclin, C2/c	
Gitterkonstanten [\AA , °]	a = 21.0255(13)	$\alpha = 90^\circ$
	b = 13.8828(13)	$\beta = 92.115(8)$
	$\gamma = 19.2618(13)$	$\gamma = 90^\circ$
Z	4	
Zellvolumen [\AA^3]	5618.6(7)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.391	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.601	
F(000)	2464	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.03 to 25.98	
Anzahl der gemessenen Reflexe	20703	
Unabhängige Reflexe	20703 [R(int) = 0.3236]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	1352	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9648, 0.9152	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5454 / 0 / 203	
Goodness-of-fit an F^2	0.714	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0655, wR2 = 0.0925	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.2679, wR2 = 0.1382	
Restelektronendichte (max., min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	0.944, -0.626	

 Tab. 6-5: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **48a**

Summenformel	$C_{120}H_{120}N_8Ti_4$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1865.84	
Kristallgröße [mm^3]	0.50 x 0.39 x 0.25	
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $P4_2/n$	
Gitterkonstanten [\AA , °]	a = 18.8020(5)	$\alpha = 90$
	b = 18.8020(5)	$\beta = 90$
	c = 13.3756(4)	$\gamma = 90$
Z	2	
Zellvolumen [\AA^3]	4728.5(2)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.310	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.383	
F(000)	1968	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.16 bis 25.99	
Anzahl der gemessenen Reflexe	45897	
Unabhängige Reflexe	4626 [R(int) = 0.0768]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	3063	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9104, 0.8316	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	4626 / 0 / 306	
Goodness-of-fit an F^2	0.906	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0411, wR2 = 0.1007	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0704, wR2 = 0.1113	
Restelektronendichte (max., min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	0.393, -0.260	

Tab. 6-6: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **48b**

Summenformel	$C_{87}H_{80}N_8Ti_4$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1429.19	
Kristallgröße [mm^3]	0.35 x 0.30 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoclin, I2/a	
Gitterkonstanten [\AA , °]	a = 14.824(2)	$\alpha = 90$
	b = 15.8164(14)	$\beta = 102.830(18)$
	c = 31.651(5)	$\gamma = 90$
Z	4	
Zellvolumen [\AA^3]	7235.6(17)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.312	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.478	
F(000)	2984	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.14 bis 25.90	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30206	
Unabhängige Reflexe	6601 [R(int) = 0.3199]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	1775	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9811 and 0.8505	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	6601 / 0 / 295	
Goodness-of-fit an F^2	0.890	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.1383, wR2 = 0.3258	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.3151, wR2 = 0.4198	
Restelektronendichte (max., min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	2.458, -0.552	

 Tab. 6-7: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **49**

Summenformel	$C_{48}H_{48}N_{16}Ti_4$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1040.62	
Kristallgröße [mm^3]	0.10 x 0.10 x 0.09	
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, P4 ₂ c	
Gitterkonstanten [\AA , °]	a = 12.3928(8)	$\alpha = 90$
	b = 12.3928(8)	$\beta = 90$
	c = 14.8824(11)	$\gamma = 90$
Z	2	
Zellvolumen [\AA^3]	2285.7(3)	
Berechnete Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.512	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.729	
F(000)	1072	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.14 bis 26.13	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18505	
Unabhängige Reflexe	2265 [R(int) = 0.2515]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	1026	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9373, 0.9306	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	2265 / 0 / 136	
Goodness-of-fit an F^2	0.715	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0488, wR2 = 0.0566	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1444, wR2 = 0.0742	
Restelektronendichte (max., min.) [$e.\text{\AA}^{-3}$]	0.280, -0.246	

Tab. 6-8: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **52**

Summenformel	C ₁₇₆ H ₁₆₈ N ₈ Ti ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	2586.78	
Kristallgröße [mm ³]	0.28 x 0.11 x 0.07	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, I2/a	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 22.1278(13)	α = 90
	b = 30.6813(19)	β = 107.281(6)
	c = 23.1198(10)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	14987.7(14)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.146	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.260	
F(000)	5472	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.02 bis 26.04°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	62136	
Unabhängige Reflexe	14113 [R(int) = 0.4067]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	2799	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9821, 0.9309	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	14113 / 0 / 648	
Goodness-of-fit an F ²	0.726	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0879, wR2 = 0.1756	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.3121, wR2 = 0.2557	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.476, -0.457	

Tab. 6-9: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **53**

Summenformel	C ₁₀₀ H ₁₄₈ N ₈ Ti ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1653.86	
Kristallgröße [mm ³]	0.55 x 0.38 x 0.14	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 21.9682(6)	α = 90
	b = 13.6003(4)	β = 90.630(3)
	c = 31.9150(9)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	9534.8(5)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.152	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.371	
F(000)	3568	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.12 bis 26.01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	89745	
Unabhängige Reflexe	18643 [R(int) = 0.0778]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	12979	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9499, 0.8220	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	18643 / 36 / 977	
Goodness-of-fit an F ²	1.023	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0616, wR2 = 0.1663	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0896, wR2 = 0.1772	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.771, -1.170	

Tab. 6-10: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **54**

Summenformel	C ₂₂₀ H ₂₂₄ N ₈ O ₅ Ti ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	3251.67	
Kristallgröße [mm ³]	0.38 x 0.32 x 0.22	
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, P4 ₃ 2 ₁ 2	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 24.9926(7)	α = 90
	b = 24.9926(7)	β = 90
	c = 29.5040(8)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	18429.1(9)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.172	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.226	
F(000)	6912	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.14 bis 26.07	
Anzahl der gemessenen Reflexe	163266	
Unabhängige Reflexe	18112 [R(int) = 0.1367]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	9953	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9519, 0.9189	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	18112 / 40 / 993	
Goodness-of-fit an F ²	0.845	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0706, wR2 = 0.1769	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1265, wR2 = 0.2075	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.652, -0.456	

 Tab. 6-11: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **55**

Summenformel	C ₁₅₆ H ₂₂₄ N ₈ O ₁₁ Ti ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	2579.03	
Kristallgröße [mm ³]	0.55 x 0.36 x 0.12	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 15.8890(4)	α = 110.921(4)
	b = 19.2117(7)	β = 91.649(4)
	c = 25.4357(10) Å	γ = 91.223(4)
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	7245.3(4)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.182	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.273	
F(000)	2784	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.10 bis 25.99	
Anzahl der gemessenen Reflexe	90165	
Unabhängige Reflexe	26487 [R(int) = 0.0827]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	14227	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9680, 0.8644	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	26487 / 130 / 1398	
Goodness-of-fit an F ²	0.920	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0838, wR2 = 0.2240	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1394, wR2 = 0.2551	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	1.143, -0.829	

Tab. 6-12: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **56a**

Summenformel	C ₂₅₆ H ₂₉₆ N ₈ O ₈ Ti ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	3804.61	
Kristallgröße [mm ³]	0.46 x 0.39 x 0.26	
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, P4/n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 27.5814(9)	α = 90
	b = 27.5814(9)	β = 90
	c = 15.0567(7)	γ = 90
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	11454.1(8)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.103	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.192	
F(000)	4080	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.09 bis 26.05	
Anzahl der gemessenen Reflexe	94811	
Unabhängige Reflexe	11213 [R(int) = 0.0668]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	2700	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9518, 0.9169	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	11213 / 58 / 564	
Goodness-of-fit an F ²	0.818	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.1104, wR2 = 0.2681	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.2912, wR2 = 0.3738	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	0.700, -0.295	

 Tab. 6-13: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **56b**

Summenformel	C ₂₀₀ H ₁₇₆ N ₈ Ti ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	2883.09	
Kristallgröße [mm ³]	0.80 x 0.24 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 23.070(3)	α = 93.923(13)°
	b = 25.606(2)	β = 103.216(15)
	c = 27.199(4)	γ = 108.499(12)
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	14659(3)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	0.653	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.137	
F(000)	3040	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.49 bis 21.26	
Anzahl der gemessenen Reflexe	88190	
Unabhängige Reflexe	29361 [R(int) = 0.0668]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	5082	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)		
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	29361 / 0 / 869	
Goodness-of-fit an F ²	1.028	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.2199, wR2 = 0.5023	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.4333, wR2 = 0.5745	
Restelektronendichte (max., min.) [e.Å ⁻³]	1.254, -0.651	

Tab. 6-14: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **57**

Summenformel	C ₂₃₇ H ₂₄₈ N ₈ Ti ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	3400.03	
Kristallgröße [mm ³]	0.42 x 0.23 x 0.18	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, I2	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 26.0699(8)	α = 90
	b = 14.1820(3)	β = 90.983(4)
	c = 26.4208(8)	γ = 90
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	9766.9(5)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.156	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.215	
F(000)	3628	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.18 bis 26.05	
Anzahl der gemessenen Reflexe	43014	
Unabhängige Reflexe	18022 [R(int) = 0.0668]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	12701	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9624, 0.9153	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	18022 / 1 / 982	
Goodness-of-fit an F ²	0.925	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1272	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0814, wR2 = 0.1371	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.363, -0.327	

 Tab. 6-15: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **58**

Summenformel	C ₁₀₀ H ₁₂₈ N ₈ O ₈ Ti ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1761.70	
Kristallgröße [mm ³]	1.00 x 0.18 x 0.18	
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, P3 ₁ 21	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 23.3597(6)	α = 90
	b = 23.3597(6)	β = 90
	c = 17.5773(3)	γ = 120
Z	3	
Zellvolumen [Å ³]	8306.5(3)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.057	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.328	
F(000)	2808	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.09 bis 26.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	72831	
Unabhängige Reflexe	10228 [R(int) = 0.0668]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	6503	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9433, 0.7349	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	10228 / 40 / 425	
Goodness-of-fit an F ²	0.934	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0649, wR2 = 0.1612	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1015, wR2 = 0.1799	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.680, -0.305	

Tab. 6-16: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **59**

Summenformel	C ₁₄₂ H ₁₇₀ N ₈ Ti ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	2180.46	
Kristallgröße [mm ³]	0.45 x 0.18 x 0.07	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 18.4806(14)	α = 110.746(7)
	b = 19.6711(14)	β = 110.169(7)
	c = 20.1828(10)	γ = 95.414(9)
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	6241.7(7)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.160	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.299	
F(000)	2332	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.95 bis 26.00	
Anzahl der gemessenen Reflexe	77141	
Unabhängige Reflexe	22746 [R(int) = 0.0668]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	8407	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9794, 0.8771	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	22746 / 0 / 1295	
Goodness-of-fit an F ²	0.823	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0803, wR2 = 0.1662	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.2002, wR2 = 0.2060	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	1.451, -0.428	

 Tab. 6-17: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **60**

Summenformel	C ₂₆ H ₂₆ N ₆ Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	518.33	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.40 x 0.17	
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, P4 ₂ /mnm	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.4328(4)	α = 90
	b = 9.4328(4)	β = 90
	c = 12.3908(7)	γ = 90
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	1102.51(9)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.561	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.753	
F(000)	536	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.71 bis 26.11	
Anzahl der gemessenen Reflexe	11429	
Unabhängige Reflexe	618 [R(int) = 0.0668]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	546	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.8826, 0.7526	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	618 / 0 / 60	
Goodness-of-fit an F ²	1.061	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0258, wR2 = 0.0643	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0660	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.293, -0.202	

Tab. 6-18: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **61**

Summenformel	C ₂₈ H ₂₈ N ₄ Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	516.34	
Kristallgröße [mm ³]	0.60 x 0.13 x 0.07	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 29.685(2)	α = 90
	b = 5.8478(2)	β = 102.353(7)
	c = 14.5089(7)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	2460.3(2)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.394	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.673	
F(000)	1072	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.11 bis 25.97	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18487	
Unabhängige Reflexe	4696 [R(int) = 0.0668]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	2889	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9544, 0.6883	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	4696 / 0 / 206	
Goodness-of-fit an F ²	2.013	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.2163, wR2 = 0.5403	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.2549, wR2 = 0.5543	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	3.467, -0.852	

 Tab. 6-19: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **62**

Summenformel	C _{73.50} H ₇₆ N ₈ Ti ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1263.02	
Kristallgröße [mm ³]	0.37 x 0.26 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, Pc	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 20.6583(7)	α = 90
	b = 21.7715(10)	β = 110.481(3)
	c = 15.5313(5)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	6543.8(4)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.282	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.519	
F(000)	2644	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.10 bis 25.85	
Anzahl der gemessenen Reflexe	54156	
Unabhängige Reflexe	24879 [R(int) = 0.0668]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	11557	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9695, 0.8312	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	24879 / 2 / 1103	
Goodness-of-fit an F ²	0.835	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0630, wR2 = 0.1170	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1531, wR2 = 0.1444	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.527, -0.399	

Tab. 6-20: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **63**

Summenformel	C ₄₆ H ₆₆ N ₆ Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	798.85	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.40 x 0.17	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.8204(14)	α = 108.809(13)
	b = 12.2876(15)	β = 107.159(14)
	c = 17.634(2)	γ = 91.509(15)
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	2101.3(4)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.263	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.420	
F(000)	856	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.54 bis 25.92	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22303	
Unabhängige Reflexe	7612 [R(int) = 0.0668]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	4600	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9672, 0.7438	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	7612 / 0 / 485	
Goodness-of-fit an F ²	1.011	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0713, wR2 = 0.1988	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1118, wR2 = 0.2175	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.936, -0.454	

 Tab. 6-21: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **65**

Summenformel	C ₇₂ H ₁₀₂ N ₆ Ti ₃	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1195.30	
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.18 x 0.18	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 24.8508(8)	α = 90
	b = 14.7765(8)	β = 108.728(4)
	c = 18.0132(6)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	6264.4(4)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.267	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.421	
F(000)	2568	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.18 bis 26.01	
Anzahl der gemessenen Reflexe	25793	
Unabhängige Reflexe	5806 [R(int) = 0.0668]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	4063	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9281, 0.8842	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	5806 / 0 / 366	
Goodness-of-fit an F ²	0.938	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1274	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0782, wR2 = 0.1386	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.547, -0.374	

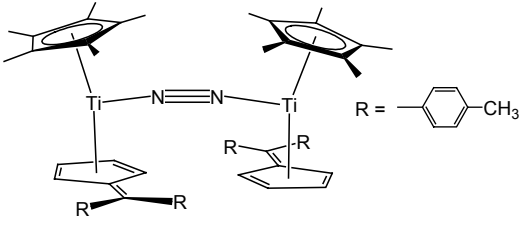

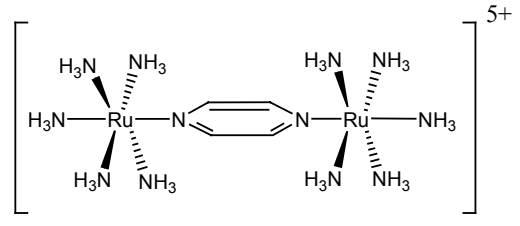
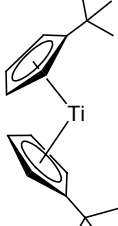
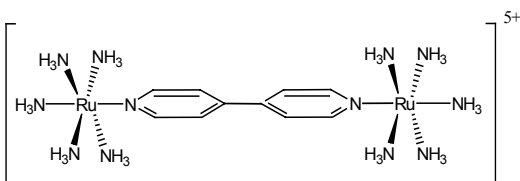
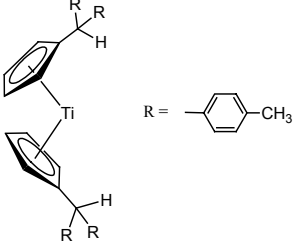
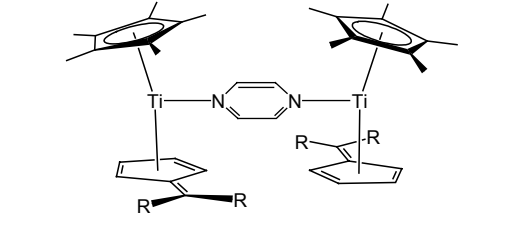
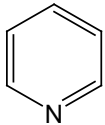
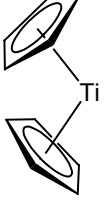
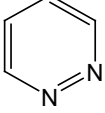
Tab. 6-22: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **67**

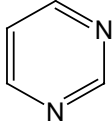
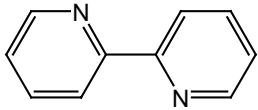
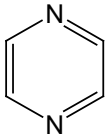
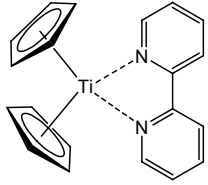
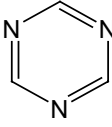
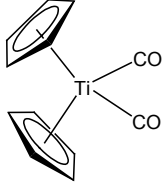
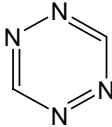
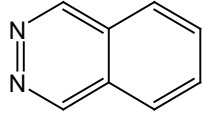
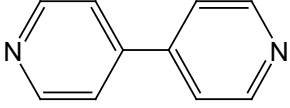
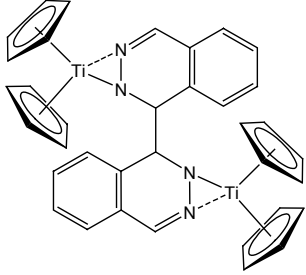
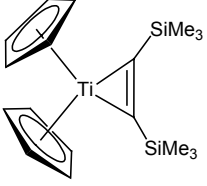
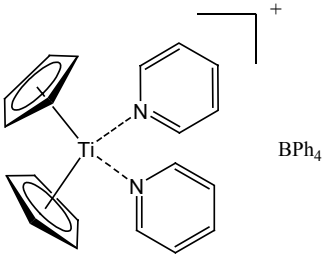
Summenformel	C ₅₀ H ₇₀ N ₄ Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	822.90	
Kristallgröße [mm ³]	0.35 x 0.29 x 0.16	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.1433(5)	α = 90
	b = 20.6929(11)	β = 100.913(4)
	c = 16.5852(7)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	4429.2(3)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.234	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.399	
F(000)	1768	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.07 bis 26.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	47378	
Unabhängige Reflexe	8153 [R(int) = 0.0668]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	4923	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min.)	0.9389, 0.8730	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	8153 / 0 / 241	
Goodness-of-fit an F ²	1.212	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.1190, wR2 = 0.3146	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1701, wR2 = 0.3506	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	1.352, -1.690	

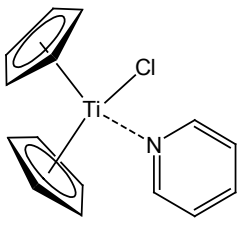
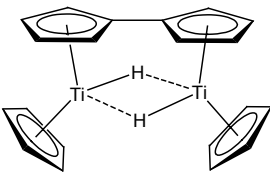
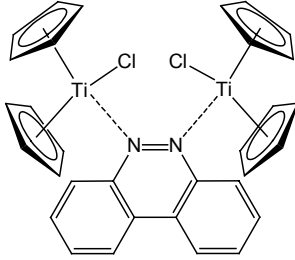
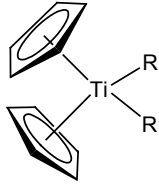
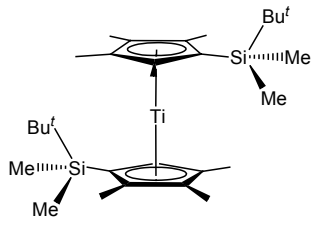
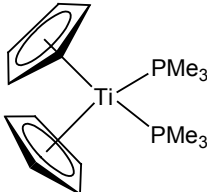
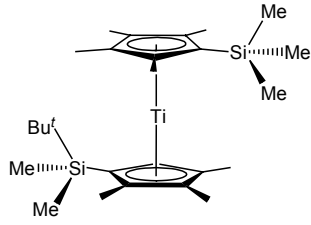
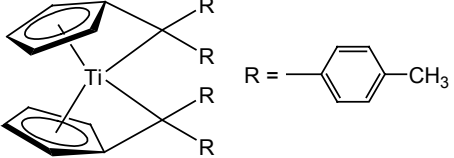
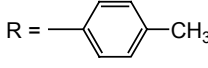
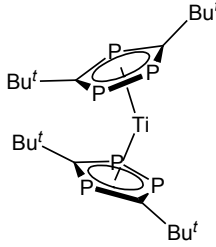
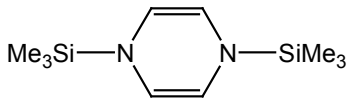
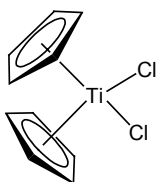
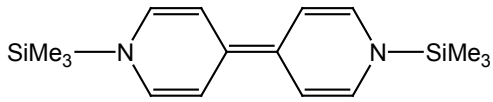
Tab. 6-23: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von **69**

Summenformel	C ₂₅ H ₂₃ NTi ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	433.24	
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.13 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pbca	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.1436(7)	α = 90
	b = 16.1737(4)	β = 90
	c = 17.2637(7)	γ = 90
Z	8	
Zellvolumen [Å ³]	3949.1(3)	
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.457	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.819	
F(000)	1792	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.25, 25.94	
Anzahl der gemessenen Reflexe	32742	
Unabhängige Reflexe	3649 [R(int) = 0.0668]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	2186	
Absorptionskorrektur	keine	
Transmission (max., min.)	0.9680, 0.6850	
Verwendete Daten / restraints / Parameterzahl	3649 / 0 / 344	
Goodness-of-fit an F ²	0.837	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0586	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0801, wR2 = 0.0663	
Restelektronendichte (max., min.)[e.Å ⁻³]	0.268, -0.264	

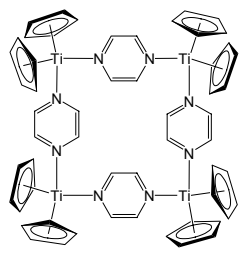
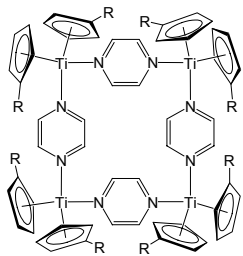
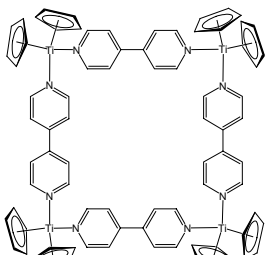
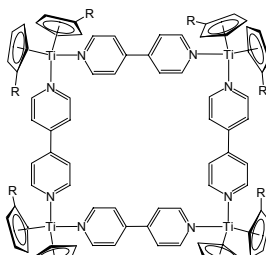
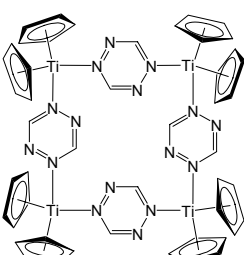
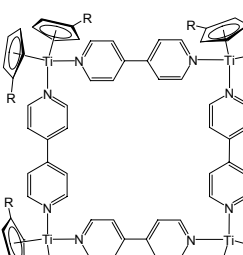
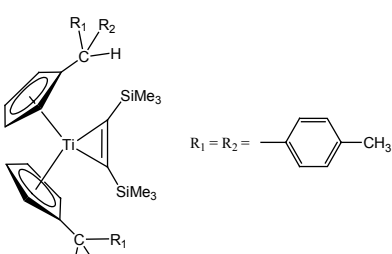
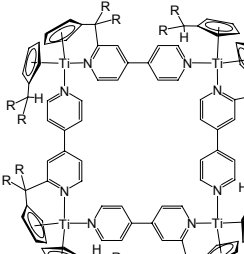
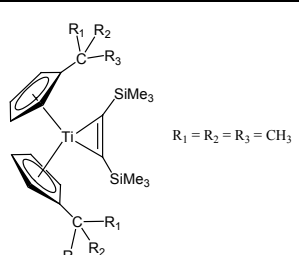
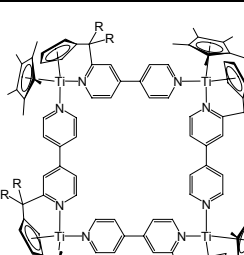
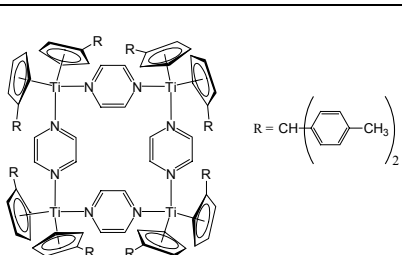
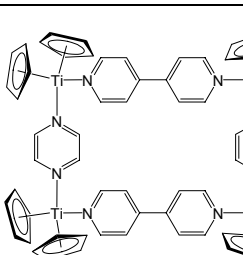
7. Legende der nummerierten Verbindungen

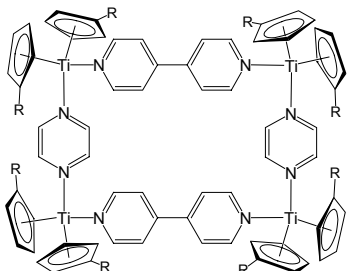
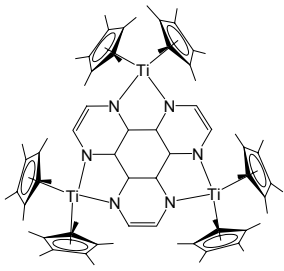
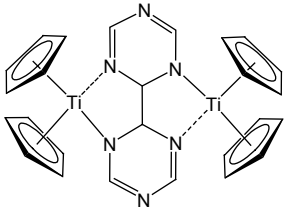
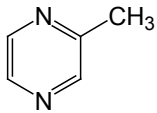
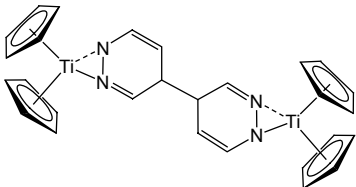
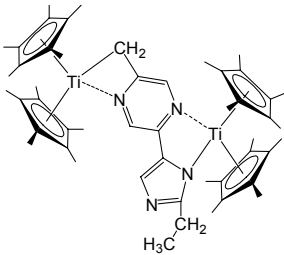
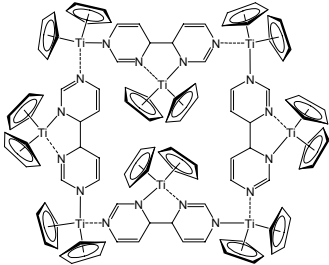
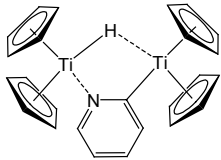
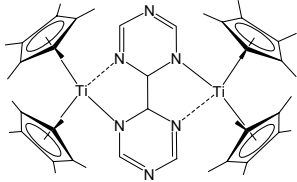
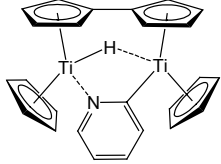
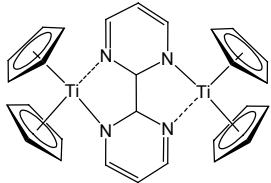
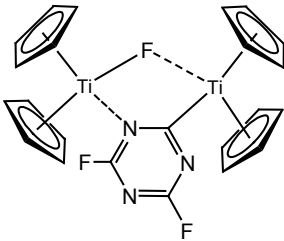
1		6	
2		7	
3		8	
4		9	
5		10	

11		17	
12		18	
13		19	
14		20	
15		21	
16		22	

23		29	
24		30	 <p>R = Alkyl</p>
25		31	
26		32	 <p>R = </p>
27		33	
28		34	

35		41	
36		42	
37		43	
38		44	
39		45	
40		46	

47		53	 <p>R = <i>t</i>-Bu</p>
48		54	 <p>R = CH₂-(C₆H₄-CH₃)₂</p>
49		55	 <p>R = <i>t</i>-Bu</p>
50	 <p>R₁ = R₂ = -C₆H₄-CH₃</p>	56	 <p>R = -C₆H₄-CH₃</p>
51	 <p>R₁ = R₂ = R₃ = CH₃</p>	57	 <p>R = -C₆H₄-CH₃</p>
52	 <p>R = CH₂-(C₆H₄-CH₃)₂</p>	58	

69		65	
60		66	
61		67	
62		68	
63		69	
64		70	

8. Literaturverzeichnis

- [1] A. Scherer, *Diplomarbeit* 2001.
- [2] J. D. Zeinstra, J. H. Teuben, F. J. Jellinek, *Organomet. Chem.* **1979**, *170*, 39-50.
- [3] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1-73.
- [4] H. Taube, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 315-326. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 329-339.
- [5] A. Bencini, I. Ciofini, C. Daul, A. Feretti, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11418-11424.
- [6] Th. Scheiring, W. Kaim, J. Olabe, A. Parise, J. Fiedler, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 125-130.
- [7] S. Herzog, H. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *306*, 159-179.
- [8] G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* **1978**, 1394-1395.
- [9] R. Gyepes, P. Witte, M. Horacek, I. Cisarova, K. Mach, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *551*, 207-213.
- [10] A. McPherson, B. Fieselmann, D. Lichtenberger, G. McPherson, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3425-3430.
- [11] L. Bishop, M. Turner, L. Kool, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 53-57.
- [12] P. Witte, R. Klein, H. Kooijman, A. Spek, M. Polasek, V. Varga, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 195-204.
- [13] D. Carbin, G. Stucky, W. Willis, E. Sherry, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4298-4299.
- [14] L. Durfee, Ph. Fanwick, I. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4720-4722.
- [15] S. Renaud, Y. Mugnier, L. Roullier, E. Laviron, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *C11-C14*, 309.
- [16] M. L. H. Green, C. R. Lucas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1000-1003.
- [17] A. Ohff, Rh. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 241-244.
- [18] K. Mikami, Y. Matsumoto, T. Spiono, *Science of Synthesis – Organometallics*, **2003**, Houben-Weyl Category 1 Vol. 2, 457-681.
- [19] G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1011-1012.

- [20] P. B. Hitchcock, F. M. Kerton, G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10264-10265.
- [21] M. H. Horáček, V. Kupfer, U. Thewalt, P. Štěpnička, M. Polášek, K. Mach, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3572-3578.
- [22] F. G. N. Cloke, J. R. Hanks, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1999**, *19*, 1731-1732.
- [23] R. Beckhaus, in: A. Togni, R. L. Halterman (Hrsg.), *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications* **1998**, *1*, 153-239.
- [24] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics*, **2003**, *22*, 884-500.
- [25] V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197-206.
- [26] M. Bochmann, in: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, **1995**, 221-272.
- [27] R. Beckhaus, A. Lützen, D. Haase, W. Saak, J. Stroot, S. Becke, J. Heinrichs, *Angew. Chem.* 2001, *113*, 2112-2115. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2056-2058.
- [28] W. Buchberger, *Elektrochemische Analyseverfahren – Grundlagen, Instrumentation, Anwendungen*, **1998**.
- [29] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie **1980**, *8. Auflage, Band 2*, 111-115.
- [30] V. V. Strelets, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *114*, 1-60.
- [31] Y. Mugnier, A. Fakhr, M. Fauconet, C. Moise, E. Laviron, *Acta. Chem. Scand.* **1983**, *B 37*, 423-427.
- [32] Y. Mugnier, C. Moise, E. Laviron, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 61-66.
- [33] J. W. Lauher, R. J. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729-1742.
- [34] J. C. Green, *Chem. Soc. Rev* **1998**, *27*, 263-271.
- [35] R. D. Wilson, T. F. Koetzle, D. W. Hart, A. Kwick, D. L. Tipton, R. J. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1775-1781.
- [36] Th. L. Gilchrist, H. Neunhoeffler (Hrsg.), *Heterocyclenchemie*, **1995**.
- [37] P. J. Garrat, *Aromaticity*, **1986**.
- [38] G. Swiegers, T. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483-3573.
- [39] G. H. Lee, L. Della Ciana, A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2535-2541.
- [40] J. Feldman, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1042-1044.

- [41] W. W. Lukens, M. R. Schmith, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1719-1728.
- [42] K. Wiberg, Th. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7154-7160.
- [43] M. Maruyama, K. Marukami, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, 221-235.
- [44] D. Smith, Ph. Elving, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 2741.
- [45] G. Tapolsky, F. Robert, J. P. Launay, *New J. Chem.* **1998**, *12*, 761-764.
- [46] H.-S. Chien, M. J. Labes, *Electrochem. Soc.*, **1986**, *133*, 2509-2510.
- [47] W. Evans, D. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3329-3335.
- [48] P. Stang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1707-1728.
- [49] S. Leininger, B. Olenyuk, P. Stang, P., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-908.
- [50] B. J. Holliday, Ch. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076-2098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2011**, *40*, 2022-2043.
- [51] F. Würthner, Ch.-Ch. You, Ch. R. Saha-Möller, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 133-146.
- [52] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645-5647.
- [53] M. Fujita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1996**, *13*, 1535-1536.
- [54] R. V. Slone, J. Hupp, C. L. Stern, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4096-4097.
- [55] P. Stang, J. Witheford, *Res. Chem. Intermed.* **1996**, *22*, 659-665.
- [56] P. Schinnerling, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *431*, 41-45.
- [57] T. Rajendran, B. Manimaran, F.-Y. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, C. M. Wang, K.-L. Lu, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 2016-2017.
- [58] H. Yan, G. Süss-Fink, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4345-4350.
- [59] H. Suzuki, N. Tajima, K. Tatsumi, Y. Yamamoto, *Chem. Comm.* **2000**, 1801-1802.
- [60] S. M. Woessner, J. B. Helms, Y. Shen, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5407-5407.
- [61] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388-2430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 2334-2375.
- [62] K. D. Benkstein, J. T. Hupp, C. L. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12982-12983.
- [63] H. Hartmann, S. Berger, R. Winter, J. Fiedler, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4977-4980.

- [64] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 102-112.
- [65] R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3735-3744.
- [66] M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Nature*, **1999**, *400*, 52-55.
- [67] J. W. Pattiasina, H. J. Heeres, F. van Bolhuis; A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics*, **1987**, *6*, 1004-1010.
- [68] Piglosiewicz, I. *Diplomarbeit* **2003**
- [69] D. Cozak, M. Melnik, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *14*, 53-99.
- [70] A. Clearfield, D. K. Warner, C. H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, I. Bernal, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1622-1629.
- [71] J. L. Atwood, K. E. Stone, H. G. Alt, D. C. Hrcnir; M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 367-375.
- [72] S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1609-1614. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1583-1587.
- [73] S. Kraft, E. Hanuschek, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Chem. Eur. J.* eingereicht.
- [74] W. Kaim, *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *230*, 127-139.
- [75] H. Vorbrüggen, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1990**, *49*, 117-192.
- [76] H. Vorbrüggen, M. Maas, *Heterocycles*, **1988**, *27*, 2659-2776.
- [77] J. W. Pattiasina, F. van Bolhuis, J. H. Teuben. *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 342- 343; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 330-331.
- [78] D. J. Sikora, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 317-379.
- [79] M. Casarin, E. Ciliberto, A. Gulino, I. Fragala, *Organometallics*, **1989**, *8*, 900-906.
- [80] W. Kaim, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 201-221. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22* 171-190.
- [81] W. Kaim, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 620-621. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 599-600.
- [82] R. A. Sulzbach, A. F. M. Iqbal, *Angew. Chem.* **1971**, *45*, R. A. Sulzbach, A. F. M. Iqbal, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 127.
- [83] W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 160-166.
- [84] W. Kaim, *Angew. Chem.* **1981**, *83*, 621-622. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 600-601.
- [85] D. J. Berg, J. M. Boncella, R. A. Andersen, *Organometallics* **2002**, *21*, 4622-4631.

- [86] M. H. Chisholm, J. C. Huffmann, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4945-4947.
- [87] L. J. Radonovich, M. W. Eyring, T. J. Gropshens, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2816-2819.
- [88] M. Glöckle, K. Hübler, H.-J. Kümmerer, G. Denninger, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2263-2269.
- [89] M. Schwach, H.-D. Hausen, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2242-2243.
- [90] Th. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, **1995**.
- [91] J. P. Maier, D. W. Turner, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1972**, *54*, 149-167.
- [92] I. Novak, L. Klasinc, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33A*, 247-248.
- [93] L. A. Summers, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1984**, *35*, 282-374.
- [94] W. Kaim. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 187-235.
- [95] M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, J. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, *13*, 1535-1336.
- [96] X. Chi, A. J. Guerin, R. A. Hayhcock, C. A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 2567-2569.
- [97] M. Schweiger, S. R. Seidel, A. M. Arif, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2556-2559.
- [98] R. H. Grubbs, A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1300-1302.
- [99] K. Mashima, N. Sakai, H. Takaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2475-2483.
- [100] K. Mashima, H. Takaya, *Organometallics* **1985**, *4*, 1464-1466.
- [101] G. Erker, U. Korek, R. Petrenz, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 215-231.
- [102] M. D. Rausch, L. P. Kleman, W. H. Boon, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1985**, *15(7)*, 923-943.
- [103] M. D. Rausch, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 523-538.
- [104] P. Hanson, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1979**, *25*, 205-301.
- [105] B. F. Abrahams, P. A. Jackson, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2801-2804, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2656-2659.
- [106] A. Kirsch-De Mesmaeker, L. Jaquet, A. Masschelein, F. Vanhecke, K. Heremans, *Inorg. Chem.* **1998**, *28*, 2465-2470.

- [107] T. J. Rutherford, O. VanGijte, A. Kirsch-De Mesmaeker, R. F. Keene, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4465-4474.
- [108] T. J. Rutherford, F. R. Keene, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, *27*, 1155-1162.
- [109] I. M. Piglosiewicz, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *J. Am. Chem. Soc.*, in Vorbereitung.
- [110] I. M. Piglosiewicz, S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, eingereicht
- [111] L. Hao, J. Harrod, A.-M. Lebuis, Y. Mu, R. Shu, E. Samuel, H.-G. Woo, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3315-3318; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 3126-3129.
- [112] E. G. Perevalova, I. F. Urazowski, D. A. Lemenovskii, Y. L. Slovokhotov, Y. Z. Stuchkov, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 319-329.

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus der Dissertation sind die auf der folgenden Seite genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Aus dieser Arbeit sind die folgenden Veröffentlichungen hervorgegangen:

Zeitschriften:

S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak: Dirigierende Reduktion sechsgliedriger Stickstoffheterocyclen – selektive Bildung mehrkerniger Titankomplexe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1609-1614. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1583-1587.

I. M. Piglosiewicz, S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak: Selective C-H and C-F Bond Activation Reactions of Pyridine and Fluoropyridines – Formation of Binuclear μ -X Titanocene Complexes (X: H, F) with α -functionalized *N*-Heterocycles, *Eur. J. Inorg. Chem.*, angenommen.

S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, E. Hanuschek, W. Saak: Titanium based molecular squares and rectangles: syntheses by self assembling reactions of titanocene fragments and aromatic *N*-heterocycles, *Chem. Eur. J.* angenommen.

Poster:

S. Kraft, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus: Molekulare Quadrate und Rechtecke mit Titanocen(II)-Eckeinheiten, *7. Norddeutsches Doktorandentagung*, Hamburg, 2004.

Vorträge:

S. Kraft, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus: Reaktionen niedervalenter Titankomplexe mit aromatischen *N*-Heterocyclen, *6. Norddeutsches Doktorandentagung*, Hamburg, 2003.

S. Kraft, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus: Self-assembly and C-C-coupling reactions of low-valent Titanium Complexes with aromatic *N*-Heterocycles, *Euregonale – Frühjahrssymposium des Jungchemikerforums*, Heidelberg, 2004.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Susanne Kraft
Geburtsdatum/-ort: 01.04.1975 in Kassel
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Familienstand: Ledig

Schul- und Hochschulausbildung

08/85 – 05/94 Amos-Comenius-Gymnasium Bonn, Abitur: 28.05.1994
10/94 – 06/2000 Universität Siegen, Mathematik Sekundarstufe II/I, Geschichte Sekundarstufe II/I, Staatsexamen: 16.06.2000
10/95 – 11/2000 Universität Siegen, Chemie Sekundarstufe II/I, Staatsexamen: 20.11.2000
Seit 10/2001 Doktorarbeit im Fach Chemie an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der *Carl von Ossietzky* Universität Oldenburg

Praktische Tätigkeiten

10/2000 – 02/2001 Teilzeittätigkeit im analytischen Labor der Firma Kölsch GmbH
11/2000 – 03/2001 Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Siegen
05/2001 – 07/2001 Praktikum in der Abteilung Unternehmenskommunikation/ Konzernarchiv der Henkel KGaA
09/2002 – 09/2004 Lehrauftrag für Chemie im Fachbereich Seefahrt Standort Elsfleth der Fachhochschule Oldenburg/Ostfriesland/Wilhelmshaven
Seit 10/2001 Wissenschaftliche Angestellte der Universität Oldenburg