



**Selektive Bildung
multinuklearer Komplexe früher Übergangsmetalle
unter Nutzung anionischer Brückenliganden
des Pyrazol- und Imidazoltyps**

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

von

Carina Annelies Wolff

geboren am 17. März 1984 in Quakenbrück

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von *Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus* am Institut für Chemie an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* in der Zeit vom Februar 2010 bis April 2014 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. Mathias Wickleder

Tag der Disputation: 05. Juni 2014

Danksagung

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

Herrn Prof. Dr. Mathias Wickleder danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Marc Schmidtmann, Herrn Wolfgang Saak und Herrn Detlev Haase danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse. *Francesco Fabretti* danke ich für die Aufnahme der MS-Spektren.

Der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Paul Kögerler* an der RWTH Aachen danke ich für die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften.

Meinen Forschungspraktikantinnen *Irina Geibel, Lena Pannbacker und Beeke Gildehaus* danke ich für die synthetische Unterstützung bei der Suche nach multinuklearen Komplexen.

Des Weiteren danke ich allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Beckhaus, Wickleder und Müller.

Für die zahlreichen fachlichen, außerfachlichen, hilfreichen und absurden Diskussionen danke ich besonders *Nico Lauterbach und Christian Adler*.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Mitdotorandin und Freundin *Hanna Ebert* für die gemeinsame Studien-, Labor- und Bürozeit. Ohne sie wären die letzten Jahre nur halb so schön gewesen.

Meinen *Freunden* danke ich für die Ausdauer, Ruhe und Geduld, dass sie mir stets zur Seite standen und mich immer wieder aufgemuntert haben. Diese Arbeit wäre ohne ihre Hilfe nicht möglich gewesen, weshalb ich mich bei allen herzlich bedanke. Insbesondere danke ich dabei *Julia Rosenberg*, unter anderem für eine tolle Studienzeit und *Lena Albers* - mir werden unsere gemeinsamen Mittagspausen fehlen.

Meinen *Eltern* bin ich besonders dankbar, da sie mir das Studium der Chemie überhaupt erst ermöglicht haben und mir allzeit unterstützend zur Seite standen. Überdies danke ich ihnen dafür, dass sie für meine Brüder und mich stets das Beste möglich machen und alles Erdenkliche bereit sind, dafür zu geben.

Meinem besten Freund und Lebensgefährten *Jürgen Witte* danke ich aus ganzem Herzen, dass er mir in Höhen und Tiefen immer liebevoll zur Seite stand.

Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung	Me	Methyl-Gruppe
Å	Angström	MS	Massenspektrometrie
Ad	Adamantylgruppe	m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis (MS)
Ar	Aryl	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
ber.	berechnet	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
BTMSA	Bis(trimethylsilyl)acetylen	Py	Pyridin
Cp	Cyclopentadienylring	<i>p</i>	<i>para</i>
Cp*	Pentamethylcyclopentadienylring	<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -Tolylgruppe
CpAd	Adamantylsubstituierter Cp-Ring	Ph	Phenyl-Gruppe
Cp(Ph) ₂	Diphenylsubstituierter Cp-Ring: (Ph) ₂ CHCp	R	Rest
Cp(<i>p</i> tol) ₂	<i>para</i> -Tolylsubstituierter Cp-Ring: (<i>p</i> Tol) ₂ CHCp	RT	Raumtemperatur
Ct	Schwerpunkt eines Cyclopentadienylrings (Centroid)	Smp.	Schmelzpunkt
DSC	<i>Differential Scanning Calometry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	<i>t</i> -Bu	<i>tert.</i> -Butyl-Gruppe
eV	Elektronenvolt (MS)	theo.	theoretisch
EI	Elektronenstoß-Ionisation (MS)	Tab.	Tabelle
Fv	Pentafulven	TGA	Thermogravimetrische Analyse
gef.	gefunden	THF	Tetrahydrofuran
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl-Gruppe	μ_{mag}	magnetisches Moment
IR	Infrarot-Spektroskopie	μ_{B}	Bohrschen Magnetonen
L	Ligand (allgemein)	Zers.	Zersetzung

Zusammenfassung

Im Zuge der Untersuchungen von niedervalenten Titanverbindungen und sechsgliedrigen *N*-Heterocyclen zeigt sich ein bislang ungenutztes Potential der frühen Übergangsmetallverbindungen als Bausteine in „selbstorganisatorischen Prozessen“ (*self-assembly*). Das Spektrum reicht vom Aufbau molekularer Quadrate über Rechtecke zu radikalischen Verknüpfungen von *N*-Heterocyclen. Die Erforschung weiterer molekularer Architekturen aus einfachen Grundbausteinen führte zu Untersuchungen mit titanocengenerierten Systemen und fünfgliedrigen *N*-Heterocyclen. Unter salzfreien Bedingungen wurden mono-, bi-, tri- und tetranukleare ligandenverbrückte Titan(III)komplexe erhalten.

Der Leitgedanke dieser Arbeit war, das bereits bekannte Reaktionsspektrum niedervalenter Titanverbindungen mit fünfgliedrigen *N*-Heterocyclen zu erweitern. Es sollten gezielt weitere multinukleare Komplexe mittels *in situ* erzeugter Titanfragmente mit unterschiedlichen Substitutionsmustern und *N*-Heterocyclen synthetisiert werden. Zusätzlich wurden erstmals Reaktionen mit analogen zirkonocengenerierten Systemen und den *N*-Heterocyclen untersucht. Bei den verwendeten Liganden handelt es sich um Pyrazol, mit zwei benachbarten N-Atomen, das Strukturisomer Imidazol und die benzanilierte Form, das Benzimidazol. In diesem Zusammenhang ließen sich ein-, zwei-, drei- und vierkernige Verbindungen mit η^1 -Koordinationsform isolieren und vollständig charakterisieren. Ausgehend von niedervalenten Titankomplexen, unter anderem mit Pentafulvenliganden, wurden tri- und tetranukleare Verbindungen dargestellt. Außerdem war es möglich, zu den Titankomplexen vergleichbare molekulare Dreiecke und Vierecke aus Zirkoniumacetylenkomplexen zu generieren. Entsprechende Komplexe mit Zirkonium in der Oxidationsstufe +III sind bisher wenig beschrieben. Außerdem wurden monomere Benzimidazolkomplexe erhalten. Hierbei handelt es sich um einen wasserstoffverbrückten Komplex und ein Polymer. Die neutralen Verbindungen sind überwiegend luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie waren aufgrund des Paramagnetismus der d^1 -konfigurierten Komplexe nicht möglich. Allgemein erfolgte ein Ligandenaustausch unter Ausbildung einer σ -Donor- und σ -Donor- π -Akzeptorbindung zwischen dem Liganden und dem Metall.

Mit den im Rahmen dieser Arbeit erlangten Ergebnissen eröffnen sich neue Perspektiven in der Koordinations- und Synthesechemie des niedervalenten Titans und Zirkoniums. Durch den Ausbau des Reaktionsspektrums dieser niedervalenten Verbindungen mit *N*-Heterocyclen ist der Einsatz von Titan- und Zirkoniumkomplexen als Bausteine in Selbstorganisationsprozessen nicht mehr „nur denkbar“ sondern anwendbar.

Summary

During our investigations on the reactivity of low-valent titanium complexes with six-membered *N*-heterocycles, we found a great and hitherto unused potential of early transition-metal compounds as building blocks in *self-assembly* reactions. A variety of molecular squares and rectangles with different Cp ligands and different bridging ligands are easily accessible.

The design of supramolecular polygons with simple building blocks has attracted more and more interest and led to the formation of multinuclear titanium(III) complexes by reaction of acetylene complexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2)$ and $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2)$ with five-membered *N*-heterocycles. Under salt-free conditions novel bi-, tri- and tetranuclear complexes exhibiting molecular square or triangle substructures could be synthesized.

The central theme of this work is improvement of the reactions of low-valent titanium compounds containing five-membered *N*-heterocycles. The investigations focused on the conversions of various sources of titanium fragments to yield novel self-assembled polynuclear complexes. Furthermore, the analog reactions with zirconium based acetylene complexes with five-membered *N*-heterocycles were to be investigated. The heteroaromatics pyrazole, with two neighboring nitrogen atoms, the structural isomer imidazole and the bicyclic compound benzimidazole were utilized as ligands.

The conversions resulted in a series of mononuclear, dinuclear, trinuclear and tetranuclear complexes with η^1 -coordination form. The obtained neutral compounds were mainly sensitive to moisture and air and turn out to be nearly insoluble in common organic solvents. Furthermore they were characterized by single crystal X-ray analysis. Additionally monomeric benzimidazole complexes were obtained, although referred to a hydrogen bridge complex and a polymer. As well, the reaction with low-valent zirconium compounds succeeded in analog tri- and tetranuclear zirconium complexes, with the rare oxidation state +III. Generally a ligand exchange led to the formation of a σ -donor bond and σ -donor- π -acceptor bond between the bridging ligands and the metal.

In the course of this work the following results open up new opportunities in coordination chemistry and synthetic chemistry of the low-valent titanium and zirconium. Furthermore the uses of titanium and zirconium complexes as building blocks in *self-assembly* reactions are no longer “imaginable” but also “practicable”.

Inhaltsverzeichnis

<i>Danksagung</i>	<i>III</i>
<i>Abkürzungen und Symbole</i>	<i>IV</i>
<i>Zusammenfassung</i>	<i>V</i>
<i>Summary</i>	<i>VI</i>
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Grundlagen	7
2.1 Niedervalente Titan- und Zirkoniumverbindungen	7
2.1.1 Titanocen- und Zirkonocenverbindungen	7
2.1.2 Elektronische Struktur des Metallocenfragments.....	11
2.1.3 Zirkonocenkomplexe.....	13
2.1.4 Pentafulvenkomplexe	17
2.2 Fünfgliedrige N-Heterocyclen als Liganden	22
2.2.1 Elektronische Struktur Fünfgliedriger N-Heterocyclen.....	23
2.3 Aufbau molekularer Architekturen in der Selbstorganisation	25
3. Ergebnisse und Diskussion	30
3.1 Reaktionen mit Titan-Pentafulven-Komplexen	31
3.1.1 Molekulares Dreieck (64).....	31
3.1.2 Molekulares Viereck (65).....	38
3.2 Reaktionen mit Titan-Hydrid-Komplexen	43
3.2.1 Dinuklearer Komplex (66)	43
3.2.2 Molekulare Vierecke (68, 69, 70).....	48
3.2.3 Alternative Syntheseroute zum molekularen Viereck 65	54
3.3 Reaktionen mit Titan-Distickstoff-Komplexen	59
3.3.1 Mononukleare Komplexe (72, 73, 74)	59
3.3.2 Mononuklearer Komplex 76 - Polymer.....	68
3.3.3 Molekulare Vierecke (77, 78, 79).....	73
3.4 Reaktionen mit Zirkonocen-Acetylen-Komplexen	79
3.4.1 Molekulares Dreieck (80) und Quadrat (81)	79
3.4.2 Gemischte Molekulare Dreiecke 82 und 83	86
4. Vergleichende Diskussion der Molekülstrukturen	91
4.1 Molekulare Polygone	91
4.2 Einfluss der N-Heterocyclen auf die Geometrie - Ursachen und Steuerung -	97
5. Diskussion des Reaktionsverlaufs	101
5.1 Reaktionen mit Titan-Pentafulven-Komplexen	101

6. Diskussion der Magnetischen Eigenschaften	107
7. Zusammenfassung und Ausblick	116
8. Experimenteller Teil	122
8.1 Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien	122
8.1.1 Besondere Arbeitstechniken	122
8.1.2 Verwendete Analysemethoden und Geräte	122
8.2 Präparativer Teil	125
8.2.1 Ausgangsverbindungen	125
8.2.2 Umsetzung niedervalenter Titanverbindungen mit fünfgliedrigen <i>N</i> -Heterocyclen.....	130
9. Kristallographischer Anhang.....	148
10. Legende der nummerierten Verbindungen	157
11. Literaturverzeichnis.....	171
Eidesstattliche Erklärung	176
Veröffentlichungen	177
Lebenslauf.....	178

1. Einleitung und Aufgabenstellung

In der Organometallchemie nehmen Metallocenverbindungen der Gruppe IV seit mehr als einem halben Jahrhundert eine zentrale Rolle ein. Insbesondere wegen ihrer katalytischen Eigenschaften in der Olefinpolymerisation^[1].

Bei genauerer Betrachtung sind vor allem Metallocenderivate der Oxidationsstufe +IV vorzufinden. Zwar gibt es eine beeindruckende Vielfalt an Anwendungsmöglichkeiten niedervalenter Spezies^[2-6], jedoch ist die Anzahl der isolierbaren Verbindungen mit Metallen in Oxidationsstufen von +III und kleiner vergleichsweise gering. Der Grund dafür liegt in der Elektronenarmut der frühen Übergangsmetalle und der damit zusammenhängenden hohen Reaktivität der niedervalenten Metallzentren.^[7-8] Metallocenfragmente müssen daher entweder durch π -Akzeptorliganden (Acetylene^[9], Kohlenmonoxid^[10] oder Phosphane^[11]) stabilisiert werden oder es wird alternativ das Metallzentrum durch hochsubstituierte Cyclopentadienylliganden sterisch abgeschirmt^[12-13].

In diesem Zusammenhang erwiesen sich die von ROSENTHAL et al. entwickelten Bis(trimethylsilylacetylen)komplexe als ausgezeichnete Quellen für niedervalente Metallocenfragmente der frühen Übergangsmetalle, insbesondere des Titans und Zirkoniums. Das Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA) stabilisiert das in freier Form nicht existente Titanocen(II)fragment durch seine guten σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeiten. Zugleich kann es unter recht milden Bedingungen abgespalten werden und führt zum „freien“ Metallocenfragment.^[9]

Im Arbeitskreis BECKHAUS hat sich, aufgrund ihrer leichten Handhabung, die Verwendung dieser Acetylenkomplexe als Precursor, etabliert. Sie erwiesen sich als exzellente Systeme und führten zu diversen Reaktionsprodukten. Im Rahmen der Erforschung dieser Systeme stellte KRAFT^[5, 14] 2004 Reaktionen mit niedervalenten titanorganischen Verbindungen und aromatischen *N*-Heterocyclen vor. Der Fokus ihrer Arbeit lag in ersten experimentellen Einblicken für derartige Reaktionen sowie in die Eigenschaften der entstehenden Komplexe.

Dabei eröffnete sich eine beeindruckende Reaktionsvielfalt. Das Spektrum reicht vom Aufbau molekularer Quadrate über Rechtecke zu radikalischen Verknüpfungen von *N*-Heterocyclen (**Abbildung 1-1**).^[5] Als niedervalente Titanverbindungen wurden die *in situ* erzeugten Titanocen(II)fragmente $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$, $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ und sich daraus ableitende Derivate eingesetzt. Hin-

sichtlich der gezielten Bildung von bi- und multinuklearen Komplexen wurden als Brückenliganden unterschiedlich substituierte aromatische *N*-Heterocyclen verwendet (**Abbildung 1-2**).

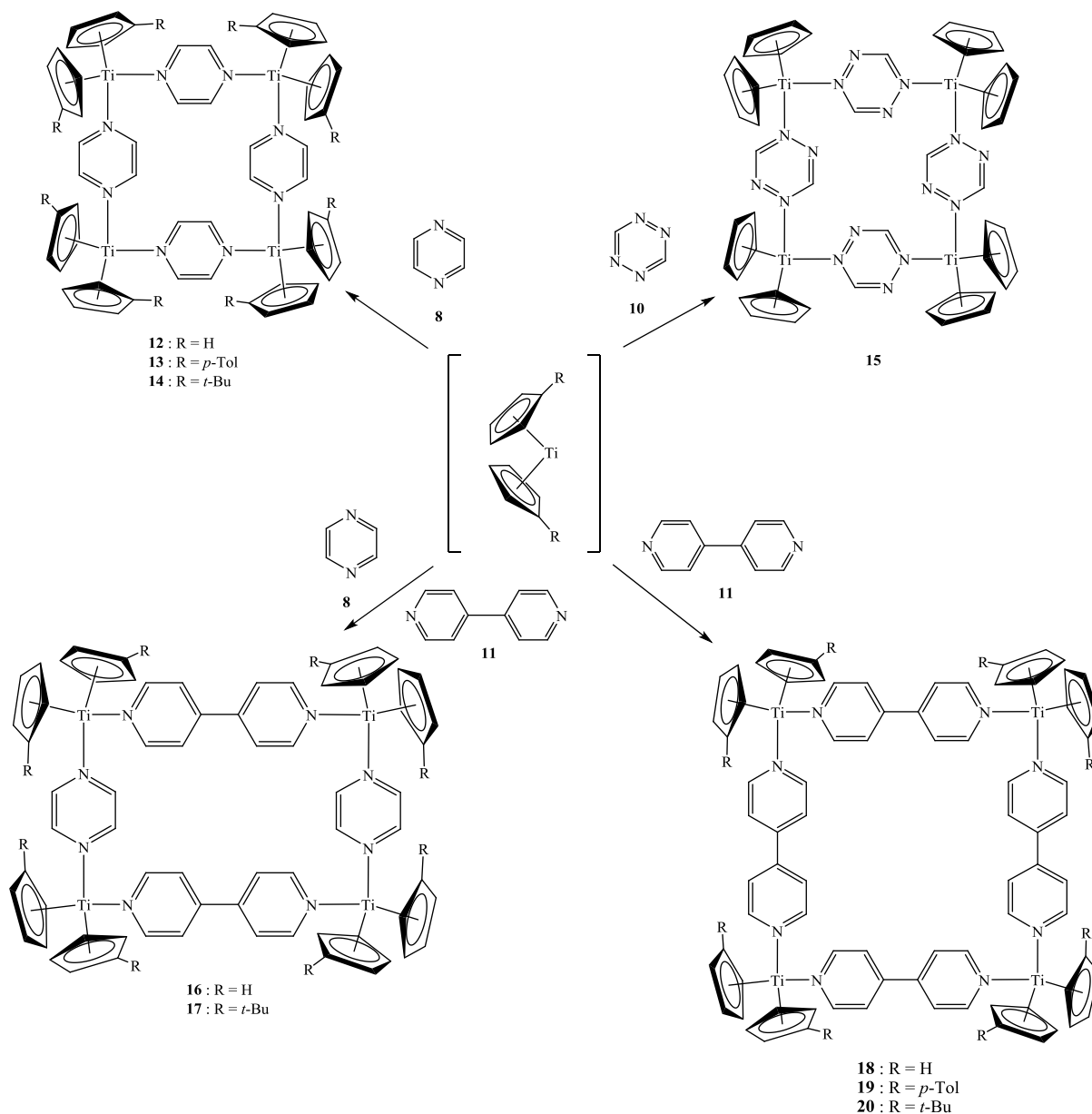


Abbildung 1-1: Eine Auswahl der molekularen Quadrate und Rechtecke von KRAFT.

Es zeigte sich ein bis dato ungenutztes Potential der frühen Übergangsmetallverbindungen, insbesondere der *bent*-Titanocene als Bausteine in „selbstorganisatorischen Prozessen“ (*self-assembly*). Das breite Spektrum an molekularen Quadraten, mit verschiedenen Cp-Liganden und unterschiedlichen Brückenliganden, konnte durch die besonders einfachen Synthesbedingungen erhalten werden.^[5, 14]

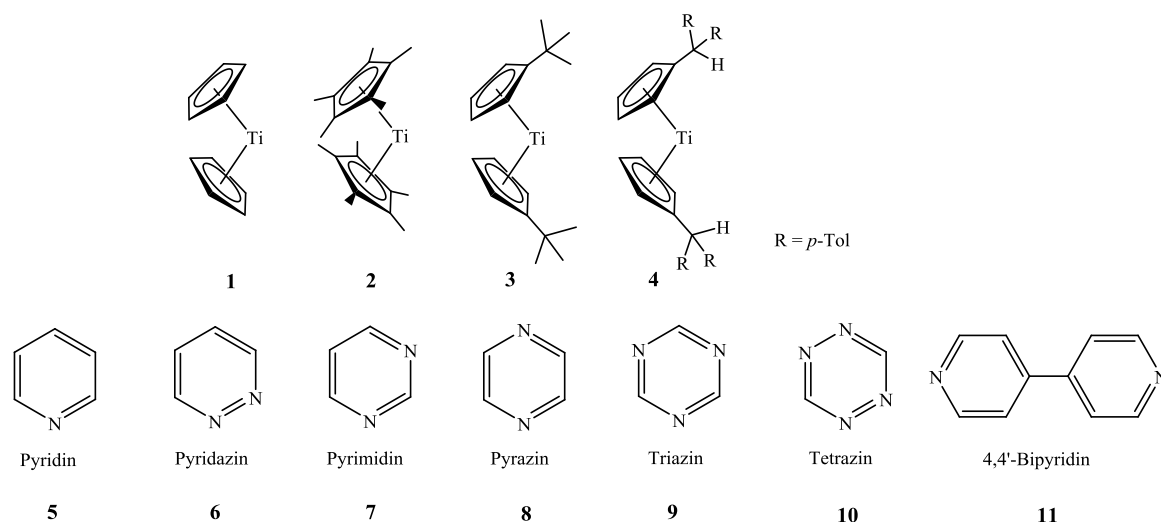


Abbildung 1-2: Eingesetzte Titanocenfragmente mit verschiedenen Substitutionsmustern und *N*-Heterocyclen.

Zur Erforschung weiterer molekularer Architekturen aus einfachen Grundbausteinen wurde 2010 im Arbeitskreis BECKHAUS die Untersuchungen mit titanocengenerierten Systemen (**26**, **27**) und fünfgliedrigen *N*-Heterocyclen (**Abbildung 1-3**) durchgeführt.^[15] Zu diesem Zeitpunkt war in der Literatur über Reaktionen und Eigenschaften in diesem Zusammenhang wenig vorzufinden, so dass sich hier ein Feld für grundlegende Untersuchungen anbot.

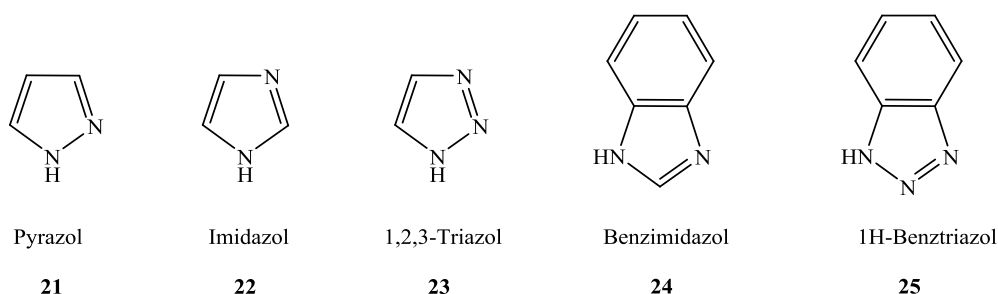


Abbildung 1-3: Eingesetzte fünfgliedrige *N*-Heterocyclen.

Hierbei sollte unter Verwendung der Acetylenkomplexe (**26**, **27**) und verschieden substituierten fünfgliedrigen *N*-Heterocyclen gezielt die Bildung von multinuklearen Titanverbindungen gesteuert werden. Es zeigte sich, dass die Titan(II)verbindungen mit den aciden Substraten primär unter Wasserstoffentwicklung und Oxidation zu Titan(III)derivaten reagieren welche, unter den gewählten Reaktionsbedingungen, von Protonen nicht weiter oxidiert werden können. Das allgemeine Reaktionsmuster ist in **Abbildung 1-4** gezeigt. Damit eröffnete sich ein wirkungsvoller, salzfreier Zugang zu Titan(III)komplexen unter Beteiligung von fünfgliedrigen *N*-Heterocyclen.

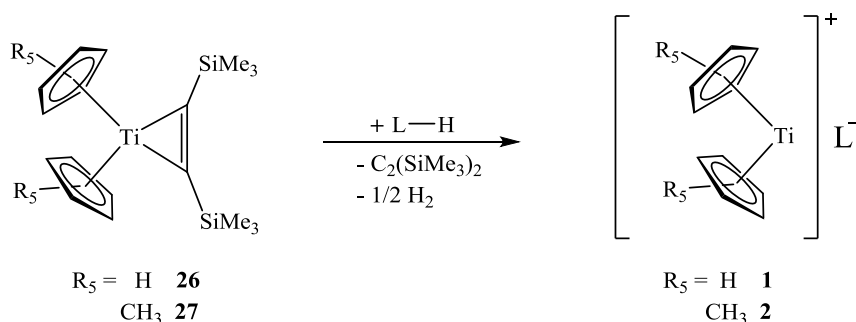


Abbildung 1-4: Allgemeines Reaktionsmuster (L-H = Heterocyclen aus **Abbildung 1-3**).

Angesichts dieses einfachen, salzfreien Zugangs war es unter anderem möglich, bi-, tri- und tetranukleare ligandenverbrückte Titan(III)komplexe mit η^1 -Koordinationsform zu generieren (**Abbildung 1-5**).^[15] Damit war die Grundlage geschaffen, das synthetische Konzept der Selbstorganisation im Bereich der titanorganischen Chemie weiter auszubauen und beispielsweise zum Aufbau dreidimensionaler Strukturen zu nutzen.

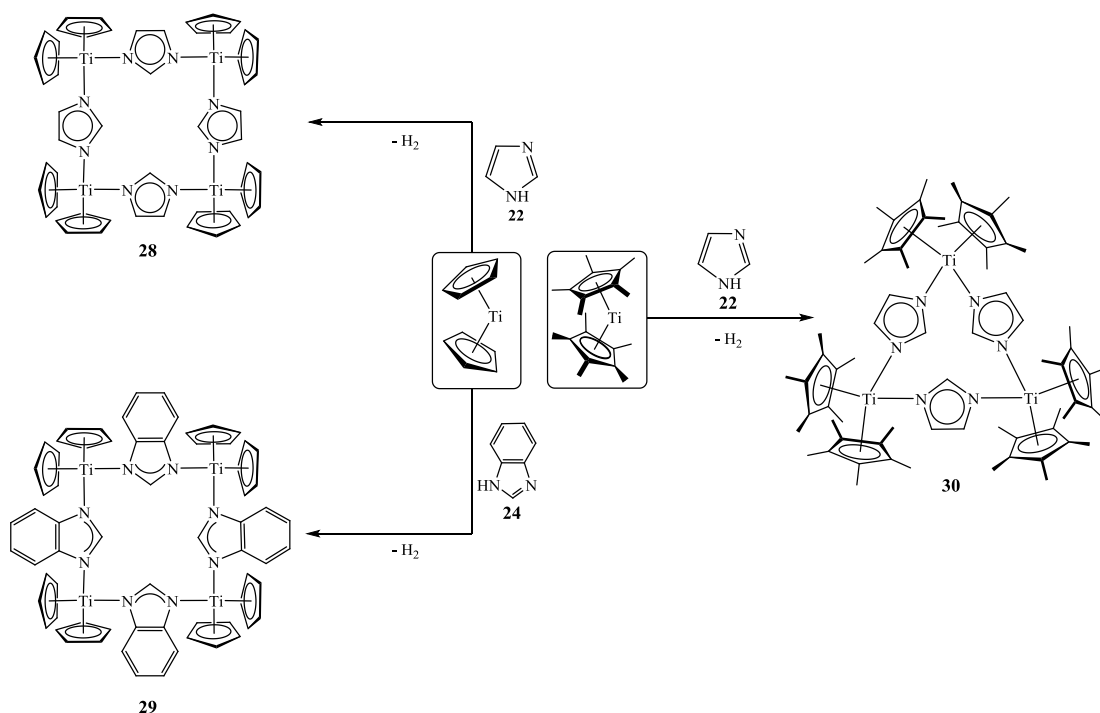


Abbildung 1-5: Schematische Darstellung der Komplexe (**28**, **29**, **30**) mit Titanocenfragmenten als Eckeinheiten sowie Imidazol und Benzimidazol als Brückenliganden.

Die Zielsetzung dieser Arbeit beinhaltet die Weiterentwicklung der damaligen Forschungsergebnisse von 2010. Primäres Ziel liegt hierbei in der Darstellung weiterer multinuklearer Komplexe mittels *in situ* erzeugter Titanfragmente mit unterschiedlichen Substitutionsmustern und fünfgliedrigen *N*-Heterocyclen. Im Arbeitskreis BECKHAUS sind in den letzten zehn

Jahren diverse titanorganische Verbindungen hergestellt worden, die sich als geeignete Quellen für Titanfragmente erweisen könnten.^[16-19]

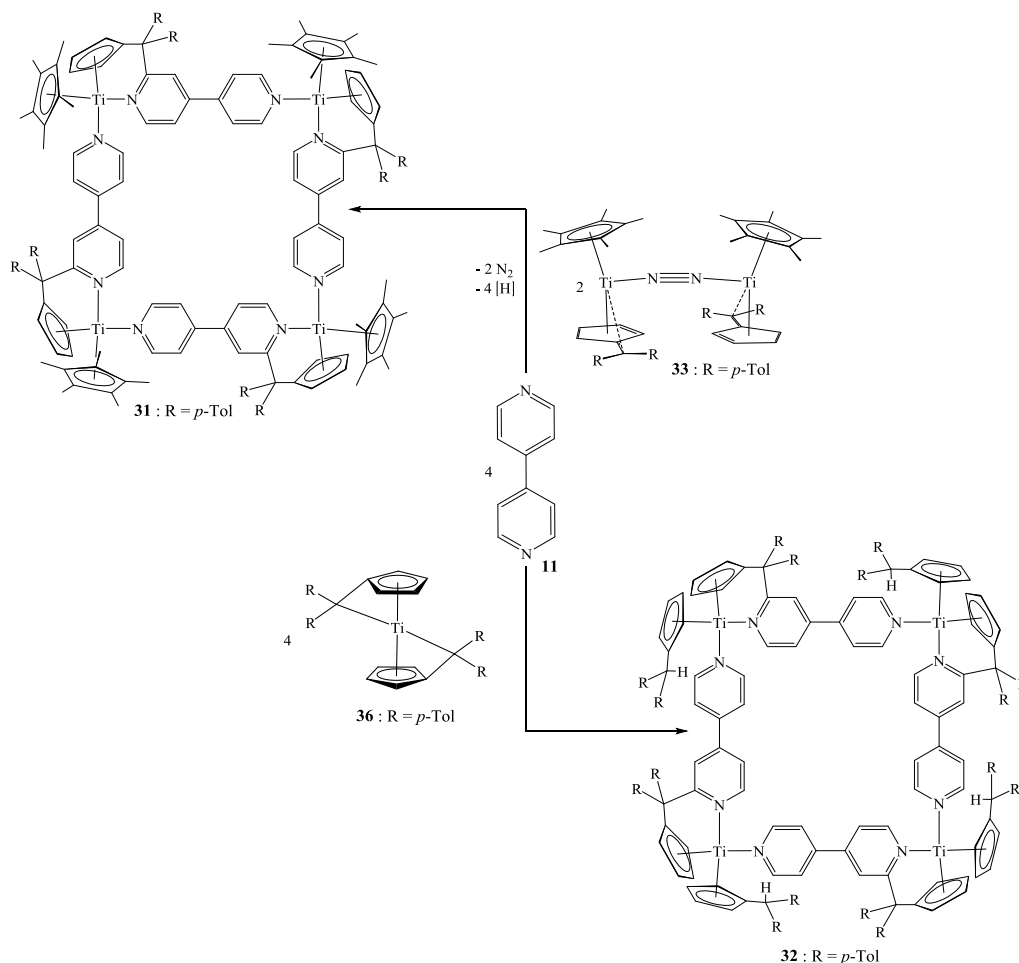


Abbildung 1-6: Umsetzung von 4,4'-Bipyridin mit dem Distickstoffkomplex **33** und dem Bis(pentafulven)komplex **34**.

Die unter **Abbildung 1-6** vorgestellten molekularen Quadrate konnten im Zuge der Untersuchungen von KRAFT mit Titan-Pentafulven-Komplexen erhalten werden.^[16] Demzufolge ist es vorstellbar mit Titan-Pentafulven-Komplexen einen effizienten Zugang zu niedervalenten Titanverbindungen zu erlangen. Der distickstoffverbrückte Titankomplex **33**, kann durch Reduktion von Cp^*TiCl_3 mit 1.5 Äquivalenten Magnesium in Gegenwart von 6,6-Di-*para*-tolylfulven erhalten werden. Die Synthese ist insoweit optimiert, dass der Komplex inzwischen in 90 % Ausbeute zugänglich ist.^[19-20] Der N_2 -Ligand kann aufgrund seiner schwachen Aktivierung leicht freigesetzt werden, infolgedessen könnte die dadurch freiwerdende Koordinationsstelle am Titan zur Ausbildung neuer mono- und multinuklearer Komplexe genutzt werden.

In diesem Zusammenhang werden als Quellen für Titanfragmente die unter **Abbildung 1-7** gezeigten Bis(fulven)komplexe (**34**, **35**, **36**) und die Titan-Distickstoff-Komplexe (**33**, **37**, **38**) sowie Titan-Hydrid-Komplexe (**39**, **40**, **41**) eingesetzt. Ferner wird bei den Verbindungen **33** bis **38** die Reaktivität durch die Pentafulvenliganden bestimmt.

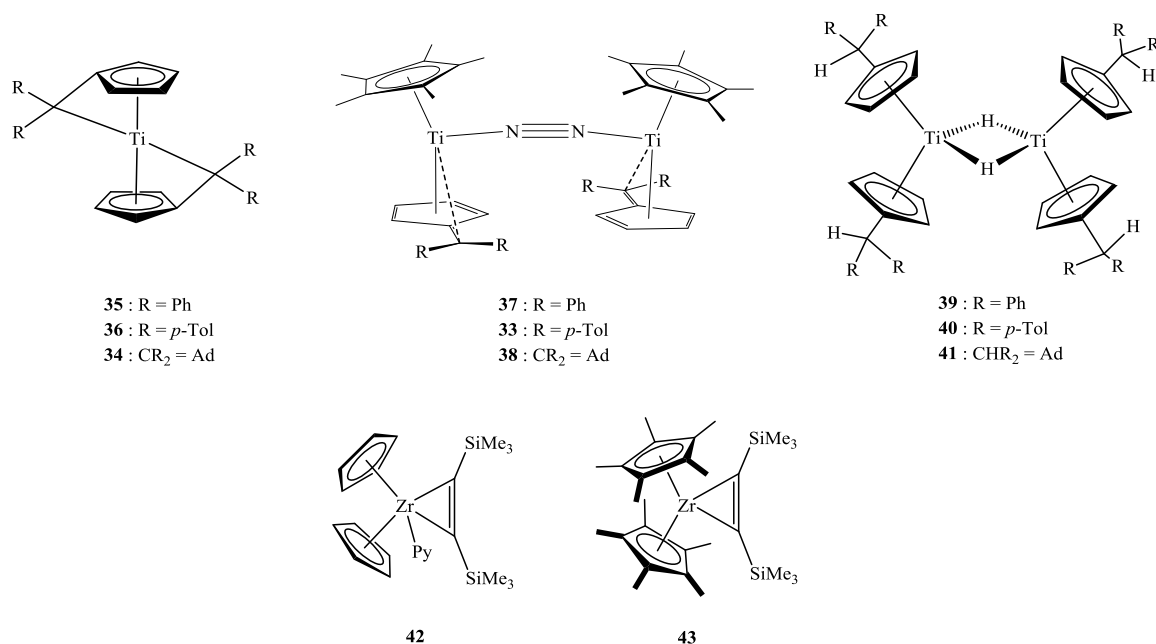


Abbildung 1-7: Eingesetzte niedervalente Titankomplexe mit Pentafulvenliganden (**33-38**), Titan-Hydrid-Komplexe (**39-41**) und Zirkoniumkomplexe (**42, 43**).

Ein besonderes Augenmerk gilt der Fragestellung, ob dieses Synthesekonzept auf die Zirkonocenchemie übertragbar ist. Dabei sollen erstmals Reaktionen mit den analogen Acetylenkomplexen des Zirkoniums (**42**, **43**) und fünfgliedrigen *N*-Heterocyclen untersucht werden. Entsprechende Komplexe mit Zirkonium in der Oxidationsstufe +III sind bisher wenig beschrieben und stellen ein innovatives, vielversprechendes Forschungsfeld dar.

2. Grundlagen

2.1 Niedervalente Titan- und Zirkoniumverbindungen

2.1.1 Titanocen- und Zirkonocenverbindungen

Metallocene haben in den letzten Jahrzehnten verstärkt an Bedeutung gewonnen und sind ein wichtiger Bestandteil der metallorganischen Chemie. Durch den Einsatz des Cyclopentadienylanions als Ligand wurde die Metallocenchemie der frühen Übergangsmetalle nachhaltig beeinflusst.^[21-22] Im Zuge dessen gelang WILKINSON et al. 1953 die Synthese des Bis(cyclopentadienyl)titandichlorids (**44**).^[23-24]

Inzwischen existieren große Bibliotheken metallorganischer Titanverbindungen, mit und ohne Cyclopentadienylliganden, in einer Vielzahl von Oxidationsstufen zwischen –II und +IV.^[25] Dabei nimmt das Titanocendichlorid **44**, als Precursor eine entscheidende Rolle in der Titanocenchemie ein. **44** ist eine gut handhabbare, luftstabile Verbindung der Oxidationsstufe +IV. Komplexverbindungen niedrigerer Oxidationsstufen sind meistens oxidationsempfindlich.

Metallocenverbindungen der späten Übergangsmetalle treten vorzugsweiser in der Zusammensetzung Cp_2M auf. Bei diesen sogenannten „*Sandwich-Metallocenkomplexen*“ koordiniert das Metallatom zwischen den parallel zueinander ausgerichteten Cyclopentadienylliganden. Im Vergleich dazu müssen bei den elektronenarmen frühen Übergangsmetallen weitere Liganden die Koordinationssphäre und die Elektronenbilanz des Metalls absättigen. Aufgrund ihrer gewinkelten Struktur werden sie als „*bent-Metallocene*“ (Cp_2ML_n , $n = 1, 2, 3$) bezeichnet.^[26]

2.1.1.1 Titanocenkomplexe

Die meisten Titanverbindungen sind, unabhängig von ihrer Oxidationsstufe, gewinkelt und annähernd tetraedrisch von zwei Cp-Ringen und zwei weiteren Liganden umgeben. Freie Titanocene der allgemeinen Summenformel $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ sind aufgrund der Elektronenarmut und der ungesättigten Koordinationssphäre des Titans instabil. Zur Stabilisierung des Titanocenfragments eignen sich Liganden wie Kohlenmonoxid, Phosphane, Olefine oder Acetylene, die neben der σ -Donorfähigkeit eine ausgeprägte π -Akzeptoreigenschaft besitzen.

Abbildung 2-1 zeigt die Reduktion des Bis(η^5 -cyclopentadienyl)titandichlorids (**44**). Dabei kommt es zur Dimerisierung des *in situ* gebildeten Titanocen(II)fragments (**1**). Unter Koppelung zweier Cp-Ringe entsteht der hydridverbrückte Titankomplex **45** in der Oxidationsstufe +III.^[27] Die Instabilität resultiert aus dem Vorliegen der niedrigen Oxidationsstufe +II sowie der elektronisch ungesättigten 14-Valenzelektronenstruktur des Titans. Bei der Ti—H—Ti-Bindung handelt es sich um eine 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung. Auf diese Weise werden die vom Hydridanion eingebrachten Elektronen beiden Titanzentren zugeschrieben, womit sie in der Summe jeweils 16 Valenzelektronen tragen.

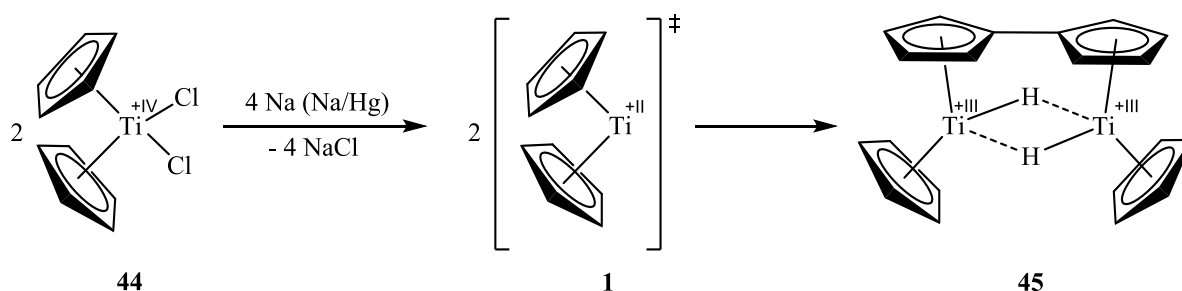


Abbildung 2-1: Dimerisierung des Titanocen(II)fragments **1** zum μ -(η^5 : η^5)Fulvendiyl-bis(μ -hydrido- η^5 -cyclopentadienyltitan) **45**.

1998 und 1999 gelang es LAWLESS^[12] und MACH^[13] erstmals mithilfe hochsubstituierter Cyclopentadienylliganden freie Titanocene der formalen Oxidationsstufe +II herzustellen. **Abbildung 2-2** zeigt die axialsymmetrischen Titanocene **46** und **47**, die durch Substitution mit sterisch anspruchsvollen Silylresten am Cp-Ring synthetisiert werden konnten.

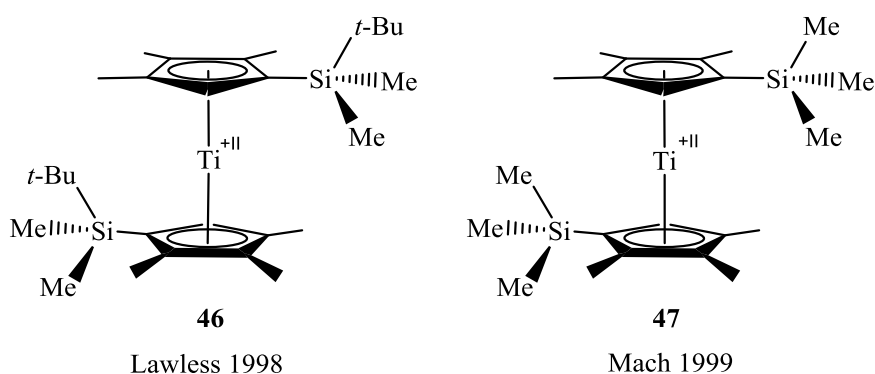


Abbildung 2-2: Neutrale Titanocene mit Sandwich-Struktur.

Für die Synthese und Charakterisierung von multinuklearen Titanocenverbindungen sind die oben genannten Nebenreaktionen der freien Metallocenfragmente hinderlich. Aufgrund dieser Instabilität der freien Titanocene und der C-H-Aktivierung der Cyclopentadienylliganden

müssen sogenannte „Vorläuferkomplexe“ eingesetzt werden. Zu dem Zweck werden leicht abspaltbare Liganden benötigt, die das Titanocenfragment stabilisieren und es im Laufe der Reaktion freisetzen. Besagte Liganden zeichnen sich einerseits dadurch aus, dass sie eine ausgeprägte σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaft besitzen. Des Weiteren nimmt der freigesetzte Ligand nicht an der Reaktion teil und ist leicht aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Unter diesem Aspekt haben sich vor allem sterisch anspruchsvolle Acetylene als besonders effektiv erwiesen. Darüber hinaus sind Olefine, Phosphane und Kohlenmonoxid eingeschränkt geeignet (**Abbildung 2-3**).^[28]

Die Möglichkeiten der Bereitstellung einer Titanocen(II)einheit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ **1** sind mannigfaltig, fünf Syntheserouten a) - e) sind in **Abbildung 2-3** dargestellt.

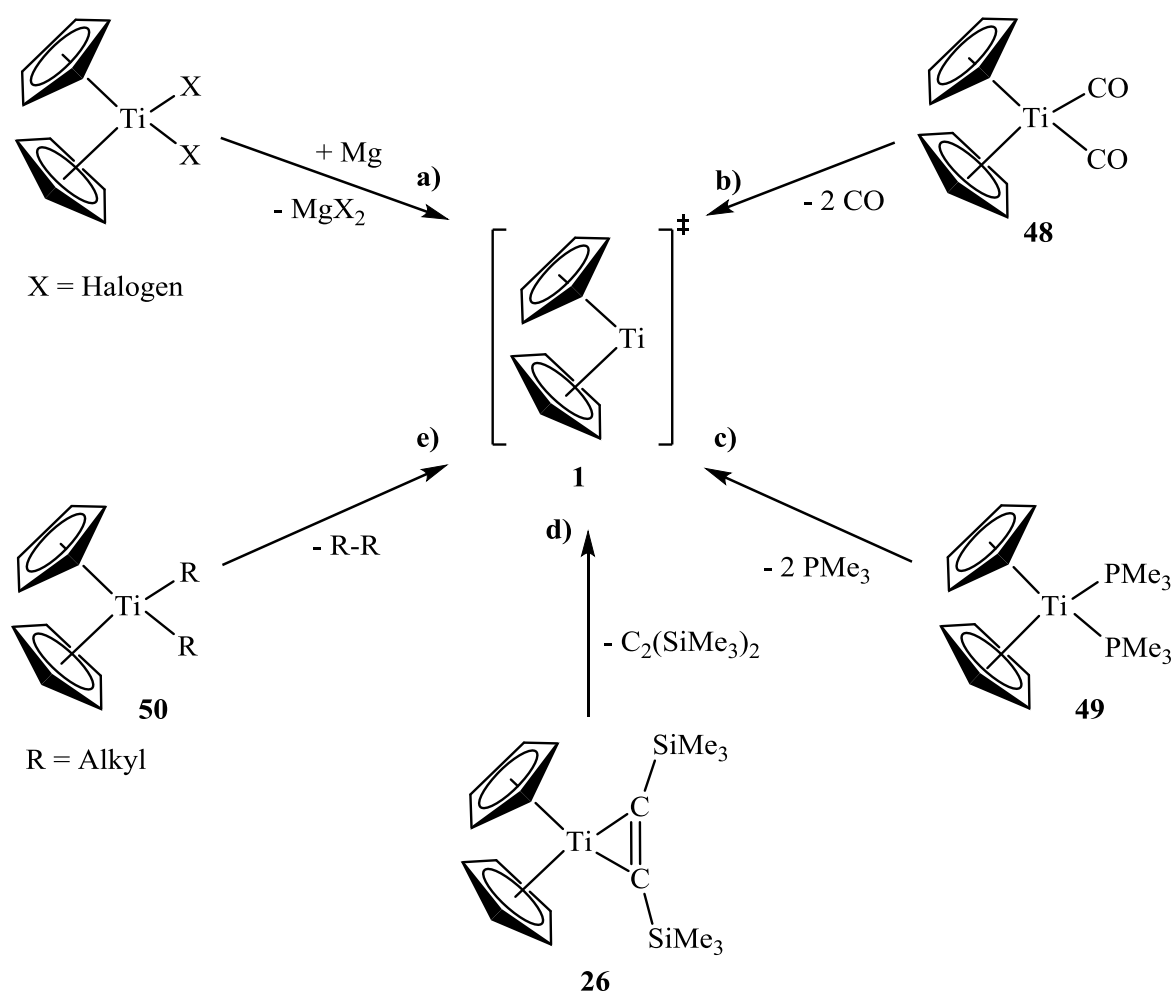


Abbildung 2-3: Syntheserouten zum Titanocen(II)fragment $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ **1**.

Syntheseroute a) zeigt die Reduktion einer Titan(IV)verbindung (z.B. Cp_2TiCl_2 **44**, siehe auch **Abbildung 2-1**) mit verschiedenen Reduktionsmitteln, in diesem Beispiel mit Magnesium unter Bildung von Magnesiumchlorid. Da Magnesiumchlorid selbst einen *Lewis*-sauren Charakter besitzt, besteht die Möglichkeit einer Konkurrenzreaktion zwischen dem Magnesium und dem Titanocen um das Substrat. Ferner besteht die Möglichkeit **1**, durch reduktive Eliminierung von Alkylgruppen (Syntheseroute e)) zu erhalten. Die Routen b), c) und d) zeigen die Möglichkeit, neutrale Liganden aus bereits vorliegenden niedervalenten Komplexen (**26**, **48** und **49**) abzuspalten.

Besonders erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang die Bis(trimethylsilylacetylen)-komplexe $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ **26** und $\text{Cp}^*_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ **27**. Sie eignen sich hervorragend als Precursor für Metallocenfragmente, da der Acetylen-ligand (BTMSA) leicht unter milden Bedingungen abgespalten werden kann. Ein weiterer positiver Aspekt ist, dass bei der Aufreinigung des Reaktionsproduktes das Acetylderivat leicht im Vakuum entfernt werden kann.^[9]

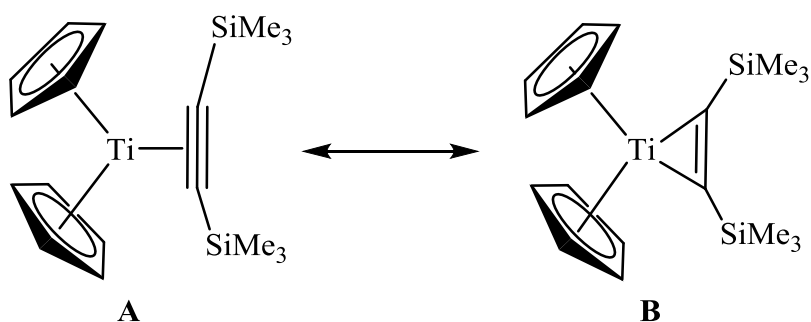


Abbildung 2-4: Mesomere Grenzformen (A, B) des Acetylenkomplexes **26**.

Generell werden für die Koordination von Acetylderivaten an Metallzentren σ -Donor- und π -Akzeptorwechselwirkungen diskutiert. Aufgrund der d^2 -Elektronenkonfiguration des niedervalenten Titanocens können zwei mesomere Grenzfälle beschrieben werden. Zum einen kann für den Acetylenkomplex ein σ -Donor-Bindungsmotiv formuliert werden (**Abbildung 2-4, A**), zum anderen ist die Ausbildung einer Titanacyclopropeneinheit (**Abbildung 2-4, B**) möglich. Dabei kann bei einer vom Titanzentrum ausgehenden π -Rückbindung das d^2 -Titanzentrum eine formal oxidative Addition des Acetylenliganden eingehen. Welchen dieser beiden Grenzfälle **A** und **B** nun eine stärkere Gewichtung zukommt, hängt von dem möglichen Substitutionsmuster des Acetylenliganden bzw. der Cyclopentadienylringe am Titanzentrum ab.^[9]

ROSENTHAL und BURLAKOV sind aufgrund der analytischen Daten zu dem Schluss gekommen, dass im Fall der Titanocen(II)acetylenkomplexe **26** und **27** der mesomere Grenzfall **B** vorherrschend ist. Ungeachtet dessen neigen die genannten Komplexe unter bestimmten Bedingungen dazu, den Acetylenliganden freizusetzen und erzeugen somit *in situ* ein Titanocenfragment.^[29]

2.1.2 Elektronische Struktur des Metallocenfragments

Die σ -Donor- und π -Akzeptorwechselwirkungen zwischen Metall und Ligand werden mithilfe des „Dewar-Chatt-Duncanson-Modells“ beschrieben. Die schematische Darstellung der σ -Hin- und π -Rückbindung ist in **Abbildung 2-5** gezeigt.

Es erfolgt eine σ -Donor-Hinbindung vom Liganden zum Metall sowie eine π -Rückbindung vom Metallzentrum in die orthogonal zur σ -Hinbindung ausgerichteten Orbitale des Liganden. Für eine optimale Wechselwirkung müssen sich die Grenzorbitale des Metalls und des Liganden energetisch angleichen.^[30-31]

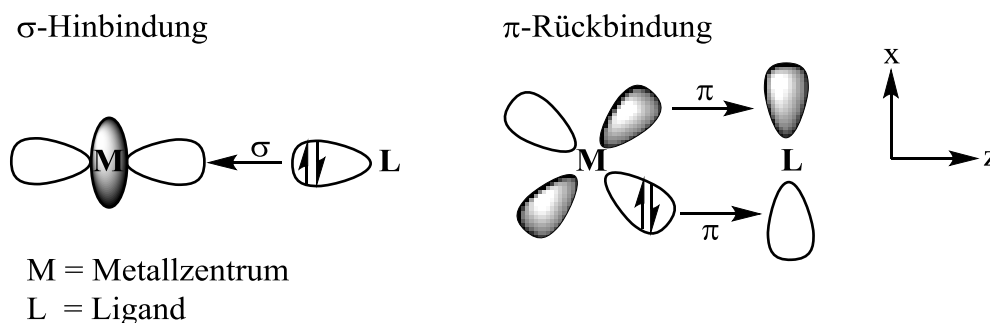


Abbildung 2-5: Dewar-Chatt-Duncanson-Modell: Schematische Darstellung der σ -Hin- und π -Rückbindung.

Hinsichtlich der Diskussion von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in Übergangsmetallkomplexen der Gruppe 4, werden zusätzlich die Molekülgrenzorbitale der Metalloceneinheit betrachtet. Die energetische Lage und Geometrie der Grenzorbitale von *bent*-Metallocenen wurde 1976 von LAUHER und HOFFMANN anhand von Extended-Hückel-Rechnungen bestimmt.^[30]

Folglich sind im *bent*-Metallocenfragment drei Grenzorbitale an der Koordination von weiteren Liganden beteiligt. In der **Abbildung 2-6** sind die Grenzorbitale eines Metallocenfragments abgebildet. Diese setzen sich aus unterschiedlichen Anteilen der Molekülgrenzorbitale der Cyclopentadienylringe und der s-, p- und d-Atomorbitale des Metallzentrums zusammen.

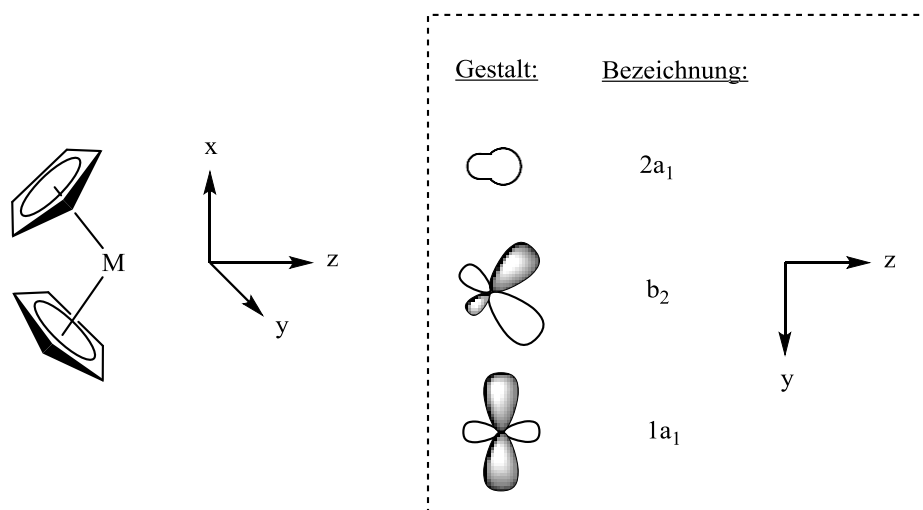


Abbildung 2-6: Grenzorbitale eines Metallocenfragments.

Infolge der Wechselwirkung der Metallorbitale mit den beiden Cyclopentadienylliganden entstehen drei energetisch niedrig liegende Grenzorbitale $1a_1$, b_2 und $2a_1$. Diese sind für die Chemie der *bent*-Metallocene von entscheidender Bedeutung. Wird als xz-Ebene die Ct/M/Ct-Ebene bestimmt, welche von dem Metall (M) und den beiden Ringcentroiden (Ct) der Cyclopentadienylringe festgelegt wird, so liegt die Ausdehnung aller drei Grenzorbitale in der dazu senkrecht stehenden yz-Ebene (**Abbildung 2-7**). Liganden, die eine σ -Bindungen zum Metall eingehen, wechselwirken mit diesen Orbitalen und sind folglich in der yz-Ebene lokalisiert.

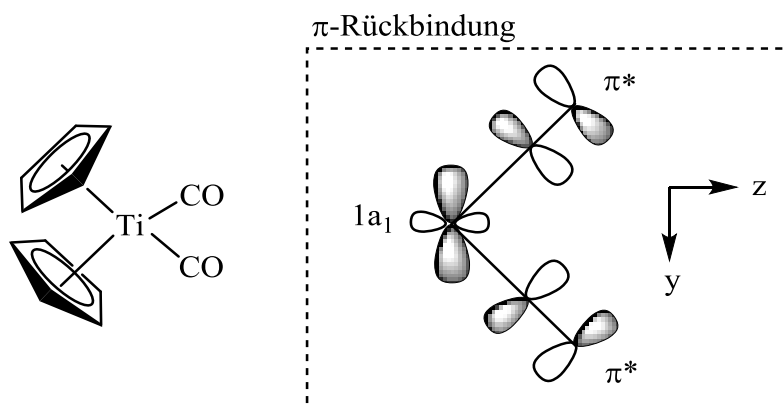


Abbildung 2-7: π -Rückbindung vom $1a_1$ -Orbital in die π^* -Orbitale der Liganden im Titanocendicarbonyl.

Demnach stehen für d^0 -Systeme mit der allgemeinen Summenformel Cp_2ML_3 drei leere Valenzorbitale zur Verfügung. Folglich können drei σ -Donorliganden an das Metallzentrum koordinieren. Ferner ist es möglich bei d^0 -, d^1 - und d^2 -Systemen Komplexe mit zwei σ -Donorliganden zu bilden. Dabei werden zwei Orbitale zur Ausbildung der Bindung mit dem Liganden genutzt und eines zur Aufnahme der d-Elektronen des Metalls.

Bezüglich der d^2 -Titanoceneinheit $[Cp_2Ti]$ koordinieren üblicherweise zwei σ -Donor- π -Akzeptorliganden an das Titanzentrum, demnach sind alle drei Orbitale am Bindungssystem beteiligt. Das in **Abbildung 2-7** gezeigte Titanocendicarbonyl ($Cp_2Ti(CO)_2$) ist ein bekanntes Beispiel für das oben genannte System. Das Kohlenmonoxid (CO) besitzt starke π -Akzeptoreigenschaften, neben der σ -Donorbindung erfolgt eine starke π -Rückbindung.^[32-33] Die freien Elektronenpaare der Kohlenmonoxidliganden wechselwirken mit den freien Grenzorbitalen $2a_1$ und b_2 des Titanocenfragments $[Cp_2Ti]$. Die zwei d-Elektronen des Titanzentrums befinden sich im $1a_1$ Grenzorbital. Darüber hinaus besitzt dieses Grenzorbital die geeignete Symmetrie für die π -Rückbindung in die antibindenden π^* -Molekülorbitale der Kohlenmonoxidliganden.^[26]

2.1.3 Zirkonocenkomplexe

Analog zu seinem Titanäquivalent wurde Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid **51** erstmals im Jahr 1954 von WILKINSON et al. beschrieben.^[34] Ein Großteil der bis jetzt bekannten metallorganischen Zirkoniumverbindungen leiten sich aus dem Zirkoniumdichlorid **51** ab. Zirkonocene und ihre Derivate finden Verwendung als Katalysatoren in der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung oder der ZIEGLER-NATTA-Polymerisation.^[34] 1974 begannen SCHWARTZ et al.^[35] im Bereich der Hydrozirkonierung, einem Verfahren zur Funktionalisierung von Alkenen, Alkinen sowie 1,3-Dienen über Organozirkonium(IV)-Zwischenstufen, zu forschen. In den folgenden Jahren wurde das bisherige Spektrum der Zirkonocenchemie durch zahlreiche Varianten signifikant erweitert, dabei sind vor allem die beachtlichen Beiträge von NEGISHI^[36-39], TAKAHASHI^[37, 39], BUCHWALD^[40], BERCAW^[41-42], ERKER^[43] und ROSENTHAL^[9, 44-48] erwähnenswert, die dieses Forschungsfeld maßgeblich mitbestimmt haben.

Bedingt durch die elektronische Konfiguration ($4d^2 5s^2$) des Zirkoniums ist eine Fülle an Verbindungen in der bevorzugten Oxidationsstufe +IV bekannt. Darüber hinaus existieren zahlreiche Zirkoniumverbindungen der Oxidationsstufe +II. In **Abbildung 2-8** sind zwei Beispiele für Komplexe der Oxidationsstufe +II ($\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ **52** und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)_2$ **53**) gezeigt. Zirkonium(III)-verbindungen kommen dagegen eher selten vor, wie zum Beispiel das Dimer **54** des Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumchlorids.^[34]

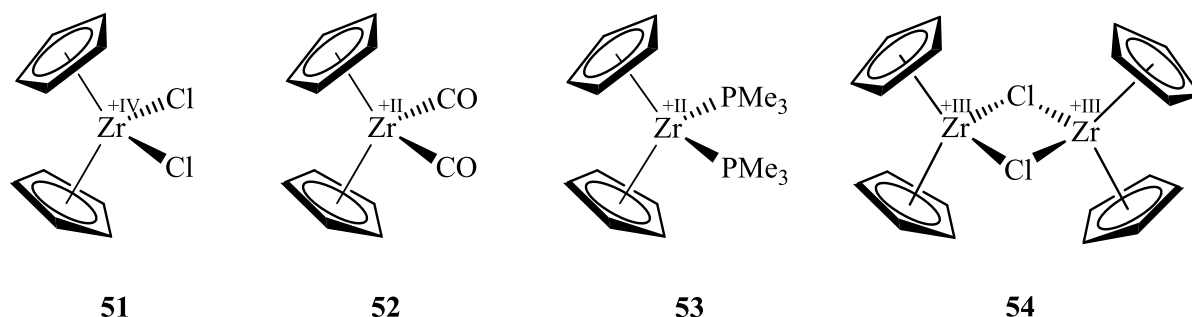


Abbildung 2-8: Beispiele für Zr(II)- und Zr(III)- und Zr(IV)-Verbindungen.

Wie beim Titanocen weisen die meisten Zirkonocene, unabhängig von ihrer Oxidationsstufe, gewinkelte Strukturen (*bent*-Metallocene) auf, wobei das Zirkonium pseudotetraedrisch von den beiden Cp-Ringen und zwei weiteren Liganden umgeben wird. Zur Stabilisierung werden ebenfalls Liganden benötigt, die sowohl σ -Donor- als auch π -Akzeptoreigenschaften besitzen (**Kapitel 2.1.1.1**).

1996 gelang es ROSENTHAL, Zirkonocenkomplexe mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA), analog zum Titanacetylenkomplex (**Kapitel 2.1.1.1**), $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{L})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ ($\text{L} = \text{THF}$, Pyridin) und $(\text{Cp}^*\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3))$, darzustellen.^[34] Die Acetylenkomplexe mit Zirkonium sind in **Abbildung 2-9** veranschaulicht.

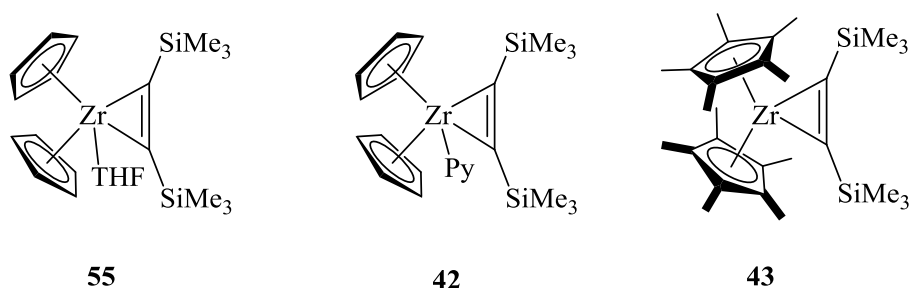


Abbildung 2-9: Zirkonocenkomplexe mit Bis(trimethylsilyl)acetylen.

Die Darstellung von **55** ist vergleichbar mit der von **26**. In **Abbildung 2-10** sind zwei Synthesewege für die ROSENTHAL-Komplexe **42** und **43** aufgeführt. ROSENTHAL's Route: $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ **55** wird durch Reduktion von Cp_2ZrCl_2 **51** in THF mit Magnesium in Anwesenheit von Bis(trimethylsilyl)acetylen hergestellt. Durch Zugabe äquimolarer Mengen Pyridin zu **55** entsteht der Komplex **42**. Während der Komplex **42** mit dem Pyridin-Liganden in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmitteln stabil ist, enthält **55** einen schwach gebundenen THF-Liganden, der bereits beim Lösen der Verbindung in Pentan oder Benzol leicht eliminiert wird. Dabei entsteht *in situ* der zweikernige σ -Alkenylkomplex **56** (**Abbildung 2-11**), der zwei $\eta^1:\eta^5$ -verbrückende Cp-Liganden und agostische H-Atome enthält^[49].

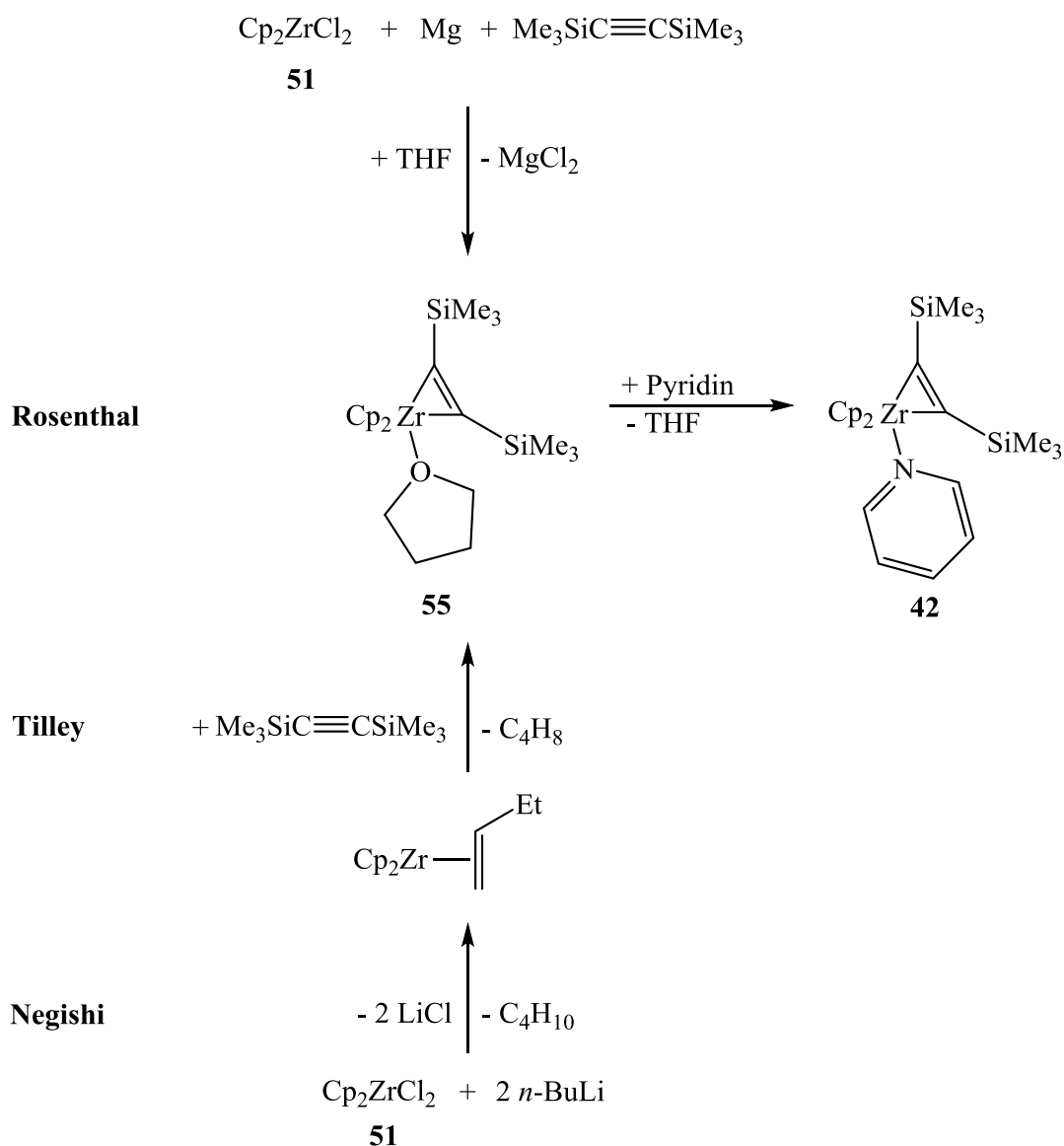


Abbildung 2-10: Syntheserouten für die Zirkonium-Acetylenkomplexe **42** und **55**.

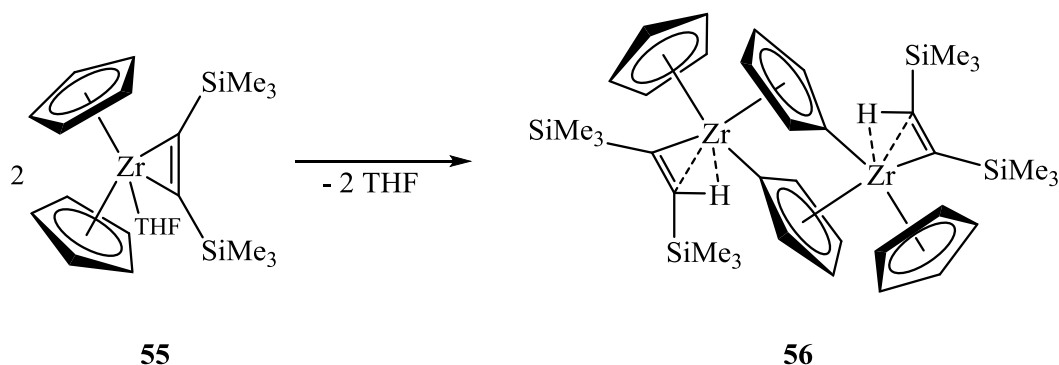


Abbildung 2-11: Bildung des zweikernigen σ -Alkenylkomplexes **56**.

55 eignet sich im Endeffekt nicht besonders gut als Precursor der Zirkonocen(II)einheit $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$. Die Bildung von **56** führt zu Einschränkungen, da Reaktionen mit **55** nur in THF durchführbar sind. Eine Alternative stellt hier der Komplex **42** dar, welcher eine höhere Stabilität bei gleich hoher Reaktivität gegenüber verschiedenen Substraten (z. B. CO_2 , H_2O) aufweist.^[49] 2000 stellte TILLY^[50] eine vereinfachte Syntheseroute für **42** vor (**Abbildung 2-10**), die ohne die Isolierung des THF-Adduktes **55** auskommt. Ausgehend von Cp_2ZrCl_2 **51** findet in Anwesenheit von BTMSA zunächst die Reduktion mit $n\text{-BuLi}$ statt. Es entsteht der Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\pi\text{-Buten-1})$ nach NEGISHI, anschließend erfolgt die Bildung des THF-Adduktes **55**. Durch Zugabe des Pyridins wird der THF-Ligand *in situ* gegen Pyridin ausgetauscht (**Abbildung 2-10**).

Mithilfe von Pyridin als Ligand im Zirkoniumacetylenkomplex **42** und der damit verbundenen Stabilisierung der Verbindung in inerten Lösungsmitteln, eignet sich der Acetylenkomplex als gute Quelle für das Zirkonocenfragment $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$.

2.1.4 Pentafulvenkomplexe

2.1.4.1 Pentafulvene

THIELE^[51] synthetisierte 1900 erstmals das Pentafulven $C_5H_4=CH_2$. Dabei handelt es sich um ein cyclisches Dien mit ungesättigten exocyclischen Substituenten, die ein kreuzkonjugiertes π -Elektronensystem aufweisen. Gewöhnlich beruht die Synthese der Pentafulvene auf basenkatalysierten oder –vermittelten Kondensationsreaktionen^[52-53] von Cyclopentadien und Ketonen bzw. Aldehyden. **Abbildung 2-12** zeigt die Bindungsverhältnisse in Pentafulvenen, zum einem die kovalente Struktur **A** zum Anderem die dipolare Struktur **B**.

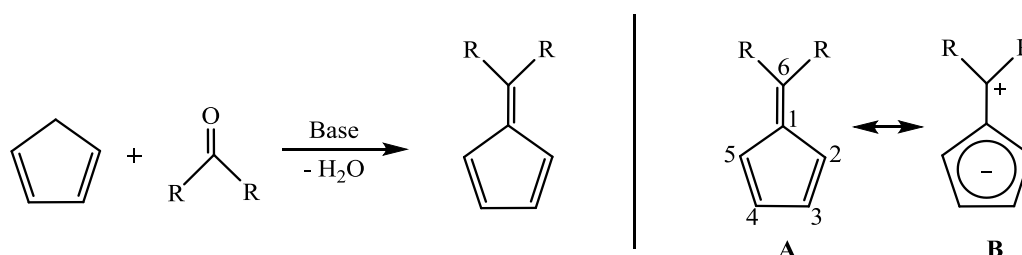


Abbildung 2-12: Darstellung und mesomere Grenzstrukturen von Pentafulvenen.

Welche der beiden Grenzstrukturen vorliegt ist abhängig von der Art der Substituenten am exocyclischen Kohlenstoffatom C6. Die dipolare Struktur **B** liegt bei Substituenten mit Elektronendonorcharakter, die das aromatische System des Fünfrings stabilisieren, vor. Folglich kann durch die Wahl bestimmter Substituenten Einfluss auf die Aromatisierungstendenz des Pentafulvens genommen werden. Denn je größer der Elektronendonorcharakter der Substituenten am exocyclischen Kohlenstoffatom ist, umso höher ist der Anteil der dipolaren Struktur.^[54-55]

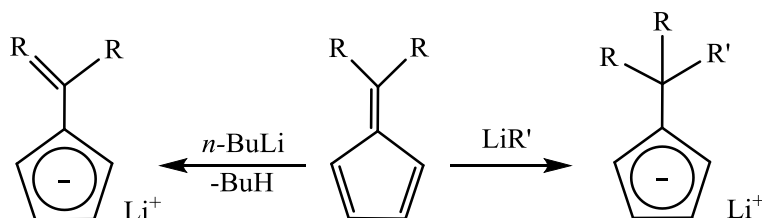


Abbildung 2-13: Reaktionsverhalten von Pentafulvenen gegenüber starken Basen und nukleophilen Reagenzien.

Das Reaktionsverhalten von Pentafulvenen wird in **Abbildung 2-13** beschrieben. Dabei deprotonieren starke Basen, beispielsweise *n*-Buthyllithium, Pentafulvene, die Protonen in α -Position zum exocyclischen Kohlenstoffatom aufweisen^[56-57]. Außerdem kann durch die Ver-

wendung von nukleophilen Reagenzien (z.B. Lithiumorganylverbindungen) der nukleophile Rest an das exocyclische Kohlenstoffatom addiert werden^[58].

2.1.4.2 Bis($\eta^5:\eta^1$ -pentafulven)titan-Komplexe

Die oben beschriebenen Pentafulvene sind in der metallorganischen Chemie als vielseitige Liganden bekannt. Ihr Koordinationsmodus variiert von η^2 über η^4 zu η^6 und ist abhängig vom Metallfragment sowie vom Substitutionsmuster des Fulvens^[59-60]. Die Gruppen 4 bis 10, insbesondere die frühen Übergangsmetalle, besitzen die Koordinationsform η^6 . Pentafulvene sind wegen ihres partiell dipolaren Charakters gute π -Akzeptorliganden und können demzufolge niedervalente Metallzentren stabilisieren.

Für die Bindungsverhältnisse der Pentafulvenliganden im Fulventitankomplex können, wie für die Pentafulvene im unkoordinierten Zustand, zwei Grenzstrukturen formuliert werden. In der **Abbildung 2-14** werden diese nicht-klassischen mesomeren Koordinationsformen beschrieben. Sie unterscheiden sich sowohl in ihrer Elektronenverteilung als auch in ihrem strukturellen Aufbau.

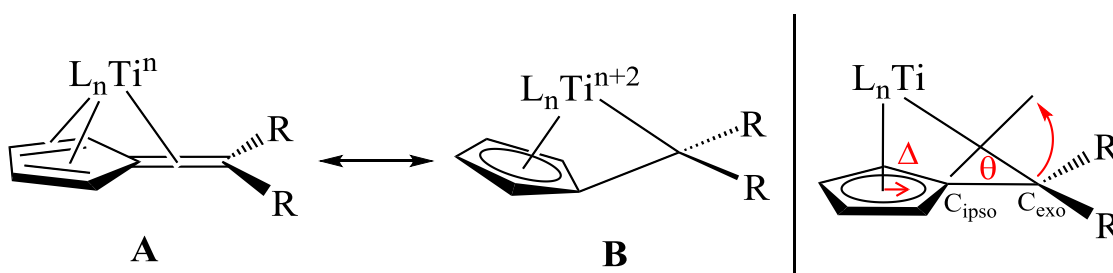


Abbildung 2-14: Mesomere Grenzstrukturen in Titan-Pentafulven-Komplexen.

Das Pentafulven kann entweder als planarer π - η^6 -koordinierender Trienligand (**A**) oder durch Rückbindung des Metallzentrums mit dem exocyclischen C-Atom als π - η^5 : σ - η^1 -koordinierender, dianionischer Ligand (**B**) vorliegen. Die Koordinationsform **B** führt zu einer Aufhebung der Lokalisierung der Einfach- und Doppelbindung im Fulven und zu einem Abknickwinkel θ der C_{ipso} - C_{exo} -Bindung aus der Ebene des Fünfrings in Richtung Titanzentrum. Das sogenannte *Ringslippage*, d. h. die Verschiebung der Ringnormalen aus dem Schwerpunkt des Fünfringes in Richtung des C_{ipso} -Atoms, ist ein weiteres Merkmal der Koordinationsform **B**. Folglich muss einem Bis(fulven)titanokomplex entweder die Oxidationsstufe 0 (Grenzstruktur **A**) oder als Dialkyltitanocenverbindung mit zwei Ti-C- σ -Bindungen die

Oxidationsstufe +IV zugeordnet werden.

1985 synthetisierte GREEN^[61] den ersten Bis(pentafulven)titan-Verbindung durch Umsetzung des Bis(tolyl)titan(0)-Komplexes mit 6,6-Diphenylfulven (**Abbildung 2-15**). Dabei handelte es sich jedoch um eine technisch sehr anspruchsvolle Reaktion, da das Edukt (Bis(tolyl)titan(0)) über eine Cokondensation von Titandampf mit Toluol hergestellt wurde.

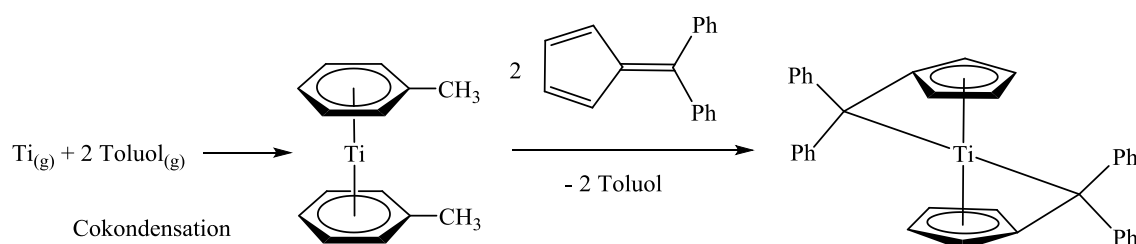


Abbildung 2-15: Darstellung des Bis($\eta^5\eta^1$ -pentafulven)titan-Komplexes nach GREEN.

Im Arbeitskreis BECKHAUS gelang es 2003 BOCKSTIEGEL^[62] und 2005 HEINRICHS^[63], Bis($\eta^5\eta^1$ -pentafulven)titan-Komplexe durch Reduktion von $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ mit Magnesium und dem entsprechenden Pentafulven zu isolieren. DIEKMANN^[18, 64-65] optimierte 2006 den Syntheseweg und verwendete zur Darstellung der Komplexe $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ als Precursor (**Abbildung 2-16**).

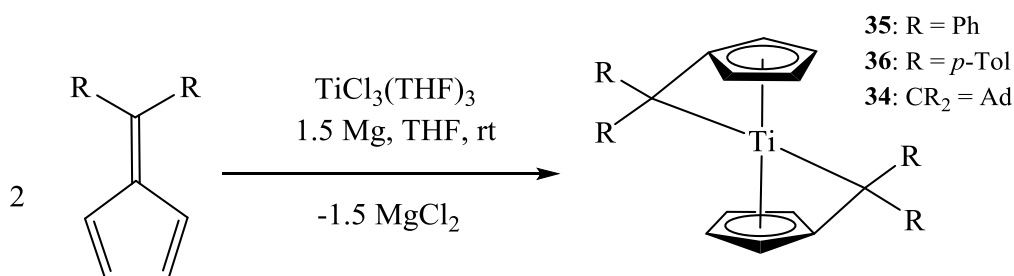


Abbildung 2-16: Darstellung des Bis($\eta^5\eta^1$ -pentafulven)titan-Komplexes nach DIEKMANN.

Das Reaktionsverhalten der Titan-Pentafulven-Komplexe wird durch den dipolaren Charakter der Titan-Fulven-Bindung bestimmt. Der tatsächliche Bindungscharakter liegt zwischen den beiden mesomeren Grenzstrukturen (**Abbildung 2-14**). Demzufolge besitzt das Titanzentrum einen elektrophilen Charakter und das exocyclische Kohlenstoffatom einen nukleophilen. In **Abbildung 2-17** sind einige Reaktionsbeispiele^[62, 66-70] dargestellt. Im Unterschied zum freien Pentafulven hat dieses in den Titankomplexen somit eine Umpolung erfahren. Somit führen Reaktionen mit H-aciden Substraten (z. B. HCl oder Alkohole) zu einer Protonierung des

exocyclischen Kohlenstoffatoms bei gleichzeitiger Addition des anionischen Restes an das Titanatom.^[62, 66-67] Werden dagegen Verbindungen mit polaren C–X-Doppelbindungen ($X = O, N$) umgesetzt, beispielsweise Carbonylverbindungen^[68] oder Nitrile^[69], so können dianionische σ, π -Chelatliganden, die eine *O*- bzw. *N*-funktionalisierte Seitenkette aufweisen, erhalten werden.

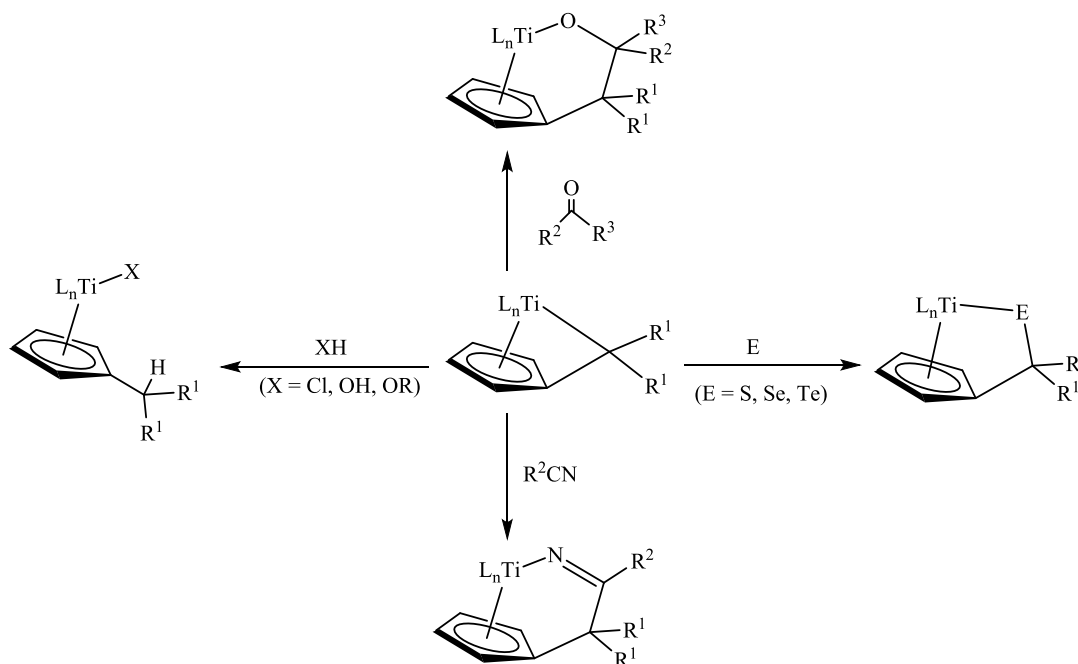


Abbildung 2-17: Reaktionsmöglichkeiten von Pentafulventitankomplexen.

Des Weiteren war es DIEKMANN^[64] 2006 möglich, Pentafulventitankomplexe mit Substraten umzusetzen, die eine unpolare Bindung besaßen. Damit war ein synthetischer Zugang zu Titanocenhydridderivaten möglich. **Abbildung 2-18** zeigt die Titan(III)hydride **39**, **40** und **41**, welche im Festkörper als dimere Verbindungen vorliegen.

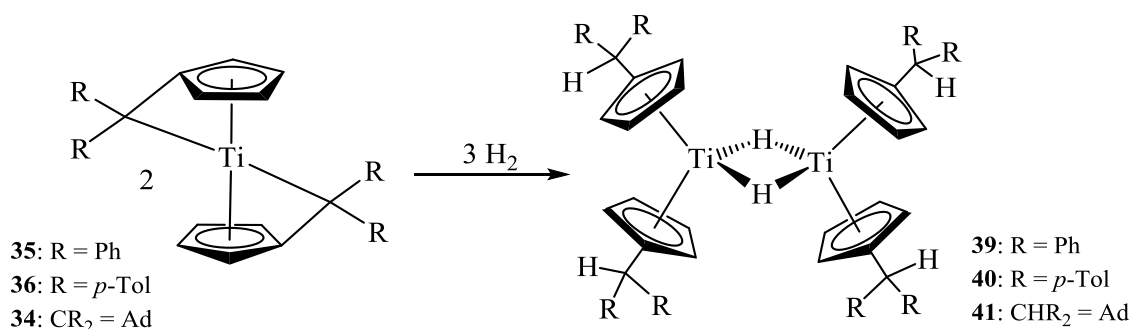


Abbildung 2-18: Darstellung der dimeren Titan(III)hydride.

Die Titan-Hydrid-Komplexe können unter relativ einfachen Synthesebedingungen gewonnen werden. Dafür wird Wasserstoff durch eine Suspension, bestehend aus dem Bis(fulven)titan-komplex und *n*-Hexan, geleitet.

Im Verlauf der Untersuchungen von niedervalenten Titankomplexen mit Pentafulvenliganden konnten im Arbeitskreis BECKHAUS verschiedene distickstoffverbrückte Titankomplexe dargestellt werden (**Abbildung 2-19**)^[71-73]. Dazu wurde Cp*TiCl₃ und das entsprechende Pentafulven unter Stickstoffatmosphäre mit Natriumamalgam (20 % Na) reduziert. In den in **Abbildung 2-19** gezeigten Komplexen ist der N₂-Ligand *end-on* verbrückend zwischen zwei formalen Ti(I)-Zentren als neutraler Ligand eingebaut.

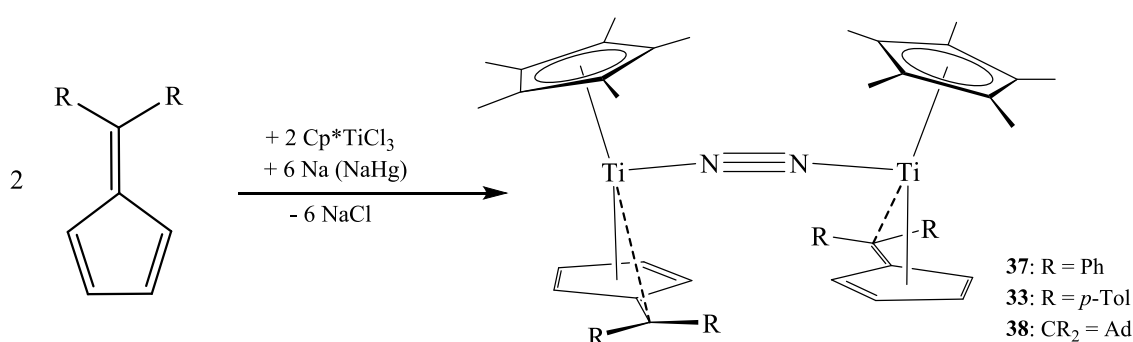


Abbildung 2-19: Synthese von N₂-Fulventitankomplexen.

2.2 Fünfgliedrige N-Heterocyclen als Liganden

Die Mannigfaltigkeit und Koordinationseigenschaften aromatischer *N*-heterocyclischer Liganden werden in vielen Bereichen der Koordinations- und metallorganischen Chemie sehr geschätzt. Aufgrund der möglichen Variationen an Anzahl und Position der Stickstoffatome sowie der der Ringsysteme, stehen nahezu beliebige Kombinationsmöglichkeiten offen, verbrückende und chelatisierende Systeme darzustellen.

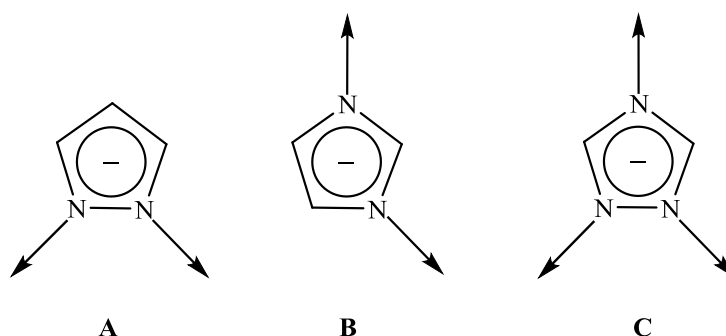


Abbildung 2-20: Anionen der Pyrazole **A**, Imidazole **B** und Triazole **C**.

Im Bereich der Koordinationschemie sind fünfgliedrige *N*-Heterocyclen mitunter die vielseitigsten Liganden. Dazu gehören unter anderem die Pyrazole, Imidazole und Triazole sie zählen zu einer Reihe kleiner und einfacher organischer Liganden. Sie können leicht in ihre entsprechende deprotonierte Form, das Azolat anion, überführt werden, in welchem jedes einzelne Stickstoffatom unter anderem ein sehr starker *N*-Donorligand für d-Metallionen ist (**Abbildung 2-20**).^[74]

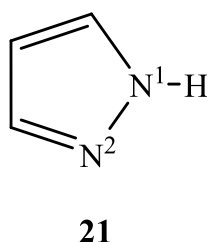


Abbildung 2-21: Pyrazol (**21**).

2009 beschrieb HALCROW den Pyrazolring als einen außergewöhnlich flexiblen Liganden, da er saure wie basische Eigenschaften aufzeigt. In **Abbildung 2-21** ist das 1*H*-Pyrazol dargestellt, es besitzt beispielsweise eine *Lewis*-saure, Pyrrol ähnliche, N–H-Gruppe (N¹) und ein *Lewis*-basischen, Pyridin ähnlichen, N-Donor (N²), direkt nebeneinander.^[75]

Die Anzahl der Koordinationsmodi des Pyrazolanions in **Abbildung 2-22** zeigt, wie vielfältig die Koordinationschemie der *N*-Heterocyclen ist. Alleine zwanzig verschiedene Koordinations-Modi konnten bis heute für das Pyrazolanion identifiziert werden, größtenteils während der letzten zehn Jahre. Dabei kann das Anion bis zu vier Metallionen „end-on“ über die freien Elektronenpaare am N¹ und/oder N² binden und/oder „side-on“ über das π -System. Gewöhnlich werden Metallionen κ^1 am N² gebunden, womit die N–H-Gruppe für Wechselwirkungen mit Anionen oder anderen Wasserstoffbrückenakzeptoren (einschließlich anderer Pyrazolgruppen) verfügbar gemacht wird.^[75]

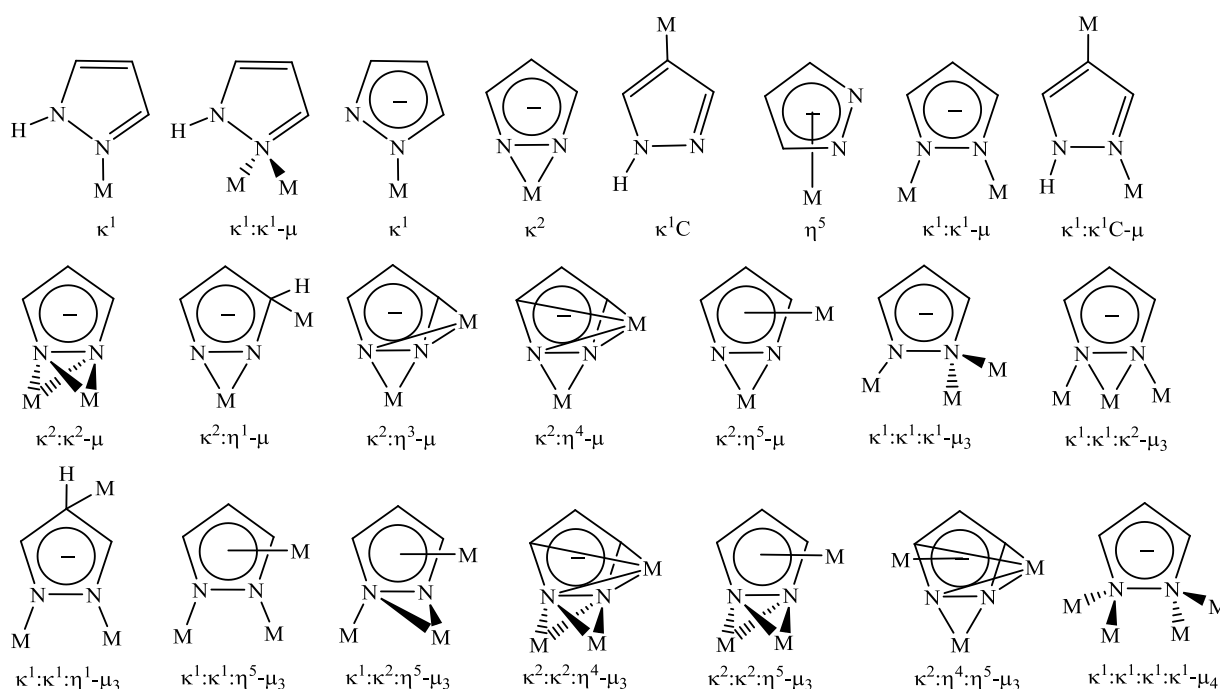


Abbildung 2-22: Koordinationsmodi des 1*H*-Pyrazol und des Pyrazolanions nach HALCROW.

2.2.1 Elektronische Struktur Fünfgliedriger *N*-Heterocyclen

Die elektronische Struktur fünfgliedriger *N*-Heteroaromaten unterscheidet sich in Bezug auf die Elektronenkonfiguration der Stickstoffatome erheblich von den sechsgliedrigen *N*-Heterocyclen. Fünfringheterocyclen sind polarisiert und verfügen über eine relativ hohe negative Ladungsdichte im System.^[76-77]

In **Abbildung 2-23** wird am Beispiel des Imidazols die Lage der p-Orbitale, die das aromatische System des Heterocyclen bilden und die der freien Elektronenpaare des Stickstoffs erläu-

tert. Aufgrund der sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome ist das Imidazolmolekül planar gebaut, dabei liegt das freie Donorelektronenpaar des Stickstoffatoms (N^2) in der Ebene. Die p-Orbitale stehen senkrecht zu dieser Ebene und bilden das aromatische System. Dabei ist das einzige freie Elektronenpaar des Pyrrol ähnlichen Stickstoffatoms (N^1) am π -System beteiligt. ^[78]

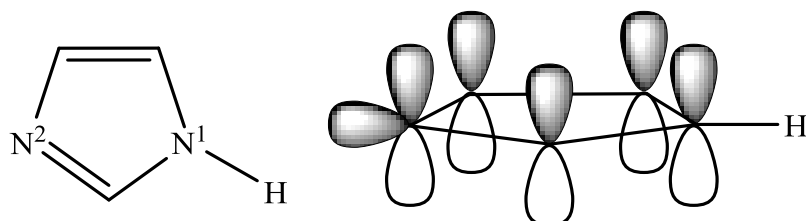


Abbildung 2-23: Lage der p-Orbitale des aromatischen Systems und der sp^2 -Orbitale der freien Elektronenpaare im Imidazolmolekül (22).

Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome sind zu einer σ -Hinbindung zum Metallzentrum befähigt. Da das Stickstoffatom (N^1) zugleich ein Teil des aromatischen Systems ist, kann ebenso eine Rückbindung vom Metallzentrum in das π^* -Molekülorbital des Liganden erfolgen.

2.3 Aufbau molekularer Architekturen in der Selbstorganisation

In der Literatur wurden mehrere Versuche unternommen, den Begriff „*self-assembly*“ (Selbstorganisation) zu erklären. WHITESIDES beschreibt es als spontane Zusammenfügung von Molekülen in strukturierte, stabile, nicht-kovalent verbundene Aggregate. Während HAMILTON von nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehreren molekularen Untereinheiten spricht, die ein Aggregat bilden, dessen neue Struktur und Eigenschaft durch die Natur und Funktionen der eingesetzten Bausteine bestimmt wird. Auf Grundlage dieser Interpretationen fasste STANG et al. folgende Gemeinsamkeiten für metallvermittelte supramolekulare Selbstorganisationsprozesse zusammen: a) Die Grundbausteine in „*self-assembling*“-Prozessen werden durch gleichgeordnete Wechselwirkungen zusammengehalten; b) Die Zusammenfügung von Untereinheiten zu größeren Aggregaten ist selektiv- die Untereinheiten verbinden sich kooperativ und bilden das stabilste Aggregat; c) Die Aggregate können durch ihre Eigenschaften, welche sich von denen der einzelnen Bausteine unterscheiden, erkannt/unterteilt werden. Des Weiteren ist die Selbstorganisation zu Supramolekülen thermodynamisch gegenüber oligomeren oder polymeren Systemen begünstigt.^[79]

Der Leitgedanke bei diesen sogenannten „selbstorganisatorischen Prozessen“ ist, mittels überschaubarer Synthesen in wenigen Stufen gezielt komplexe Raumstrukturen aus einfachen Ausgangsverbindungen und einfacher Stöchiometrie aufzubauen. Die Strukturen sollen dabei möglichst aus der Geometrie und Stöchiometrie der Grundbausteine vorausgesagt werden können. Das einzige während der Selbstorganisation auftretende chemische Ereignis soll die Bildung bindender Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Grundeinheiten sein. Weil zum Aufbau dieser komplexen Strukturen „nur“ nichtkovalente Wechselwirkungen (π - π -Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken- und Metall-Ligand- σ -Donorbindungen) genutzt werden, hat sich der „*self-assembly-Prozess*“ in den letzten Jahren immer mehr etabliert. Vor allem die Mannigfaltigkeit an Kombinationsmöglichkeiten von Metallzentren und Liganden sowie den Koordinationsmodi (chelatisierend, verbrückend, terminal) und den damit in Zusammenhang stehenden Wechselwirkungen treiben das Interesse an diesem Themengebiet voran.^[79-80]

STANG^[81] hat die Kombinationsmöglichkeiten zur Synthese von zweidimensionalen Polygonen zu einer „molekularen Bibliothek der Polygone“ zusammengefasst (**Abbildung 2-24, links**). Damit ist es möglich „retrosynthetisch“ supramolekulare Architekturen vorherzusagen. Voraussetzung dafür ist, dass die Precursor-Einheit einen vordefinierten, festen Winkel hat

und dass das stöchiometrische Verhältnis passt. Bei den Donor-Grundbausteinen handelt es sich meist um organische Liganden, die zwei oder mehr Bindungen eingehen können. Ähnliche Überlegungen kann man für die wesentlich komplexeren dreidimensionalen Strukturen anstellen (**Abbildung 2-24, rechts**).^[81-82]

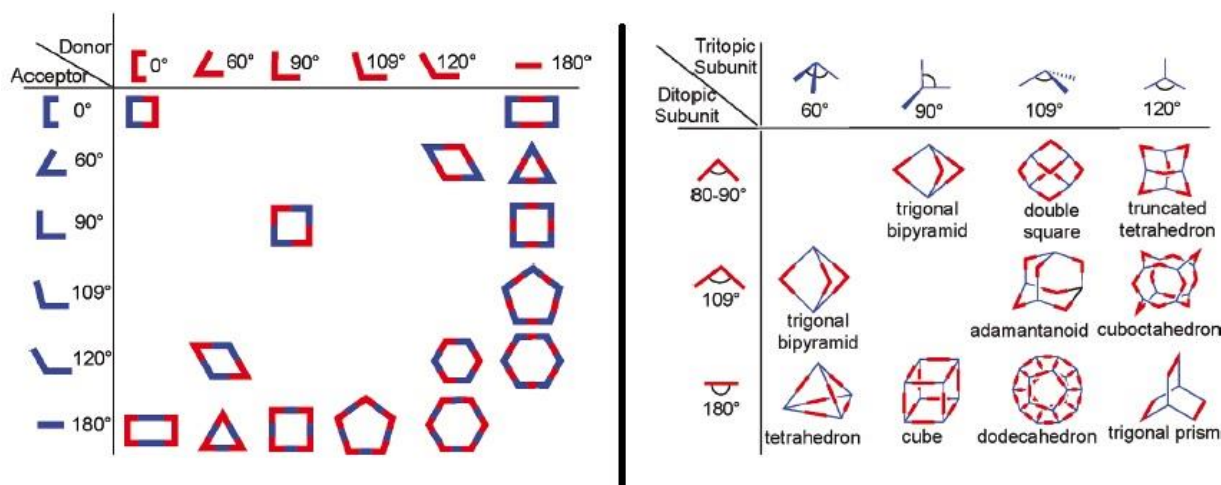


Abbildung 2-24: Aufbau zweidimensionaler molekularer Polygone durch systematische Kombination von Grundeinheiten (links) und Aufbau dreidimensionaler Architekturen (rechts).

Aufgrund ihrer vielfältigen Geometrien, dem einfachen präparativen Zugang und ihrer Koordinationsfähigkeiten spielen *N*-heterocyclische Liganden im Bereich der Selbstorganisation eine herausragende Rolle. **Abbildung 2-25** zeigt die allgemeine Synthesestrategie für molekulare Dreiecke bzw. Vierecke. So kann beispielsweise durch Kombination von drei linearen Einheiten und drei gewinkelten Einheiten mit 60°-Winkeln ein Dreieck bzw. mit vier linearen Einheiten und vier gewinkelten Einheiten mit 90°-Winkel ein Viereck erhalten werden.

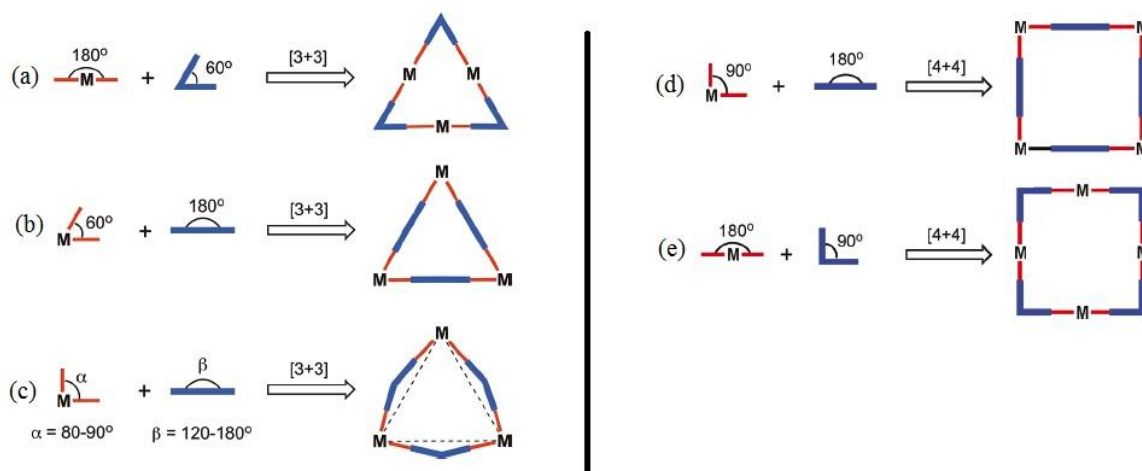


Abbildung 2-25: Allgemeine Synthesestrategie für molekulare Dreiecke M_3L_3 (links) und molekulare Vierecke M_4L_4 (rechts).^[81]

Als „Eckeinheiten“ für die Synthese von molekularen Vierecken eignen sich Metallkomplexe, die zwei Koordinationsstellen in einem 90° -Winkel zueinander besitzen. In erster Linie also Komplexe quadratisch-planarer (**57**)^[83-84], trigonal-bipyramidaler oder oktaedrisch (**58**)^[85] koordinierter Metalle (**Abbildung 2-26**). Als Syntheseweg eignet sich vor allem die Substitution zweier labiler *cis*-ständiger Liganden durch lineare Brückenliganden, während die restlichen Koordinationsstellen von Chelatliganden besetzt sind. Es gibt bis jetzt eine Vielzahl weiterer Beispiele für solche molekularen Vierecke.^[86]

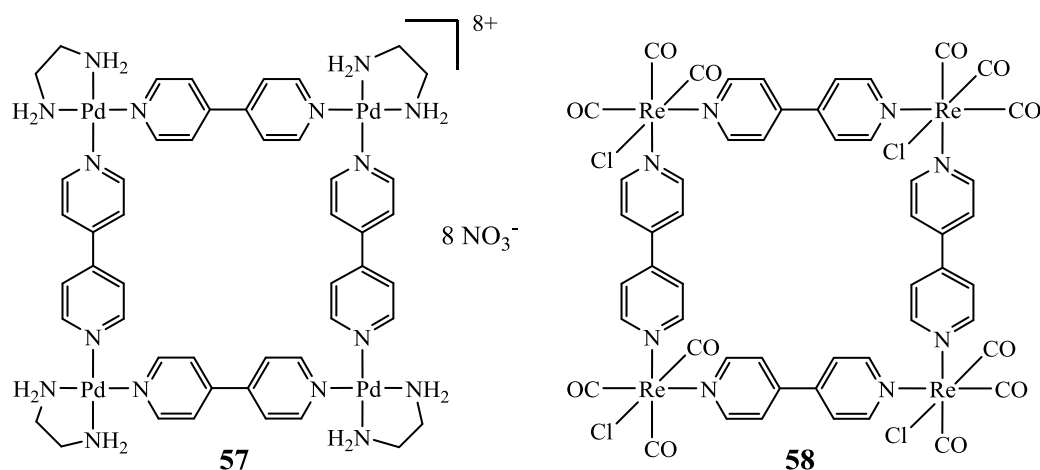


Abbildung 2-26: Molekulare Vierecke mit quadratisch-planarer **57** und oktaedrischer **58** Koordination des Metalls.

Im Bereich der frühen Übergangsmetalle sind im Vergleich zu den späten Übergangsmetallen deutlich weniger zwei- bzw. dreidimensionale molekulare Strukturen bekannt. Ein Beispiel stellt der cyanidverbrückte, quadratische Titan(III)komplex **60** dar, der erstmals im Jahre 1992 von THEWALD und SCHINNERLING^[87] synthetisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde (**Abbildung 2-27**).

Bei dem ersten molekularen Quadrat mit tetraedrisch koordinierendem Titan als Eckeinheit handelt es sich um den 1996 von STANG und WITHEFORD vorgestellten tetranuklearen, kationischen Titan(IV)komplex **59**^[88]. Da alle Isolierungsversuche zu einer Zersetzung der Verbindung führten, war eine Charakterisierung des Komplexes jedoch lediglich in Lösung möglich.

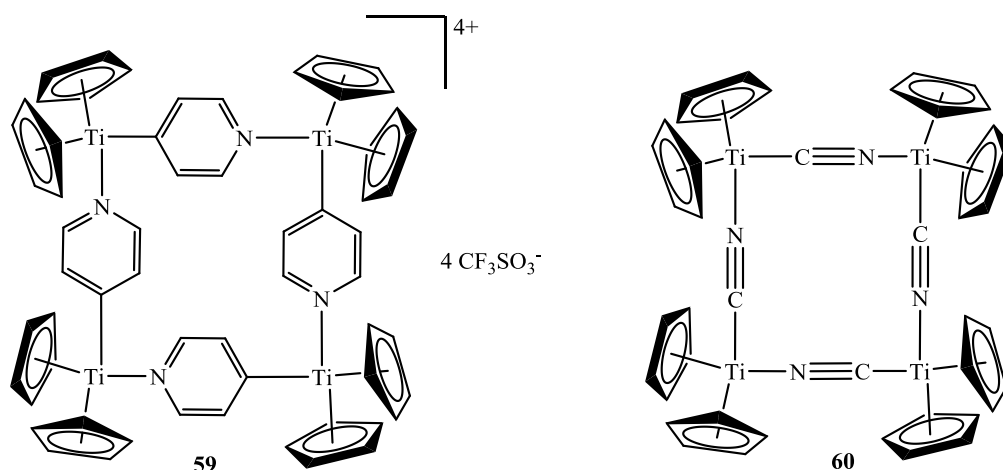


Abbildung 2-27: Molekulare Quadrate von STANG **59** und THEWALT **60**.

Die Arbeiten von KRAFT und PIGLOSIWICZ^[89] aus dem Arbeitskreis BECKHAUS konnten das Spektrum der geometrischen Formen von multinuklearen Titanocenkomplexen durch Reaktionen von niedervalenten Titanocen(II)quellen mit verschiedenen aromatischen *N*-Sechsringheterocyclen erweitern.

Das in **Abbildung 2-28** dargestellte molekulare Quadrat **61** bildet sich aus der Reaktion von Pyrimidin (**7**) mit der niedervalenten Titanocenquelle **26**.^{[16][4]} Dabei wird das *in situ* gebildete instabile Radikalanion des Pyrimidin über eine radikalinduzierte C–C-Knüpfungsreaktion dimerisiert. Der so neuentstandene Ligand 4,4′-Bipyrimidin besitzt zugleich verbrückende und chelatisierende Koordinationsstellen. Das 4,4′-Bipyrimidin bildet mit den vorliegenden Titanocenfragmenten das molekulare Quadrat **61**. Der tetranukleare Komplex **62** ist ein Beispiel für ein molekulares Rechteck.^[14]

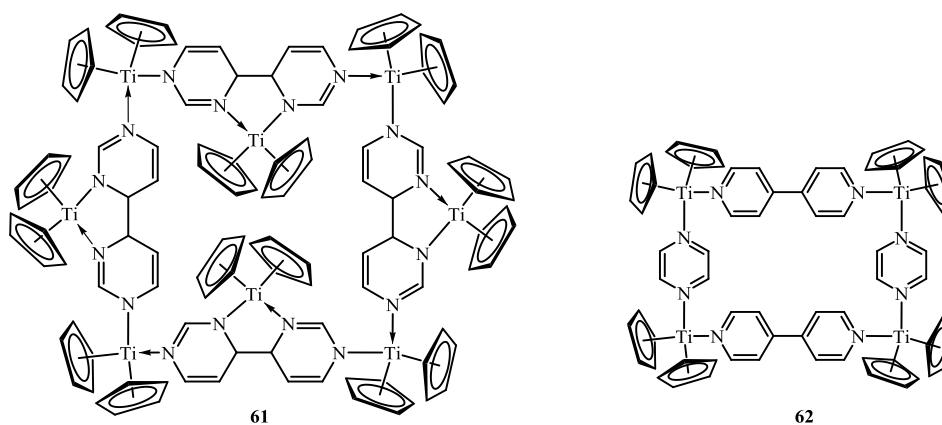
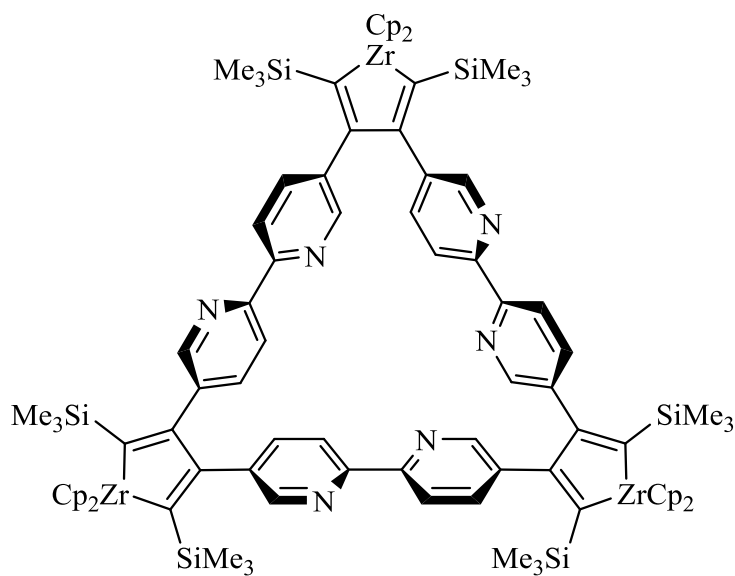


Abbildung 2-28: Molekulares Rechteck **62** und Quadrat **61** mit niedervalenten Titanocenfragmenten als Eckeneinheiten.

Ein Beispiel für molekulare Architekturen im Bereich der Zirkoniumchemie ist in **Abbildung 2-29** gezeigt. Dabei handelt es sich um einen von TILLEY^[90] 2001 isolierten trimeren, bipyridinverbrückten Zirkonium(III)komplex.



63

Abbildung 2-29: Trimerer, bipyridinverbrückter Zirkonium(III)komplex **63** von TILLEY.

3. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Reaktionen und Komplexe diskutiert, die im Rahmen dieser Arbeit, durch die Koordination der fünfgliedrigen *N*-heterocyclischen Liganden an die Titanzentren erhalten wurden. Bei den eingesetzten Heterocyclen handelt es sich um Liganden mit zwei Stickstoffatomen die im 180°-Winkel zueinander stehen und demnach als lineare Brückenliganden zwischen zwei Titaneinheiten fungieren. Nach dem Prinzip des Modells der „molekularen Bibliothek der Polygone“ (**Kapitel 2.3**) konnten im Verlauf der durchgeführten Untersuchungen gezielt Komplexe im Sinne der Selbstorganisation erhalten werden.

In den folgenden Abschnitten werden die Synthesen, Eigenschaften sowie Molekülstrukturen der einzelnen mono-, bi-, tri- und tetranuklearen Komplexe vorgestellt. Gegliedert in Umsetzungen mit: Titan-Pentafulven-Komplexen (**Abschnitt 3.1**), Titan-Hydrid-Komplexen (**Abschnitt 3.2**), Titan-Distickstoff-Komplexen (**Abschnitt 3.3**) und Zirkonocen-Acetylen-Komplexen (**Abschnitt 3.4**). Im Anschluss folgt mit den **Kapiteln 4, 5** und **6** eine vergleichende Diskussion der Molekülstrukturen, der Reaktionsverläufe sowie der magnetischen Eigenschaften. Einige Aspekte werden daher erst in den übergreifenden Kapiteln erörtert und nicht bei der Diskussion der einzelnen Verbindungen.

Des Weiteren kann für die mehrkernigen Komplexe keine genaue Zuordnung der Ti–N-Bindungsverhältnisse erfolgen. Ti–N-Bindungslängen von Aminliganden mit rein dativer Bindung liegen im Bereich von 2.20 Å bis 2.44 Å^[91], kovalente Bindungen liegen zwischen 1.92 Å bis 2.20 Å^[92]. Die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Ti–N-Bindungsabstände liegen dazwischen.

3.1 Reaktionen mit Titan-Pentafulven-Komplexen

3.1.1 Molekulares Dreieck (64)

3.1.1.1 Synthese und Eigenschaften von 64

Die Umsetzung des Bis(pentafulven)komplexes (AdFv)₂Ti (**34**) mit Imidazol (**22**) führt zum trinuklearen Komplex **64** (Abbildung 3-1). Eine äquimolare Reaktionsmischung der Edukte (**34**, **22**) in Cyclohexan oder *n*-Hexan wird drei Wochen bei 60 °C erhitzt. Die Reaktionslösung färbt sich innerhalb von 24 Std. dunkelgrün und nach ca. drei Wochen beginnen sich stäbchenförmige, grün glänzende Kristalle abzuscheiden.

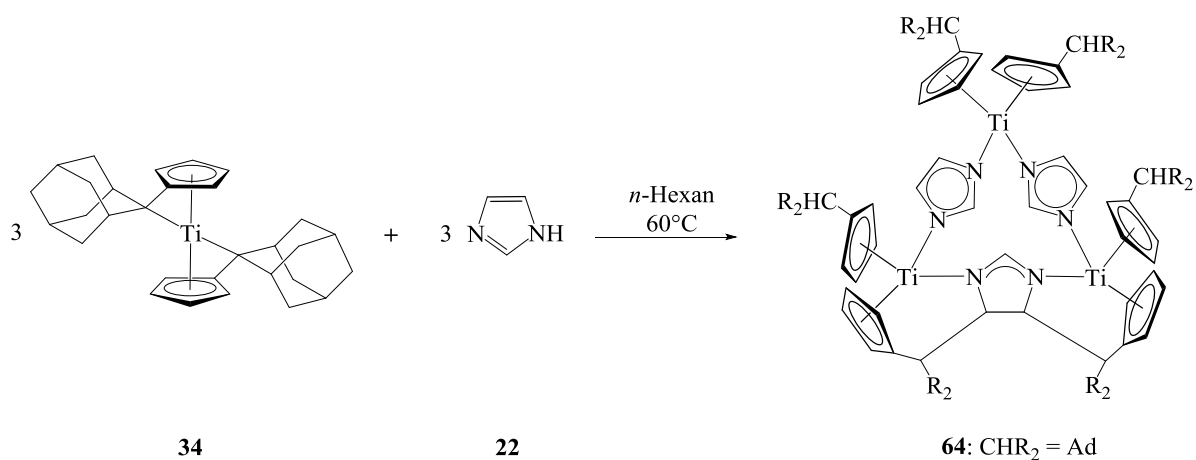


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des trinuklearen Komplexes **64**.

64 wird in 12 % Ausbeute¹ isoliert und ist nahezu unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in THF. Bis 300 °C ist kein Schmelzpunkt zu beobachten. Lösung und Feststoff erweisen sich als sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, des Weiteren ist die Löslichkeit von **64** für Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie zu gering. Allgemein sind NMR-Untersuchungen wegen des Paramagnetismus der d¹-konfigurierten Titan(III)zentren nicht möglich. Dies trifft ebenso bei besserer Löslichkeit der Komplexe zu. Daher werden NMR-Untersuchungen in den folgenden Ausführungen nicht weiter erwähnt. Im EI-Massenspektrum von **64** kann kein Molekülpeak beobachtet werden. Allgemein ergeben die höhermolekularen Verbindungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden zum Teil keine auswertbaren EI-Massenspektren. Es werden lediglich charakteristische Fragmente gefunden, unter anderem das Pentafulven, der *N*-Heterocyclus, der Cyclopentadienylligand oder

¹ In den folgenden Kapiteln immer bezogen auf kristalline Ausbeuten.

in einigen Fällen monomere Einheiten der Komplexe. Diese Beobachtung stellte KRAFT 2005 ebenfalls bei ihren höhermolekularen Komplexen fest.^[5]

Die Röntgenstrukturanalyse liefert einen entscheidenden Einblick in den Aufbau des neuartigen dreikernigen Komplexes. Die Molekülstruktur von **64** ist in **Abbildung 3-3** dargestellt. Es zeigt sich eine 1:1 Zusammensetzung von Titanocenfragment und Ligand, das Imidazol fungiert dabei als Brückenligand. Darüber hinaus findet bei der Reaktion an einem der Imidazolliganden eine Bindungsknüpfung an den α -C-Atomen mit jeweils einem exocyclischen Kohlenstoffatom eines Pentafulvenliganden statt. Zudem koordinieren die ehemaligen Fulvenfünfringe als η^5 -Cyclopentadienylliganden an die Titanzentren.

2004 isolierte KRAFT in einem ähnlichen Reaktionsverlauf den tetranuklearen Komplex **32**.^[16] Dazu wurde der Bis(fulven)komplex **36** mit 4,4'-Bipyridin (**11**) umgesetzt. Die Reaktionsgleichung zur Synthese des Titan(II)komplexes ist in **Abbildung 3-2** gezeigt. Dabei handelt es sich um ein molekulares Quadrat, für dessen Titanzentren sich formal die Oxidationsstufe +II ergibt. Bei der Reaktion findet ein Angriff des exocyclischen Kohlenstoffatoms des Fulvens auf die α -Kohlenstoffatome der Liganden statt. Eine genauere Erörterung des Reaktionsverlaufs wird in **Kapitel 5.1** besprochen.

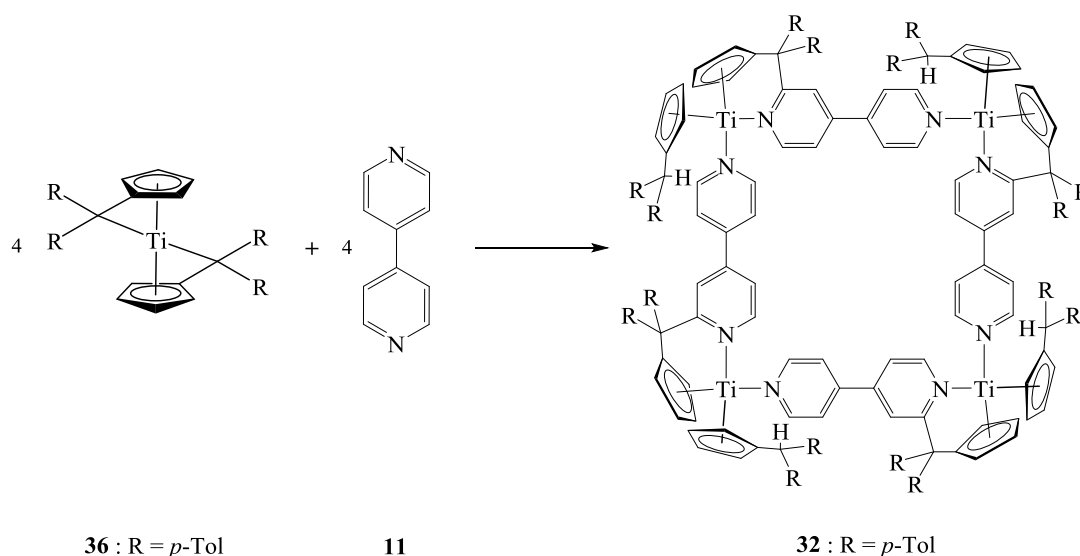


Abbildung 3-2: Darstellung des tetranuklearen Komplexes **32**.

3.1.1.2 Molekülstruktur von 64

Abbildung 3-3 zeigt die Molekülstruktur des Imidazolkomplexes **64**. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden bei 60 °C aus einem THF/Cyclohexan-Gemisch nach sechs Wochen gewonnen. Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen Cyclohexan pro Elementarzelle in der Raumgruppe $Pna2_1$.

Die erhaltenen Einkristalle waren von mäßiger Qualität ($R_1 = 0.1120$; $\omega R_2 = 0.2715$) allerdings sind die relevanten Bindungslängen und -winkel von ausreichender Genauigkeit für folgende Strukturdiskussion.

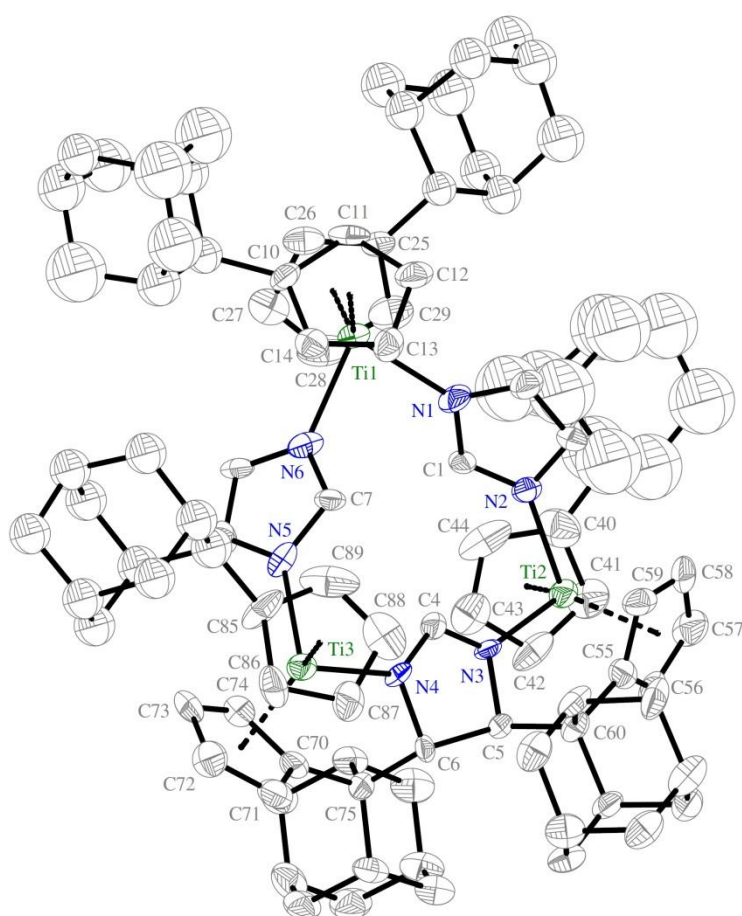


Abbildung 3-3: Molekülstruktur von **64** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–N(6) 2.193(10), Ti(1)–N(1) 2.198(10), Ti(3)–N(4) 2.142(8), Ti(3)–N(5) 2.237(10), N(1)–C(1) 1.340(13), N(1)–C(2) 1.382(15), N(2)–C(1) 1.290(13), N(2)–C(3) 1.419(14), N(3)–C(4) 1.322(11), N(3)–C(5) 1.482(12), N(4)–C(4) 1.342(12), N(4)–C(6) 1.526(12), N(5)–C(8) 1.372(13), N(5)–C(7) 1.400(14), N(6)–C(7) 1.354(14), N(6)–C(9) 1.391(15), C(5)–C(6) 1.558(13), C(5)–C(60) 1.582(16), C(6)–C(75) 1.566(16), N(6)–Ti(1)–N(1) 82.6(4), N(3)–Ti(2)–N(2) 87.8(3), N(4)–Ti(3)–N(5) 86.4(3), Ct(1)–Ti(1)–Ct(2) 133.44, Ct(3)–Ti(2)–Ct(4) 134.69, Ct(5)–Ti(3)–Ct(6) 134.13 (Ct(1) = Schwerpunkt C(10)–C(14), Ct(2) = Schwerpunkt C(25)–C(29), Ct(3) = Schwerpunkt C(55)–C(59), Ct(4) = Schwerpunkt C(40)–C(44), Ct(5) = Schwerpunkt C(85)–C(89), Ct(6) = Schwerpunkt C(70)–C(74)).

Im molekularen Dreieck **64** befinden sich die Titanatome in einer Ebene. Weiter besitzt es Kantenlängen von 6.42 Å, 6.37 Å und 6.44 Å und ist unwesentlich kleiner als der, in **Abbildung 3-4** gezeigte, imidazolverbrückte Komplex **30** (6.62 Å, 6.71 Å und 6.72 Å). Dieser wurde 2010 im Arbeitskreis BECKHAUS synthetisiert und wird durch Umsetzung von Imidazol (**22**) mit dem Acetylenkomplex $\text{Cp}^*_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}$ **27** erhalten.^[15]

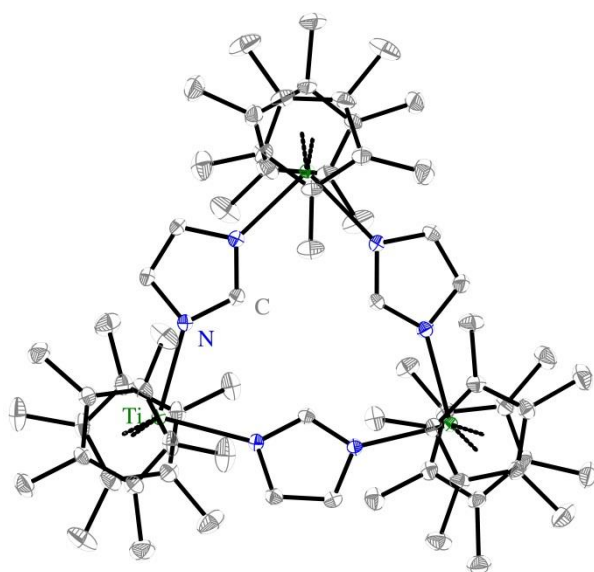


Abbildung 3-4: Molekülstruktur des imidazolverbrückten molekularen Dreiecks **30**.

Tabelle 3-1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **30** und **64**.

	Komplex 30	Komplex 64
Raumgruppe	$P2_1/n$	$Pna2_1$
Ti...Ti-Abstand [Å]	6.620	6.42
	6.714	6.37
	6.720	6.44
Ti-N-Abstände [Å]	2.267(15)	2.193(10)
	2.268(14)	2.198(10)
	2.255(14)	2.131(08)
	2.315(15)	2.234(09)
	2.261(15)	2.142(08)
	2.321(15)	2.237(10)
Ø Ti-N-Abstand [Å]	2.28	2.19
Ti...Ti...Ti-Winkel [°]	59.0	59.4
	60.4	60.4
	60.5	60.1
Σ Ti...Ti...Ti [°]	180	180
N-Ti-N-Winkel [°]	88.50(5)	82.6(4)
	89.06(5)	87.8(3)
	90.24(5)	86.4(3)
Ø N-Ti-N-Winkel [°]	89.27	85.6

Beim genaueren Betrachten der Brückenliganden in **Abbildung 3-5** zeigt sich, dass der Ligand mit C-C-Knüpfung annähernd mit den Titanatomen in einer Ebene liegt (**Abbildung 3-5 (A)**). C5 und C6 sind leicht nach oben bzw. nach unten abgewinkelt (Ti1-Ti3-C6-Ti2 4.8 ° und Ti1-Ti2-C5-Ti3 5.8 °) (**Abbildung 3-5 (C)**). Die beiden anderen Liganden zeigen von der Ti/Ti/Ti-Ebene weg, dabei befindet sich das C-Atom zwischen den Heteroatomen knapp über der Ebene (**Abbildung 3-5 (B)**). Die Bindungslängen und -winkel der Imidazolliganden zwischen Ti1 und Ti3 bzw. Ti1 und Ti2 zeigen keine weiteren Besonderheiten im Vergleich zum freien Imidazol und liegen planar vor.

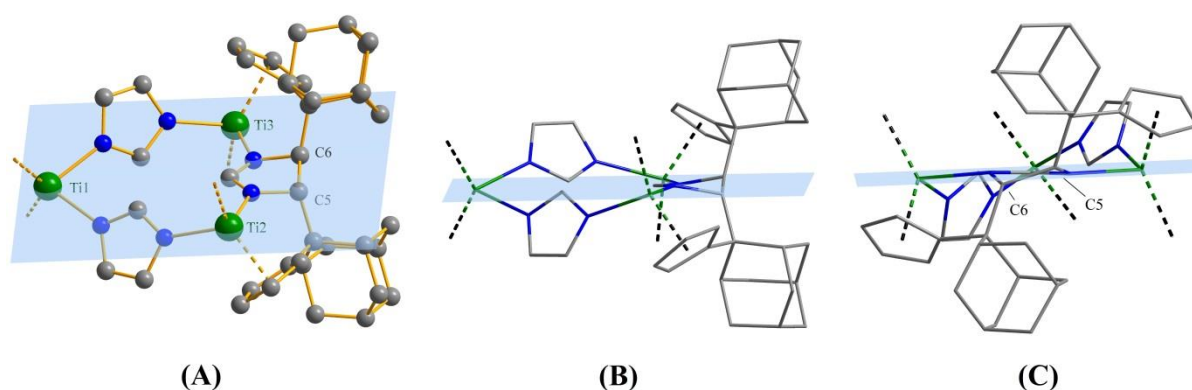


Abbildung 3-5: Räumliche Lage der Titanatome und der Imidazolliganden ((A) Ball-and-Stick-Modell; (B), (C) Sticks-Modell).

Wie zuvor erwähnt, findet bei der Reaktion eine C–C-Bindungsknüpfung statt, infolgedessen entstehen zwei neue sp^3 -Zentren an C5 und C6 (C5–C6-Abstand 1.558(13) Å), womit der aromatische Charakter des Liganden verloren geht. Der Winkel zwischen C60–C5–C6 und C75–C6–C5 beträgt 124.5 ° und 125.4 °. Die Wasserstoffatome an den neu entstandenen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, der neugeknüpften Einfachbindung, sind *trans* zueinander angeordnet (**Abbildung 3-6**). Der Torsionswinkel mit 105.9 ° zwischen H5–C5–C6–H6 bekräftigt diese Beobachtung. Die exocyclischen Kohlenstoffatome C60 und C75 der ehemaligen Pentafulvenliganden befinden sich dementsprechend ebenfalls auf entgegengesetzten Seiten (C60–C5–C6–C75 147.1 °).

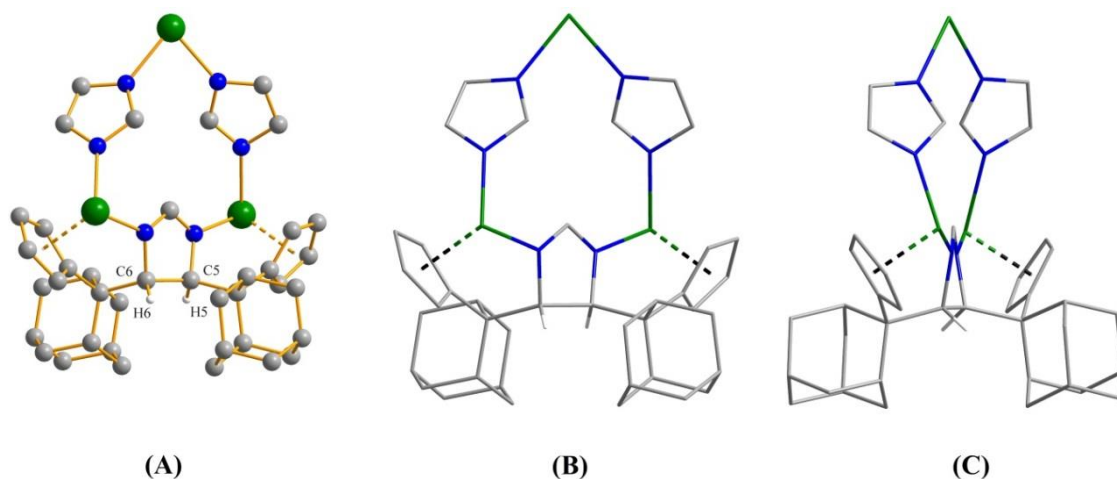


Abbildung 3-6: Räumliche Anordnung der Wasserstoffatome H5 und H6 ((A) Ball-and-Stick-Modell; (B), (C) Sticks-Modell).

Wird eine Ebene durch C75/C4/C60 gelegt, so teilt bzw. spiegelt diese gewissermaßen die Molekülstruktur, wie in **Abbildung 3-7** zu sehen ist. Die Winkel zwischen Ti3–Ti1–C4–Ti2 und N4–Ti1–C4–N3 betragen annähernd 180 ° (178.5 ° und 179.5 °) und untermauern die oben genannte planare Lage der Titanatome sowie die Lage des Imidazolliganden zwischen Ti3 und Ti2. Der Torsionswinkel der Flächen zwischen C75–C6–C4–C5 mit 120.2 ° deutet eine ekliptisch verdeckte (anti) Anordnung an.

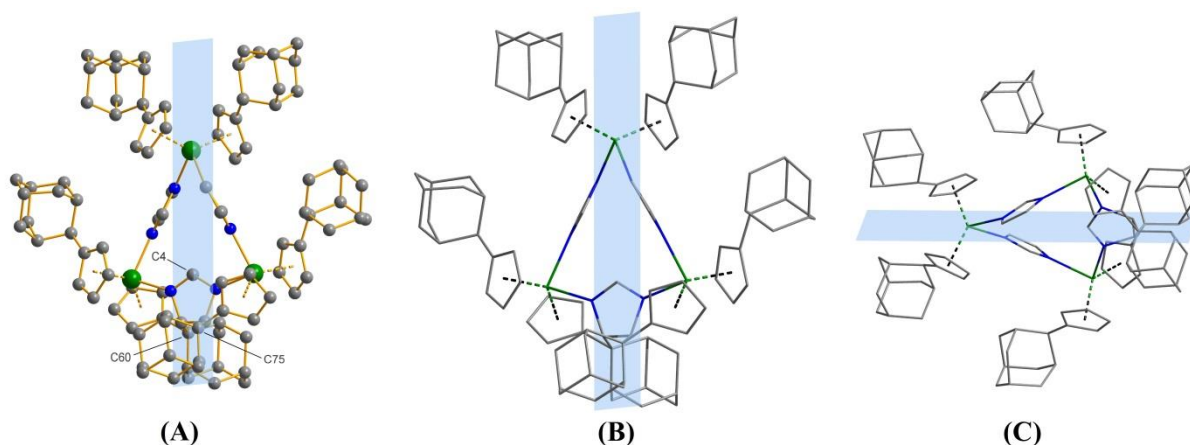


Abbildung 3-7: Ebene durch C75/C4/C60 ((A) Ball-and-Stick-Modell; (B), (C) Sticks-Modell).

Die N–Ti–N-Winkel mit 82.6(4) °, 87.8(3) ° und 86.4(3) ° sind etwas kleiner, aber in der Tendenz vergleichbar mit den gefundenen Winkeln im imidazolverbrückten Dreieck **30** (88.5(5) °, 89.1(6) ° und 90.2(4) °). Nach STANG^[93] sind die Winkel an den Ecken entscheidend dafür, dass sich die Bauteile zu der geeigneten geometrischen Form zusammen schließen (**Kapitel 2.3**). Demnach weichen die Winkel am Titan vom „idealen“ 60 °-Winkel ab. In **Kapitel 4** wird der Zusammenhang zwischen den N–Ti–N-Winkeln und Ti···Ti···Ti-Winkeln genauer diskutiert.

Die Ti–N-Abstände liegen mit 2.13 Å bis 2.24 Å im oberen Bereich von Ti–N-Einfachbindungen^[91-92] sind aber im Durchschnitt kürzer als in Verbindung **30** (Ø 2.28 Å). Die in **Abbildung 3-8** gezeigten Bindungslängen innerhalb der Imidazolliganden geben keinen genauen Aufschluss über die Natur der Bindungen, da sie weder im Bereich eindeutiger Doppel- noch im Bereich eindeutiger Einfachbindungen liegen.^[94-95] Die höhermolekularen Verbindungen, die zwischen 2004 und 2010 im Arbeitskreis BECKHAUS synthetisiert wurden, besitzen alle relativ ähnliche Ti–N-Abstände innerhalb des Komplexes. Allerdings ist dies in Komplex **64** nicht der Fall.^[15-16]

Die Ti–N-Abstände zwischen Ti1–Ti2 und Ti1–Ti3 sind gleich mit 2.2 Å. Die Ti–N-Bindungen in dem durch die C–C-Knüpfung entstandenen Titanacyclus sind mit Ti3–N4 2.14 Å und Ti2–N3 2.13 Å signifikant kürzer als die restlichen Ti–N-Bindungen. In dem von KRAFT generierten Komplex **32** sind ebenfalls kürzere Abstände zu verzeichnen.^[16] Aufgrund der transoiden C–C-Kupplung ist die Imidazolbrücke nicht mehr aromatisch und die C5–C6-Bindung (1.56 Å) ist länger als normale C–C-Einfachbindungen (sp^3-sp^3 1.53 Å).^[96] Die negative Ladungsdichte ist nur noch zwischen N4 und N3 delokalisiert und die Ti–N-Bindungsabstände werden kürzer (2.1 Å).

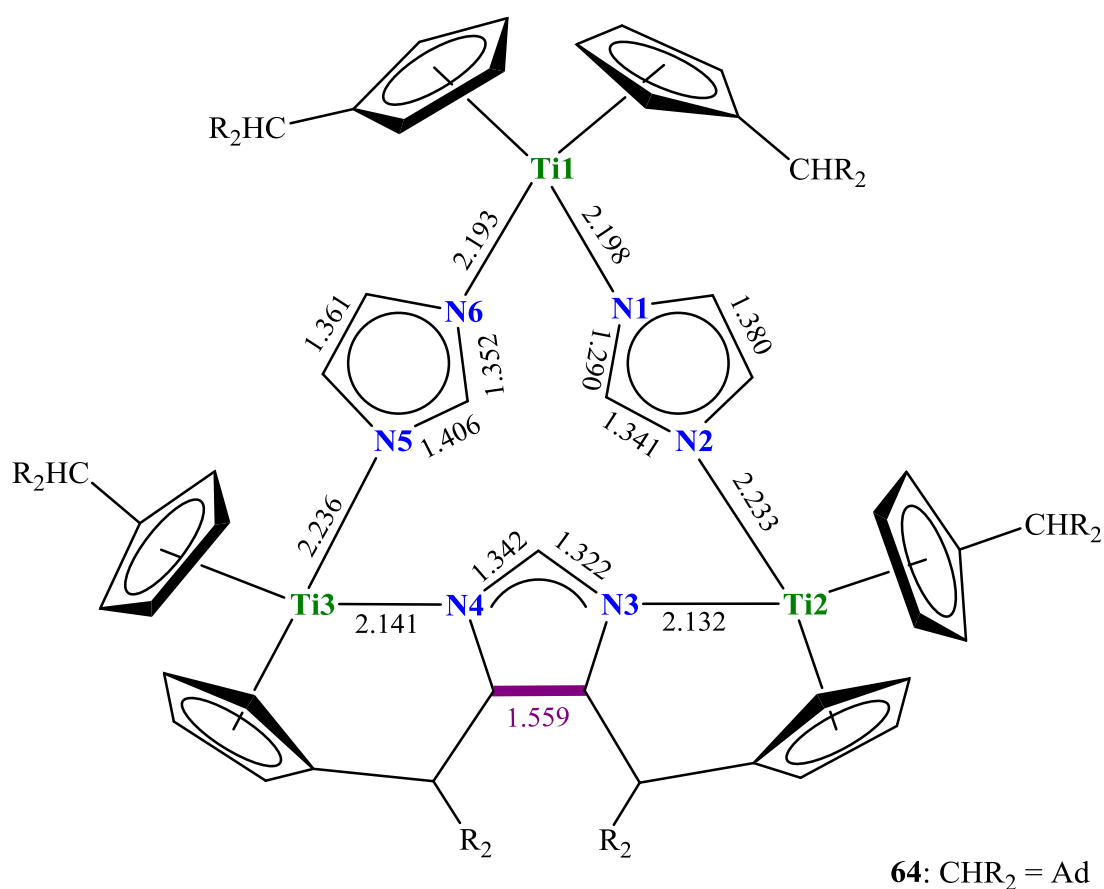


Abbildung 3-8: Formale Struktur **64** mit ausgewählten Bindungslängen [Å].

3.1.2 Molekulares Viereck (65)

3.1.2.1 Synthese und Eigenschaften von 65

Durch Umsetzung des Bis(pentafulven)komplexes (AdFv)₂Ti (**34**) und Benzimidazol (**24**) wird das molekulare Viereck **65** (**Abbildung 3-9**) erhalten. Eine äquimolare Reaktionsmischung wird in Cyclohexan oder *n*-Hexan drei Wochen bei 60 °C erhitzt. Anders als beim trinuklearen Komplex **64** färbt sich die anfänglich dunkelblaue Reaktionslösung innerhalb von 24 Stunden rostrot und nach ca. drei Wochen beginnen sich nadelförmige, grün glänzende Kristalle abzuscheiden.

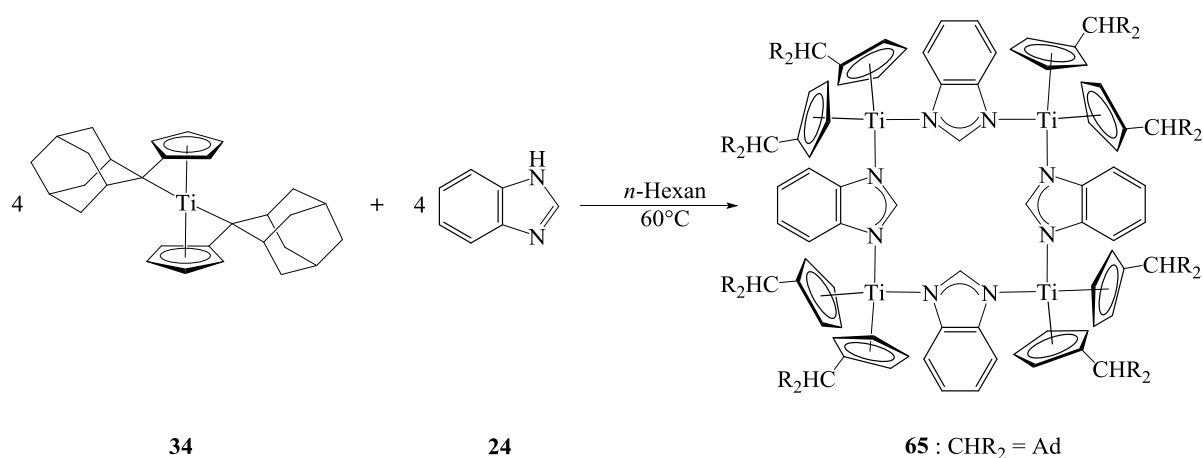


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung des tetranuklearen Komplexes **65**.

Die Verbindung **65** wird dabei in 37 % Ausbeute isoliert und ist nahezu unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in THF. Die auffallend rostrote Reaktionslösung konnte nicht weiter spezifiziert werden. Lösung und Feststoff erweisen sich als sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Bis 300 °C wird kein Schmelzpunkt beobachtet. Untersuchungen mittels EI-Massenspektroskopie zeigen lediglich charakteristische Fragmente.

Die Molekülstruktur von **65** ist in **Abbildung 3-10** dargestellt, wie in **64** kann ebenfalls eine 1:1 Zusammensetzung von Titanocenfragment und Ligand beobachtet werden. Anders als beim molekularen Dreieck **64** findet bei dieser Reaktion keine Bindungsknüpfung an den α -C-Atomen des Brückenliganden statt. Darüber hinaus koordinieren alle ehemaligen Fulvenfünfringe als η^5 -Cyclopentadienylliganden an die Titanzentren, welche die Oxidationsstufe +III besitzen. Sowohl für die Bildung der Verbindungen **65** als auch für **64** wird eine unausgewogene Protonenbilanz gefunden. Zur Absättigung der exocyclischen Fulvenhenkel werden

jeweils zwei Protonen pro Metallzentrum benötigt. Allerdings können die eingesetzten *N*-heterocyclischen Liganden jeweils nur ein Proton liefern. Eine mögliche Erklärung wird in **Kapitel 5.1** gegeben.

3.1.2.2 Molekülstruktur von **65**

Geeignete Einkristalle des Benzimidazolkomplexes **65** werden bei 60 °C nach drei Wochen, aus einer stark verdünnten Reaktionslösung isoliert. **65** kristallisiert mit sechs Molekülen Benzol pro Elementarzelle in der Raumgruppe *P*-1 (**Abbildung 3-10**).

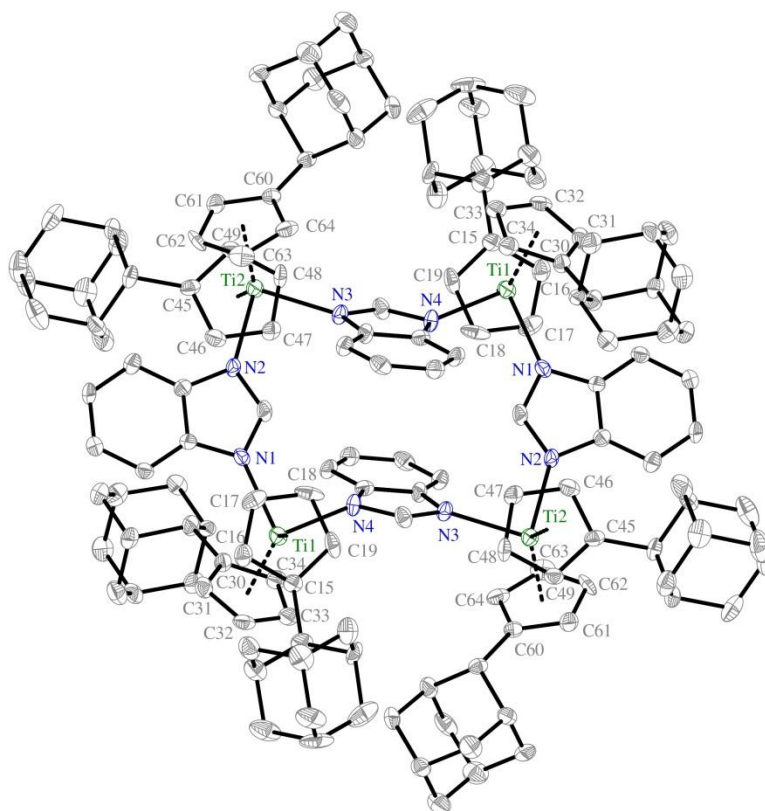


Abbildung 3-10: Molekülstruktur von **65** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–N(1) 2.215(5), Ti(2)–N(2) 2.219(5), Ti(2)–N(3) 2.247(4), Ti(1)–N(4) 2.259(5), N(2)–Ti(2)–N(3) 84.67(16), Ct(1)–Ti(1)–Ct(2) 132.29, Ct(2)–Ti(2)–Ct(3) 131.71 (Ct(1) = Schwerpunkt C(15)–C(19), Ct(2) = Schwerpunkt C(30)–C(34), Ct(3) = Schwerpunkt C(45)–C(49), Ct(4) = Schwerpunkt C(60)–C(64)).

Abbildung 3-11 zeigt zum einen die Molekülstruktur von Komplex **65** sowie die Molekülstruktur des 2010 erhaltenen benzimidazolverbrückten molekularen Vierecks **29**.^[15] Komplex **29** wird durch Umsetzung von Benzimidazol (**24**) mit dem Acetylenkomplex **26** erhalten. Die Bindungslängen und -winkel von **65** entsprechen dem analogen Komplex (**29**) mit unsubstituierten Cp-Liganden.

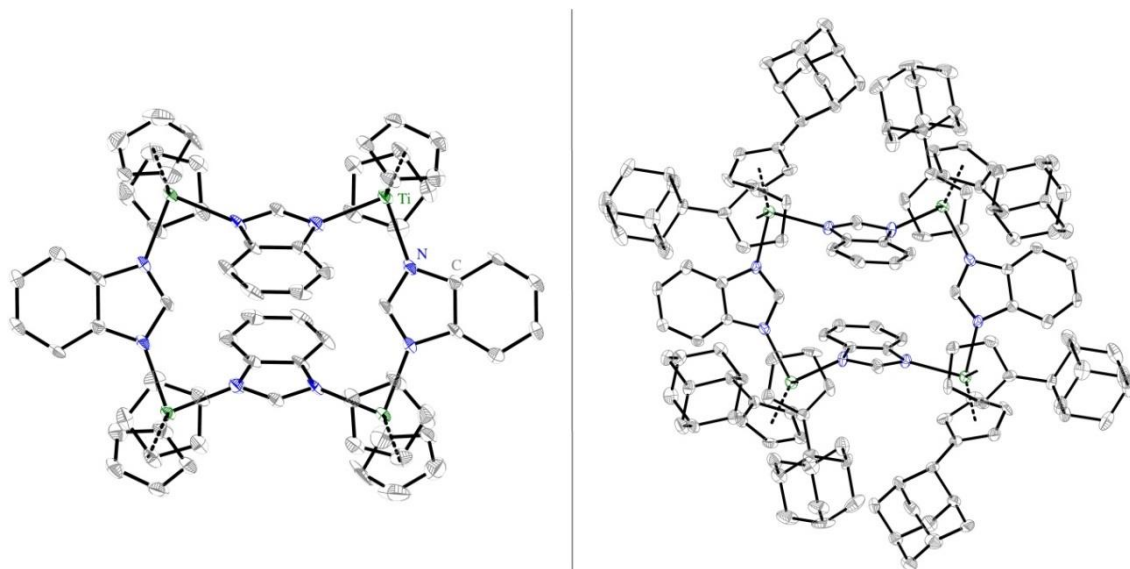


Abbildung 3-11: Molekülstruktur von **29** (links) und **65** (rechts).

Der sterisch anspruchsvolle Adamantylrest am Cyclopentadienylring zeigt vom Inneren des Rechtecks (**65**) weg. Darüber hinaus weisen die Reste keine weiteren Veränderungen zum Edukt auf. Genauso verhält es sich mit den Benzimidazolliganden, die Bindungslängen und -winkel zeigen keine weiteren Besonderheiten im Vergleich zum freien Benzimidazol und liegen planar vor.

In der **Tabelle 3-2** sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der benzimidazolverbrückten Komplexe (**29**, **65**) aufgelistet. Die Ti–N-Abstände in **65** (2.21 Å – 2.26 Å) liegen im oberen Bereich von Ti–N-Einfachbindungen.^[92] Ferner sind die Ti–N-Abstände sowie die N–Ti–N-Bindungswinkel der Komplexe (**29**, **65**) fast identisch. In den synthetisierten molekularen Quadraten von KRAFT liegen die Winkel zwischen 82 ° und 88 °.^[16] Die Ct–Ti–Ct-Winkel mit 132.3 ° und 131.7 ° liegen im üblichen Bereich für *bent*-Metallocene^[97] und sind vergleichbar mit den von KRAFT^[16] beobachteten Winkeln.

Das durch die Titanatome gebildete Rechteck **65** hat eine Kantenlänge von 6.48 Å und 6.36 Å und besitzt damit annähernd identische Kantenlängen wie Komplex **29** (6.41 Å und 6.29 Å).

Ferner befinden sich die Titanatome in einer Ebene und die Komplexe besitzen eine nahezu ideale viereckige Geometrie.

Der räumliche Vergleich der Benzimidazolliganden aus **65** mit den Liganden aus Komplex **29** (**Abbildung 3-11**) zeigt, dass sich diese analog angeordnet bzw. positioniert haben. Die Adamantylreste an den Cp-Ringen haben somit keinen nennenswerten Einfluss in Bezug auf die Lage der Brückenliganden oder auf die Ausbildung der viereckigen Struktur.

Die lokale Ausrichtung, der sich gegenüberliegenden Benzimidazolliganden ist in den **Abbildungen 3-12 und 3-13** zu erkennen. Ein Ligandenpaar befindet sich in einer Ebene. Dabei liegen die Stickstoffatome in der Ebene der Titanatome (**Abbildung 3-12 (b)**), während der Benzolrest leicht aus dieser abgewinkelt ist (Ti-N1-N2-C5 170.0 °).

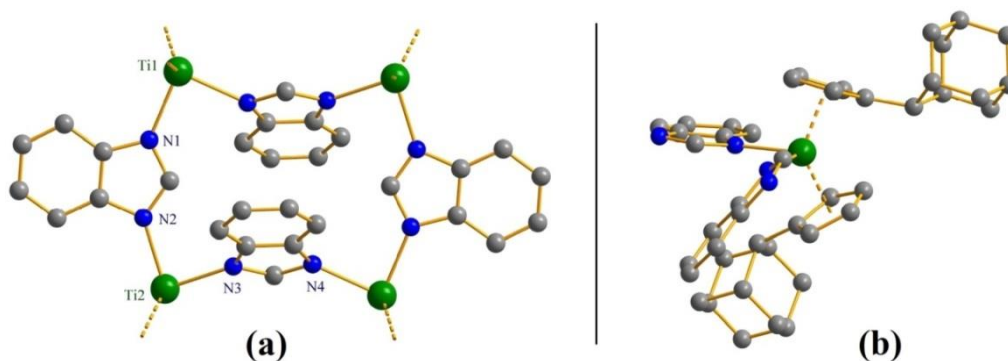


Abbildung 3-12: Räumliche Ausrichtung der Benzimidazolliganden in Komplex **65** (Ball-and-Stick Model).

Das andere Ligandenpaar liegt sich gespiegelt gegenüber, wobei die Benzolreste zur Mitte hin nach oben bzw. nach unten abgewinkelt sind (**Abbildung 3-13**). Ferner verläuft eine Spiegelebene durch das molekulare Viereck.

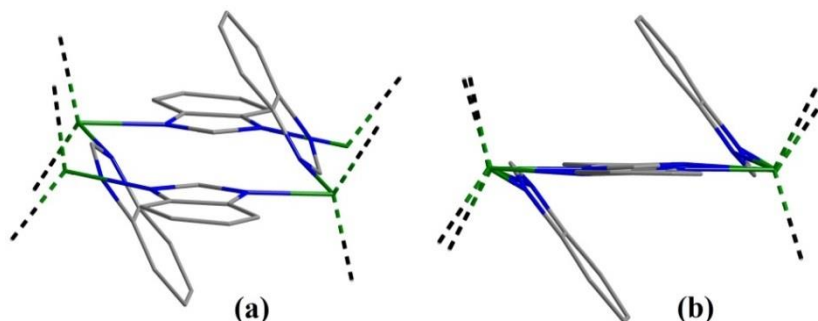


Abbildung 3-13: Räumliche Ausrichtung der Benzimidazolliganden in Komplex **65** (Sticks-Model).

Tabelle 3-2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der benzimidazolverbrückten Vierecke **29** und **65**.

	Komplex 29	Komplex 65
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P-1$
Ti...Ti-Abstand [Å]	6.41	6.48
	6.29	6.36
Ti-N-Abstände [Å]	2.256(14)	2.259(5)
	2.251(15)	2.247(4)
	2.242(13)	2.219(5)
	2.210(14)	2.215(5)
Ø Ti-N-Abstand [Å]	2.239	2.235
Ti...Ti...Ti-Winkel [°]	90.1	92.6
	89.9	87.4
Σ Ti...Ti...Ti [°]	360.0	359.8
N-Ti-N-Winkel [°]	85.93(13)	85.06(19)
	85.57(10)	84.67(16)
ØN-Ti-N-Winkel [°]	85.7	84.9

3.2 Reaktionen mit Titan-Hydrid-Komplexen

3.2.1 Dinuklearer Komplex (66)

3.2.1.1 Synthesen und Eigenschaften von 66

Komplex **66** wird durch Erhitzen einer Suspension des Hydridkomplexes **41** mit Pyrazol (**21**) in *n*-Hexan bei 60 ° erhalten. Aus der blauen Reaktionslösung scheiden sich nach 3 Wochen nadelförmige, grün glänzende Kristalle ab (63 % Ausbeute). Der so erhaltene binukleare Komplex **66** hat einen Zersetzungspunkt zwischen 155 °C und 160 °C und ist nahezu unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in THF. Das EI-Massenspektrum von **66** zeigt keinen Molekülpeak sondern lediglich charakteristische Fragmente.

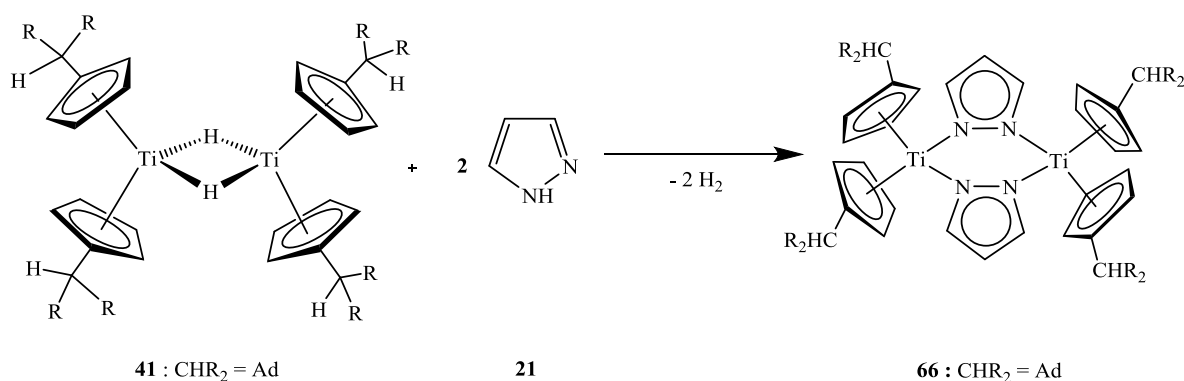


Abbildung 3-14: Darstellung des dimeren Komplexes **66** aus **41** und **21**.

Das Dimer **66** besitzt die Oxidationsstufe +III, an das Titanatom koordinieren zwei Pyrazol-liganden sowohl verbrückend (kovalentes Bindungsverhältnis) als auch nicht-verbrückend (datives Bindungsverhältnis).

Im Vergleich zu jeder anderen in dieser Arbeit neu vorgestellten Verbindung, erweist sich Komplex **66** als auffallend luft- und feuchtigkeitsstabil. Dies belegt der Vergleich von IR-Spektren, die unter Schutzgas bzw. nach Luftkontakt von Verbindung **66** aufgenommen wurden. Dazu wurde eine zweite Probe drei Monate an Luft gelagert und anschließend vermessen. Die erhaltenen IR-Spektren sind in **Abbildung 3-15** gezeigt. Das unter Schutzgasatmosphäre gemessene IR-Spektrum ist oben abgebildet und unten das Spektrum der an Luft gelagerten Probe (s.a. **Kapitel 3.2.2.3**).

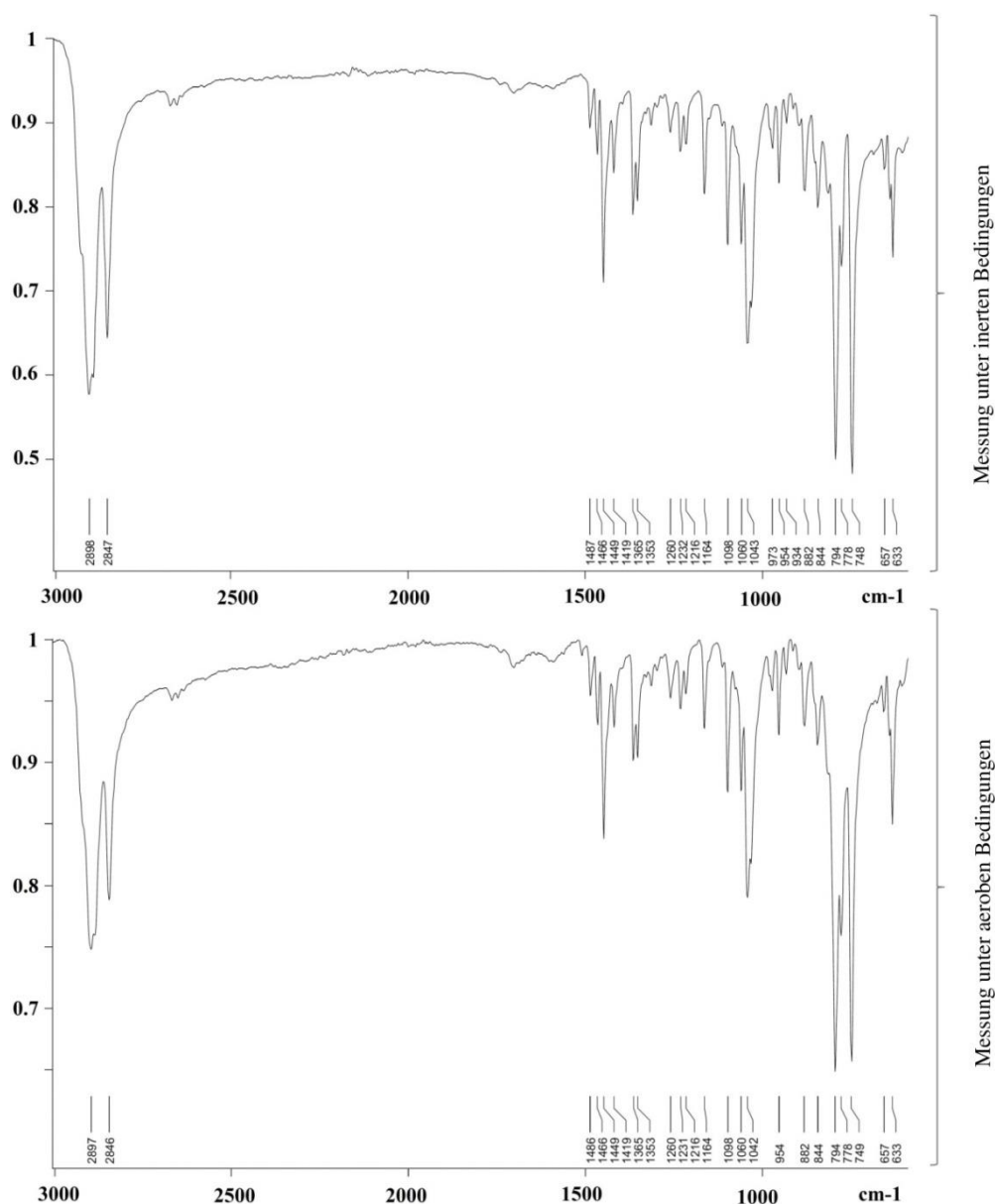


Abbildung 3-15: IR-Spektren von Verbindung **66** (oben unter Inertgasatmosphäre; unten nach dreimonatiger Kontamination an Luft).

Eine analoge Verbindung (**67**), ohne Adamantylreste am Cyclopentadienylring, konnte 1978 von STUCKY^[98] isoliert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Eine optimierte Syntheseroute, unter salzfreien Bedingungen wurde 2010 im Arbeitskreis BECKHAUS^[15] vorgestellt (Abbildung 3-16).

Ähnlich wie bei Komplex **65** scheinen die Adamantylreste am Cyclopentadienylring keinen nennenswerten Einfluss auf die geometrische Form der Komplexe zu nehmen. Des Weiteren lag die Vermutung nahe, dass durch die Reste am Cyclopentadienylring eventuell eine bessere Löslichkeit der Verbindung **66**, im Vergleich zu **67**, besteht. Womit eine größere Vielfalt von

Strukturuntersuchungsmethoden möglich gewesen wäre. Allerdings sind die Löslichkeitseigenschaften beider Verbindungen relativ ähnlich.

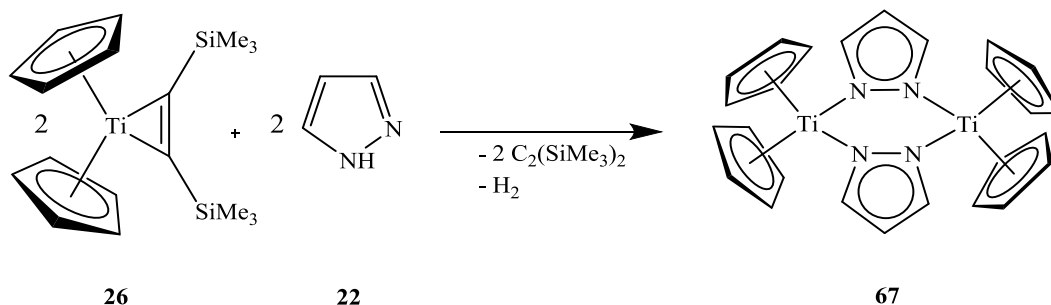


Abbildung 3-16: Salzfreie Syntheseroute für Komplex **67**.

3.2.1.2 Molekülstruktur von **66**

In **Abbildung 3-17** ist die Molekülstruktur von **66** abgebildet. Geeignete Einkristalle konnten nach einem Monat, aus einer verdünnten Reaktionslösung, bei 60 °C gewonnen werden. **66** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$.

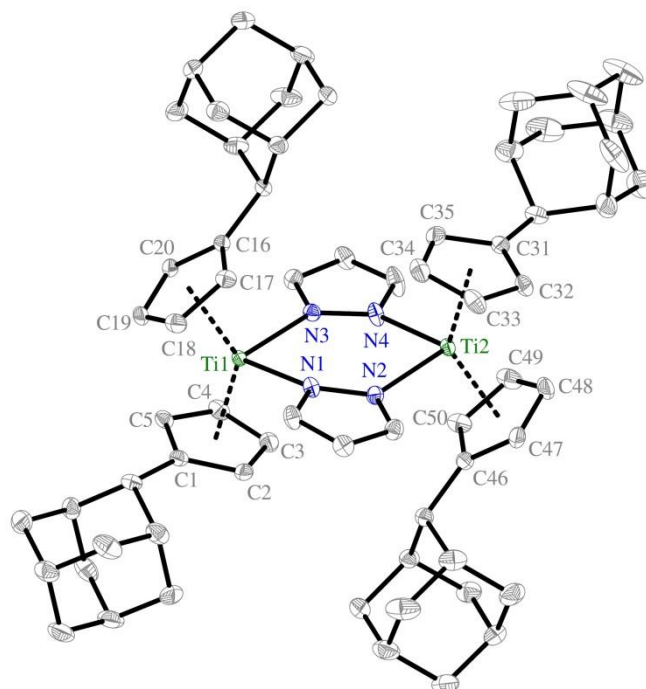


Abbildung 3-17: Molekülstruktur von **66** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–N(3) 2.1938(8), Ti(1)–N(1) 2.2015(9), Ti(2)–N(2) 2.1856(9), Ti(2)–N(4) 2.1888(9), N(3)–Ti(1)–N(1) 90.34(3), N(2)–Ti(2)–N(4) 90.39(3), Ct(1)–Ti(1)–Ct(2) 134.12, Ct(3)–Ti(2)–Ct(4) 135.11 (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5), Ct(2) = Schwerpunkt C(16)–C(20), Ct(3) = Schwerpunkt C(31)–C(35), Ct(4) = Schwerpunkt C(46)–C(50)).

In der **Tabelle 3-3** sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **67** und **66** aufgelistet. Ein Vergleich der binuklearen Verbindung **66** mit der analogen Verbindung **67**, mit unsubstituierten Cp-Ringen, zeigt minimale Unterschiede. **67** und **66** kristallisieren beide in der Raumgruppe $P2_1/n$ und enthalten keine Lösungsmittelmoleküle. An den Titanatomen liegt eine verzerrt tetraedrische Koordination vor.

Die Ti–N-Abstände ($2.17 \text{ \AA} - 2.20 \text{ \AA}$) befinden sich im oberen Bereich für Ti–N-Einfachbindungen^[92] und sind vergleichbar mit den von STUCKY^[98] beobachteten Bindungsabständen. Die Ti–Ct-Abstände und Ct–Ti–Ct-Winkel liegen ebenfalls im üblichen Bereich ($\emptyset$ Ti–Ct = $2.07 \text{ \AA}$, Ct–Ti–Ct = 133.1° für **67**; Ti–Ct = $2.10 \text{ \AA}$, Ct–Ti–Ct = 134.6° für **66**)^[97]. Die sperrigen Adamantylsubstituenten am Cyclopentadienylring führen dazu, dass der Bindungswinkel sowie der Ti...Ti-Abstand (**66**: $4.43 \text{ \AA}$; **67**: $4.29 \text{ \AA}$) in **66** geringfügig größer sind. Die Cyclopentadienylringe ordnen sich über bzw. unter der N/N/N-Ebene an, wobei sich die Adamantylreste jeweils nach oben rechts bzw. nach unten links ausrichten.

Tabelle 3-3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **67** und **66**.

	Komplex 67	Komplex 66
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Ti...Ti-Abstand [$\text{\AA}$]	4.29	4.43
N–N-Abstand [$\text{\AA}$]	1.344(18)	1.3630(12) 1.3668(12)
Ti–N-Abstände [$\text{\AA}$]	2.182(12) 2.217(12)	2.1856(9) 2.1888(9) 2.1938(8) 2.2015(9)
$\emptyset$ Ti–N-Abstand [$\text{\AA}$]	2.199	2.192
N–Ti–N-Winkel [$^\circ$]	131.96(6)	90.34(3) 90.39(3)
$\emptyset$ N–Ti–N-Winkel [$^\circ$]	131.9	90.4
Ti–Ct-Abstand [$\text{\AA}$]	2.06 2.08	2.08 2.09 2.11 2.12
$\emptyset$ Ti–Ct-Abstand [$\text{\AA}$]	2.07	2.10
Ct–Ti–Ct-Winkel [$^\circ$]	133.0	134.1 135.1
$\emptyset$ Ct–Ti–Ct-Winkel [$^\circ$]	133.0	134.6

Der Pyrazolligand zeigt gegenüber dem freien Liganden keine weiteren Besonderheiten und liegt planar vor. In **Abbildung 3-18** ist die räumliche Ausrichtung der Pyrazolliganden in den Komplexen **66** und **67** dargestellt. Wie erwartet ordnen sich die Liganden in beiden Komplexen ähnlich an. Die Brückenliganden befinden sich nicht in einer Ebene mit den Titanatomen. Diese sind aus der N/N/N-Ebene nach oben bzw. nach unten abgewinkelt (**Abbildung 3-18 (b) und (c)**). Die Winkelung ist in Komplex **66** mit 9.4° und 15.9° , aufgrund der sperrigen Adamantylsubstituenten relativ gering im Vergleich zum unsubstituierten Komplex **67** mit 29.2° .

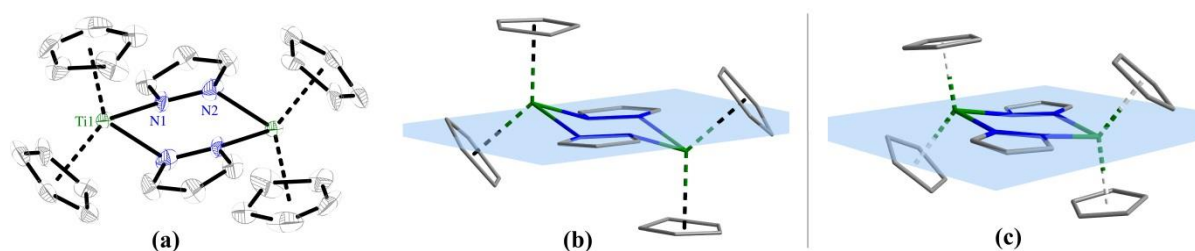


Abbildung 3-18: Räumliche Ausrichtung der Pyrazolliganden in den Komplexen **67** ((a) ORTEP- und (b) Sticks-Model) und **66** ((c) Sticks-Model, ohne Adamantylliganden am Cp-Ring).

3.2.2 Molekulare Vierecke (68, 69, 70)

3.2.2.1 Synthesen und Eigenschaften von 68, 69 und 70

Wird eine Suspension bestehend aus Imidazol (**22**) und dem Hydridkomplex **41** (1:2 Stöchiometrie) mehrere Tage bei 60 °C erhitzt, so kristallisieren nadelförmige, grün glänzende Kristalle aus der grünblauen Reaktionslösung aus. Diese können in 87 % Ausbeute isoliert werden und zersetzen sich ab 155 °C.

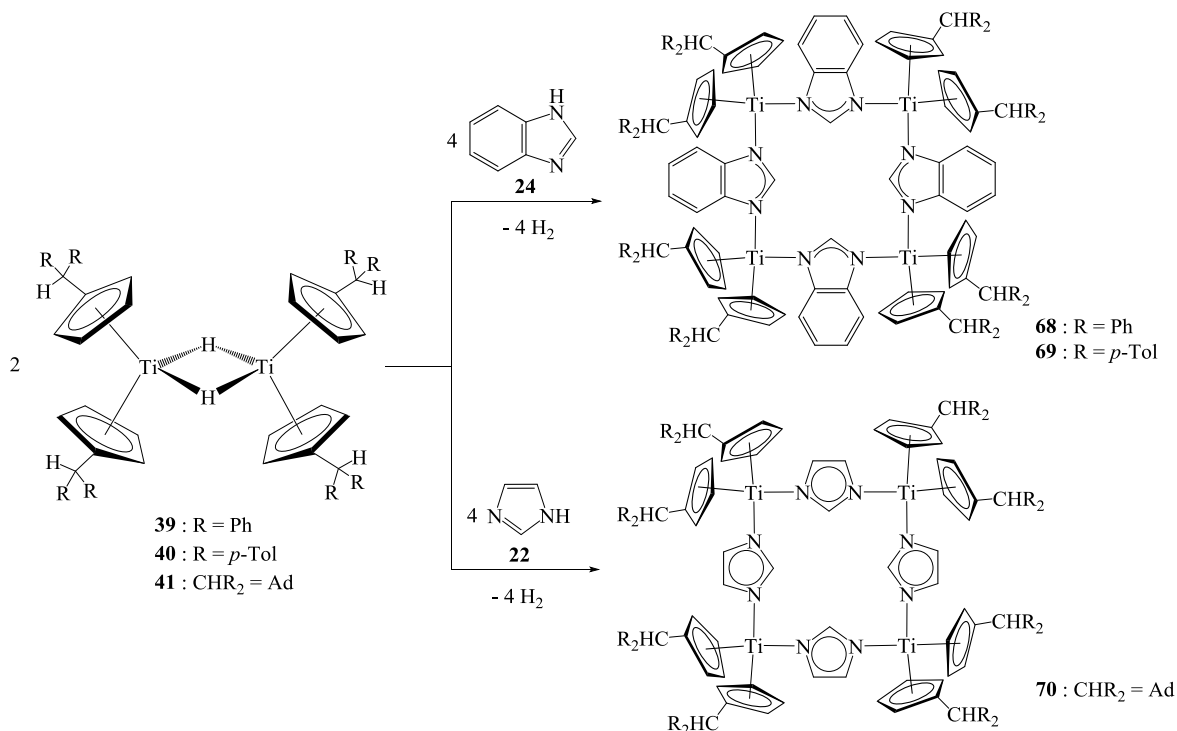


Abbildung 3-19: Darstellung der tetranuklearen Komplexe **68**, **69** und **70**.

Ähnliches kann beobachtet werden, wenn die Hydridkomplexe **39** und **40** mit Benzimidazol (**24**), ebenfalls im Verhältnis 1:2, mehrere Tage bei 60 °C erhitzt werden. Die Reaktionslösung färbt sich dunkelblau bzw. graublau und beide Verbindungen (**68** und **69**) fallen in Form von grün glänzenden Kristallen aus, die in 98 % und 58 % Ausbeute isoliert werden. **68** und **69** zersetzen sich bei hohen Temperaturen (**68**: 300 °C; **69**: 275 °C).

Die Komplexe sind unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in THF und erweisen sich als sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. In den Massenspektren konnten keine Molekülpeaks gefunden werden. Die **Abbildung 3-19** zeigt die Synthese der drei erhaltenen Verbindungen. Dabei handelt es sich um tetranukleare Komplexe mit einer 1:1-Zusammensetzung von Titanfragment und Brückenligand, mit der Oxidationsstufe +III.

Im Unterschied zu den meisten durch Selbstorganisation synthetisierten Komplexen der späten Übergangsmetalle, sind die molekularen Vierecke neutral und nicht kationisch.^[85, 99] Gleiches trifft auf die 2010 im Arbeitskreise BECKHAUS synthetisierten molekularen Vierecke zu.^[15] **Abbildung 3-20** zeigt den Syntheseweg der tetranuklearen Komplexe **29** und **28**. Diese wurden durch Umsetzung mit dem Acetylenkomplex **26** und Imidazol (**22**) bzw. Benzimidazol (**24**) (wurden in **Kapitel 3.1.2.1** vorgestellt) erhalten. Es handelt sich um analoge Verbindungen, ohne einen Substituenten am Cyclopentadienylring. Sie sind in Form und Struktur vergleichbar mit den neu erhaltenen Komplexen **70**, **69** und **68**.

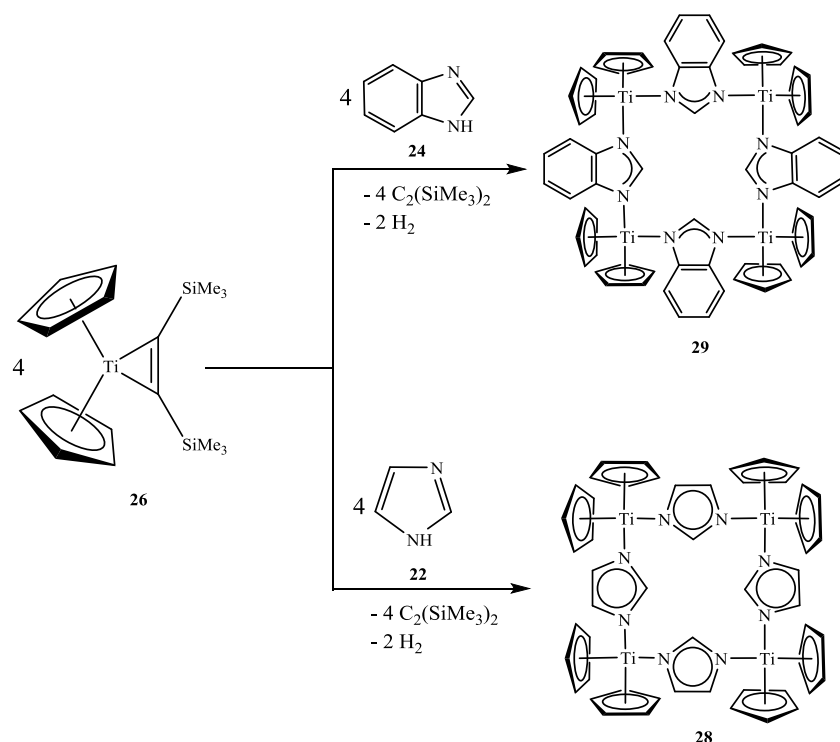


Abbildung 3-20: Darstellung der tetranuklearen Komplexe **28** und **29**.

Die neuen Komplexe (**68**, **69**, **70**) sind nicht besser löslich als ihre Analoga (**28**, **29**) mit unsubstituierten Cp-Ringen. Es zeigt sich aber, dass der Komplex **68** mit Diphenylsubstituenten nahezu unlöslich ist und sogar aus THF auskristallisiert. Während das bei **69** erst bei Zugabe von *n*-Hexan möglich ist.

Überraschenderweise führt die Umsetzung von **41** mit Imidazol (**22**) zu dem tetranuklearen Komplex **70** und nicht, wie anfänglich vermutet zu einem trinuklearen Komplex ähnlich **64** (**Kapitel 3.1**). Ebenso wurden keine neuen Bindungsknüpfungen an den α -Kohlenstoffatomen der Imidazolliganden beobachtet (s.a. **Kapitel 5**).

3.2.2.2 Molekülstrukturen von 68, 69 und 70

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle für die Komplexe **69** und **68** (Abbildungen 3-22 und 3-23) werden nach einem Monat aus einer verdünnten Benzollösung bei 60 °C gewonnen. Verbindung **69** kristallisiert aus Benzol mit 8.5 Molekülen Benzol pro Elementarzelle und **68** mit drei Molekülen Benzol pro Elementarzelle in der Raumgruppe *P*-1. Aus Cyclohexan werden bei 60 °C nach zwei Monaten geeignete Kristalle für **70** (Abbildung 3-21) erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *P*-1 mit drei Molekülen Cyclohexan pro Elementarzelle. Für die Komplexe (**68**, **69**, **70**) sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel unter **Tabelle 3-4** aufgelistet.

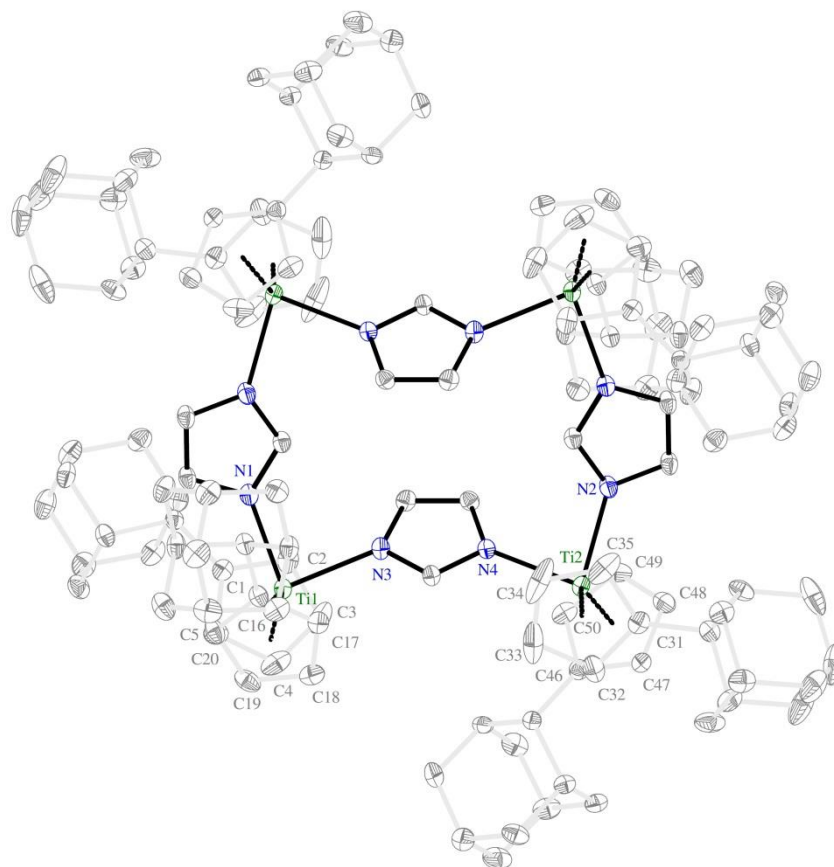


Abbildung 3-21: Molekülstruktur von **70** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–N(1) 2.1676(12), Ti(1)–N(3) 2.2380(12), Ti(2)–N(2) 2.1780(13), Ti(2)–N(4) 2.2037(12), N(1)–Ti(1)–N(3) 87.55(5), N(2)–Ti(2)–N(4) 84.82(5), Ct(1)–Ti(1)–Ct(2) 132.61, Ct(3)–Ti(2)–Ct(4) 133.62 (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5), Ct(2) = Schwerpunkt C(16)–C(20), Ct(3) = Schwerpunkt C(31)–C(35), Ct(4) = Schwerpunkt C(46)–C(50)).

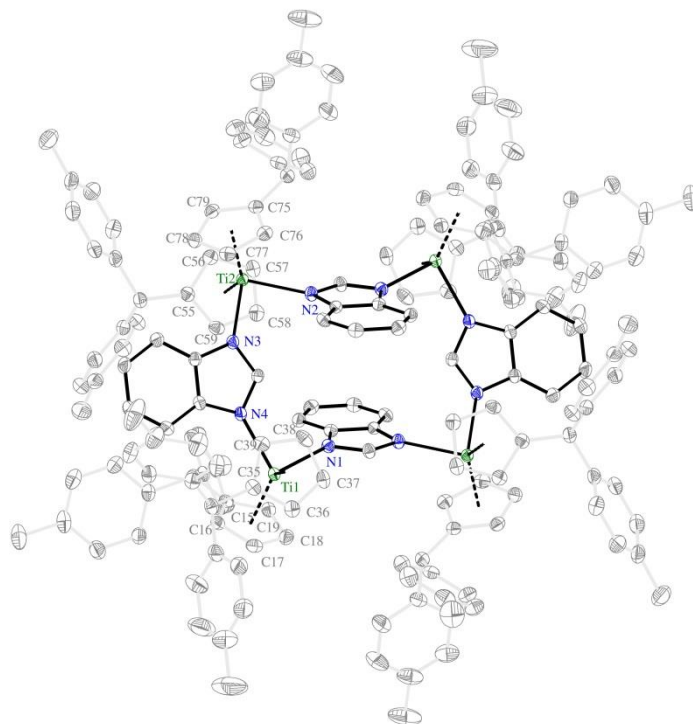


Abbildung 3-22: Molekülstruktur von **69** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–N(4) 2.2192(19), Ti(1)–N(1) 2.255(2), Ti(2)–N(2) 2.227(2), Ti(2)–N(3) 2.2398(19), N(4)–Ti(1)–N(1) 85.58(7), N(2)–Ti(2)–N(3) 84.85(7), Ct(1)–Ti(1)–Ct(2) 131.67, Ct(3)–Ti(2)–Ct(4) 134.09 (Ct(1) = Schwerpunkt C(15)–C(19), Ct(2) = Schwerpunkt C(35)–C(39), Ct(3) = Schwerpunkt C(55)–C(59), Ct(4) = Schwerpunkt C(75)–C(79)).

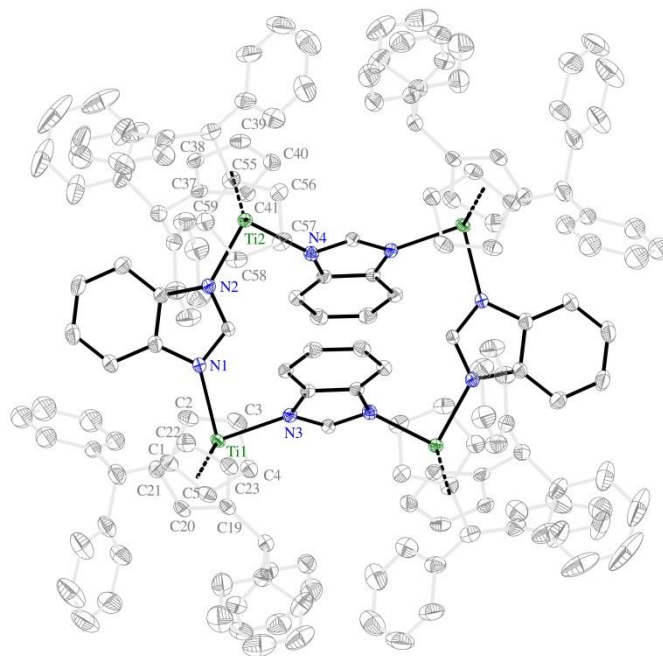


Abbildung 3-23: Molekülstruktur von **68** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–N(1) 2.2251(19), Ti(1)–N(3) 2.2414(18), Ti(2)–N(2) 2.1855(19), Ti(2)–N(4) 2.2364(19), N(1)–Ti(1)–N(3) 83.53(7), N(2)–Ti(2)–N(4) 88.90(7), Ct(1)–Ti(1)–Ct(2) 131.86, Ct(3)–Ti(2)–Ct(4) 134.85 (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5), Ct(2) = Schwerpunkt C(19)–C(23), Ct(3) = Schwerpunkt C(37)–C(41), Ct(4) = Schwerpunkt C(55)–C(59)).

In **Abbildung 3-24** sind die Molekülstrukturen der molekularen Vierecke gezeigt, der Übersicht halber ohne substituierte Cyclopentadienylliganden. In allen drei Komplexen befinden sich die Titanatome in einer Ebene, infolgedessen besitzen sie eine nahezu ideale viereckige Geometrie. Das von den Titanatomen gebildete imidazolverbrückte Quadrat **70** besitzt eine Kantenlänge von 6.36 Å. Die benzimidazolverbrückten Rechtecke **68** und **69** weisen ähnliche Kantenlängen auf (**69**: 6.43 Å, 6.31 Å; **68**: 6.25 Å, 6.36 Å). Die durchschnittlichen Winkel am Titan weichen mit 86.2 °, 85.2 ° und 86.2 ° vom idealen 90 °-Winkel ab (s.a. **Kapitel 4**). Weiter besitzen die drei Komplexe ähnliche Ti–N-Abstände, die im Schnitt mit 2.2 Å im bislang beobachteten Bereich liegen. Analog zu den bisherigen Titankomplexen kann in den tetranuklearen Komplexen (**68**, **69**, **70**) ebenfalls eine verzerrt tetraedrische Geometrie am Titanzentrum vorgefunden werden. Die sterisch anspruchsvollen Reste an den Cyclopentadienylringen zeigen vom Innern der Rechtecke weg und ordnen sich über bzw. unter der Ti/Ti/Ti-Ebene an. Wie Anhand der Molekülstrukturen (**Abbildung 3-21**, **3-22** und **3-23**) zu erkennen ist, ist die Ausrichtung in den Komplexen sehr ähnlich. Die Winkel zwischen Ct–Ti–Ct liegen bei ca. 133 ° und sind im erwarteten Bereich für Metallocenverbindungen^[97] und vergleichbar mit den Winkeln der anderen tetranuklearen Komplexe dieser Arbeit.

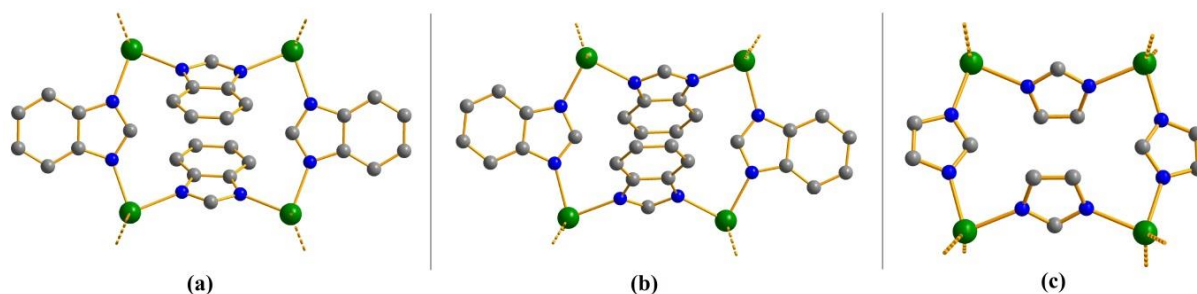


Abbildung 3-24: Molekülstrukturen der tetranuklearen Komplexe **68** (a), **69** (b) und **70** (c) (ohne substituierte Cp-Liganden).

In den benzimidazolverbrückten Komplexen (**68**, **69**) sowie dem imidazolverbrückten Komplex (**70**) sind die Heterocyklen planar und zeigen keine grundlegenden Veränderungen zum freien Liganden. Die Imidazolringe im molekularen Quadrat **70** richten sich ähnlich aus wie die Benzimidazolringe der Komplexe **69** und **68**. Die Ringe liegen annähernd in der Ti/Ti/Ti-Ebene und sind aus dieser um 28.1 ° und 33.8 ° herausgedreht. Überdies befinden sich zwei Imidazolmoleküle parallel einander gegenüber, während die zwei anderen sich quasi gespiegelt gegenüberliegen.

In **Abbildung 3-24** und unter anderem anhand der Strukturdaten in **Tabelle 3-4** ist deutlich zu erkennen, dass die beiden benzimidazolverbrückten Verbindungen (**68**, **69**) sich allein durch die Substituenten am Cp-Liganden unterscheiden. Die Benzimidazolringe in **69** sind aus der Ti/Ti/Ti-Ebene um 38.5 ° und 120.3 ° herausgedreht und in **68** um 33.1 ° und 117.4 °. Dabei liegen sich zwei Liganden parallel gegenüber und befinden sich annähernd in der Ebene. Die anderen beiden Benzimidazolmoleküle stehen gewissermaßen senkrecht zu der Ti/Ti/Ti-Ebene. Für Komplex **65** (**Kapitel 3.1.2**) ist die gleiche räumliche Anordnung der *N*-Heterocyclen zu beobachten.

Tabelle 3-4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **70**, **69** und **68**.

	Komplex 70	Komplex 69	Komplex 68
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Ti...Ti-Abstand [Å]	6.36	6.43	6.25
	6.36	6.31	6.36
	6.36		
	6.36		
Ti...Ti...Ti-Winkel [°]	89.9	89.9	84.5
	90.1	90.0	95.5
	89.9	89.0	84.5
	90.1	89.9	95.5
Σ Ti...Ti...Ti [°]	360	360	360
Ti–N-Abstände [Å]	2.1676(12)	2.2192(19)	2.2251(19)
	2.2380(12)	2.255(2)	2.2414(18)
	2.1780(13)	2.227(2)	2.1855(19)
	2.2037(12)	2.2398(19)	2.2364(19)
Ø Ti–N-Abstand [Å]	2.20	2.23	2.22
N–Ti–N-Winkel [°]	87.55(5)	85.58(7)	83.53(7)
	84.82(5)	84.85(7)	88.90(7)
Ø N–Ti–N-Winkel [°]	86.2	85.2	86.2
Ti–Ct-Abstand [Å]	2.09	2.11	2.09
	2.11	2.11	2.09
	2.08	2.10	2.12
	2.07	2.10	2.12
Ø Ti–Ct-Abstand [Å]	2.09	2.10	2.11
Ct–Ti–Ct-Winkel [°]	132.6	131.7	131.9
	133.6	134.1	134.8
Ø Ct–Ti–Ct-Winkel [°]	133.1	132.9	133.3

3.2.3 Alternative Syntheseroute zum molekularen Viereck 65

3.2.3.1 Umsetzung des Hydridkomplexes 41 mit Benzimidazol (24)

Wird eine Suspension bestehend aus Benzimidazol (**24**) und dem Hydridkomplex **41** (1:2 Stöchiometrie) mehrere Tage bei 60 °C erhitzt, kristallisieren grün glänzende Kristalle aus der dunkelblauen Reaktionslösung aus. Diese werden in 58 % Ausbeute isoliert und sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Ist die Verbindung auskristallisiert, erweist sie sich als sehr unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in THF. Des Weiteren wird ein Zersetzungspunkt bei ca. 250 °C beobachtet.

Die Verbindung konnte bislang nicht mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden, da die bis dato isolierten Einkristalle sich als nicht geeignet erwiesen haben. Nachfolgende Untersuchungen (**Kapitel 3.2.3.2**) haben allerdings ergeben, dass es sich um das molekulare Viereck **65** (**Kapitel 3.2.2**) handelt. In den folgenden Diskussionen wird, zur besseren Unterscheidung der beiden Syntheserouten, das Produkt aus der Umsetzung mit dem Hydridkomplex **41** als „Verbindung **71**“ bezeichnet (**Abbildung 3-25**).

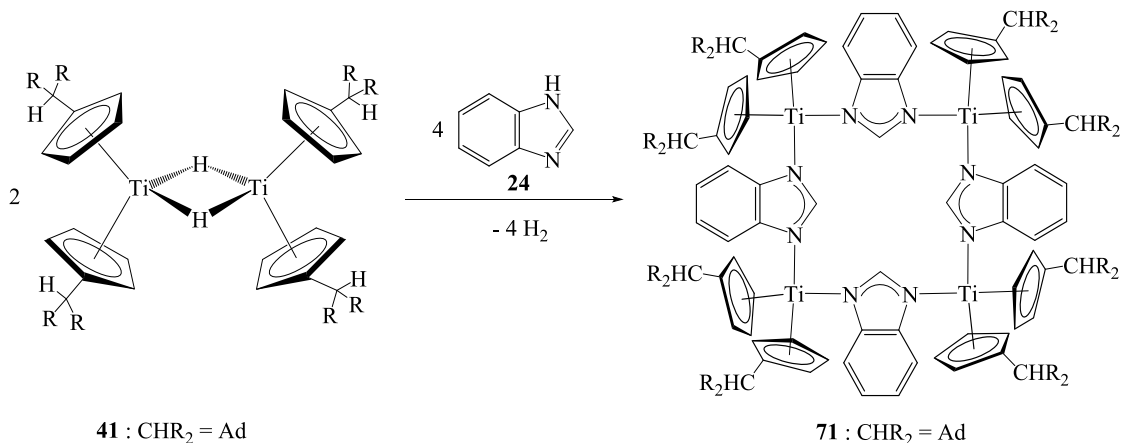


Abbildung 3-25: Umsetzung des Hydridkomplexes **41** mit Benzimidazol **24**.

3.2.3.2 Vergleichende Diskussion des tetranuklearen Komplexes 71 (65)

71 und **65** zeigen die gleiche optische Ähnlichkeit, kristallisieren in Form grün glänzender Kristalle aus und besitzen die gleichen Löslichkeitseigenschaften. Allerdings ist das typisch für die bisher erhaltenen mehrkernigen Titankomplexe der Oxidationsstufe +III. Eine weitere Charakterisierung ist anhand von massenspektrometrischen Daten möglich. Wie erwartet kann kein Molekülpeak gefunden werden, allerdings typische Fragmente. Die **Tabelle 3-5** zeigt die Gegenüberstellung ausgewählter Peaks bzw. Fragmente der Verbindung **65** und **71**.

Tabelle 3-5: Ausgewählte spektrometrische Daten (EI, 70 eV) der Verbindungen **65** und **71**.

Fragment	Komplex 65		Komplex 71	
	Peak <i>m/z</i>	Intensität [%]	Peak <i>m/z</i>	Intensität [%]
$[(\text{AdCp})_2\text{Ti-C}_7\text{H}_5\text{N}_2)_2 - 2\text{H}]^+$	1124.4	26.6	1124.1	23.0
$[(\text{AdCp})_2\text{Ti-C}_7\text{H}_5\text{N}_2]^+$	563.1	58.4	563.1	54.5
$[(\text{AdCp})_2\text{Ti}]^+$	446.3	100.0	446.1	100.0
$[(\text{AdCp}) + \text{H}]^+$	200.2	24.6	200.1	23.9

Der Vergleich der spektrometrischen Daten untermauert die Vermutung, dass es sich bei **65** und **71** um ein und dieselbe Verbindung handelt. In beiden Spektren kann bei *m/z* 1124.4 bzw. 1124.1 das monomere Fragment detektiert werden und die charakteristischen Fragmente $[(\text{AdCp})_2\text{Ti-C}_7\text{H}_5\text{N}_2]^+$, $[(\text{AdCp})_2\text{Ti}]^+$ und $[(\text{AdCp}) + \text{H}]^+$ mit annähernd gleicher Intensität.

Des Weiteren wurde die Verbindung mittels Thermogravimetrie (TG) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) charakterisiert. Im Zuge dieser thermoanalytischen Methoden können physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz bzw. eines Substanzgemisches als Funktion der Temperatur (oder Zeit) detektiert werden. Mithilfe der TG-Messung wird die Gewichtsänderung (Massenverlust) einer Probe während eines vorgegebenen Temperaturänderung/Zeit-Programms bestimmt. Die dynamische Differenzkalorimetrie ist ein Messverfahren zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von Materialien. Es werden Differenzen von Wärmeströmen zwischen einer Probe und einer Referenzprobe während eines kontrollierten Temperaturprogrammes gemessen.

Alle thermoanalytischen Messungen wurden mit der gleichen Vorschubgeschwindigkeit von 10 °C pro Minute im Temperaturfenster von 25 °C bis 1000 °C durchgeführt. Die TG- und DSC-Messungen sind unter **Abbildung 3-26** dargestellt. Anhand der TG-Kurven kann für die Verbindung eine beginnende Zersetzung bei ca. 220 °C beobachtet werden. Des Weiteren ist

der Kurvenverlauf bei beiden Proben identisch, mit ähnlichem Gesamtmassenverlust von 80 % bzw. 85 %. Die geringen Unterschiede kommen vermutlich durch anhaftendes Lösungsmittel zustande. Die abgebildeten DSC-Graphen sind relativ flach und steigen ähnlich an. Zudem konnte in beiden Messungen ein schwaches, nicht weiter charakterisierbares, endothermes Signal bei ungefähr 375 °C beobachtet werden.

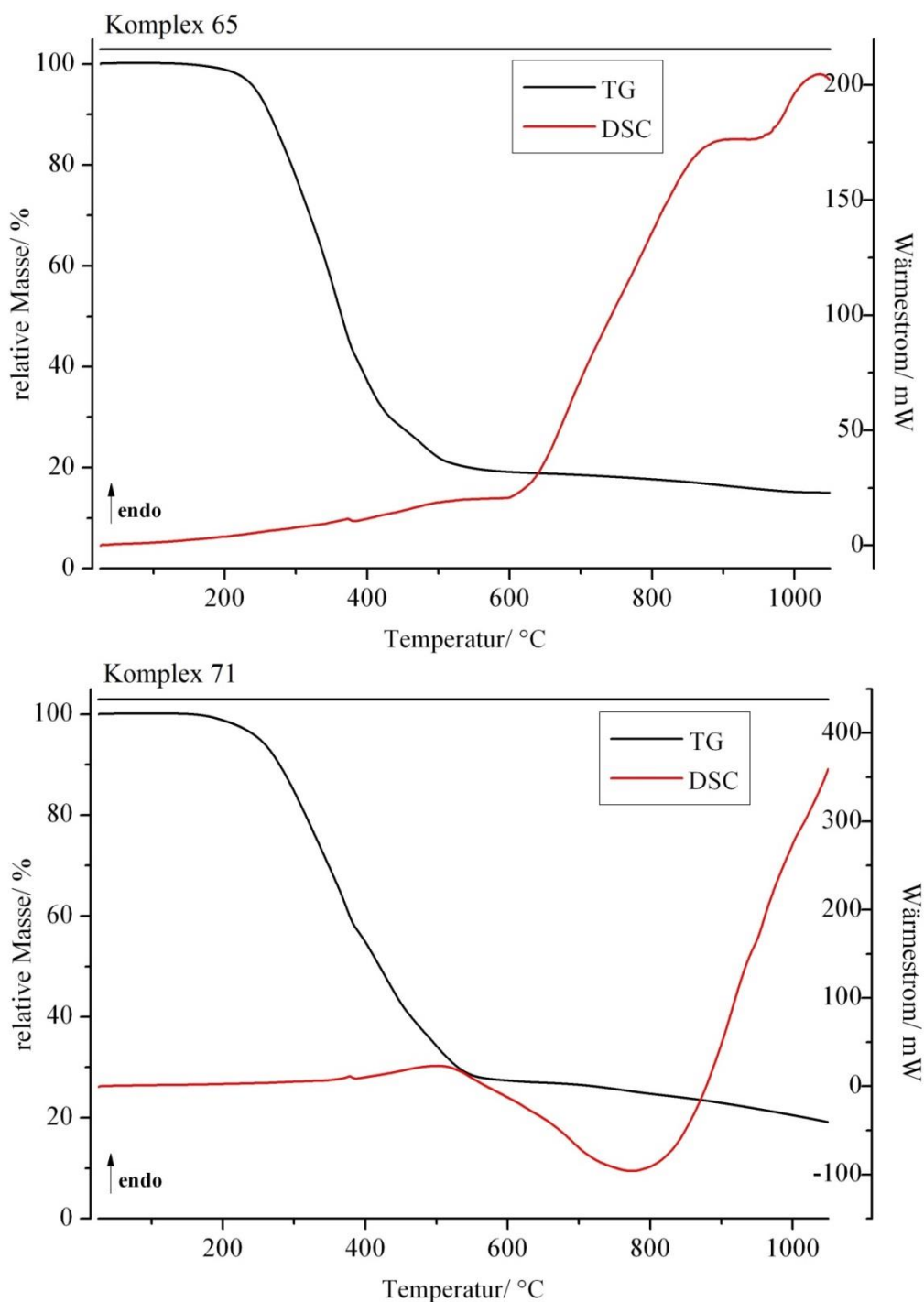


Abbildung 3-26: TG- und DSC-Diagramm von **65** (oben) und **71** (unten).

Noch eindeutiger fällt der Vergleich der aufgenommen IR-Spektren aus. Diese sind in **Abbildung 3-27** abgebildet und sind nahezu deckungsgleich. Bei dem oberen Spektrum handelt es sich um Verbindung **71** und das untere zeigt die Aufnahme von Verbindung **65**.

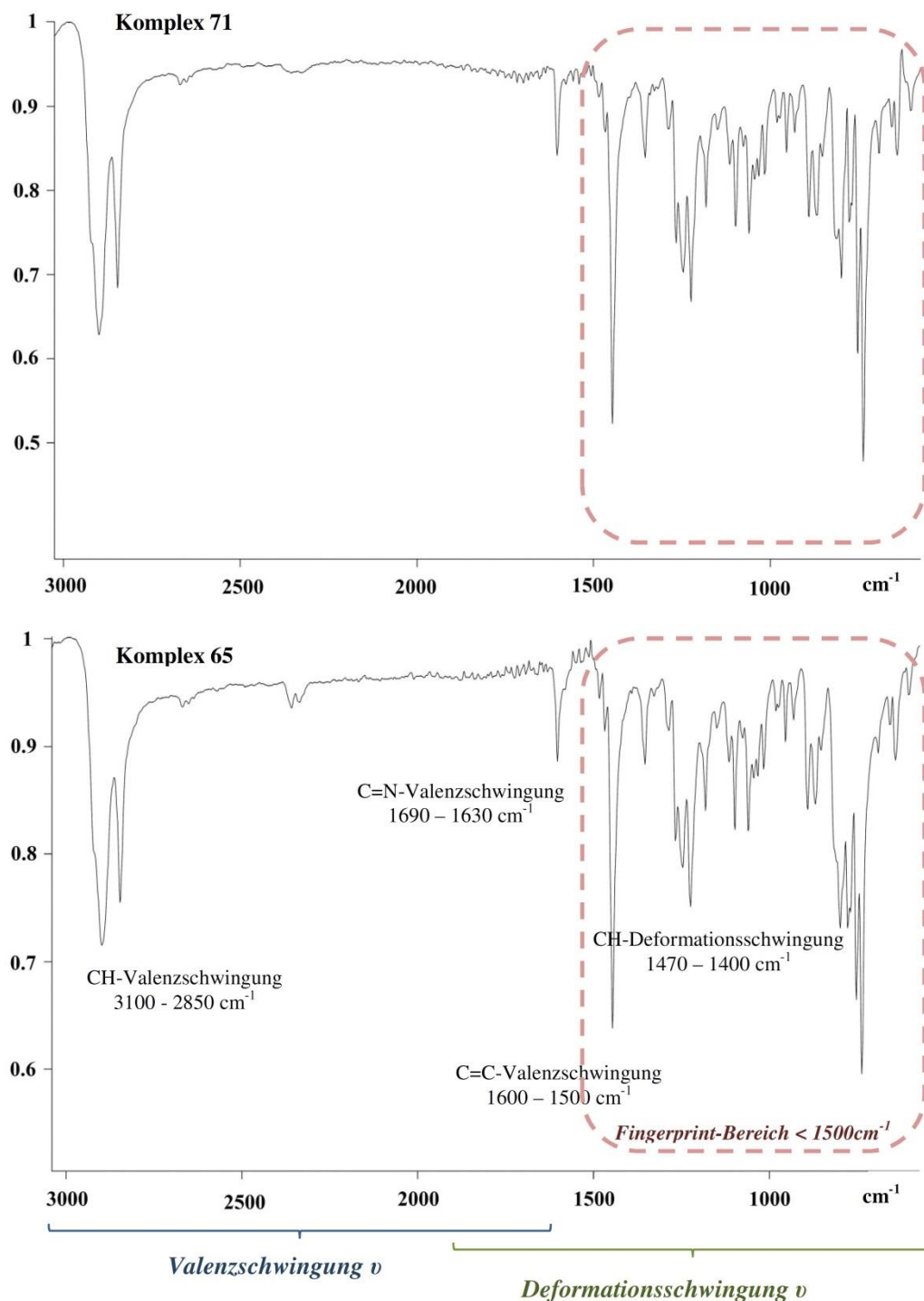


Abbildung 3-27: IR-Spektren von **71** und **65** sowie charakteristische Absorptionsbereiche.

In vielen Bereichen der präparativen Chemie wird die IR-Spektroskopie für strukturanalytische Untersuchungen genutzt. Einer der Vorteile dieser Methode ist die einfache und schnelle Identifizierung vieler funktioneller Gruppen anhand charakteristischer Absorptionsbanden. Dabei erstreckt sich der Infrarot-Spektralbereich von ca. 4000 bis 400 cm^{-1} . Für die Analyse der Spektren sind folgende Schwingungen relevant und von hohem diagnostischen Wert: Charakteristische und substanzspezifische Schwingungen sowie der Fingerprint-Bereich. Bei substanzspezifischen Schwingungen handelt es sich um gekoppelte Schwingungen (diagnostizieren einen bestimmten Strukturtyp im Molekül), diese können nicht wie charakteristische (vom Molekülrest unabhängige) Schwingungen der Bewegung einer bestimmten Atomgruppe zugeordnet werden.^[100]

Im sogenannten „*Fingerprint-Bereich*“ ($< 1500\text{ cm}^{-1}$) liegen Absorptionsbanden, die durch starke Schwingungskopplungen verursacht werden. Bereits geringfügige Änderungen in der Struktur erzeugen andere Absorptionsbanden, folglich ist dieses Absorptionsmuster typisch für eine einzelne Verbindung und dient zur Identifizierung dieser.

Das heißt, beim Vergleich zweier IR-Spektren bedeutet ein praktisch gleicher „*Fingerprint-Bereich*“, dass es sich um die gleichen Substanzen handelt.^[100-101]

3.3 Reaktionen mit Titan-Distickstoff-Komplexen

Umsetzungen der Distickstoffkomplexe (**33**, **37**, **38**) mit Imidazol (**22**) bzw. Benzimidazol (**24**) führen ebenfalls zu vergleichbaren mehrkernigen Verbindungen. Im Unterschied zu den Ausführungen in den voranstehenden Kapiteln ist zu beachten, dass für die Titankomplexe **33**, **37** und **38** formal andere Oxidationsstufen anzunehmen sind. Diese resultieren aus der Beschreibung des Pentafulvens als neutralen bzw. als dianionischen Liganden, woraus Oxidationsstufen von +I bzw. +III am Metall resultieren (**Kapitel 2.1.4**).

3.3.1 Mononukleare Komplexe (**72**, **73**, **74**)

3.3.1.1 Synthesen und Eigenschaften von **72**, **73** und **74**

Reaktionen des Distickstoffkomplexes **37** bzw. **38** mit Pyrazol (**21**) bzw. Benzimidazol (**24**) führen zu mononuklearen Verbindungen. Die Darstellung der Verbindungen **72**, **73** und **74** ist in **Abbildung 3-28** gezeigt.

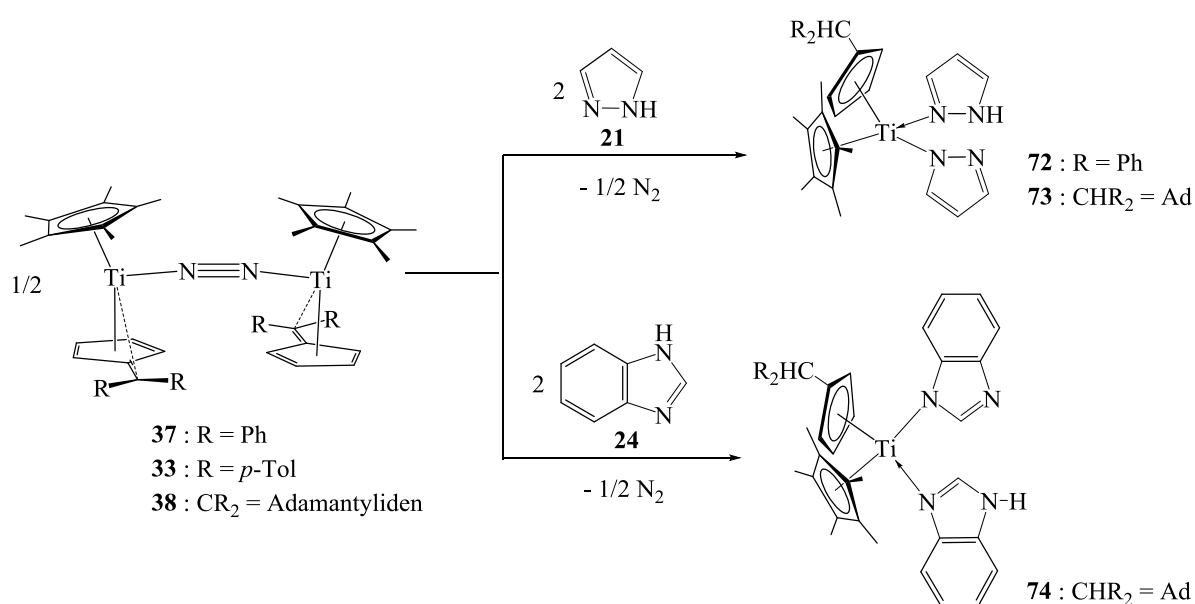


Abbildung 3-28: Darstellung der mononuklearen Verbindungen **72**, **73** und **74**.

Die erhaltenen Komplexe (**72**, **73**, **74**) sowie die Reaktionslösungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Des Weiteren weisen sie eine relativ gute Löslichkeit in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen auf. Kristalline Produkte können durch mehrwöchiges Erhitzen der Reaktionslösung bei 60 °C isoliert werden. **73** kristallisiert aus *n*-Hexan in Form von blauen Kristallen aus (60 % Ausbeute) und **74** aus Benzol in Form von grünen Kristallen (44 % Ausbeute). Die Verbindung **72** dagegen wird erst nach anschließender Lagerung über

mehrere Tage bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von nadelförmigen, hellblau glänzenden Kristallen isoliert (45 % Ausbeute). Im Vergleich zu den höhermolekularen Komplexen werden bei diesen Komplexen tiefer liegende Schmelzpunkte bzw. Zersetzungspunkte beobachtet (**73**: $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, **72**: $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, **74**: $195\text{ }^{\circ}\text{C}$ Zersetzung). Ferner sind in den EI-Massenspektren von **72** und **74** Molekülpeaks bei $m/z = 549.5$ und $m/z = 617.0$ zu erkennen. Das Spektrum von **73** zeigt keinen Molekülpeak, allerdings findet sich ein Peak bei $m/z = 449.3$, der aus dem Verlust eines Pyrazolliganden resultiert.

Bei allen drei Verbindungen handelt es sich um Titan(III)komplexe, in denen jeweils zwei Liganden an das Metallzentrum koordinieren. Dabei bindet ein Ligandenmolekül verbrückend (kovalentes Bindungsverhältnis), das andere nicht-verbrückend (datives Bindungsverhältnis) an das Titanatom. Zusätzlich kann in Komplex **74** die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Komplexen beobachtet werden. Diese entstehen zwischen der N–H-Gruppe und dem N-Atom eines weiteren Benzimidazolmoleküls im daneben liegenden Titankomplex. Ähnliches konnte 2010 bei der Umsetzung des Acetylenkomplexes **27** mit Triazol (**23**) vermerkt werden. Mit dem Unterschied, dass die Wasserstoffbrückenbildung innerhalb des Titan(III)komplexes stattfindet. Genauer gesagt zwischen der N–H-Gruppe und dem mittlerem Stickstoffatom des daneben liegenden Triazolliganden.^[15]

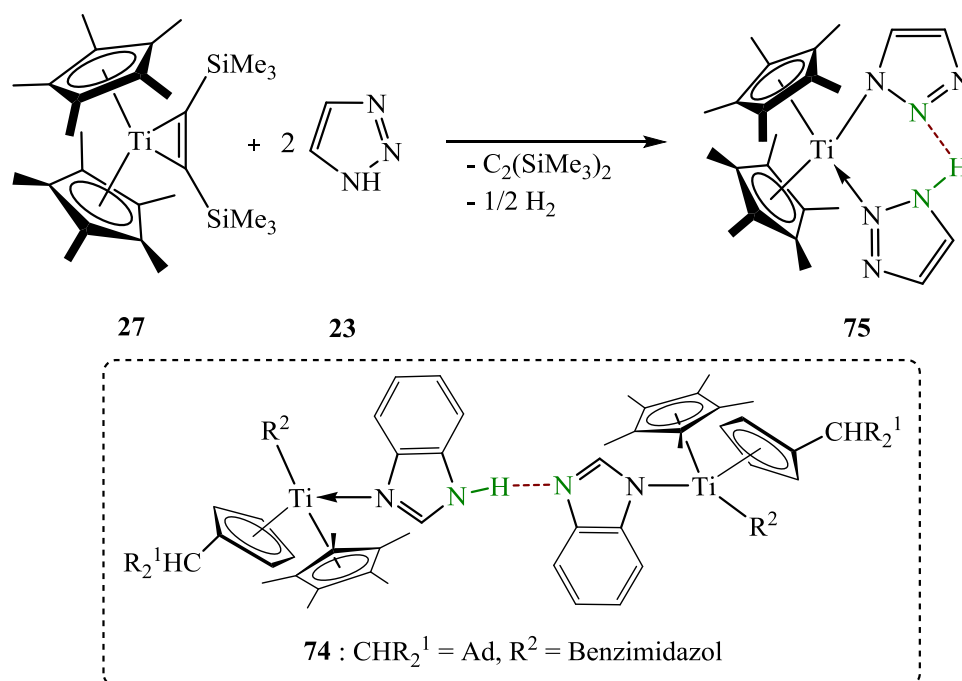


Abbildung 3-29: Formale Darstellung der Wasserstoffbrücken in den Verbindungen **75** und **74**.

3.3.1.2 Molekülstrukturen von 73, 72 und 74

Die monomeren Titankomplex **73** und **72** kristallisieren aus *n*-Hexan in der Raumgruppe $P2_1/c$. Geeignete Einkristalle von **73** werden durch Umkristallisation in *n*-Hexan bei 0 °C nach 10 Tagen erhalten. Die aus der Reaktionslösung isolierten Einkristalle von **72** sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Ferner kristallisiert **72** aus *n*-Hexan mit einem Molekül *n*-Hexan pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen sind in den **Abbildungen 3-30** und **3-31** dargestellt.

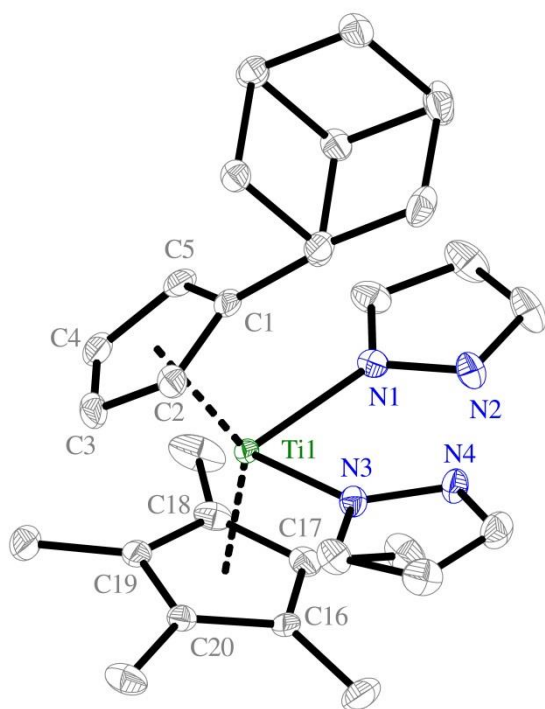


Abbildung 3-30: Molekülstruktur von **73** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–N(3) 2.2183(14), Ti(1)–N(1) 2.2222(14), N(3)–Ti(1)–N(1) 87.14(5), Ct(1)–Ti(1)–Ct(2) 135.69 (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5), Ct(2) = Schwerpunkt C(16)–C(20)).

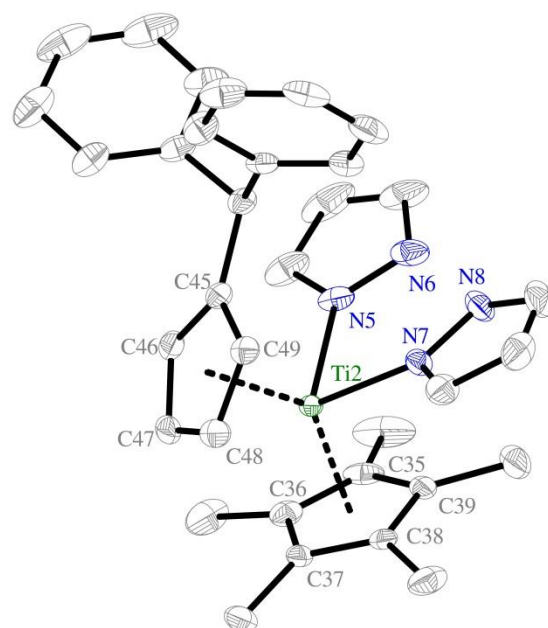


Abbildung 3-31: Molekülstruktur von **72** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–N(3) 2.1888(18), Ti(1)–N(1) 2.2099(18), N(3)–Ti(1)–N(1) 87.84(7), Ct(1)–Ti(1)–Ct(2) 136.18 (Ct(1) = Schwerpunkt C(35)–C(39), Ct(2) = Schwerpunkt C(45)–C(49)).

Der Vergleich der Molekülstrukturen zeigt, dass die beiden Titankomplexe sehr ähnlich sind und sich im Grunde nur durch den Substituenten (**73**: Adamantylrest, **72**: Diphenylrest) am Cyclopentadienylring unterscheiden. Die Heterocyclen sind planar und unverändert gegenüber dem freien Liganden. Ferner befinden sich die Pyrazolliganden nahezu in einer Ebene und liegen sich parallel gegenüber. Die Abwinkelung der Pyrazolringe aus der N/Ti/N-Ebene

ist minimal mit 2.2° und 3.1° bei **73** sowie 8.9° und 2.8° bei **72**. Die Liganden (Cp^* , CpAd , $\text{Cp}(\text{Ph})_2$) ordnen sich jeweils über bzw. unterhalb dieser Ebene an. Der Ct-Ti-Ct -Winkel beträgt 135.7° bzw. 135.9° und liegt für Metallocenverbindungen im erwarteten Bereich.^[97] Offensichtlich üben die Substituenten am Cyclopentadienylring keinen Einfluss auf die Anordnung der Pyrazolringe bzw. allgemein auf die Struktur aus. Unter **Abbildung 3-32** ist die Analogie der beiden Titankomplexe sehr gut zu erkennen.

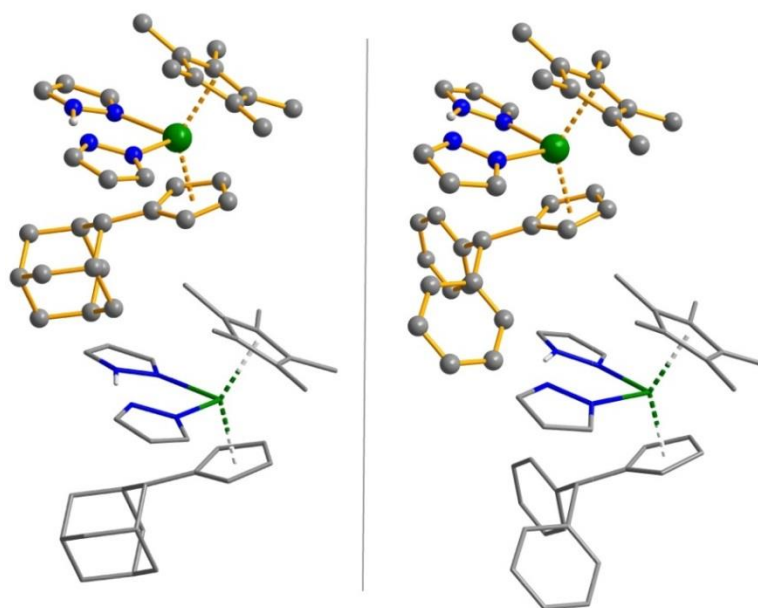


Abbildung 3-32: Molekülstruktur (Ball-Stick-Model und Sticks-Model) von **73** (links) und **72** (rechts).

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Titanverbindungen sind in **Tabelle 3-6** aufgelistet. Wie zu erwarten sind die Daten nahezu identisch. Die Ti-N -Abstände der Verbindungen **73** und **72** sind vergleichbar mit den Abständen der anderen Titan(III)komplexe aus dieser Arbeit. Sie liegen mit $2.2 \text{ \AA}$ im oberen Bereich für Ti-N -Einfachbindungen, für die ein Wert zwischen $1.92 \text{ \AA}$ bis $2.20 \text{ \AA}$ zu erwarten ist.^[92]

Die Titanzentren von **73** und **72** verfügen über eine annähernd tetraedrische Geometrie. Das Titanatom ist verzerrt tetraedrisch von dem Cp^* -, CpAd - bzw. $\text{Cp}(p\text{Tol})_2$ - und den beiden Imidazolliganden umgeben. Tetraedrisch koordinierte Metallkomplexe enthalten in ihrer Koordinationsgeometrie keine 90° -Winkel wie oktaedrisch oder quadratisch-planar koordinierte Metalleinheiten. Allerdings variieren die Winkel zwischen den zwei Liganden (L) in den tetraedrisch koordinierten Metallocenverbindungen Cp_2ML_2 und weichen oft stark vom Tetraederwinkel (109.5°) ab.^[97] So beträgt der Cl-Ti-Cl -Winkel in Cp_2TiCl_2 94.5° ^[102] und im $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ liegt der Winkel bei 83.3° ^[103]. In dem Titankomplex **75** wird ein N-Ti-N -Winkel

von 88.2 ° beobachtet^[15]. Dieser ist vergleichbar mit den Winkeln der Imidazolkomplexe **73** und **72** (87.1 ° und 87.5 °).

Tabelle 3-6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **73**, **72** und **74**.

	Komplex 73	Komplex 72	Komplex 74
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
N–N-Abstand [Å]	1.3647(18)	1.365(2)	—
	1.361(2)	1.371(2)	—
Ti–N-Abstände [Å]	2.2183(14)	2.1888(18)	2.2034(11)
	2.2222(14)	2.2099(18)	2.2489(11)
Ø Ti–N-Abstand [Å]	2.22	2.20	2.23
N–Ti–N-Winkel [°]	87.14(5)	87.84(7)	84.89(4)
Ti–Ct-Abstand [Å]	2.08	2.09	2.09
	2.08	2.09	2.13
Ct–Ti–Ct-Winkel [°]	135.7	136.2	134.3

Unter **Abbildung 3-33** ist die Molekülstruktur der Verbindung **74** dargestellt. Geeignete Einkristalle werden nach sechs Wochen aus einer verdünnten Reaktionslösung erhalten. Der Komplex kristallisiert aus Benzol in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Benzolmolekül pro Elementarzelle.

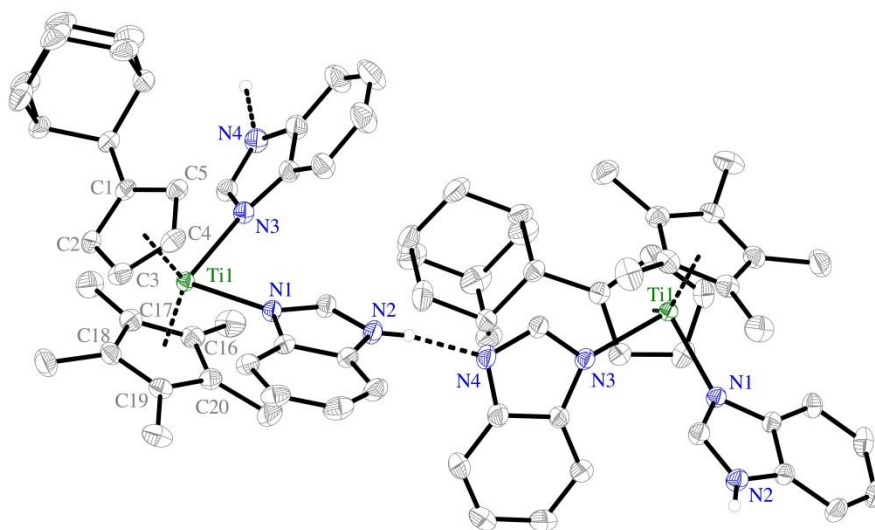


Abbildung 3-33: Molekülstruktur von **74** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–N(1) 2.2034(11), Ti(1)–N(3) 2.2489(11), N(1)–Ti(1)–N(3) 84.89(4), Ct(1)–Ti(1)–Ct(2) 134.27 (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5), Ct(2) = Schwerpunkt C(16)–C(20)).

Die Ti–N-Abstände (2.20 Å und 2.25 Å) von **74** (Tabelle 3-6) liegen im oberen Bereich von Ti–N-Einfachbindungen^[92] und sind identisch mit den gefundenen Abständen in **73** und **72**. Das Titanatom ist verzerrt tetraedrisch von dem Cp*-, CpAd- und den beiden Benzimidazol-liganden umgeben. Der N–Ti–N-Winkel ist mit 84.9 ° etwas kleiner als in den Verbindungen **73** und **72**.

Wie zuvor erwähnt, wird bei **74** die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen monomeren Einheiten beobachtet. STEINER^[104] definiert eine Wasserstoffbrücke folgendermaßen: „Eine D–H···A Wechselwirkung wird Wasserstoffbrücke genannt, wenn sie (a) eine lokale Bindung darstellt und wenn (b) D–H als Protonendonor gegenüber A (Akzeptor) reagiert.“ Prinzipiell ist eine Wasserstoffbrücke eine Wechselwirkung eines Donors (D) mit einem Akzeptor (A). Um eine Wasserstoffbrücke zu charakterisieren, werden die Bindungswinkel und Donor-Akzeptorabstände betrachtet. Das sogenannte „van-der-Waals-Grenzwert-Kriterium“ sollte dabei nicht angewendet werden. Dieses besagt, dass der H···A-Abstand deutlich kürzer ist als die Summe der van-der-Waals-Radien von Wasserstoff und Akzeptor. Es können allerdings Wasserstoffbrücken nachgewiesen werden, deren Wasserstoff-Akzeptor-Abstand (H···A) wesentlich größer ist als die Summe der van-der-Waals-Radien.^[105] Unter **Abbildung 3-34** sind schematisch die geometrischen Parameter einer Wasserstoffbrückenbindung vorgestellt.

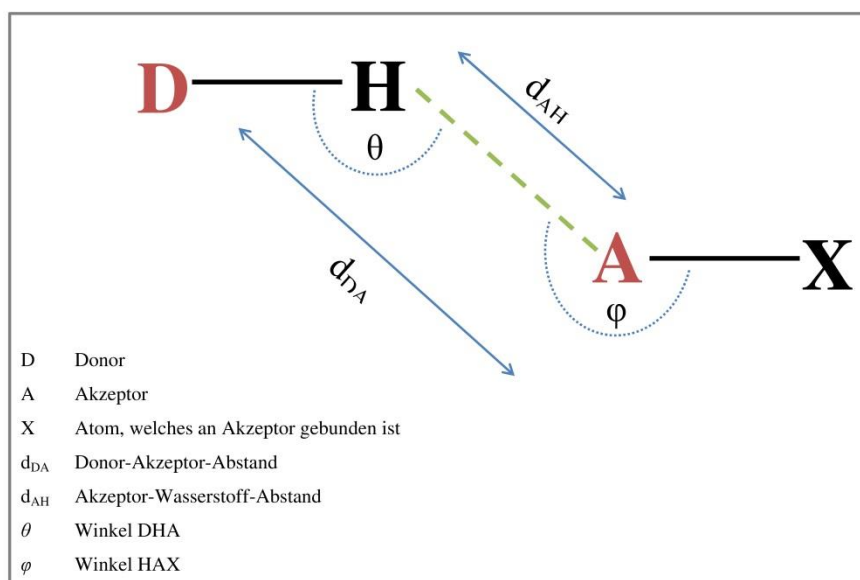


Abbildung 3-34: Geometrische Parameter einer Wasserstoffbrückenbindung.

JEFFREY^[106] unterteilt die Wasserstoffbrücken in drei Kategorien (**Tabelle 3-7**): starke, mäßig starke und schwache Wasserstoffbrücken. Starke werden hauptsächlich durch aktivierte Donoren und Akzeptoren gebildet. Einige dieser Wasserstoffbrücken sind so stark, dass sie fast den Charakter einer kovalenten Bindung haben, sodass der D–H- und der H⋯A-Abstand ungefähr gleichgroß sind.^[107] Von einer moderaten Wasserstoffbrücke spricht man, wenn die Dissoziationsenergie im Bereich von ca. 15-60 kJmol⁻¹ liegt.^[105] Diese Brücken sind in der Lage, die Packung der Kristallstruktur signifikant zu beeinflussen. Schwache Wasserstoffbrücken sind meist nicht viel stärker als van-der-Waals-Wechselwirkungen, ihre Dissoziationsenergien liegen unterhalb von 15 kJmol⁻¹.

Tabelle 3-7: Klassifizierung der Wasserstoffbrücken nach JEFFREY.

Parameter	starke H-Brücke	mittelstarke H-Brücke	schwache H-Brücke
Wechselwirkungstyp	stark, kovalent	hauptsächlich elektrostatisch	elektrostatisch/ dispersiv
Bindungsabstand H⋯A [Å]	1.2 - 1.5	1.5 - 2.2	>2.2
D–H gegenüber H⋯A	D–H ≈ H⋯A	D–H < H⋯A	D–H << H⋯A
Richtungspräferenz	stark	mäßig stark	schwach
Bindungswinkel θ [°]	170 - 180	>130	>90

Unter **Tabelle 3-8** sind die Parameter zur Klassifizierung der Wasserstoffbrücken nach JEFFREY für die monomeren Titanverbindungen aufgelistet. Demnach besitzen alle Komplexe „mittelstarke Wasserstoffbrücken“. Der Bindungsabstand zwischen H⋯A liegt bei allen Komplexen zwischen 1.5 Å und 2.2 Å, die Bindungslänge D–H ist gegenüber H⋯A kleiner, zudem sind die Bindungswinkel θ größer 130 °.

Tabelle 3-8: Parameter der Komplexe **74**, **75**, **73** und **72** zur Klassifizierung der H-Brücken.

Parameter	Komplex 74	Komplex 75	Komplex 73	Komplex 72
Bindungsabstand H⋯A [Å]	1.80	1.91	1.45	1.52
Bindungslänge D–H [Å]	0.84	0.83	1.13	1.09
D–H gegenüber H⋯A	D–H < H⋯A	D–H < H⋯A	D–H < H⋯A	D–H < H⋯A
Bindungswinkel θ [°]	168.2	151.8	161.2	157.8

Die Orientierung der Brückenliganden ist unter **Abbildung 3-35** zu sehen. Die Molekülstruktur ist einmal mit permethylierten und adamantylsubstituierten Cp-Liganden (links) und zur besseren Übersicht ohne Liganden (rechts; Ball-and-Stick bzw. Sticks-Model) dargestellt.

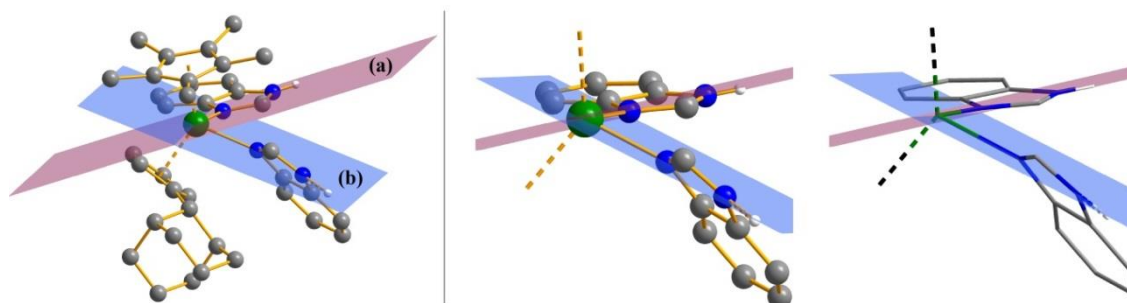


Abbildung 3-35: Orientierung der Brückenliganden in Komplex **74**. Links mit Cp^{*}- und CpAd-Liganden, rechts ohne Liganden (Ball-and-Stick bzw. Sticks-Model).

Die Heterocyclen sind planar und unverändert gegenüber dem freien Benzimidazol. Auffällig ist, dass sich die beiden Heterocyclen nicht in einer Ebene anordnen. Die Stickstoffatome des verbrückend (kovalentes Bindungsverhältnis) koordinierenden Benzimidazolliganden befinden sich mit dem Titanatom in einer Ebene ((b); blaue Ebene). Der Brückenligand ist dabei um 27.8 ° aus dieser Ebene abgewinkelt. Genauso verhält es sich bei dem nicht-verbrückend (datives Bindungsverhältnis) koordinierenden Benzimidazolring. Hier liegen die Stickstoffatome ebenfalls mit dem Titanatom in einer Ebene ((a); rote Ebene). Der Ligand ist um 14.0 ° aus dieser herausgedreht. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen beträgt 87.9 °. Die beiden substituierten Cp-Liganden ordnen sich über bzw. unterhalb der jeweiligen N/N/Ti-Ebene an.

Die **Abbildung 3-36** zeigt zwei monomere Einheiten, die über die Wasserstoffbrücke zwischen den Benzimidazolliganden verknüpft sind. Die Titanzentren befinden sich in einer Ebene. Dabei ordnen sich die beiden Benzimidazolmoleküle, welche die Wasserstoffbrücke ausbilden, unterhalb dieser Ebene an. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass ein Benzimidazolligand annähernd in der von den Monomeren aufgespannten Titan-Titan-Titan-Ebene liegt und aus dieser um 5.9 ° abkippt. Indes steht das andere Benzimidazolmolekül auf der Ebene mit einem Winkel von 77 °. Die anderen beiden Brückenliganden befinden sich ober- oder unterhalb der Ebene. Der permethylierte Cyclopentadienylring sowie der adamantylsubstituierte Cyclopentadienylligand richten sich abwechselnd jeweils unterhalb bzw. oberhalb der Titan-Titan-Titan-Ebene an.

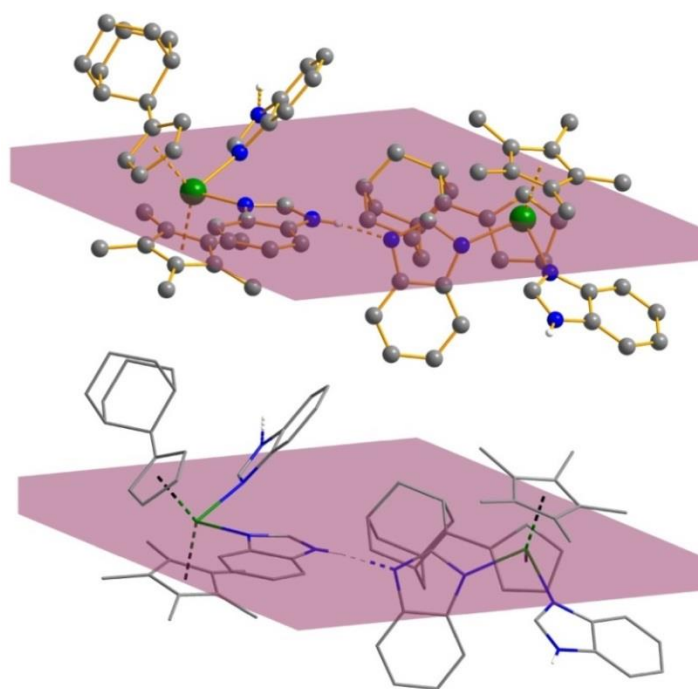


Abbildung 3-36: Molekülstruktur von **74** (Oben im Ball-and-Stick-Model, unten im Sticks-Model).

3.3.2 Mononuklearer Komplex **76** - Polymer

3.3.2.1 Synthese und Eigenschaften des Polymers (**76**)

Die Umsetzung des Distickstoffkomplexes $[(p\text{Tol})_2\text{Fv})(\text{Cp}^*)\text{TiN}]_2$ **33** mit Benzimidazol (**24**) in *n*-Hexan (Stöchiometrisches Verhältnis 1:2), führt nicht wie vermutet zu einem zu **74** analogen Monomer. Nach zweiwöchiger Lagerung bei 60 °C werden in 59 % Ausbeute, grüne Kristalle isoliert. Bei der erhaltenen Verbindung handelt es sich um ein Polymer, die formale Darstellung von **76** ist in **Abbildung 3-37** gezeigt.

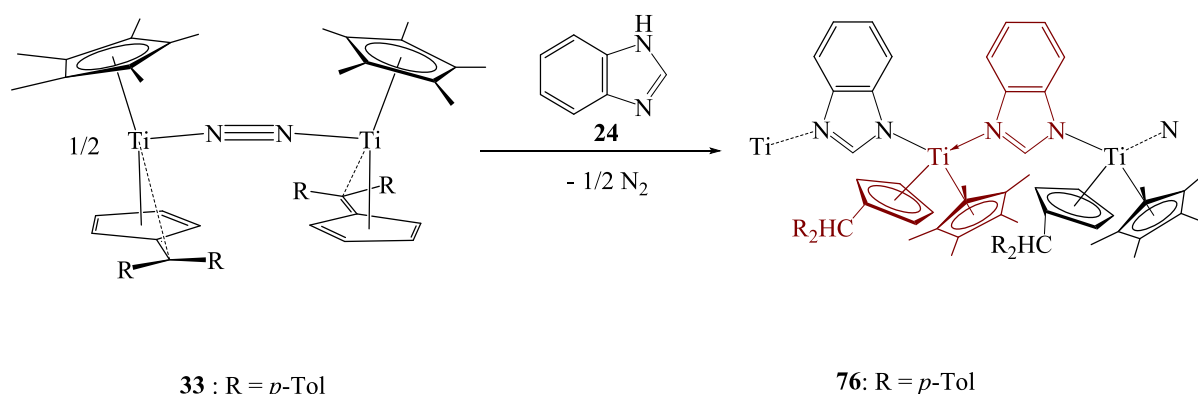


Abbildung 3-37: Formale Darstellung des Polymers **76** (*Konstitutionelle Repetiereinheit* ist rot unterlegt).

Chemische Verbindungen, die aus Ketten- oder verzweigten Molekülen (Makromolekülen) bestehen, welche sich wiederum aus gleichen oder gleichartigen Einheiten, den sogenannten „*konstitutionellen Repetiereinheiten*“ zusammensetzen, werden als Polymere bezeichnet. Anorganische Polymere enthalten in der Polymerhauptkette keine Kohlenstoffatome, sondern unter anderem Aluminium, Bor, Silicium und Übergangsmetalle.^[108]

In diesem Fall handelt es sich um ein Koordinationspolymer (**Abbildung 3-38**), eine metallorganische Verbindung, die aus Metallzentren und organischen Liganden besteht. Der Ligand weist mindestens zwei Donoratome auf und verbrückt die Metallzentren unter koordinativen Bindungen unendlich, so dass eindimensionale, zweidimensionale oder dreidimensionale Netzwerke entstehen können.^[108-109] Die Strukturvielfalt der Koordinationspolymere reicht von linearen^[110] und zickzack-artigen^[111] über helicalen^[112] bis zu leiterförmigen Strukturen. Ketten und Helices entstehen bei einem 1:1 Verhältnis (M:L).^[113] Ferner sind eine Vielzahl an Koordinationspolymeren auf Basis *N*-heterocyclischer Liganden bekannt, unter anderem mit linearem Strukturmotiv. Durch den Einsatz von 4,4'-Bipyridin (**11**) werden supramolekulare

Architekturen auf Koordinationsbasis gebildet, zum Beispiel Kupfer(I)-Polymere mit zickzack-artigem Strukturtyp $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)\}$ oder Bipyridylsilber(I)-Polymere mit helicaler Struktur.^[110-111, 114] Dabei werden Silber(I)-Zentren linear von zwei 3,6-Di(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin Liganden (pytz-Liganden) koordiniert, die entstehende lineare Kette besteht aus alternierend angeordneten Ag(I)-Zentren und pytz-Liganden.^[110]

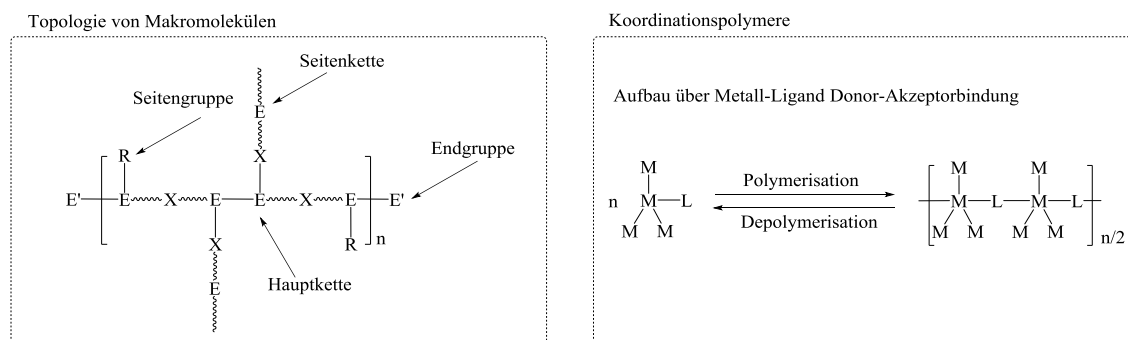


Abbildung 3-38: Topologie von Makromolekülen und formaler Aufbau von Koordinationspolymeren.

In Verbindung **76** ist die „konstitutionelle Repetiereinheit“ folgendes Fragment $[(((p\text{-Tol})_2\text{Cp})(\text{Cp}^*))\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2)]$ (in **Abbildung 3-37** rot Unterlegt). Das heißt die kleinste sich wiederholende Einheit dieses Komplexes besteht aus dem Titanatom und dem permethylierten Cyclopentadienylliganden, dem *para*-tolylsubstituierten Cyclopentadienylring sowie einem Benzimidazolmolekül. Zudem koordinieren die Brückenliganden jeweils verbrückend (kovalentes Bindungsverhältnis) als auch nicht-verbrückend (datives Bindungsverhältnis) an das Titan(III)atom. Das Polymer ähnelt in seinen Eigenschaften den in **Kapitel 3.3.1** vorgestellten Monomeren (**72**, **73**, **74**). Der Zersetzungspunkt des Polymers liegt mit 175 °C etwas niedriger als bei **74**, außerdem ist im EI-Massenspektrum ein Molekülpeak bei m/z 559.43 zu beobachten. Zudem ist **76** im Gegensatz zu den Verbindungen **72**, **73** und **74** nahezu unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in THF.

Im Bereich der *self-assembly* haben sich in den letzten Jahren polynukleare Komplexe etabliert.^[112] Ob es sich bei dem vorliegenden linearen Koordinationspolymer um ein zickzack-artiges oder helicales Strukturmotiv handelt, wird im Folgenden (**Kapitel 3.3.2.2**) erläutert.

3.3.2.2 Molekülstruktur des Polymers (76)

Unter **Abbildung 3-39** ist die Molekülstruktur der polymeren Verbindung **76** dargestellt. Geeignete Einkristalle werden nach drei Wochen direkt aus der Reaktionslösung erhalten. Die Verbindung kristallisiert aus einem *n*-Hexan/Benzol-Gemisch in der Raumgruppe $I4_1/a$ mit einem Molekül *n*-Hexan pro Elementarzelle.

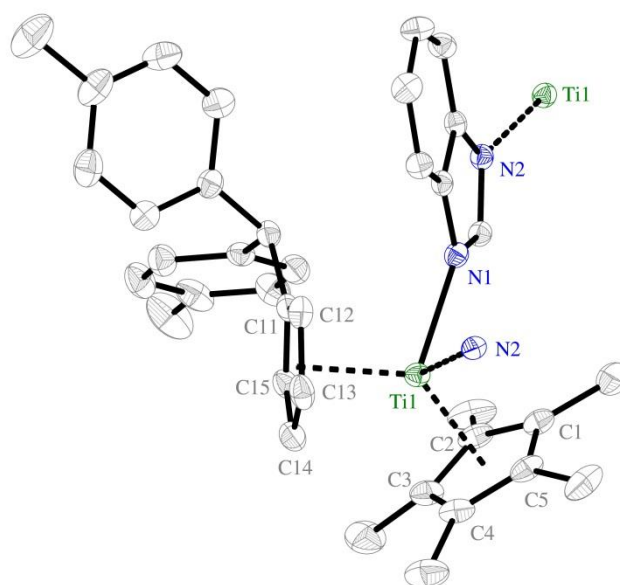


Abbildung 3-39: Molekülstruktur von **76** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–N(1) 2.2843(17), Ti(1)–N(2) 2.3214(17), N(1)–Ti(1)–N(2) 89.26(6), Ct(1)–Ti(1)–Ct(2) 128.99 (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5), Ct(2) = Schwerpunkt C(11)–C(15)).

Die Ti–N-Abstände (2.28 Å, 2.32 Å) liegen im oberen Bereich für Ti–N-Einfachbindungen^[92] und sind vergleichbar mit den gefundenen Abständen in **73**, **72** und **74** (Ø: 2.22 Å, 2.20 Å und 2.23 Å). Des Weiteren ist der Ct–Ti–Ct-Winkel mit 129.0 ° geringfügig kleiner als in den anderen bisher vorgestellten Titankomplexen, dessen ungeachtet liegt der Winkel immer noch im üblichen Bereich.^[97] Das Titanatom ist verzerrt tetraedrisch von dem permethylierten Cyclopentadienylliganden, dem *para*-tolylsubstituierten Cyclopentadienylliganden sowie den beiden Benzimidazolmolekülen umgeben, mit einem N–Ti–N-Winkel von 89.3 °.

Unter **Abbildung 3-40** ist die Molekülstruktur der konstitutionellen Repetiereinheit, im Ball-and-Stick-Model (links) und im Sticks-Model (rechts) dargestellt. Der Benzimidazolligand ist planar und unverändert zum freien Liganden. Überdies befindet sich der Brückenligand nahezu in einer Ebene mit den Titanzentren, an die er koordiniert. Aus dieser ist er um 36.6 ° herausgedreht.

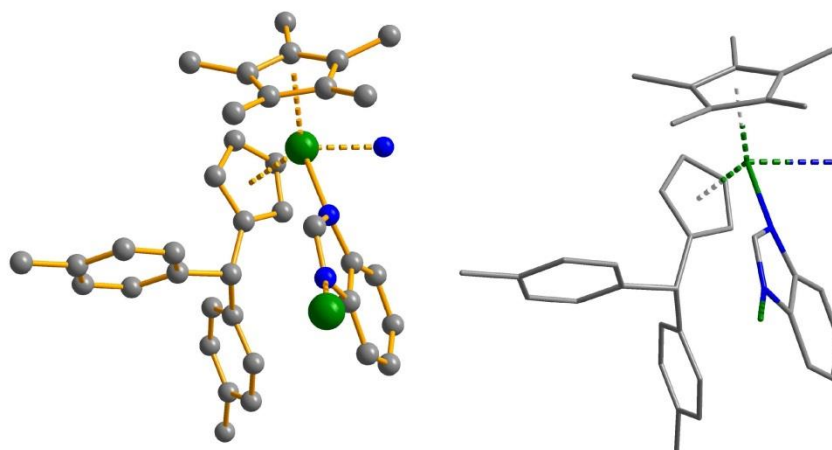


Abbildung 3-40: Molekülstruktur der konstitutionellen Repetiereinheit im Ball-and-Stick-Model und im Sticks-Model (rechts).

Unter **Abbildung 3-41** ist die Molekülstruktur der Polymerkette gezeigt. Die Titanzentren scheinen zick-zack-förmig angeordnet zu sein, darüber hinaus richten sich die substituierten Cyclopentadienylringe spiralförmig um die Titanzentren an. Die Brückenliganden befinden sich zwischen den Metalloceneinheiten und sind in unterschiedliche Richtungen orientiert.

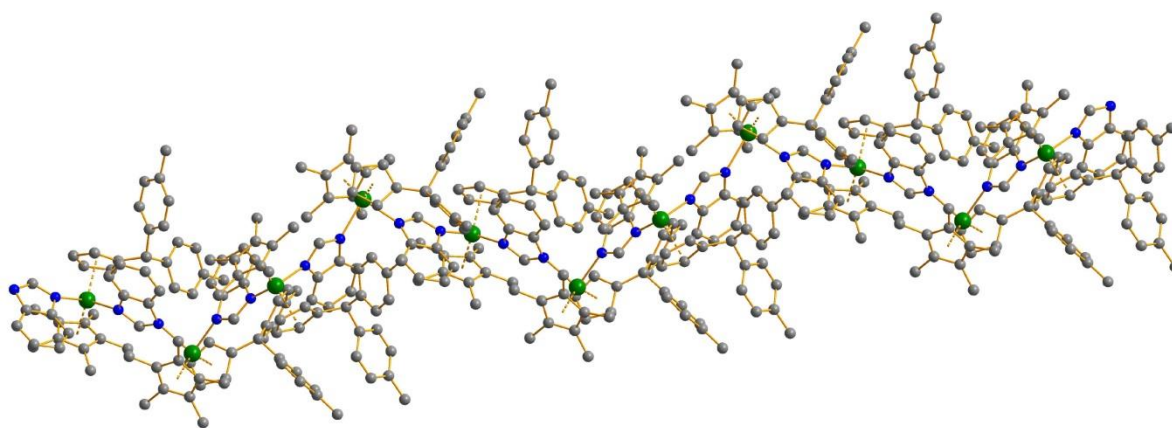


Abbildung 3-41: Molekülstruktur der Polymerkette (76).

Um die Anordnung der einzelnen Einheiten besser zu verstehen, ist in **Abbildung 3-42** die Polymerkette ohne substituierte Cyclopentadienylringe dargestellt. Allem Anschein nach erfolgt in bestimmten Intervallen eine wiederkehrende Anordnung der konstitutionellen Repetiereinheiten. Zum besseren Verständnis sind die Titanatome in **Abbildung 3-42** in unterschiedlichen Grüntönen dargestellt. Diese richten sich so aus, dass bei frontaler Betrachtung der Polymerkette (Abbildung rechts) die Titanzentren eine sternförmige Konfiguration besitzen. Die seitliche Betrachtung der Kette (Abbildung links) zeigt deutlich, dass sich diese An-

ordnung der Titanatome nach jeweils vier Titaneinheiten wiederholt. Demnach liegt vielmehr eine spiralförmige Orientierung der Metallatome vor, als eine zick-zack-förmige. Die *N*-heterocyclischen Liganden befinden sich gewissermaßen verdreht innerhalb dieser Spirale.

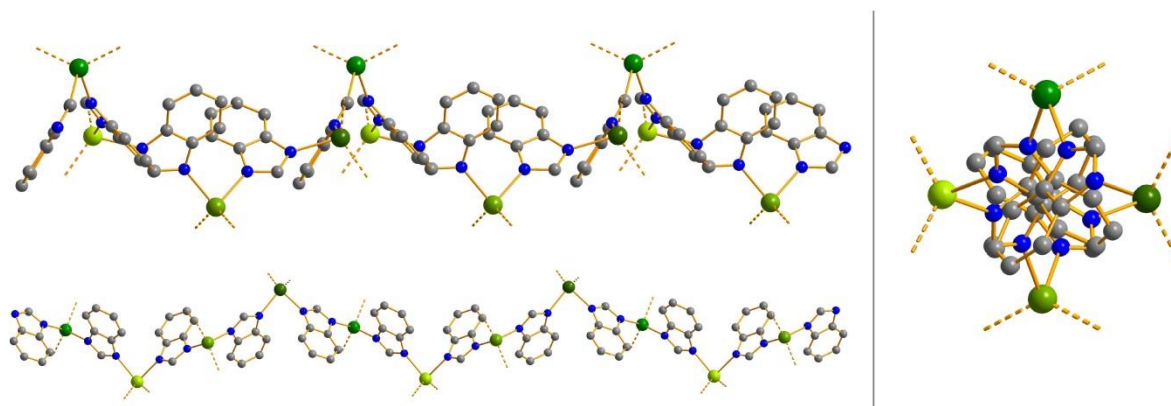


Abbildung 3-42: Molekülstruktur der Polymerkette (**76**) (links) und frontale Ansicht der Polymerkette (rechts) (ohne Cp*- und CpAd-Liganden). Die Titanzentren wurden zum besseren Verständnis in unterschiedlichen Grüntönen dargestellt.

Jedes Intervall besteht aus vier unterschiedlich ausgerichteten Titaneinheiten. Folglich sollten für die Benzimidazolmoleküle ebenfalls vier verschiedene, sich wiederholende Orientierungen beobachtet werden. Wie eingangs erläutert, befinden sich die Benzimidazolringe mit den koordinierten Titanzentren fast in einer Ebene. Die **Abbildung 3-43** zeigt die vier Titan-Benzimidazol-Titan-Ebenen. Zur besseren Übersicht sind die Titan- und Stickstoffatome in der jeweiligen Farbe der Ebene gefärbt. Die Brückenliganden stehen quasi senkrecht zueinander und orientieren sich gewissermaßen in jede Raumrichtung (vorne, hinten, oben, unten).

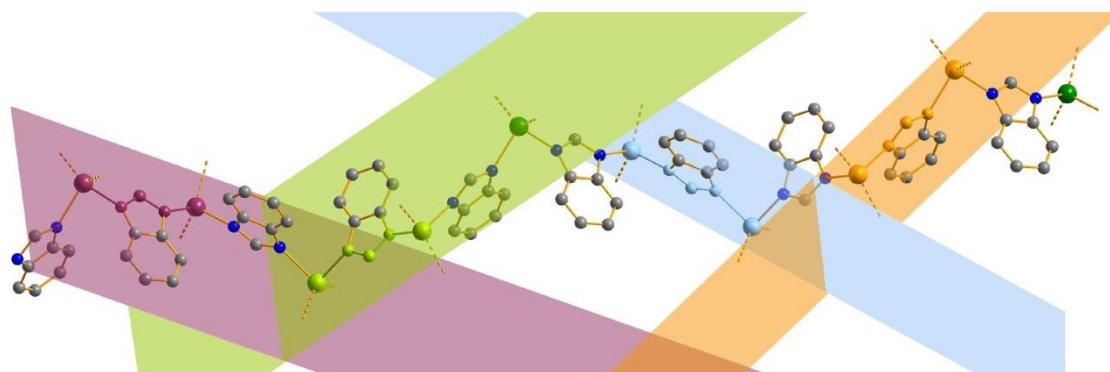


Abbildung 3-43: Räumliche Ausrichtung der Brückenliganden in **76** (ohne Cp*- und CpAd-Liganden).

3.3.3 Molekulare Vierecke (77, 78, 79)

3.3.3.1 Synthesen und Eigenschaften von 77, 78 und 79

Wird Imidazol (**22**) in einer 2:1 Stöchiometrie mit dem Distickstoffkomplexe **33**, **37** oder **38** in *n*-Hexan gelöst und mehrere Wochen bei 60 °C erhitzt färbt sich die Reaktionslösung grün und grün glänzende Kristalle fallen aus. Diese werden in 64 % (**79**), 80 % (**78**) und 88 % (**77**) Ausbeute isoliert. Die Verbindungen **78** und **77** besitzen einen Zersetzungspunkt bei 205 °C bzw. bei 215 °C. Für Verbindung **79** wird bis 300 °C kein Schmelzpunkt beobachtet. Es werden analog zu den Umsetzungen mit den Hydridkomplexen (**Kapitel 3.2.2**) molekulare Vierecke erhalten. Die Darstellung der tetranuklearen Komplexe (**77**, **78**, **79**) ist in **Abbildung 3-44** gezeigt.

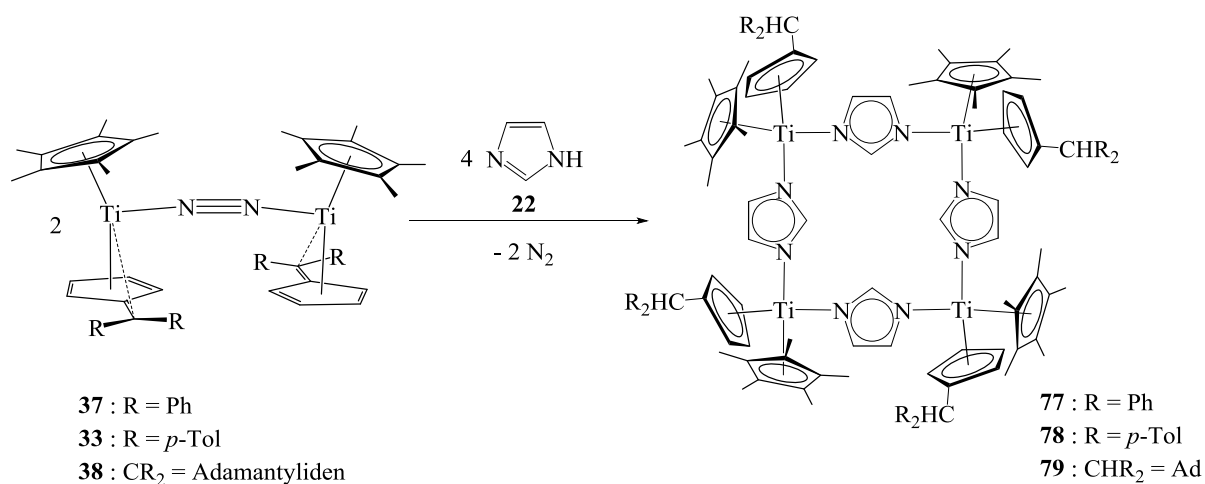


Abbildung 3-44: Darstellung der tetranuklearen Komplexe **77**, **78** und **79**.

Die Titankomplexe (**77**, **78**, **79**) besitzen ähnliche Eigenschaften wie die in **Kapitel 3.2.2** vorgestellten molekularen Vierecke (**68**, **69**, **70**). Die Oxidationsstufe ist +III und die Verbindungen setzten sich 1:1 aus Titanfragment und Brückenligand zusammen. Die Löslichkeit ist gegenüber den analogen Komplexen **28** und **29**, mit unsubstituierten Cp-Ringen, unverändert. Sie sind genauso unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in THF. Zudem sind sie luft- und feuchtigkeitsempfindlich und weisen in den Massenspektren keine Molekülpeaks auf.

Der tetranukleare Titan(II)komplex **31** wurde 2004 aus dem Distickstoffkomplex **33** mit 4,4'-Bipyridin in THF oder Toluol erhalten. Durch Zugabe von *n*-Hexan kristallisieren rot metallisch glänzende Kristalle aus. Dabei hat ein Angriff des exocyclischen Kohlenstoffatoms

des Fulvens auf das α -Kohlenstoffatom des Liganden (**11**) stattgefunden. Die Darstellung des Komplexes nach KRAFT ist in **Abbildung 3-45** gezeigt. Die ehemaligen Fulvenfünfringe koordinieren als η^5 -Cyclopentadienylligand an das Titan.^[16]

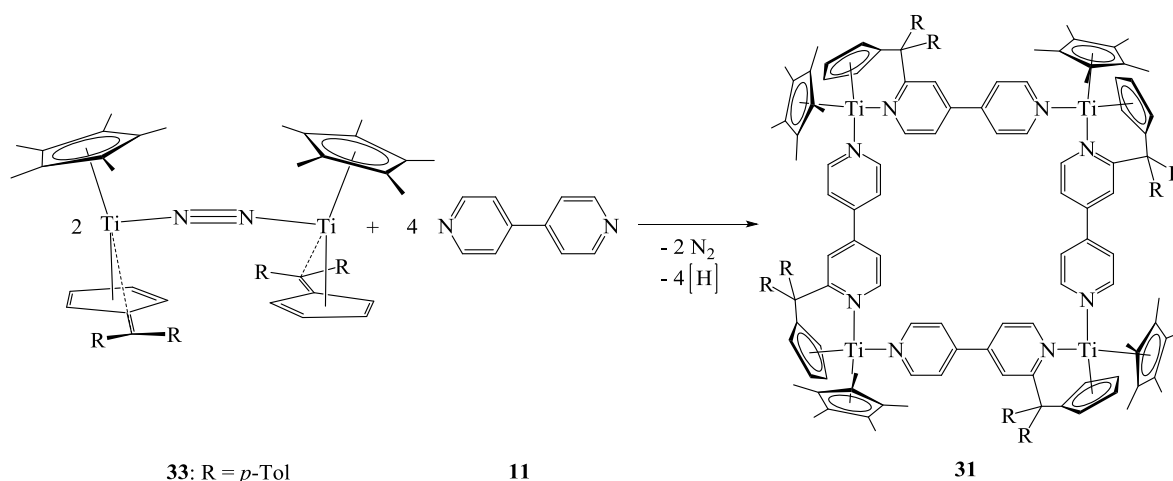


Abbildung 3-45: Darstellung der Verbindung **33** aus dem N₂-Komplex **31**, nach KRAFT.

In **Kapitel 3.1.1** wird ein ähnliches Reaktionsverhalten beschrieben. Die Umsetzung des Bis(pentafulven)komplexes **34** mit Imidazol führt zu einer Bindungsknüpfungen an den α -Kohlenstoffatomen eines Imidazolliganden. (s.a. **Kapitel 5**). Die Reaktionen der Distickstoffkomplexe mit Imidazol weisen keinen Angriff des exocyclischen Kohlenstoffatoms des Fulvens auf das α -Kohlenstoffatom des Liganden auf.

3.3.3.2 Molekülstrukturen von **77**, **78** und **79**

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Komplexe **78** und **77** (**Abbildungen 3-47 und 3-48**) konnten direkt aus einer *n*-Hexan/Benzollösung bei 60 °C gewonnen werden. Beide Verbindungen kristallisieren mit einem Molekül Benzol pro Elementarzelle in der Raumgruppe *Cc*.

Für **79** (**Abbildung 3-46**) wurden nach drei Monaten bei 60 °C geeignete Kristalle erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *P2₁/c* ohne Lösungsmittelmoleküle.

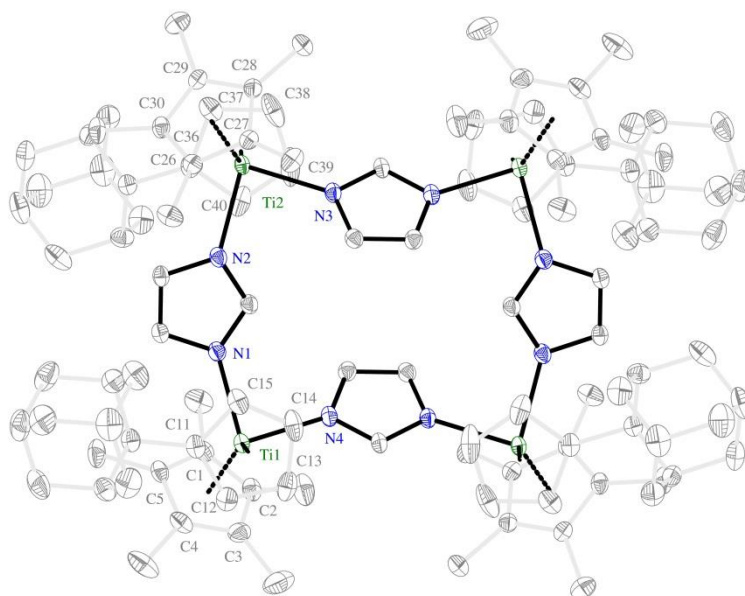


Abbildung 3-46: Molekülstruktur von **79** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–N(1) 2.1868(13), Ti(1)–N(4) 2.2227(12), Ti(2)–N(2) 2.1894(13), Ti(2)–N(3) 2.2349(12), N(1)–Ti(1)–N(4) 86.05(5), N(2)–Ti(2)–N(3) 86.65(5), Ct(1)–Ti(1)–Ct(2) 136.09, Ct(3)–Ti(2)–Ct(4) 135.67 (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5), Ct(2) = Schwerpunkt C(11)–C(15), Ct(3) = Schwerpunkt C(26)–C(30), Ct(4) = Schwerpunkt C(36)–C(40)).

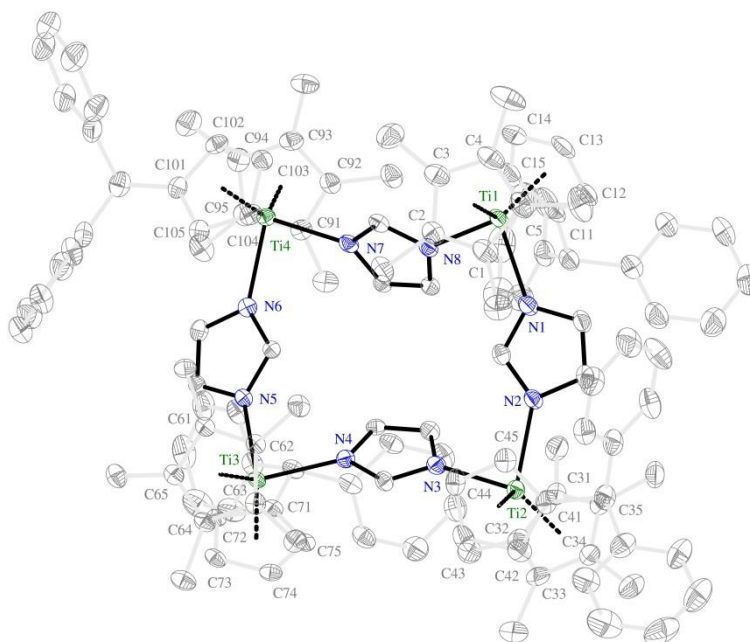


Abbildung 3-47: Molekülstruktur von **77** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–N(8) 2.203(3), Ti(1)–N(1) 2.207(3), Ti(2)–N(3) 2.216(3), Ti(2)–N(2) 2.218(2), Ti(3)–N(4) 2.202(2), Ti(3)–N(5) 2.220(2), Ti(4)–N(6) 2.219(2), Ti(4)–N(7) 2.226(3), N(8)–Ti(1)–N(1) 86.25(9), N(3)–Ti(2)–N(2) 83.95(9), N(4)–Ti(3)–N(5) 88.18(9), N(6)–Ti(4)–N(7) 84.31(9), Ct(1)–Ti(1)–Ct(2) 133.74, Ct(3)–Ti(2)–Ct(4) 132.86, Ct(5)–Ti(3)–Ct(6) 133.98, Ct(6)–Ti(4)–Ct(8) 133.31 (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5), Ct(2) = Schwerpunkt C(11)–C(15), Ct(3) = Schwerpunkt C(31)–C(35), Ct(4) = Schwerpunkt C(41)–C(45), Ct(5) = Schwerpunkt C(61)–C(65), Ct(6) = Schwerpunkt C(71)–C(75), Ct(7) = Schwerpunkt C(91)–C(95), Ct(8) = Schwerpunkt C(101)–C(105)).

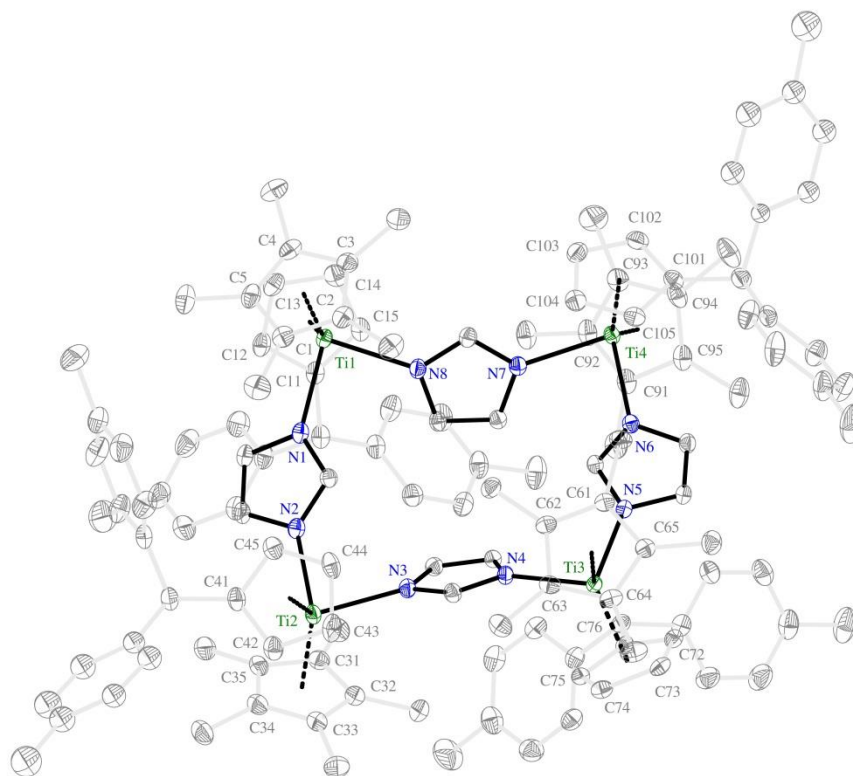


Abbildung 3-48: Molekülstruktur von **78** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti(1)–N(8) 2.2101(16), Ti(1)–N(1) 2.2203(17), Ti(2)–N(3) 2.2107(16), Ti(2)–N(2) 2.2256(17), Ti(3)–N(5) 2.2122(16), Ti(3)–N(4) 2.2138(16), Ti(4)–N(6) 2.2193(16), Ti(4)–N(7) 2.2248(16), N(8)–Ti(1)–N(1) 86.34(6), N(3)–Ti(2)–N(2) 83.47(6), N(5)–Ti(3)–N(4) 87.98(6), N(6)–Ti(4)–N(7) 84.92(6), Ct(1)–Ti(1)–Ct(2) 133.54, Ct(3)–Ti(2)–Ct(4) 132.39, Ct(5)–Ti(3)–Ct(6) 133.42, Ct(6)–Ti(4)–Ct(8) 133.79 (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5), Ct(2) = Schwerpunkt C(11)–C(15), Ct(3) = Schwerpunkt C(31)–C(35), Ct(4) = Schwerpunkt C(41)–C(45), Ct(5) = Schwerpunkt C(61)–C(65), Ct(6) = Schwerpunkt C(71)–C(75), Ct(7) = Schwerpunkt C(101)–C(105), Ct(8) = Schwerpunkt C(91)–C(95)).

Komplex **79** besitzt eine nahezu ideale quadratische Geometrie, die Titanatome befinden sich genau in einer Ebene. **78** und **77** weichen mit 17 ° und 21 ° gering von einer ebenen Lage der Titanatome ab. Ferner liegt, wie in den anderen tetranuklearen Komplexen, am Titan eine verzerrt tetraedrische Koordination vor. Die sterisch anspruchsvollen Reste an den Cyclopentadienylringen zeigen vom Innern der Vierecke (**77**, **78**, **79**) weg und ordnen sich über bzw. unter der Ti/Ti/Ti-Ebene an. Für die drei Komplexe sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel unter **Tabelle 3-9** aufgelistet. Die imidazolverbrückten Vierecke **77**, **78** und **79** besitzen Kantenlängen zwischen 6.3 Å und 6.5 Å und sind damit annähernd so groß wie die molekularen Vierecke **70** (6.36 Å), **69** (6.43 Å, 6.31 Å) und **68** (6.25 Å, 6.36 Å). Die durchschnittlichen Winkel am Titan weichen mit 86.4 °, 85.7 °, und 85.7 ° vom idealen 90 °-Winkel ab (s. a. **Kapitel 4**).

Weiter besitzen die drei Komplexe ähnliche Ti–N-Abstände, die im Schnitt mit 2.2 Å im bislang beobachteten Bereich liegen. Die räumliche Ausrichtung der substituierten Cyclopentadienylliganden ist in den imidazolverbrückten Komplexen **77** - **79** leicht unterschiedlich. In allen drei Komplexen orientieren sich die Cp-Ringe entgegengesetzt. Das heißt in **79** befinden sich zwei permetylierte Cp-Ringe und zwei adamantylsubstituierte Cp-Ringe nebeneinander. In **78** und **77** liegen sich die permetylierten und die *para*-tolyl- bzw. diphenylsubstituierten Cp-Ringe diagonal gegenüber. Die Winkel zwischen Ct–Ti–Ct liegen in **79** bei 135.9 °, in **78** und **77** bei 133.3 ° bzw. 133.5 °. Die beobachteten Werte liegen im erwarteten Bereich^[97] und sind ähnlich groß wie in den Verbindungen **70**, **69** und **68**.

In **Abbildung 3-49** sind die Molekülstrukturen der imidazolverbückten molekularen Vierecke **77** - **79** gezeigt, der Übersicht halber ohne substituierte Cyclopentadienylliganden.

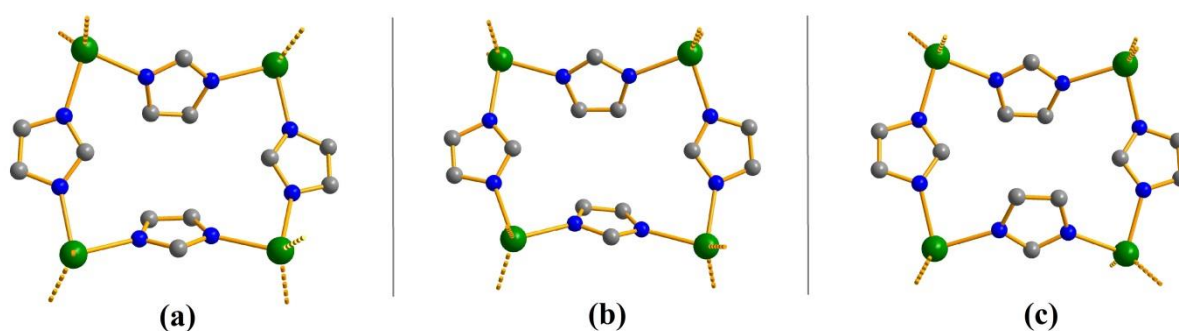


Abbildung 3-49: Molekülstrukturen der tetranuklearen Komplexe **78** (a), **77** (b) und **79** (c) (ohne substituierte Cp-Liganden).

In allen Titankomplexen sind die Heterocyclen planar und zeigen keine grundlegenden Veränderungen zum freien Liganden. Die räumliche Ausrichtung der Imidazolringe ist in **77**, **78**, **79** und in Komplex **70** ähnlich. Die Brückenliganden befinden sich annähernd in der Ti/Ti/Ti-Ebene und drehen sich aus dieser leicht heraus. Dabei ordnen sich zwei Imidazolmoleküle parallel gegenüber an und die anderen beiden liegen gewissermaßen gespiegelt gegenüber. In **Abbildung 3-49** und unter anderem anhand der Strukturdaten in **Tabelle 3-9** ist deutlich zu erkennen, dass die beiden Verbindungen **78** und **77** sich nur anhand der Substituenten am Cp-Ring unterscheiden (s. a. **Kapitel 4**).

Tabelle 3-9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **78**, **79** und **77**.

	Komplex 78	Komplex 79	Komplex 77
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Cc</i>
Ti···Ti-Abstand [Å]	6.47	6.36	6.44
	6.53	6.38	6.53
	6.46	6.36	6.46
	6.56	6.38	6.54
Ti···Ti···Ti-Winkel [°]	93.1	89.4	93.6
	85.5	90.6	84.6
	93.5	89.4	93.6
	85.3	90.6	84.3
Σ Ti···Ti···Ti [°]	357.5	360	356.1
Ti–N-Abstände [Å]	2.2101(16)	2.1868(13)	2.203(3)
	2.2203(17)	2.2227(12)	2.207(3)
	2.2107(16)	2.1894(13)	2.216(3)
	2.2256(17)	2.2349(12)	2.218(2)
	2.2122(16)		2.202(2)
	2.2138(16)		2.220(2)
	2.2193(16)		2.219(2)
	2.2248(16)		2.226(3)
	2.22	2.21	2.21
N–Ti–N-Winkel [°]	86.34(6)	86.05(5)	86.25(9)
	83.47(6)	86.65(5)	83.95(9)
	87.98(6)		88.18(9)
	84.92(6)		84.31(9)
Ø N–Ti–N-Winkel [°]	85.7	86.4	85.7
Ti–Ct-Abstand [Å]	2.11	2.11	2.10
	2.10	2.11	2.12
	2.12	2.11	2.10
	2.10	2.11	2.12
	2.10		2.10
	2.12		2.11
	2.09		2.10
	2.12		2.12
Ø Ti–Ct-Abstand [Å]	2.11	2.11	2.11
Ct–Ti–Ct-Winkel [°]	133.5	136.1	133.7
	132.4	135.7	132.9
	133.4		134.0
	133.8		133.3
Ø Ct–Ti–Ct-Winkel [°]	133.3	135.9	133.5

3.4 Reaktionen mit Zirkonocen-Acetylen-Komplexen

Der Einsatz des Titanocenfragmente (**1**, **2**) als Eckeinheit in multinuklearen Komplexen führte im Arbeitskreis BECKHAUS zu einer Vielzahl an Verbindungen, die isoliert sowie charakterisiert werden konnten. Die zwei freien Koordinationsstellen am Titan ermöglichen die Anlagerung von Brückenliganden und führen zu neutralen Komplexen der Oxidationsstufe +III. Wie eingangs in **Kapitel 2** erklärt, ist es vorstellbar, dass die analogen Zirkonium-Acetylenverbindungen ähnliche Reaktionen eingehen können. Die Zirkonoceneinheit benötigt zur Stabilisierung ebenfalls Liganden mit σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften. Ferner schaffen die zwei freien Koordinationsstellen am Zirkonium die Voraussetzung für die Anlagerung von Brückenliganden.

3.4.1 Molekulares Dreieck (**80**) und Quadrat (**81**)

3.4.1.1 Synthesen und Eigenschaften von **80** und **81**

Eine Suspension bestehend aus einer äquimolaren Zusammensetzung aus $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2)$ (**43**) und Imidazol (**22**) wird drei Tage lang bei 60 °C erhitzt. Dabei ändert sich die türkisblaue Farbe, hervorgerufen durch den Acetylenkomplex **43**, schnell zu dunkelgrün. Aus dieser dunkelgrünen Reaktionslösung kristallisieren rautenförmige, schwarz-rot glänzende Kristalle aus. Ähnliches wird beobachtet, wenn der Acetylenkomplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Py})(\text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2)$ (**42**) mit Imidazol (**22**) (1:1 Stöchiometrie) 24 Stunden bei 60 °C erhitzt wird. Aus der petrolblauen Reaktionslösung fallen dabei dunkelviolett glänzende Kristalle aus. Unter der **Abbildung 3-50** und **3-51** sind die jeweiligen Synthesen der beiden Verbindungen gezeigt.

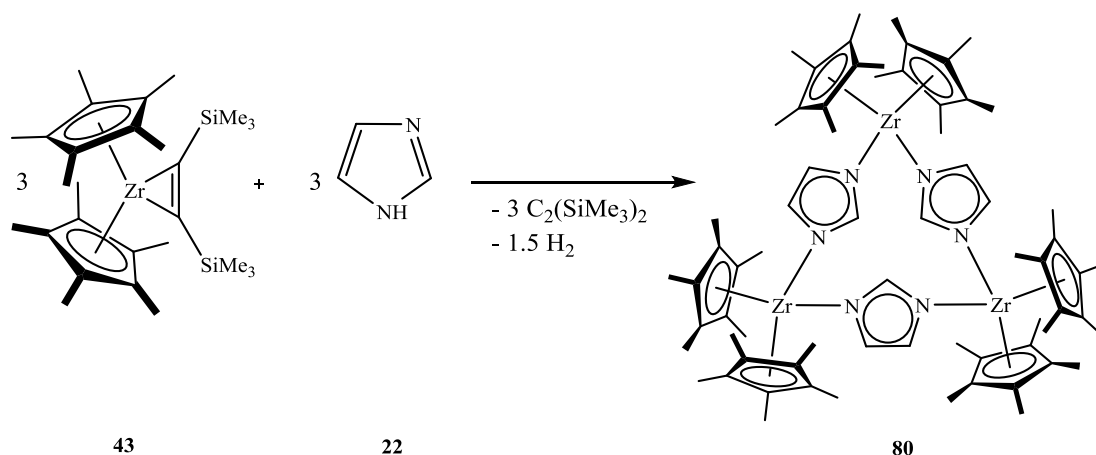


Abbildung 3-50: Darstellung des molekularen Dreiecks **80**.

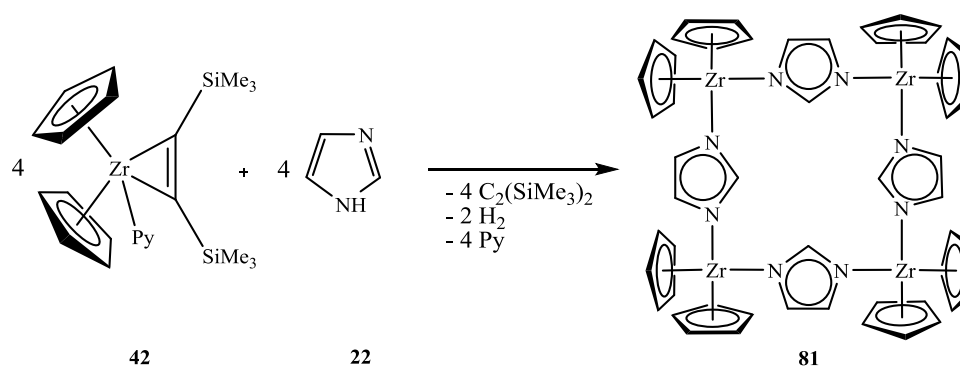


Abbildung 3-51: Darstellung des molekularen Quadrates **81**.

Die Zirkoniumkomplexen **80** und **81** werden in 34 % und 32 % Ausbeute isoliert. Zudem wird bis 300 °C kein Schmelzpunkt beobachtet. Wie in allen bislang vorgestellten höhermolekularen Komplexen werden in den Massenspektren keine Molekülpeaks gefunden. Bei **80** und **81** handelt es sich um einen tri- und einen tetranuklearen Komplex. Beide sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich sowie unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und THF. Mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse werden beide Verbindungen belegt und zeigen eine 1:1-Zusammensetzung von Zirkonocenfragment und Brückenligand. Es erfolgt ein Ligandenaustausch unter Ausbildung einer σ -Donor- und σ -Donor- π -Akzeptorbindung. Dabei koordiniert Imidazol als Brückenligand zwischen die Zirkoniumzentren mit der Oxidationsstufe +III.

Beispiele für Zirkoniumkomplexe mit einer zu **80** und **81** ähnlichen Struktur sind bisher in der Literatur weniger bekannt. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass sich Zirkonocenfragmente als Eckeinheiten in Selbstorganisationsprozessen als geeignet erweisen und Potential zum Aufbau größerer molekularer Architekturen besitzen. Mit den analogen Titanaketylenkomplexen **26** und **27** wurden 2010 die Komplexe **28** und **30** isoliert (**Abbildung 3-52**).^[15]

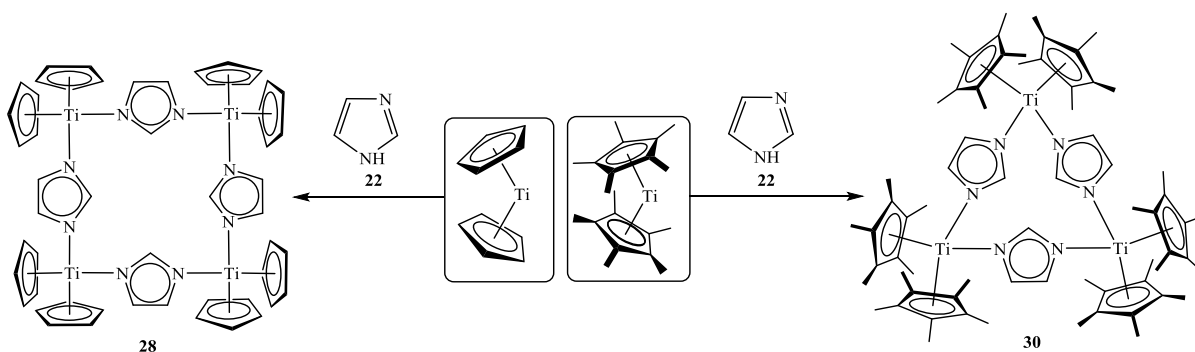


Abbildung 3-52: Analoge tri- und tetranukleare Verbindungen aus den Titanaketylenkomplexen.

Die Umsetzung des permethylierten Acetylenkomplexes **27** mit Imidazol (**22**) führt zu dem trinuklearen Komplex (**30**). Der tetranukleare Komplex **28** wird mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2)$ (**26**) erhalten und scheint auf dem ersten Blick analog zu Komplex **81** zu sein. Bei genauerer Betrachtung der Molekülstruktur zeigt sich allerdings, dass in **81** eine verzerrte Struktur vorliegt.

3.4.1.2 Molekülstrukturen von **80** und **81**

Die Molekülstruktur der trinuklearen Verbindung **80** ist unter **Abbildung 3-53** dargestellt. Geeignete Einkristalle werden direkt aus der Reaktionslösung erhalten. **80** kristallisiert aus Toluol in der Raumgruppe $P2/c$ ohne Lösungsmittelmoleküle. Der Zirkoniumkomplex entspricht dem trinuklearen Titankomplex **30**. In der **Tabelle 3-10** sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Verbindungen gegenübergestellt. Es wird dabei deutlich, dass diese weitestgehend übereinstimmen.

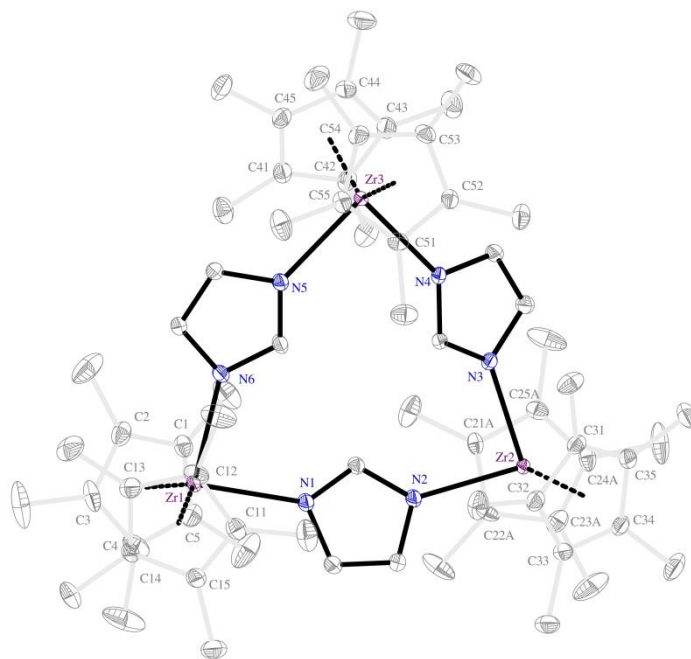


Abbildung 3-53: Molekülstruktur von **80** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–N(6) 2.3514(12), Zr(1)–N(1) 2.3666(12), Zr(2)–N(3) 2.3327(12), Zr(2)–N(2) 2.3625(12), Zr(3)–N(5) 2.3632(12), Zr(3)–N(4) 2.3793(12), N(6)–Zr(1)–N(1) 88.51(4), N(3)–Zr(2)–N(2) 85.54(4), N(5)–Zr(3)–N(4) 89.81(4), Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 138.48, Ct(3)–Zr(2)–Ct(4) 138.59, Ct(5)–Zr(3)–Ct(6) 138.27 (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5), Ct(2) = Schwerpunkt C(11)–C(15), Ct(3) = Schwerpunkt C(21)–C(25), Ct(4) = Schwerpunkt C(31)–C(35), Ct(5) = Schwerpunkt C(41)–C(45), Ct(6) = Schwerpunkt C(51)–C(55)).

Die Zr...Zr-Abstände betragen 6.88 Å, 6.78 Å und 6.84 Å. Der Zr–N-Bindungsabstand liegt im Durchschnitt bei 2.36 Å und damit im oberen Bereich für Zr–N-Einfachbindungen.^[115] Die Kantenlängen (6.62 Å, 6.71 Å und 6.72 Å) und die Ti–N-Abstände (Ø 2.28 Å) in **30** sind insofern geringfügig kürzer als im Zirkoniumkomplex. Dies hängt mit dem größeren kovalenten Radius des Zirkoniumatoms zusammen. Die M...M...M- und N–M–N-Winkel der beiden Komplexe (**80** und **30**) sind nahezu identisch. Alle weiteren Bindungslängen und -winkel der Zirkoniumverbindung **80** liegen im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit der Titanverbindung **30**.^[92, 97]

Unter **Abbildung 3-54** sind die Zirkonium- und die Titanverbindung (**80**, **30**) nebeneinander gezeigt. Die relativ identische räumliche Ausrichtung der permethylierten Cyclopentadienylringe und der Heterocyclen wird in der Gegenüberstellung sehr deutlich. Die Zirkoniumatome befinden sich genau in einer Ebene, die Cp*-Liganden ordnen sich über bzw. unter der Zr/Zr/Zr-Ebene an. Der Brückenligand ist, wie im freien Imidazol, planar und unverändert. Zudem sind die Imidazolringe aus der Zirkonumebene herausgedreht (7.5 °, 13.2 °, 22.7 °). Eine entsprechende Anordnung der Liganden mit 3.13 °, 13.7 ° und 22.7 ° weist der trinukleare Titankomplex (**30**) auf.

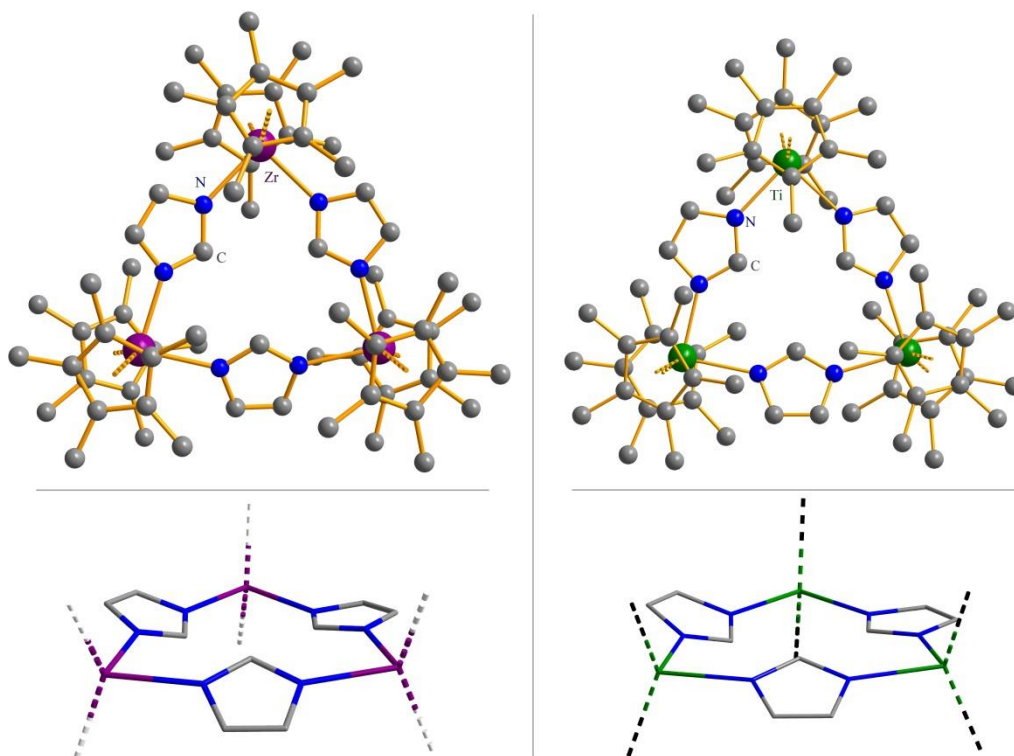


Abbildung 3-54: Molekülstruktur von **80** (links) und **30** (rechts). Oben im Ball-Stick-Modell unten ohne Cp*-Ligand im Sticks-Modell.

Tabelle 3-10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **30** (M: Ti) und **80** (M: Zr).

	Komplex 30	Komplex 80		Komplex 30	Komplex 80
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2/c$	N–M–N-Winkel [°]	88.53	88.51(4)
M···M-Abstand [Å]	6.620	6.88		89.17	85.54(4)
	6.714	6.78		90.22	89.81(4)
	6.720	6.84	Ø N–M–N-Winkel [°]	89.3	87.9
M··M··M-Winkel [°]	59.0	59.2	M–Ct-Abstand [Å]	2.167	2.26
	60.4	60.1		2.148	2.25
	60.5	60.7		2.153	2.24
Σ M··M··M [°]	180	180		2.175	2.25
M–N-Abstände [Å]	2.267(15)	2.3514(12)		2.152	2.23
	2.268(14)	2.3666(12)		2.156	2.24
	2.255(14)	2.3327(12)	Ø M–Ct-Abstand [Å]	2.16	2.24
	2.315(15)	2.3625(12)	Ct–M–Ct-Winkel [°]	136.5	138.5
	2.261(15)	2.3632(12)		135.5	138.6
	2.321(15)	2.3793(12)		137.6	138.3
Ø M–N-Abstand [Å]	2.28	2.52	Ø Ct–M–Ct-Winkel [°]	136.5	138.4

In **Abbildung 3-55** ist die Molekülstruktur des molekularen Quadrats **81** dargestellt. Geeignete Einkristalle werden direkt aus der Reaktionslösung erhalten. **81** kristallisiert aus *n*-Hexan in der Raumgruppe $P4_2/n$ ohne Lösungsmittelmoleküle.

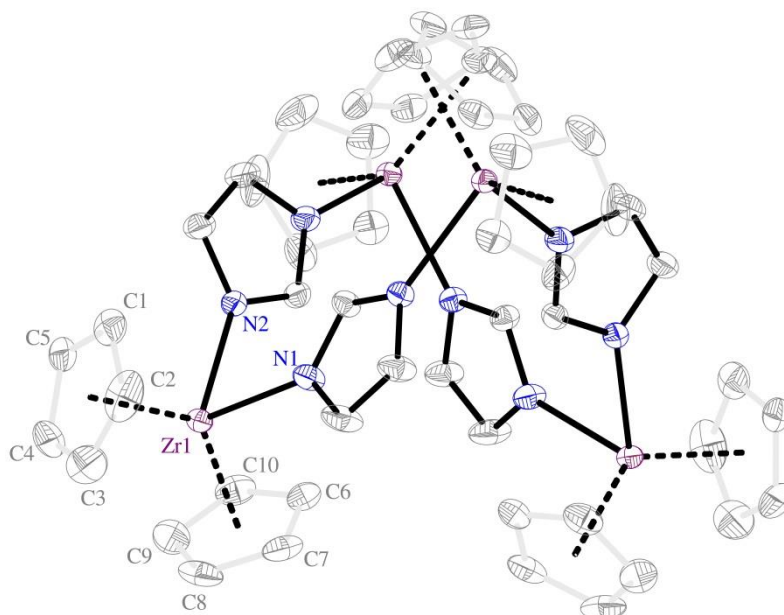


Abbildung 3-55: Molekülstruktur von **81** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–N(1) 2.3054(14), Zr(1)–N(2) 2.3257(13), N(1)–Zr(1)–N(2) 81.88(5), Ct(1)–Zr(1)–Ct(2) 131.08 (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5), Ct(2) = Schwerpunkt C(6)–C(10)).

In der **Tabelle 3-11** sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Zirkoniumverbindung (**81**) und der tetranuklearen Titanverbindung **28** gegenübergestellt. Die M···M-Abstände sind relativ ähnlich, die Winkelsumme mit 262.6 ° weicht aufgrund der verzerrten Struktur deutlich von der in Komplex **28** ab (**Kapitel 4**).

Tabelle 3-11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **28** (M: Ti) und **81** (M: Zr).

	Komplex 28	Komplex 81		Komplex 28	Komplex 81
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P4₂/n</i>	N–M–N-Winkel [°]	83.43(6)	81.88(5)
M···M-Abstand [Å]	6.25	6.63		85.08(6)	
	6.33	6.63		84.31(6)	
	6.40	6.63		82.91(6)	
	6.48	6.63	Ø N–M–N-Winkel [°]	83.9	
M···M···M-Winkel [°]	89.2	65.6	M–Ct-Abstand [Å]	2.07	2.19
	90.0			2.08	2.20
	89.2			2.09	2.20
	91.5			2.08	2.19
ΣM···M···M [°]	359.9	262.6		2.07	2.20
M–N-Abstände [Å]	2.1942(17)	2.3054(14)		2.08	2.19
	2.2180(17)	2.3257(13)		2.08	2.20
	2.1945(17)			2.08	2.19
	2.2169(17)		Ø M–Ct-Abstand [Å]	2.08	2.19
	2.1915(16)		Ct–M–Ct-Winkel [°]	132.5	131.1
	2.1968(18)			132.6	
	2.1899(16)			132.7	
	2.1939(17)			132.6	
Ø M–N-Abstand [Å]	2.19	2.31	Ø Ct–M–Ct-Winkel [°]	132.6	

Im Vergleich zu allen bisher in dieser Arbeit vorgestellten tetranuklearen Verbindungen, weicht der imidazolverbrückte Zirkoniumkomplex (**81**) stark von einer planaren Anordnung der Zirkoniumatome ab. Die deutliche Verzerrung in Richtung einer tetraedrischen Lage der vier Zirkoniumzentren ist in **Abbildung 3-56** zu sehen. Der Übersicht halber wurden die Cp-Liganden in der Molekülstruktur weggelassen. Die Zr-Atome liegen nicht in einer Ebene, es lässt sich eine tetragonale Drehinversionsachse ausmachen, sodass sich zwei Zirkoniumatome oberhalb und unterhalb der Ebene befinden (Drehung um 90 °, Inversion).

Zudem nehmen die Imidazolliganden die jeweils an ein Zirkoniumatom koordinieren dem Metall gegenüber eine unterschiedliche Lage ein. In **Abbildung 3-57** ist die Stellung der Liganden genauer dargestellt. Die Heterocyclen sind planar und unverändert gegenüber dem freien Imidazol. Allerdings wird aus der Abbildung ersichtlich, dass ein Imidazolmolekül

(Ligand b) fast in der N/Zr/N-Ebene liegt und aus dieser um 9.1° abkippt. Indes scheint Ligand a) auf der Ebene zu stehen mit einem Winkel von 62.2° .

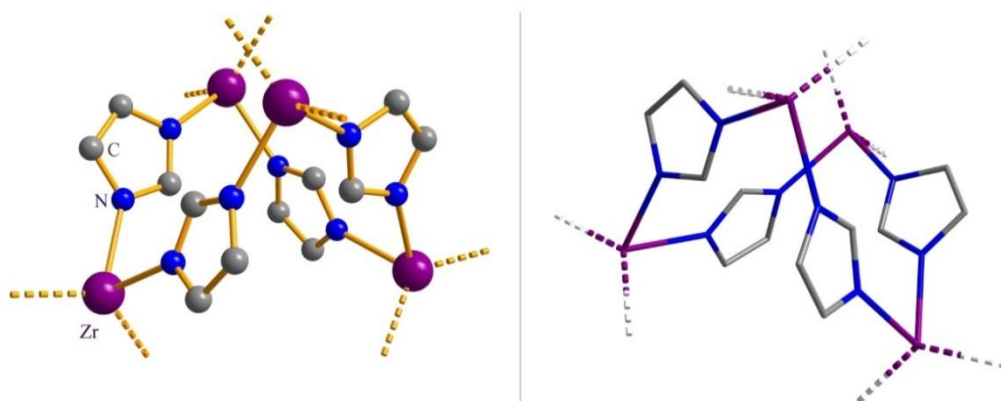


Abbildung 3-56: Molekülstruktur (ohne Cp-Liganden) von **81** links im Ball-Stick-Modell und rechts im Sticks-Model.

Folglich wird aus der asymmetrischen Einheit, die eine Zirkonoceneinheit und ein Imidazolmolekül enthält, das Molekül so durch Symmetrioperationen erzeugt, dass jedes Imidazolmolekül zu einem der beiden koordinierten Zirkoniumatome die Stellung a) und zu dem anderen die Stellung b) einnimmt.

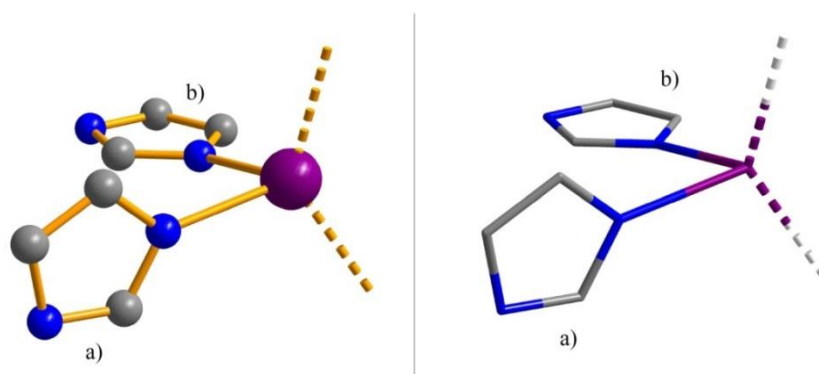


Abbildung 3-57: Stellung der Imidazolliganden in Komplex **81**.

Die Zr–N-Bindungsabstände von **81** mit $2.30 \text{ \AA}$ und $2.32 \text{ \AA}$ sind vergleichbar mit den beobachteten Abständen aus dem trinuklearen Zirkoniumkomplex **80**. Genau so verhält es sich mit dem N–Zr–N-Winkel der mit 81.9° geringfügig kleiner ist, als in **80** ($\angle 87.9^\circ$) oder im tetranuklearen Titankomplex **30** ($\angle 83.9^\circ$). Alle weiteren Bindungslängen und -winkel der Zirkoniumverbindung liegen im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit **80**.^[92, 97]

3.4.2 Gemischte Molekulare Dreiecke **82** und **83**

Die Umsetzungen des Heterocyclus **22** mit dem Titanacetylenkomplex **27** bzw. dem Zirkoniumacetylenkomplex **43** führt zu analogen Verbindungen. Infolgedessen sollte die Bildung von Zirkonium dotierten Titanverbindungen und umgekehrt untersucht werden. Dazu wurden die Acetylenkomplexe **27** und **43** nebeneinander in Lösung vorgelegt und mit Imidazol (**22**) umgesetzt.

3.4.2.1 Synthesen und Eigenschaften von **82** und **83**

Dazu wird eine Lösung aus **43**, **27** und Imidazol (**22**) im Verhältnis 1:2:3 in Toluol drei Tage lang bei 60 °C erhitzt. Zusätzlich wurde eine Lösung aus **27**, **43** und Imidazol (**22**) im umgekehrten Verhältnis, das heißt mit zwei äquivalenten des Zirkoniumacetylenkomplexes **43** und einem äquivalent des Titanacetylenkomplexes **27** umgesetzt. Aus beiden Reaktionslösungen kristallisieren stäbchenförmige, gelbgrün glänzende Kristalle aus (**82**: 51 %, **83**: 46 % Ausbeute). Beide Komplexe erweisen sich als luft- und feuchtigkeitsempfindlich. In **Abbildung 3-58** sind die Reaktionsschemata der gemischten trinuklearen Komplexe **82** und **83** abgebildet.

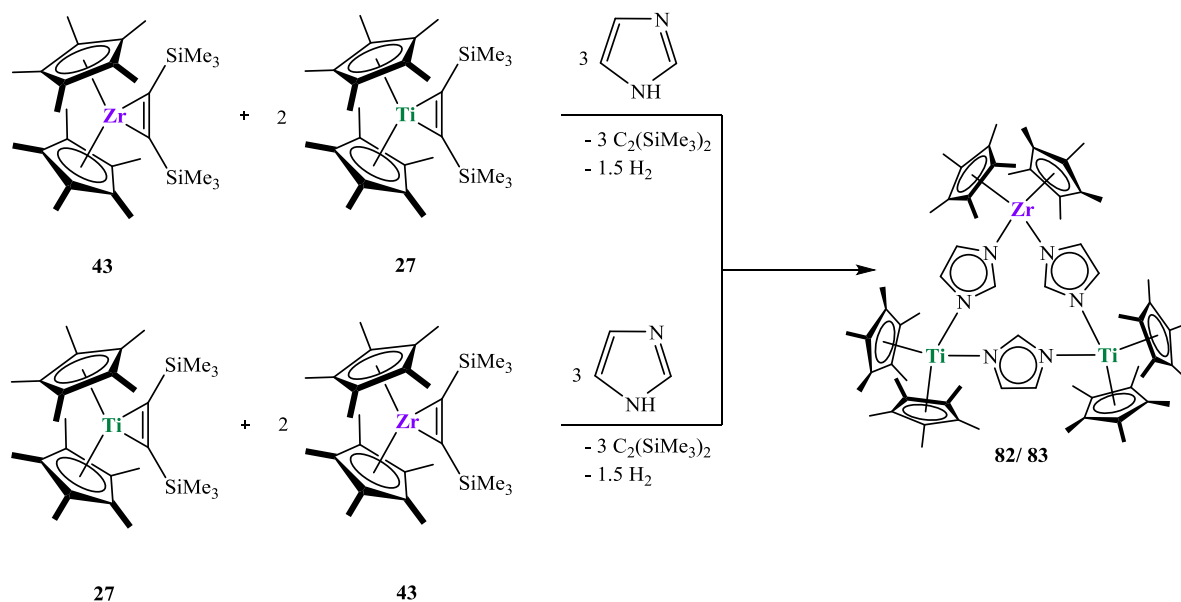


Abbildung 3-58: Reaktionsschema für die Komplexe **82** und **83**.

Die Strukturen können mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt werden. Es handelt sich um isostrukturelle molekulare Dreiecke, sie setzen sich 1:1 aus Metallocenfragment (Oxidationsstufe +III) und Imidazol zusammen. Die Darstellung der Komplexe **82** und **83** in

Abbildung 3-58 gibt nicht die wahre Struktur wieder. Die Verbindungen unterscheiden sich in ihrem prozentualen Zirkoniumanteil (**82**: $C_{69}H_{99}N_6Ti_{2.82}Zr_{0.18}$; **83**: $C_{69}H_{99}N_6Ti_{2.20}Zr_{0.80}$).

Anders als bei den reinen Zirkonium- bzw. Titanverbindung (**30**, **80**) wird für die gemischten Komplexe **82** und **83** einen Schmelzpunkt bei 270 °C und 280 °C beobachtet. Der trinukleare Titankomplex **30** zersetzt sich bei 200 °C während dagegen für den trinuklearen Zirkoniumkomplex **80** bis 300 °C kein Schmelzpunkt gefunden wird. Entsprechend den Massenspektren von **30** und **80** finden sich für die gemischten Komplexe **82** und **83** keine Molekülpeaks. Es werden lediglich charakteristische Fragmente beobachtet, unter anderem das Titanocenfragment $[Cp^*_2Ti]^+$ bei m/z 250.07 und die monomere Einheit $[(Cp^*_2Ti)C_3H_3N_2]^+$ bei m/z 318.16. Genauere Aussagen über das Metallocenverhältnis mittels Massenspektrum oder ESI-Messung (Elektrospray-Ionisation) sind nicht möglich.

3.4.2.2 Molekülstrukturen von **82** und **83**

Geeignete Einkristalle der Trimere können nach drei Tagen direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden. **82** und **83** kristallisieren aus Toluol in der Raumgruppe $P2_1/n$ ohne Lösungsmittelmoleküle. Bei den Komplexen (**82**, **83**) handelt es sich um isostrukturelle Verbindungen. Die Diskussion der Molekülstruktur wird daher im Folgenden anhand von Verbindung **82** erfolgen. Unter **Abbildungen 3-59** ist die Molekülstruktur des trinuklearen Komplexes **82** gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des gemischten Komplexes **82** sind unter **Tabelle 3-13** aufgelistet

Tabelle 3-12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **82**.

Komplex 82		Komplex 82	Komplex 82
M–N–Abstände [Å]		M–Ct–Abstand [Å]	M···M–Abstand [Å]
Zr(1)–N(3)	2.2708(7)	2.17	6.74
Zr(1)–N(2)	2.3260(7)	2.15	6.73
Ti(1)–N(6)	2.2738(7)	2.14	6.64
Ti(1)–N(1)	2.2750(7)	2.16	
Ti(2)–N(4)	2.2552(7)	2.15	
Ti(2)–N(5)	2.3228(7)	2.15	
N–M–N–Winkel [°]		Ct–M–Ct–Winkel [°]	M···M···M–Winkel [°]
N(3)–Zr(1)–N(2)	89.98(3)	137.1	60.5
N(6)–Ti(1)–N(1)	88.35(3)	135.5	60.4
N(4)–Ti(2)–N(5)	88.93(3)	136.6	59.0
			$\sum M\cdots M\cdots M$ [°]
			180

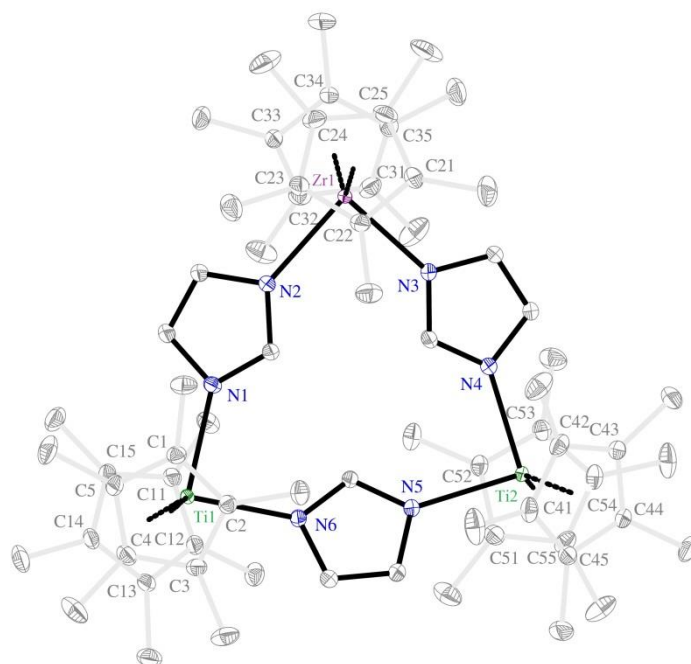


Abbildung 3-59: Molekülstruktur von **82** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–N(3) 2.2708(7), Zr(1)–N(2) 2.3260(7), Ti(1)–N(6) 2.2738(7), Ti(1)–N(1) 2.2750(7), Ti(2)–N(4) 2.2552(7), Ti(2)–N(5) 2.3228(7), N(3)–Zr(1)–N(2) 89.98(3), N(6)–Ti(1)–N(1) 88.35(3), N(4)–Ti(2)–N(5) 88.93(3), Ct(1)–Ti(1)–Ct(2) 137.06, Ct(3)–Ti(2)–Ct(4) 135.47, Ct(5)–Zr(1)–Ct(6) 136.64 (Ct(1) = Schwerpunkt C(1)–C(5), Ct(2) = Schwerpunkt C(11)–C(15), Ct(3) = Schwerpunkt C(41)–C(45), Ct(4) = Schwerpunkt C(51)–C(55), Ct(5) = Schwerpunkt C(21)–C(25), Ct(6) = Schwerpunkt C(31)–C(35)).

Die Zr–N-Abstände mit 2.27 Å und 2.32 Å und die Ti–N-Abstände (2.25 Å - 2.32 Å) liegen im oberen Bereich für M–N-Einfachbindungen.^[91-92, 115] Die N–M–N-Winkel liegen im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit den beobachteten Winkeln der Komplexe **30** und **80**.^[92, 97] Des Weiteren besitzen der Titankomplex **30** und der gemischte Komplex **82** annähernd identische Kantenlängen (**30**: 6.62 Å, 6.71 Å und 6.72 Å; **82**: 6.64 Å, 6.73 Å und 6.74 Å). Unter **Abbildung 3-61** sind die beiden Molekülstrukturen der Komplexe **82** und **30** abgebildet. Zum einen im „Ball-Stick-Model“ zum anderen im „Sticks-Model“, wobei hier die Cp*-Liganden der Übersicht halber weggelassen werden.

Es wird die gleiche räumliche Ausrichtung der Liganden beobachtet, wie in den gleichartigen Komplexen **30** und **80** (**Kapitel 3.4.1**). Die Zirkonium- bzw. Titanatome befinden sich in einer Ebene. Die permethylierten Cyclopentadienylringe richten sich oberhalb bzw. unterhalb der M/M/M-Ebene an. Die Heterocyclen sind planar und unverändert gegenüber dem freien Imidazol. Außerdem weisen die Brückenliganden eine entsprechende Anordnung, wie in dem Zirkoniumkomplex **80** und dem Titankomplex **30** auf.

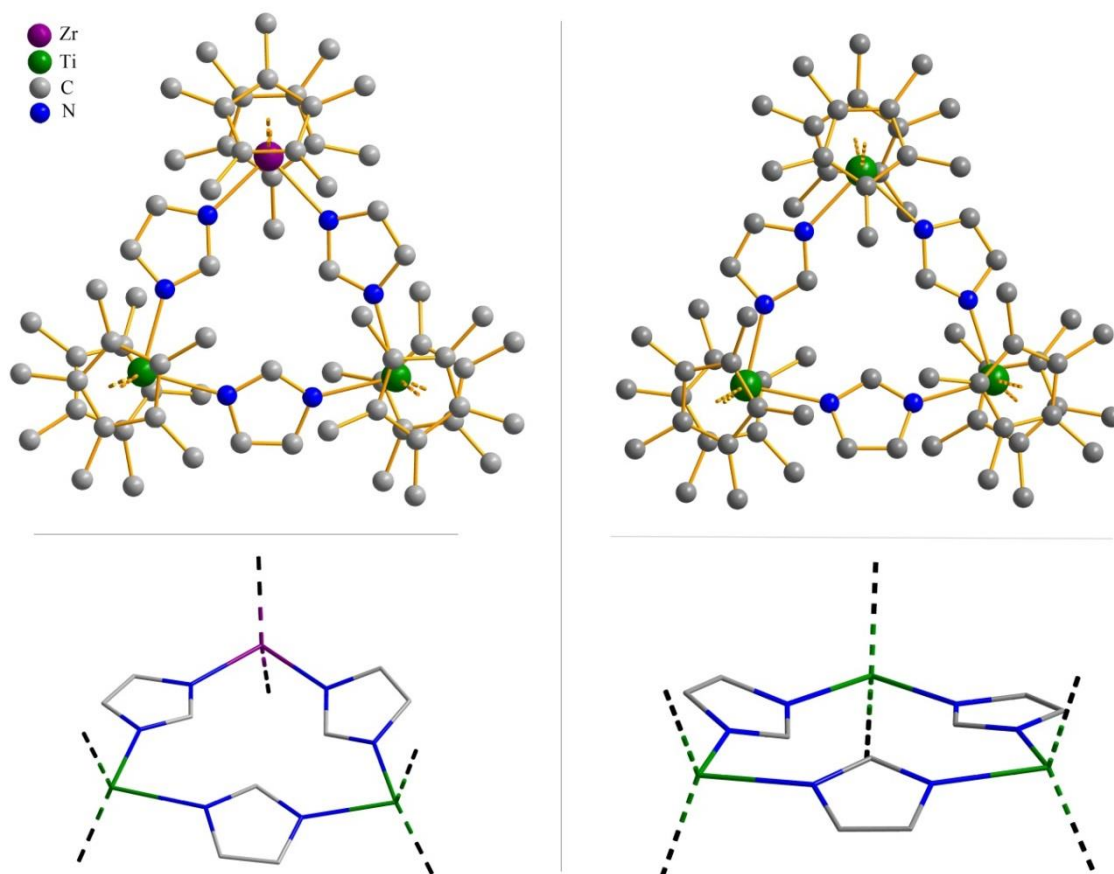


Abbildung 3-60: Molekülstruktur von **82** (links) und **30** (rechts). Oben im Ball-Stick-Model unten ohne Cp*-Ligand im Sticks-Model.

Der Vergleich der kristallographischen Parameter des reinen Titankomplexes **30** mit denen des gemischten Komplexes **82** zeigen, dass es sich um isostrukturelle Verbindungen handelt. Beide weisen den gleichen Strukturtyp und die gleichen Gitterkonstanten auf. Des Weiteren kristallisieren die Komplexe monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$.

Die Ausgangsfrage dieses Kapitels war es, ob die Bildung von Zirkonium dotierten Titanverbindungen und umgekehrt möglich ist. Dabei hat sich gezeigt, dass unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis der eingesetzten Acetylenkomplexe (**27**, **43**), in den Molekülstrukturen das gleiche Titanocen- zu Zirkonocenverhältnis vorzufinden ist (**Abbildung 3-58**). Der gemischte Komplex enthält jeweils zwei Titanzentren und ein Zirkoniumzentrum. Das heißt, unter Erhalt des Strukturtyps (Titanverbindung **30**), ist ein gewisser Anteil an Zirkonium tolerierbar. Das bedeutet, dass näherungsweise ein Titanatom gegen ein Zirkoniumatom ausgetauscht werden kann. Alternativ wäre es denkbar, dass statt eines gemischten Komplexes eine Co-Kristallisation, der reinen Titan- bzw. Zirkoniumkomplexe (**30**, **80**) nebeneinander im Verhältnis 2:1 vorliegt.

Dagegen spricht allerdings, dass bei den röntgenkristallographischen Untersuchungen keine charakteristischen Hinweise in Bezug auf den Habitus zu finden waren. Die gemischten Komplexe **82** und **83** kristallisieren einheitlich als stäbchenförmige, gelbgrüne Kristalle aus. Die trinukleare Titanverbindung **30** wird in Form grün glänzender, stäbchenförmiger Kristalle erhalten. Dagegen kristallisiert der Zirkoniumkomplex **80** in rautenförmigen, schwarz-rot glänzenden Kristallen aus. Unter **Abbildung 3-61** sind Fotos der Kristalle (**30**, **80**, **82** und **83**) gezeigt. Weiteren Aufschluss würden massenspektrometrische Daten bzw. ESI-Untersuchungen liefern. Allerdings konnten in diesem Zusammenhang keine verwertbaren MS-Spektren erhalten werden. Ferner waren ESI-Messungen aufgrund des schlechten Löslichkeitsverhaltens der Komplexe nicht möglich.

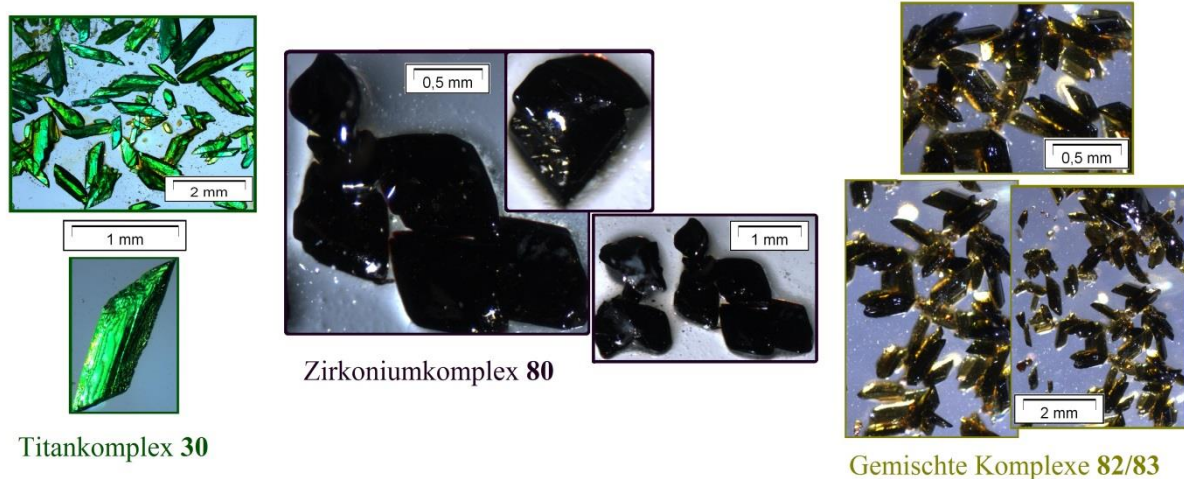


Abbildung 3-61: Kristallbilder der Komplexe **30**, **80** und **82/83**.

4. Vergleichende Diskussion der Molekülstrukturen

4.1 Molekulare Polygone

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass die zielgerichtete Synthese tri- und tetranuklearer Komplexe aus niedervalenten Titan- bzw. Zirkoniumverbindungen mit *N*-Heterocyclen möglich ist. Die gezielte Selbstorganisation im Sinne des Modells der „molekularen Bibliothek der Polygone“ (**Abbildung 4-1**) ist demnach realisierbar.^[93] Warum die hier eingesetzten niedervalenten Titanverbindungen bisher weniger Anwendung im Bereich der Selbstorganisation fanden, könnte zum einen mit der Reaktivität der Metalleinheiten zusammenhängen. Diese führt nicht uneingeschränkt zur Ausbildung bindender Wechselwirkungen zwischen Metall und Liganden sondern ebenso zu unvorhersehbaren Reaktionen. Zudem beeinflusst die Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit die Wahl des möglichen Lösungsmittels. Letztendlich befürworten die tetraedrische Koordinationsgeometrie und die relativ große Reaktivität des Metalloccenfragments und anderer Titaneinheiten, in niedrigen Oxidationsstufen, nicht unbedingt den Einsatz dieser Titankomplexe als Bausteine in Selbstorganisationsprozessen.

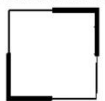
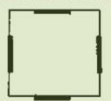
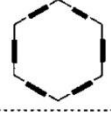
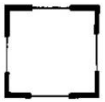
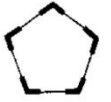
Building Blocks	 60°	 90°	 109.5°	 120°	 180°
 60°					
 90°					
 109.5°					
 120°					
 180°					

Abbildung 4-1: Aufbau zweidimensionaler molekularer Polygone durch systematische Kombination von Grundeinheiten.

Unter **Abbildung 4-1** sind die von STANG^[93] zusammengetragenen Kombinationsmöglichkeiten zur Darstellung zweidimensionaler Polygone aufgeführt. Mit dieser sogenannten „molekulare Bibliothek der Polygone“ ist es möglich Koordinationskomplexe zu generieren. Bei dieser simplen Strategie wird, durch sorgfältige Auswahl der Ausgangsverbindungen (Bausteine), die Form des Zielmoleküls vorherbestimmt. Die Metalle stellen lediglich Koordinationsstellen mit dem geeigneten Winkel bereit und bilden so die gewünschte Geometrie für die Liganden die gebunden werden sollen. Diese wiederum sollten starr, linear oder pseudo-linear, bifunktionell und verbrückend sein.^[116] In der vorliegenden Arbeit wurden unter anderem tri- und tetranukleare Verbindungen erhalten. Die Voraussetzung zur Bildung dieser molekularen Dreiecke und Vierecke sind farbig in **Abbildung 4-1** unterlegt. So lässt sich ein dreikerniger Komplex aus einem Metallkomplex mit einem Winkel von 60° und einem linearen Liganden (180°) darstellen. Für den Aufbau eines molekularen Vierecks sind zwei Wege denkbar, in dieser Arbeit wird ein linearer Ligand und ein Metallzentrum, das in der Ausgangsverbindung einen 90° -Winkel zwischen den Koordinationsstellen besitzt, benötigt.

Die **Abbildung 4-2** zeigt die schematische Darstellung der Reaktionen für die in dieser Arbeit generierten tri- und tetranukleare Komplexe aus niedervalenten Titanverbindungen und *N*-Heterocyclen.

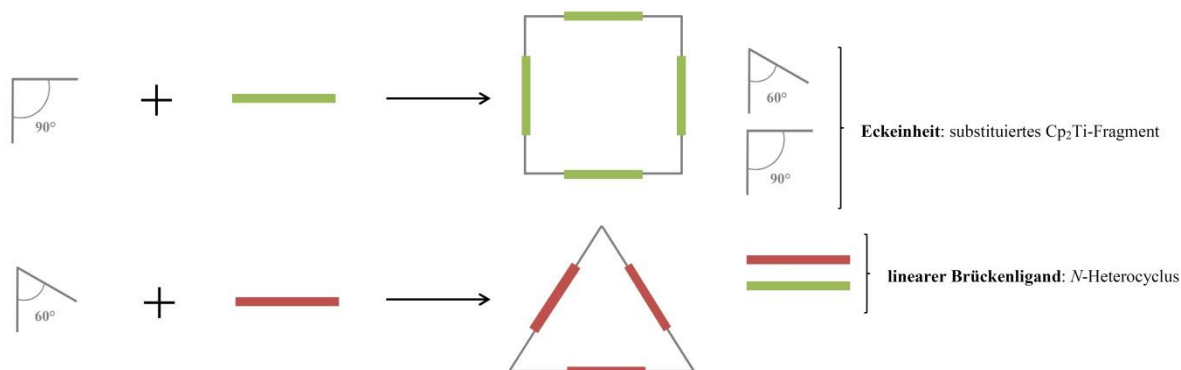


Abbildung 4-2: Schematische Darstellung der Reaktionen, nach dem Prinzip der „molekularen Bibliothek“.^[81]

Ausgehend von dem oben gezeigten Schema, wird für die Bildung eines tetranuklearen Komplexes, dessen Eckeneinheiten aus Cp_2Ti -Fragmenten besteht, ein 90° -Winkel zwischen den Koordinationsstellen vorausgesetzt. Bei den eingesetzten Fragmenten handelt es sich allerdings um tetraedrisch koordinierte Metalleinheiten, die im Gegensatz zu oktaedrisch oder quadratisch-planar koordinierten, einen aus ihrer Koordinationsgeometrie resultierenden

109.5 °-Winkel enthalten. Die hier verwendeten Titanverbindungen (Cp_2ML_2) besitzen recht variabel Winkel (z.B. Cp_2TiCl_2 94.5 °^[102], $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ 83.3 °^[103]) und weichen vom Tetraederwinkel stark ab.^[97] Aus diesem Grund führen die Umsetzung mit den nieder-valenten Titaneinheiten und den linearen Brückenliganden zu den zuvor beschriebenen mehrkernigen Komplexen.

Abhängig von der Anordnung der *N*-Heterocyclen ergeben sich mono-, bi-, tri- und tetranukleare Einheiten unterschiedlicher Ausdehnung. In diesem Abschnitt werden die tri- und tetranuklearen Verbindungen diskutiert und untereinander verglichen. Nach STANG^[93] sind die Winkel an den Ecken entscheidend dafür, dass sich die Bauteile zu der geeigneten geometrischen Form zusammen schließen. Die Dreiecks- und Vierecksstrukturen sind drei- bzw. vierkernige Einheiten mit einzelnen Metallzentren an jedem geometrischen Eckpunkt. Die räumliche Anordnung der durch die Brückenliganden verbundenen Titanatome unterscheidet sich mäßig. In **Tabelle 4-1** sind die $\text{M}\cdots\text{M}$ -Abstände, N-M-N -Bindungswinkel, die $\text{M}\cdots\text{M}\cdots\text{M}$ -Winkel und die Winkelsumme für den gesamten Komplex aufgelistet.

Die $\text{M}\cdots\text{M}$ -Abstände liegen im Bereich von 6.25 Å - 6.8 Å. Die Kantenlängen in den dreikernigen Verbindungen sind am größten mit 6.42 Å, 6.37 Å und 6.44 Å für **64** und 6.88 Å, 6.78 Å und 6.84 Å für **80**. Dass das molekulare Dreieck **80** größer ist als **64** ist auf die unterschiedlichen kovalenten Radien zurückzuführen. Die Kantenlängen der molekularen Vierecke liegen nahe beieinander mit 6.25 Å bis 6.56 Å. **68** weist die kleinsten Abstände mit 6.25 Å und 6.36 Å auf. **77** und **78** besitzen die längsten Abstände mit 6.44 Å, 6.53 Å, 6.46 Å und 6.54 Å sowie 6.47 Å, 6.46 Å und 6.56 Å.

Die N-Ti-N -Winkel sind in allen Komplexen unter 90 ° und liegen im Bereich zwischen 81.9 ° bis 89.8 °. In dem von HUPP^[85] generierten pyrazinverbrückten molekularen Quadrat mit oktaedrisch koordiniertem Rhenium (**Abbildung 2-26**) wird ein Winkel von 85.6 ° beobachtet. Der Zirkoniumkomplex **81** besitzt mit 84.9 ° den kleinsten N-Zr-N -Winkel. Den größten beobachteten Winkel weist das molekulare Dreieck **80** mit 89.8 ° neben 88.5 ° und 85.5 ° auf.

Diese Winkel widersprechen im Grunde dem Prinzip der „molekularen Bibliothek“, wonach ein molekulares Dreieck aus Eckeinheiten mit einem 60 °-Winkel hervorgeht.^[82] Ähnliches stellte KRAFT bei ihren tetranuklearen Komplexen fest.^[16]

Tabelle 4-1: Ausgewählte Abstände und Winkel der tri- und tetranuklearen Komplexe (M: Ti oder Zr).

Komplex	Brückenligand	M···M Abstand [Å]	M···M···M Winkel [°]	N–M–N Winkel [°]	Σ M···M···M Winkel [°]
▲ 64	Imidazol	6.42	59.4	82.6(4)	180.0
		6.37	60.5	87.8(3)	
		6.44	60.1	86.4(3)	
▲ 80	Imidazol	6.88	59.2	88.5(4)	180.0
		6.78	60.1	85.5(4)	
		6.84	60.7	89.8(4)	
■ 65	Benzimidazol	6.48	92.6	85.1(19)	360.0
		6.36	87.4	84.7(16)	
■ 70	Imidazol	6.36	89.9	87.5(5)	360.0
		6.36	90.1	84.8(5)	
■ 69	Benzimidazol	6.43	89.9	85.6(7)	360.0
		6.31	90.0	84.9(7)	
■ 68	Benzimidazol	6.25	84.5	83.5(7)	360.0
		6.36	95.5	88.9(7)	
■ 79	Imidazol	6.36	89.4	86.0(5)	360.0
		6.38	90.6	86.6(5)	
■ 77	Imidazol	6.44	93.6	86.2(9)	356.1
		6.53	84.6	83.9(9)	
		6.46	93.6	88.2(9)	
		6.54	84.3	84.3(9)	
■ 78	Imidazol	6.47	93.1	86.3(6)	357.5
		6.53	85.5	83.5(6)	
		6.46	93.5	88.0(6)	
		6.56	85.3	84.9(6)	
■ 81	Imidazol	6.63	65.6	81.9(5)	262.6

■ : molekulare Viereck

▲ : molekulare Dreieck

In ihren Untersuchungen zeigte sich, dass die N–Ti–N-Bindungswinkel ebenfalls unter 90 ° liegen und sich nur geringfügig unterscheiden (82.5 ° - 88.2 °). Des Weiteren zeigen die Komplexe Unterschiede in der räumlichen Anordnung der Titanatome. Von einer fast planaren Lage bis zu einer nahezu tetraedrischen Anordnung der vier Titanzentren. Eine Erklärung dafür findet sich nicht bei den N–Ti–N-Bindungswinkeln, sondern vielmehr bei den Ti···Ti···Ti-Winkeln. KRAFT erklärt, dass je weiter die vier Ti···Ti···Ti-Winkel von 90 ° abweichen, desto stärker weicht der Komplex von der Planarität ab. Demnach gilt für die Win-

kelsumme des räumlichen Vierecks, welches aus der Verbindung der vier Titanatome erzeugt wird, dass das Maximum der Winkelsumme von 360° durch eine planare Lage erreicht wird und jegliche räumliche Verzerrung der Eckpunkte zu einer Verringerung der Winkelsumme führt.

Die Winkelsumme der dreikernigen Komplexe **64** und **80** beträgt jeweils 180° . Da in dreieckigen Strukturen eine Winkelsumme von 180° vorliegen muss, ist eine planare Lage der Titan- bzw. Zirkoniumatome in beiden Komplexen zwangsweise gegeben. Unter **Abbildung 4-3** sind zum besseren Verständnis alle drei- und vierkernigen Verbindungen abgebildet. Die Komplexe **65**, **68**, **69**, **70** und **79** besitzen mit einer Winkelsumme von 360° eine planare Anordnung der Titanatome.

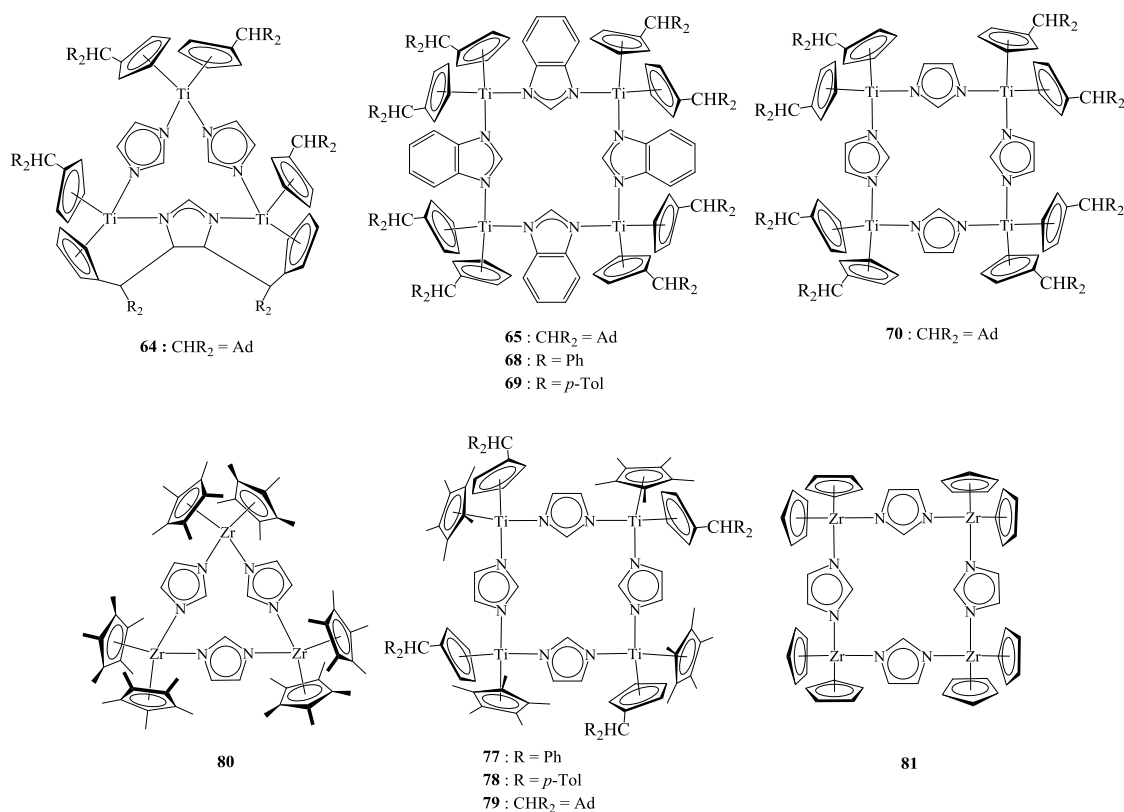


Abbildung 4-3: Übersicht der tri- und tetranuklearen Komplexe aus dieser Arbeit.

Die imidazolverbrückten Komplexe **77**, **78** und **81** weichen, obwohl sie sich nur geringfügig im molekularen Aufbau zu den anderen Komplexen unterscheiden, von der idealen 360° -Winkelsumme ab. Mit 356.1° und 357.5° ist die Abweichung von einer ebenen Lage der Titanatome in **77** und **78** nur gering. Beide Verbindungen besitzen eine leicht verzerrte

tetraedrische Struktur. Die größte Abweichung weist der tetranukleare Zirkoniumkomplex **81**, mit einer Abweichung von 97.4° auf. **81** besitzt eine vierzählige Drehinversionsachse. Es liegen jeweils zwei gegenüberliegende Zirkoniumatome oberhalb bzw. unterhalb der Ebene. Eine etwas weniger starke Ausrichtung der Titanatome ist in den Komplexen **77** und **78** zu beobachten.

Allgemein kann vermerkt werden, dass die Metallzentren der tetranuklearen Verbindungen in einigen Fällen von einer planaren Lage erheblich abweichen. Diese Abweichung der molekularen Vierecke von der idealen Geometrie ist unter anderem wesentlich größer, als in quadratisch-planar oder oktaedrisch koordinierten Komplexen der späten Übergangsmetalle.^[79, 93, 116] Der N–Ti–N-Bindungswinkel ist dabei nicht von entscheidender Bedeutung.

Bei genauerer Betrachtung der räumlichen Anordnung der Brückenliganden, zeigt sich, dass diese planar vorliegen und keine weiteren Besonderheiten im Vergleich zum freien Heterocyclus zeigen. Mit Ausnahme des molekularen Dreiecks **64** (**Kapitel 3.1.1**). Ungeachtet der unterschiedlich substituierten Cyclopentadienylringe ordnen sich die Heterocyclen annähernd analog an. Die Substituenten nehmen keinen nennenswerten Einfluss in Bezug auf die Lage der Brückenliganden.

In den benzimidazolverbrückten Komplexen (**65**, **68**, **69**) ist die lokale Ausrichtung der sich gegenüber liegenden Liganden identisch. Ein Paar befindet sich beinahe in einer Ebene, dabei sind die Stickstoffatome mit den Titanatomen in der Ebene und der Benzolrest ist aus dieser leicht abgewinkelt. Das andere Paar liegt sich gespiegelt gegenüber, während die Benzolreste zur Mitte hin nach oben bzw. nach unten abknicken. Die räumliche Ausrichtung der Imidazolringe in den imidazolverbrückten Verbindungen (**70**, **77**, **78**, **79**, **80**, **81**) ist ähnlich. Die Ringe befinden sich annähernd in der Ti/Ti/Ti-Ebene und sind aus dieser leicht herausgedreht. Genauso wie in den Benzimidazolkomplexen (**65**, **68**, **69**), ordnen sich je zwei Liganden parallel gegenüber an, während die anderen beiden gewissermaßen gespiegelt gegenüber liegen. Im Endeffekt richten sich die beiden *N*-Heterocyclen (**22**, **24**) nahezu identisch aus.

Abgesehen von dem Titankomplex **79** und den Zirkoniumkomplexen **80** und **81** kristallisiert keine der diskutierten tri- und tetranuklearen Verbindungen ohne Lösungsmittelmoleküle. Die Spannbreite geht von 1.5 bis 8.5 Lösungsmittelmolekülen pro Elementarzelle. Mit 8.5 Molekülen Benzol pro tetranuklearen Molekül, ist in **69** das meiste Lösungsmittel eingebaut. In **77** dagegen kristallisieren lediglich 1.5 Moleküle *n*-Hexan und ein Molekül Benzol mit aus.

4.2 Einfluss der *N*-Heterocyclen auf die Geometrie - Ursachen und Steuerung -

Die Synthese supramolekularer Koordinationskomplexe ist eine allgemein anwendbare, zu hohen Ausbeuten führende Synthesestrategie, die einen Zugang zu Komplexverbindungen verschiedener Größe und Geometrie eröffnet, welche sich durch die wohlüberlegte Auswahl von Metallzentren und Liganden steuern lässt.^[116]

Es stellt sich die Frage, ob bei den hier vorgestellten Umsetzungen eine Art Vorhersage zu den Produkten getroffen werden kann. Ist es möglich das Auftreten der unterschiedlichen Produkte (Mono-, Di-, Tri- und Tetramer) durch die Eigenschaften der Reaktanten zu erklären?

Generell findet bei den Umsetzungen zwischen den niedervalenten Titan- bzw. Zirkoniumverbindungen und den fünfgliedrigen *N*-heterocyclischen Liganden ein Ligandenaustausch statt. Mit Ausbildung von je zwei σ -Donorbindungen und einer π -Akzeptorbindung. In den **Abbildungen 4-4**, **4-5** und **4-6** sind die Produkte, die aus den Reaktionen mit den unterschiedlich substituierten [Cp₂Ti]- bzw. [Cp₂Zr]-Quellen und den *N*-Heterocyclen resultieren, dargestellt. Wie sich im Laufe der Untersuchungen gezeigt hat, nehmen mit Ausnahme der Bis(pentafulven)komplexe (**Kapitel 5.1**) und des permethylierten Cyclopentadienylliganden, die verschiedenartig substituierten Metallfragmente keinen nennenswerten Einfluss auf die Geometrie der Produkte. Deshalb sind in den **Abbildungen 4-4** bis **4-6** lediglich die drei eingesetzten *N*-Heterocyclen (**21**, **22**, **24**) und die resultierenden Reaktionsprodukte zusammengefasst.

Es ist davon auszugehen, dass es einen Zusammenhang zwischen dem Substitutionsmuster der Heterocyclen und der Geometrie (mono-, di-, tri- oder tetranuklearer Komplex) der entstehenden Metallkomplexe gibt. Reaktionen mit dem *N*-Heterocyclus Pyrazol (**21**) führen bislang zu Mono- oder Dinuklearenkomplexen (**64**, **66**, **67**, **72**, **73**). Unter **Abbildung 4-4** sind die Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen mit Pyrazol (**21**) gezeigt. Dagegen werden höhermolekulare Komplexe in Synthesen mit Imidazol (**22**), dem Strukturisomer des Pyrazols (**21**), erhalten. Die beiden Heteroatome im Imidazolliganden sind aufgrund ihrer 1,3-Substitution geringfügig weiter auseinander (2.26 Å) als im Pyrazolliganden. Hier haben die benachbarten Stickstoffatome einen Abstand von 1.36 Å, ca. 0.9 Å weniger. In Bezug auf die Lage der Stickstoffatome, ist der Pyrazolligand kleiner als der Imidazolligand. Durch den größeren Abstand im Imidazolmolekül ist es möglich molekulare Dreiecke sowie Vierecke zu generieren (**Abbildung 4-5**).

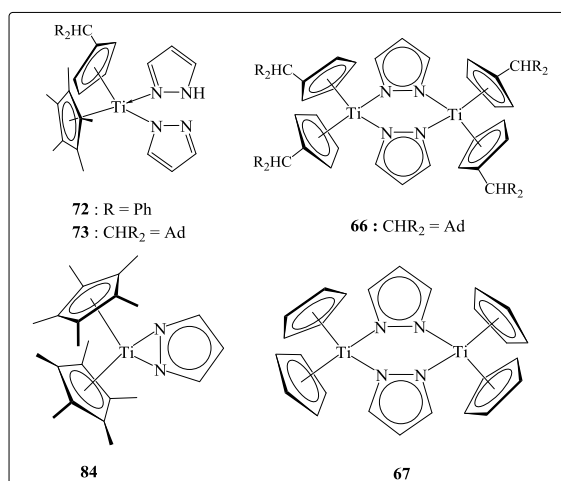


Abbildung 4-4: Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen mit Pyrazol (**21**) (Literaturbekannte Komplexe aus 2010 sind hellgrau gefärbt)^[15].

Die dreikernigen Spezies werden bisher nur mit Imidazol beobachtet. In Verbindung **64** spielen die Pentafulvenliganden eine entscheidende Rolle für den Verlauf der Reaktion. Eine genauere Erörterung dazu erfolgt in **Kapitel 5**.

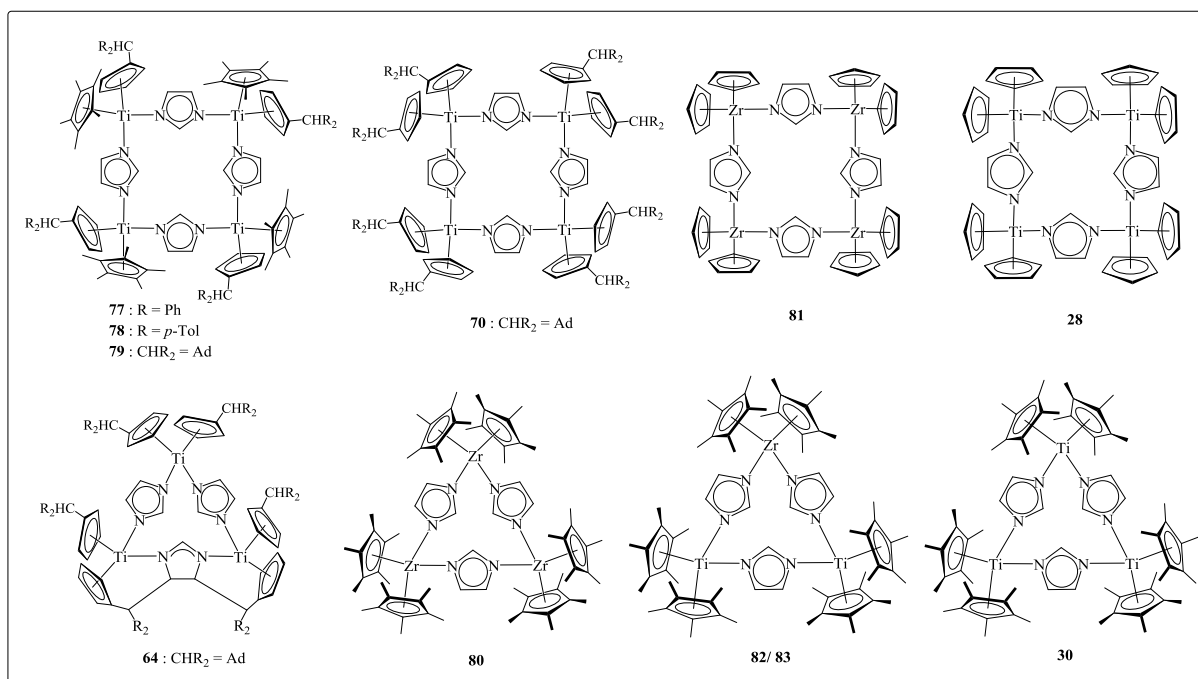


Abbildung 4-5: Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen mit Imidazol (**22**) (Literaturbekannte Komplexe aus 2010 sind hellgrau gefärbt)^[15].

Darüber hinaus können der trinukleare Zirkoniumkomplex **80** und der Zirkonium/Titankomplex **82** bzw. **83** isoliert werden. 2010 wurde die analoge Titanverbindung **30** generiert und das molekulare Viereck **28**, mit einfachen Cp-Liganden.^[15] Diese Ergebnisse

führen zu der Vermutung, dass die trinuklearen Komplexe eine Folge von sterischen Effekten sind. Demnach begünstigt der recht anspruchsvolle permethylierte Cyclopentadienylligand eher die Ausbildung eines molekularen Dreiecks anstatt eines molekularen Vierecks. In den Arbeiten aus 2010 wird dieser sterische Einfluss des Cp*-Liganden ebenfalls in den Umsetzungen des permethylierten Acetylenkomplexes **27** mit Pyrazol (**21**) beobachtet. Dabei wird der Komplex **84** synthetisiert und nicht das analoge Dimer zu Verbindung **67**.^[15]

Reaktionen mit dem benzanilierten Heterocyclus **24** führen überwiegend zu molekularen Vierecken (**Abbildung 4-6**). Daneben werden ebenso mononukleare Komplexe isoliert. Dabei handelt es sich unter anderem um das Polymer **76**. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund der sterischen Gegebenheiten nur die Bildung von monomeren Einheiten möglich ist. Der Cp*-Ligand spielt in diesem Zusammenhang eine entscheidende Rolle. Mit unsubstituierten Cp-Liganden wird das molekulare Viereck **29** erhalten (**Abbildung 4-4**). Dagegen wird mit dem sterisch anspruchsvollem Cp*-Liganden das Monomer **85** isoliert. Der permethylierte Ligand sowie der benzanilierte Heterocyclus erschweren die Ausbildung höhermolekularer Verbindungen.

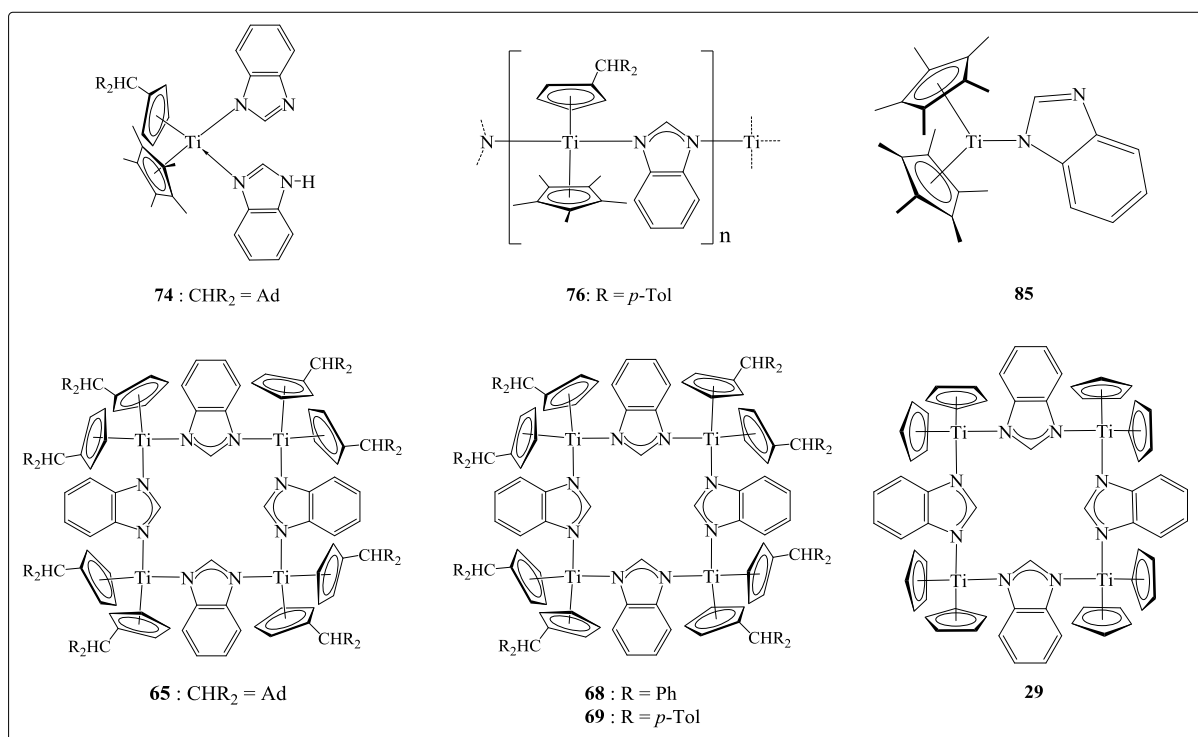


Abbildung 4-6: Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen mit Benzimidazol (**24**) (Literaturbekannte Komplexe aus 2010 sind hellgrau gefärbt)^[15].

Schlussendlich ist eine hundertprozentige Vorhersage der Geometrie der Reaktionsprodukte nicht möglich. Allerdings ist ein Zusammenhang zwischen den eingesetzten Heterocyclen (**21**, **22**, **24**), den Substituenten am Metallfragment und der Produktgeometrie zu erkennen. Abhängig von der Größe der Brückenliganden bzw. der Anordnung der Stickstoffatome im jeweiligen Heterocyclen können mono-, di-, tri- oder tetranukleare Verbindungen erhalten werden. Mit dem eher kleinen Pyrazol (bezogen auf den Abstand der N-Atome) können mononukleare und dimere Komplexe erzeugt werden. Der Einsatz von Imidazol begünstigt unabhängig vom Metallfragment höhermolekulare Verbindungen. Dagegen sind mit Benzimidazol höhermolekulare Komplexe prinzipiell möglich. Allerdings sind hinsichtlich der Größe des Benzimidazolmoleküls, das im Vergleich zum Imidazolmolekül wegen des benzanilierten Restes mehr Raum benötigt, ebenso mononukleare Komplexe nicht ausgeschlossen.

Die unterschiedlichen Substituenten an den Metallfragmenten nehmen keinen besonderen Einfluss. Sie orientieren sich so, dass die Ausbildung eines höhermolekularen Komplexes realisierbar ist. Eine Ausnahme bildet dabei der permethylierte Cyclopentadienylring, dieser sterisch recht anspruchsvolle Ligand begünstigt eher mononukleare und trinukleare Verbindungen.

5. Diskussion des Reaktionsverlaufs

5.1 Reaktionen mit Titan-Pentafulven-Komplexen

In den Umsetzungen mit Titan-Pentafulven-Komplexen und fünfgliedrigen *N*-Heterocyclen offenbaren sich unterschiedliche Reaktionsverhalten und -abläufe. Es wird ausschließlich eine verbrückende Koordination beobachtet, die zu multinuklearen Komplexen führt. Daneben wurde zusätzlich eine unerwartete C–C-Bindungsknüpfung beobachtet. Wie sich herausstellt verlaufen die Reaktionen mit Bis(pentafulven)titan-komplexen nicht analog zu den Umsetzungen mit Titanhydrid- bzw. Titandistickstoffkomplexen. Des Weiteren führen die Umsetzungen mit niedervalenten Titankomplexen (**33**, **36**) bei KRAFT^[16] ebenfalls zu molekularen Vierecken allerdings unter Ausbildung von C–C-Bindungsknüpfungen.

Um einen Einblick in die möglichen Ursachen der unterschiedlichen Reaktionsverläufe zu bekommen, bietet sich eine vergleichende Betrachtung der verschiedenen Produkte an, die aus den Titan-Pentafulven-Komplexen und den Heterocyclen resultieren (**Tabelle 5-1**). Mit den Bis(pentafulven)komplexen konnten lediglich Produkte charakterisiert und isoliert werden, die einen Adamantylrest am Pentafulven besitzen. Umsetzungen mit den *p*-tolyl- oder diphenylsubstituierten Bis(pentafulven)komplexen (**35**, **36**) führen zu dunkelbraunen Reaktionsgemischen die nicht weiter charakterisiert werden können.

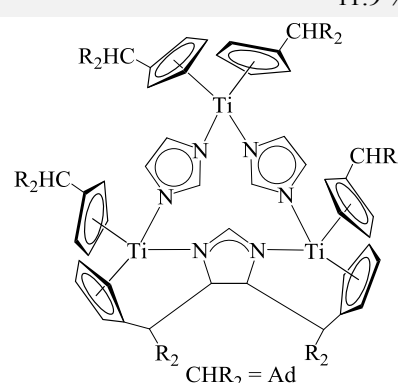
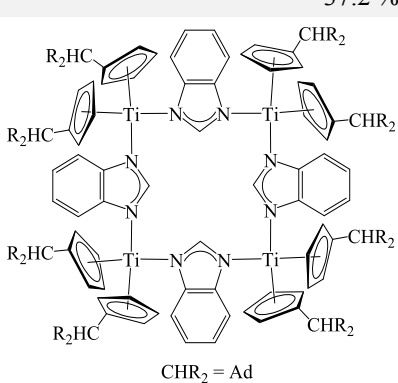
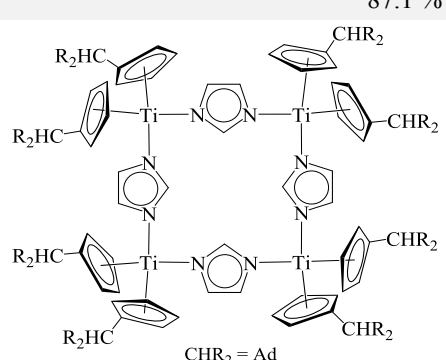
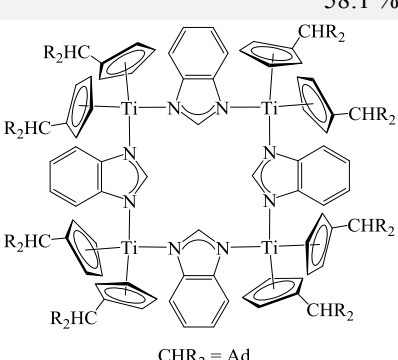
Unter **Tabelle 5-1** sind außerdem das molekulare Quadrat **70** und das molekulare Rechteck **71** aufgelistet. Grundgedanke der Umsetzungen mit dem entsprechenden adamantylsubstituierten Hydridkomplex **41** war die Darstellung von ähnlichen Komplexen wie **64** und **65**. Bei **71** handelt es sich um die zu **65** analoge Verbindung. Die Reaktion mit Imidazol (**22**) dagegen führte zu einem molekularen Quadrat **70**.

Es stellt sich die Frage, inwieweit sich die eher ähnlichen Reaktionen unterscheiden. Wieso führen die Umsetzungen mit Imidazol zu unterschiedlichen Produkten (molekulare Dreieck bzw. Viereck) und die mit Benzimidazol zu den analogen molekularen Rechtecken **65** und **71**? Darüber hinaus kommt es in dem trinuklearen Komplex zu einer C–C-Bindungsknüpfung an einem der Imidazolliganden.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Reaktionen übt die Fulvenchemie (**Kapitel 2.1.2**) einen entschieden Einfluss auf das Reaktionsverhalten aus. Die Reaktivität in den Titankomplexen mit koordiniertem Pentafulven ist abhängig von der negativen Polarisie-

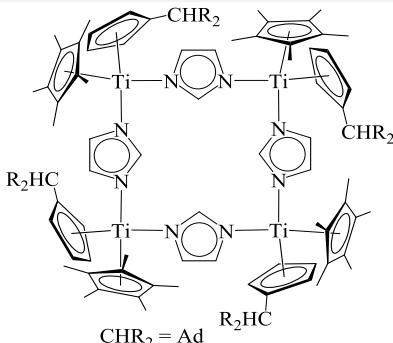
nung des exocyclischen C-Atoms. Infolgedessen kann es zu nukleophilen Angriffen des Kohlenstoffatoms auf positiv polarisierte Atome kommen bzw. zur Protonierung des Fulvenhenkels.^[117] Einen nukleophiler Angriff auf α -Kohlenstoffatome von aromatischen Heterocyclen, die unter Additions-Eliminierungs-Mechanismus verlaufen, sind beispielsweise Umsetzungen von *N*-Heterocyclen mit Butyllithium oder Alkaliamiden.^[118-119]

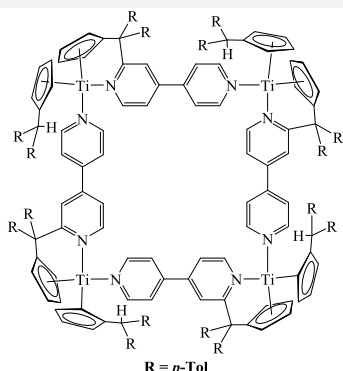
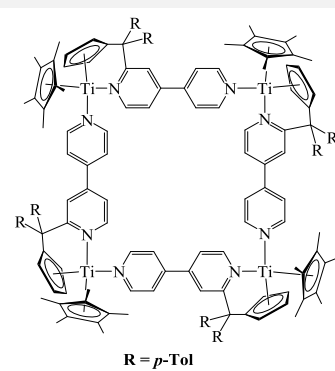
Tabelle 5-1: Habitus der Komplexe **64**, **65**, **70**, **71**.

	Komplex 64	Komplex 65
Edukte	(AdFv) ₂ Ti + Imidazol	(AdFv) ₂ Ti + Benzimidazol
Farbe der Reaktionslösung	dunkelgrün-braun	rostrot
Farbe des Produktes	dunkelgrüne Kristalle	grüne Kristalle
Ausbeute	11.9 %	37.2 %
Struktur		
	Komplex 70	Komplex 71
Edukte	[(AdCp) ₂ TiH] ₂ + Imidazol	[(AdCp) ₂ TiH] ₂ + Benzimidazol
Farbe der Reaktionslösung	dunkelgrün-blau	graublau
Farbe des Produktes	grüne Kristalle	grüne Kristalle
Ausbeute	87.1 %	58.1 %
Struktur		

KRAFT setzte ebenfalls heterocyclische Liganden mit Titan-Pentafulven-Komplexen (**33**, **36**) um. Die Nukleophilie des exocyclischen Kohlenstoffatoms im koordinierten Pentafulven äußert sich dabei in einem Angriff auf das α -Kohlenstoffatom des *N*-heterocyclischen Liganden. In **Tabelle 5-2** sind die beiden tetranuklearen Komplexe abgebildet.

Tabelle 5-2: Habitus der Verbindung **79** und der Komplexe **31** und **32** von KRAFT.

Komplex 79	
Edukte	$[(\text{AdFv})(\text{Cp}^*)\text{TiN}]_2 + \text{Imidazol}$
Farbe der Reaktionslösung	grüne
Farbe des Produktes	grüne Kristalle
Ausbeute	64.2 %
Struktur	

Komplex 32	Komplex 31	
Edukte	$((p\text{Tol})_2\text{Fv})_2\text{Ti} + 4,4'\text{-Bipyridin}$	$[(p\text{Tol})_2\text{Fv})(\text{Cp}^*)\text{TiN}]_2 + 4,4'\text{-Bipyridin}$
Farbe der Reaktionslösung	blau	blau
Farbe des Produktes	rot-metallisch glänzende Kristalle	rot-metallisch glänzende Kristalle
Ausbeute	53 %	42 %
Struktur		

Bei den eingesetzten *p*-tolylsubstituierten Titan-Pentafulven-Komplexen handelt es sich um den Distickstoffkomplex **33** sowie den Bis(pentafulven)komplex **36**. Der Brückenligand (4,4'-Bipyridin) koordiniert zwischen die zwei Titanzentren mit der formalen Oxidationsstufe +II. Es findet ein Ligandenaustausch unter Ausbildung von zwei σ -Donorbindungen zwischen Ligand und Metall statt. Unter **Abbildung 5-1** ist ein von KRAFT^[16] postulierter Reaktionsmechanismus für die Entstehung der molekularen Quadrate **31** und **32** gezeigt.

Im primären Reaktionsschritt bildet sich vermutlich intermediär ein Fulventitanhydridkomplex, durch den nukleophilen Angriff des exocyclischen Kohlenstoffatoms des Fulvenliganden auf das α -Kohlenstoffatom des *N*-Heterocyclus. Nachfolgend wird durch den Hydridtransfer vom Titanzentrum zum zweiten Pentafulvenliganden, die Koordinationsstelle für einen

weiteren 4,4'-Bipyridinliganden frei. Wird der Distickstoffkomplex eingesetzt findet anschließend die Abspaltung eines H-Atoms statt.^[16]

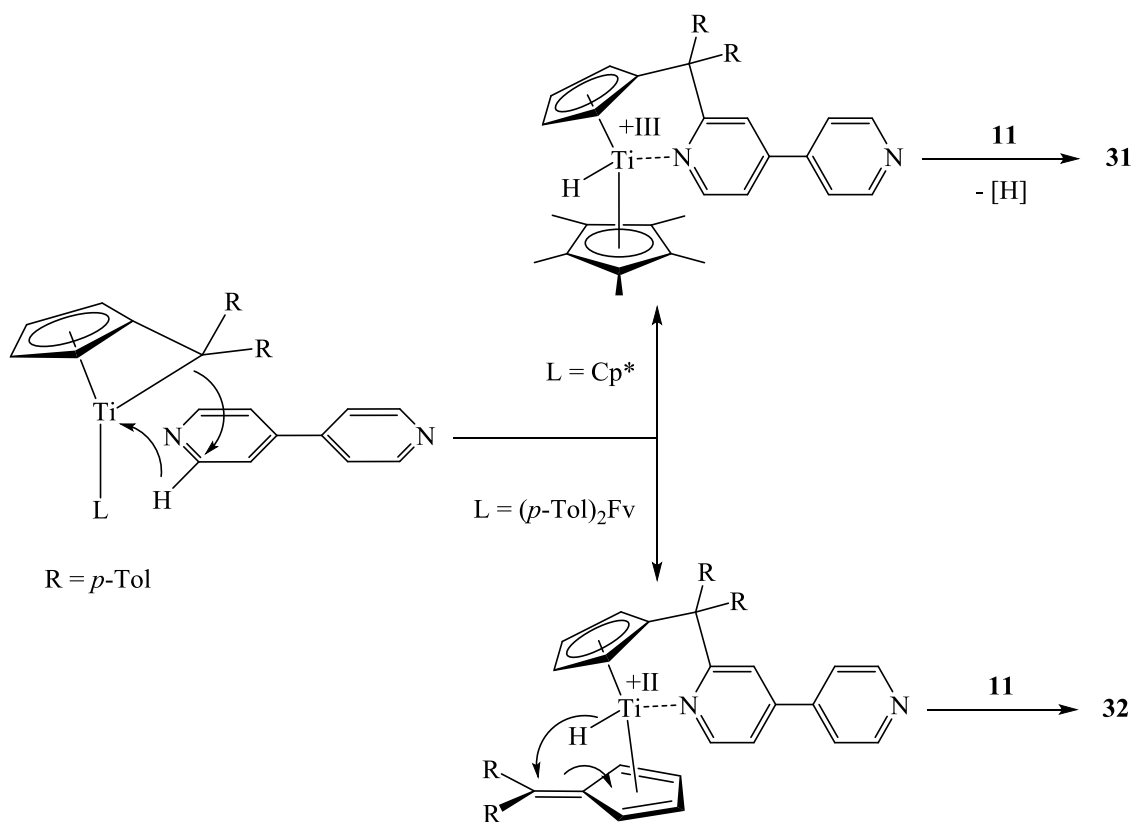


Abbildung 5-1: Postulierter Reaktionsmechanismus nach KRAFT für die Komplexe **31** und **32**.

In den zuvor beschriebenen Umsetzungen mit niedervalenten Titanverbindungen und fünfgliedrigen *N*-Heterocyclen kann allerdings davon ausgegangen werden, dass ein nukleophiler Angriff des exocyclischen C-Atoms eher unwahrscheinlich ist. Wie bereits in **Kapitel 2-2** erklärt besitzen fünfgliedrige *N*-Heterocyclen im Gegensatz zu den sechsgliedrigen einen H-aciden Charakter. Sie eignen sich hervorragend als σ -Donor- sowie π -Akzeptorliganden für d-Metallionen. Dahingegen koordinieren die *N*-heterocyclischen Sechsringe als reine σ -Donorliganden an Übergangsmetalle.

Die Umsetzung mit dem Distickstoffkomplex **38** und Imidazol (**22**) (**Tabelle 5-2**) führte zum Beispiel zu dem molekularen Quadrat **79**. Es erfolgt ein Ligandenaustausch unter Ausbildung einer σ -Donor- und σ -Donor- π -Akzeptorbindung zwischen dem heterocyclischen Liganden und dem Metall. Der Brückenligand koordiniert zwischen die beiden Titanzentren, welche die Oxidationsstufe +III besitzen. Neue C–C-Bindungsknüpfungen werden bei den Reaktionen mit den Distickstoffkomplexen (**33**, **37**, **38**) nicht beobachtet.

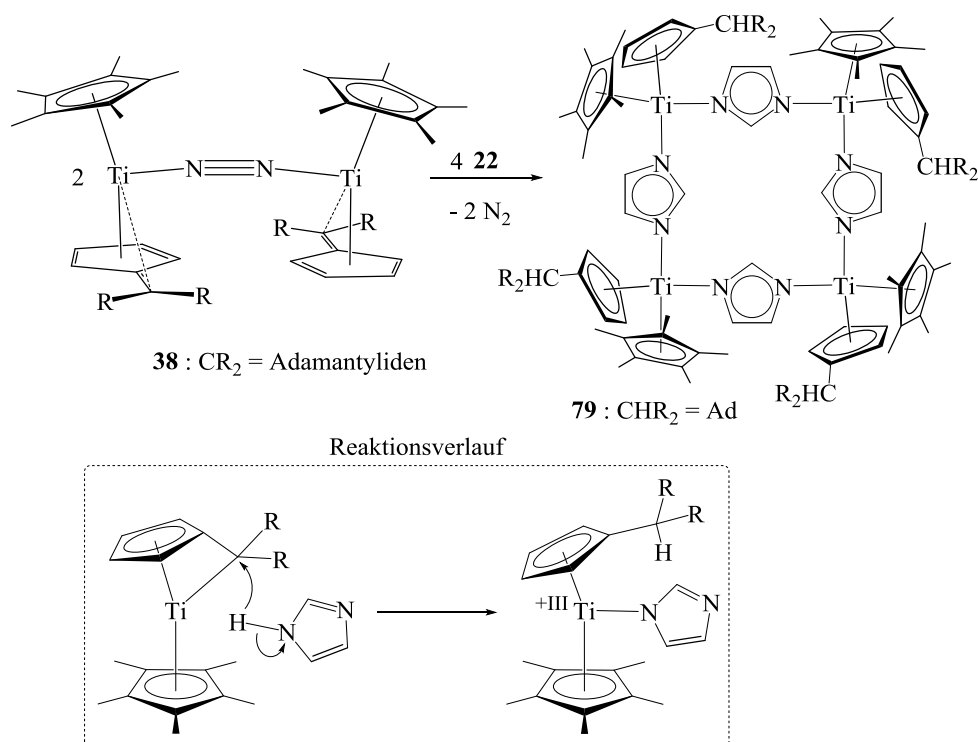


Abbildung 5-2: Postulierter Reaktionsverlauf für Komplex **79**.

Angeichts dieser Erkenntnisse ist der unter **Abbildung 5-2** vorgestellte Reaktionsverlauf, für die Umsetzungen mit den Distickstoffkomplexen, vorstellbar. Der folgende postulierte Mechanismus soll anhand der Reaktion von Imidazol (**22**) mit dem Distickstoffkomplex **38** erläutert werden. Zunächst erfolgt die Deprotonierung des Imidazols, anschließend wird das exocyclische Kohlenstoffatom des Adamantylpentafulvens protoniert unter gleichzeitiger Koordination des Liganden an das Titan(II)fragment. Für die Reihenfolge der einzelnen Reaktionsschritte liegen bisher keine Anhaltspunkte vor.

Die Umsetzung mit dem Bis(pentafulven)komplex **34** und Imidazol (**22**) bzw. Benzimidazol (**24**) scheint komplizierterer Natur zu sein. Für die Reaktionen werden die Edukte in dem stöchiometrischen Verhältnis 1:1 eingesetzt. Theoretisch dürfte somit nur jedes zweite exocyclische C-Atom protoniert werden. Anhand der Molekülstruktur zeigt sich allerdings, dass jeder ehemalige Fulvenfünfring als η^5 -Cp-Ligand vorliegt. Infolgedessen stellt sich die Frage woher die restlichen Protonen kommen. Bei genauerer Betrachtung der **Tabelle 5-1** fällt auf, dass die isolierte Ausbeute der Produkte im Gegensatz zu den Anderen relativ gering ist. Folglich liegt die Vermutung nahe, dass bei den Reaktionen mit den Bis(pentafulven)komplexen, keine vollständige Umsetzung stattgefunden hat. Die Gegenüberstellung der Komplexe **70**, **71** und **64**, **65** weist zum einen daraufhin, dass die erhaltenen

Ausbeuten tendenziell höher liegen. Zum anderen ist bei den analogen molekularen Vierecken (**65**, **71**) eine unterschiedliche Farbe der Reaktionslösungen zu beobachten. Durch die zwei reaktiven Pentafulvenliganden wird anscheinend ein sehr komplexes Reaktionsgemisch erhalten. Das würde erklären, warum bei der Umsetzung mit Imidazol (**22**) zusätzlich eine C–C-Bindungsknüpfung stattgefunden hat und in dem tetranuklearen Komplex **70** nicht. Folglich könnte das Reaktionsgemisch nicht umgesetzte Edukte sowie diverse Nebenprodukte, die zu einem komplexeren Reaktionsverhalten führen enthalten. Die Variation der Stöchiometrie lieferte die gleichen Ergebnisse, höchstwahrscheinlich kristallisieren die Verbindungen **64** und **65** bevorzugt aus dem Reaktionsgemisch aus.

Der Unterschied zu den Reaktionen mit den Hydridkomplexen (**39**, **40**, **41**) liegt somit bei den Cyclopentadienylliganden, die an das Titan koordinieren. Es erfolgt ein Ligandenaustausch unter Freisetzung von H_2 ohne weitere Nebenreaktionen bzw. -produkte. In Bezug auf die Distickstoffkomplexe ist das Vorhandensein von nur einem reaktiven Pentafulvenliganden am Titan die entscheidende Besonderheit. Wie oben erläutert müsste generell ein exocyclisches Kohlenstoffatom pro Titanzentrum protoniert werden.

6. Diskussion der Magnetischen Eigenschaften

Die Nebengruppenmetalle treten in vielen Oxidationsstufen auf. Farbe, magnetische Eigenschaften und Reduktionspotential hängen extrem von der Oxidationsstufe (Elektronenkonfiguration) sowie Art und Anordnung der Liganden ab. Ferner sind neben den s-Elektronen der äußeren Schale die d-Elektronen der zweitäußeren Schale an chemischen Bindungen beteiligt. Dabei kommt es meist zu unvollständig besetzten d-Niveaus, folglich sind diese Ionen unter anderem gefärbt, paramagnetisch und neigen zur Komplexbildung.^[120]

Aufgrund der in **Kapitel 2.1.2** erläuterten Orbitalstruktur der *N*-Heterocyclen und des Titanocenfragments besitzen die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Titankomplexe die Oxidationsstufe +III. Der π -Akzeptorligand verfügt über π -Orbitale mit geeigneter Symmetrie, die eine Rückbindung vom Titanzentrum in das π^* -Molekülorbital des Liganden ermöglicht. Des Weiteren werden zwei σ -Hinbindungen (freie Elektronenpaare der Stickstoffatome) von jeweils einem Heterocyclus zum Metallzentrum gebildet. Demnach besitzen die Titan(III)komplexe d^1 -Konfiguration wodurch paramagnetisches Verhalten wahrscheinlich ist. Angesichts der schlechten Löslichkeit der Produkte können keine weiterführenden elektrochemischen Charakterisierungen durchgeführt werden. Es ist davon auszugehen, dass die d-Elektronen am Titan lokalisiert sind. Ein Indiz dafür ist zum einen die beobachtete grüne Farbe der erhaltenen Verbindungen, zum anderen die ermittelten Ti–N-Bindungslängen. Diese liegen im Durchschnitt bei 2.22 Å und befürworten eine schwache Ti–N-Bindung ohne Beteiligung einer Rückbindung. Stellvertretend für die in dieser Arbeit synthetisierten multinuklearen Komplexe wurden magnetische Messungen mit dem tetranuklearen Komplex **28** und dem trinuklearen Komplex **30** durchgeführt.²

Mithilfe dieser Messungen können die Spinzustände der Komplexe ermittelt werden. Dazu wird die Suszeptibilität χ (Magnetisierbarkeit) der Verbindungen bestimmt. Die Messung erfolgte mit einem SQUID-Magnetometer (*superconducting quantum interference device*), einem Sensor zur sehr präzisen Messung extrem geringer Magnetfeldänderungen. Die mikrokristalline Probe wird einer temperaturabhängigen Messung unterzogen, bei der zum Schluss der direkte Verlauf des Spinzustandes in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben wird.

² Die Arbeiten wurden im Arbeitskreis Prof. Dr. Paul Kögerler an der RWTH Aachen durchgeführt.

Ein Magnetfeld entsteht zum Beispiel, wenn durch eine Spule ein elektrischer Strom fließt. Die Spule besitzt damit ein „magnetisches Moment“ μ_{mag} . Genauso hat ein um einen Atomkern sich bewegendes Elektron ein magnetisches Feld und besitzt ein „magnetisches Bahnmoment“, sofern ihm ein Bahndrehimpuls zukommt, was für p-, d-, f-, aber nicht für s-Elektronen zutrifft.^[121] Aufgrund seines Eigendrehimpulses (Spin) besitzt es außerdem ein „magnetisches Spinnmoment“. Nach quantenmechanischen Gesetzmäßigkeiten koppeln die Bahn- und Spindrehimpulse der einzelnen Elektronen in Atomen, Ionen und Molekülen miteinander zu einem „Gesamtdrehimpuls“ unter Erzeugung eines „magnetischen Gesamtmoment“ des Atoms, Ions oder Moleküls. Das magnetische Moment wird in „Bohrschen Magnetonen“ μ_B angegeben.^[120-121]

Magnetische Materialien werden in zwei Klassen unterteilt, den Diamagnetismus und den Paramagnetismus. Bei diamagnetischen Stoffen besitzen die Atome, Ionen oder Moleküle abgeschlossene Elektronenschalen. Infolgedessen heben sich die magnetischen Einzelmomente der Elektronen gegenseitig auf, so dass nach außen hin kein magnetisches Gesamtmoment in Erscheinung tritt. Naturgemäß müssen somit alle Stoffe diamagnetisch sein. Darüber hinaus zeigt sich aber noch ein weiterer Effekt. Dabei besitzen Atome, Ionen und Moleküle nach außen hin ein permanentes magnetisches Moment. Dieser sogenannte paramagnetische Effekt tritt meist bei Ionen der Übergangsmetalle oder Molekülen mit ungerader Elektronenzahl auf. Die diamagnetische Suszeptibilität ist temperaturunabhängig, während die paramagnetische temperaturabhängig ist. Im einfachsten Fall ist die paramagnetische Suszeptibilität der absoluten Temperatur umgekehrt proportional. Die „molare Suszeptibilität“ χ_m eines paramagnetischen Stoffes setzt sich aus zwei Einzelgliedern zusammen, dem diamagnetischen Anteil χ_{dia} und dem paramagnetischen Anteil χ_{para} : $\chi_m = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}}$.^[121]

Für die Lösung chemischer Konstitutionsfragen (beispielsweise die Bestimmung der Wertigkeit von Atomen in Molekülen) nimmt der Paramagnetismus eine wichtige Rolle ein. Allgemein wird das experimentell bestimmte magnetische Moment mit dem für die verschiedenen Strukturmöglichkeiten berechnete Moment verglichen. Jedoch ist die Vorausberechnung der magnetischen Momente erschwert, da sich das Gesamtmoment eines kovalenten oder ionisch gebauten Moleküls komplizierter Weise aus den Einzelmomenten zusammensetzt.^[120-121]

Allerdings ist es möglich das magnetische Moment für bestimmte zwei- und dreiwertige Ionen der Übergangsmetalle verhältnismäßig leicht aus den Spin- und Bahndrehimpulsen zu berechnen. Dabei kann das Bahnmoment vernachlässigt und das magnetische Moment μ_{mag} (in Bohrschen Magnetonen μ_B) aus den Spinnmomenten berechnet werden:

„Spin-Only-Wert“: $\mu_{\text{mag}} = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$, n = Zahl der ungepaarten Elektronen (z.B. 1 bei Ti^{3+})

n	=	0	1	2	3	4	5
μ_{mag}	=	0	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92 μ_B

Folglich ist es möglich direkt auf die Zahl an ungepaarten Elektronen zu schließen.^[120-121]

Die magnetische Messung von **28** ist in **Abbildung 6-1** dargestellt. Diese wurde in einem Temperaturbereich von 4 bis 300 K durchgeführt. Ferner wurde die molare Suszeptibilität χ_m gegen die Temperatur aufgetragen, mittels solch einer Auftragung können Bereiche, in denen sich die Suszeptibilität χ_m in spezieller Weise mit der Temperatur ändert, sichtbar gemacht werden.^[122] In diesem Fall ist die für paramagnetische Substanzen typische Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zu erkennen. Sie steigt mit sinkender Temperatur, erreicht zwischen 25 und 30 K ein Maximum und fällt dann steil ab. Demnach liegt eine mäßige anti-ferromagnetische Kopplung vor.

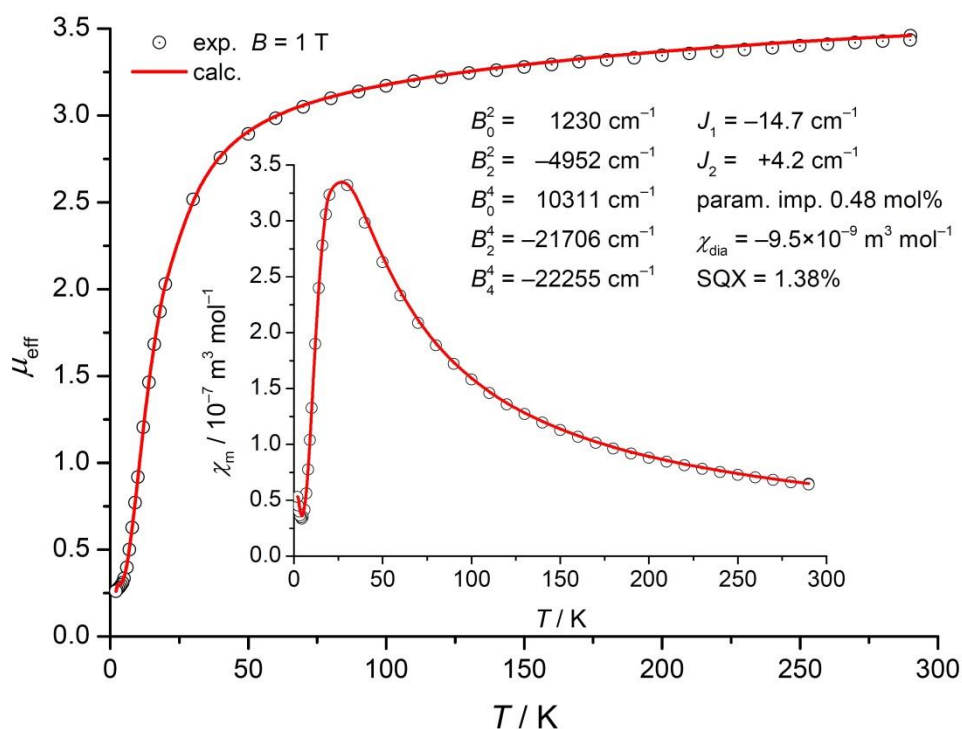


Abbildung 6-1: Berechnete und gemessene χ_m -T-Diagramm bzw. μ_{eff} -T-Diagramm von Verbindung **28**.

Bei dem oben erläuterten Paramagnetismus werden nur Stoffe mit magnetisch isolierten Atomen, Ionen und Molekülen betrachtet, die Teilchen beeinflussen sich nicht gegenseitig.^[121] Jedoch können unterhalb bestimmter Temperaturen Wechselwirkungen zwischen Elektronenspins individueller paramagnetischer Teilchen auftreten. Wenn diese Wechselwirkungen auftreten spricht man von kooperativem oder kollektivem Magnetismus. Unterhalb einer charakteristischen Temperatur, erfolgt aufgrund der Spin-Spin-Wechselwirkung eine Spinordnung und eine spontane Magnetisierung. Es werden verschiedene Formen des kollektiven Magnetismus unterschieden, die wichtigsten sind die parallele (Ferromagnetismus) und die antiparallele Ausrichtung der Spins (Antiferromagnetismus).^[120-121]

In antiferromagnetischen Systemen erfolgt unterhalb einer bestimmten Temperatur (Néel-Temperatur T_N) eine spontane antiparallele Kopplung der Spins. Das heißt Komplex **28** zeigt nahe am absoluten Nullpunkt diamagnetisches Verhalten (**Abbildung 6-2**), hier ist die Ausrichtung vollkommen. Mit steigender Temperatur wird die Kopplung gestört, die Suszeptibilität nimmt zu und durchläuft ein Maximum bei T_N (hier 25-30 K). Danach bricht die Spinordnung zusammen und **28** zeigt typisches paramagnetisches Verhalten.^[120]

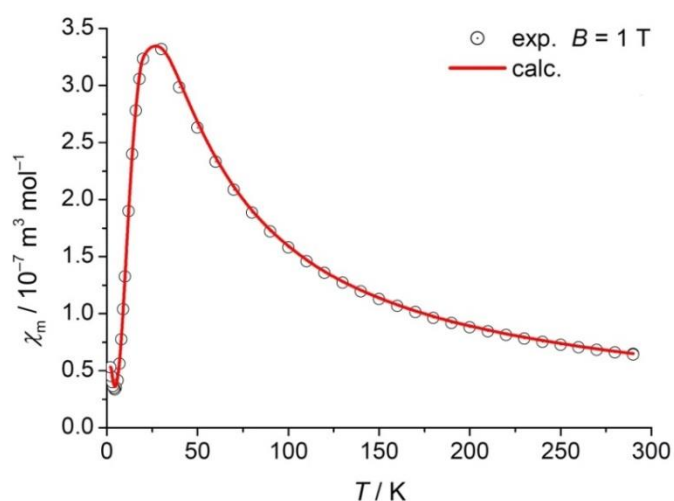


Abbildung 6-2: Berechnete und gemessene χ_m -T-Diagramm von Verbindung **28**.

Die Stärke der magnetischen Kopplung ist der Energieabstand J zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand. Das bedeutet, dass für die Kopplung von zwei $S = \frac{1}{2}$ Zentren sich die Spins entweder antiparallel (antiferromagnetisch) anordnen und einen diamagnetischen Singulett-Zustand ($S = 0$) bilden oder alternativ parallel (ferromagnetisch) aufstellen und einen paramagnetischen Triplett-Zustand ($S = 1$) bilden.^[122]

Die Stärke der Kopplung wird durch den Austauschparameter J bestimmt, wobei ein negatives Vorzeichen ($J < 0$) per Definition für eine antiferromagnetische und ein positives Vorzeichen ($J > 0$) für eine ferromagnetische Kopplung stehen. Dabei ist J ein globaler Parameter, der die allgemeine magnetische Kopplung zwischen zwei paramagnetischen Zentren wiedergibt. Aussagen für die lokale Ursache der Kopplung werden nicht gemacht.^[122-123]

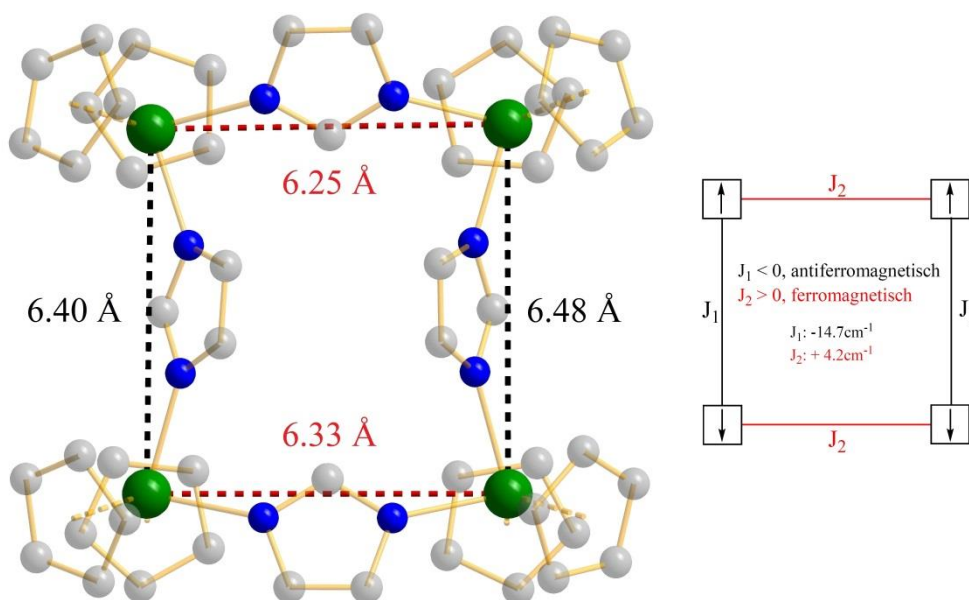


Abbildung 6-3: Molekülstruktur von Verbindung **28** (mit Ti...Ti-Abstand) und schematische Darstellung der Spinorientierung.

Für die Verbindung **28** können zwei Kopplungen gefunden werden. Zum einen eine ferromagnetische $J_1 = +4.2 \text{ cm}^{-1}$ und eine antiferromagnetische $J_2 = -14.7 \text{ cm}^{-1}$. Demnach sind die Spins von jeweils zwei Titan-Ionen ($S = \frac{1}{2}$ Zentren) parallel sowie antiparallel ausgerichtet (**Abbildung 6-3**). Bei 295 K wird im μ_{eff} -T-Diagramm (**Abbildung 6-1**) einen μ_{eff} von $3.5 \mu_{\text{B}}$ beobachtet. Dieser Wert ist identisch mit dem berechneten Spin-Only-Wert: $\mu_{\text{eff}} 3.5 \mu_{\text{B}}$. Welcher folgendermaßen berechnet wurde:

$$\mu_{\text{mag.}} = \sqrt{(n(n+2)\mu_{\text{B}})} \rightarrow \sqrt{[4(1(1+2))]} \mu_{\text{B}} \quad (n = \text{Zahl der ungepaarten Elektronen}).$$

KRAFT^[5] führte mit ihren Komplexen ebenfalls magnetische Untersuchungen durch. Allerdings handelt es sich dabei um Verbindungen mit der formalen Oxidationsstufe +II. Diese müssen aus einem anderen Blickwinkel betrachtet werden. d^2 -Systeme können sowohl diamagnetische als auch paramagnetische Zustände aufweisen.^[10, 12] Bei einer Lokalisation von zwei d-Elektronen am Titanocen wäre nur Diamagnetismus denkbar. Für die Ausbildung der Bindungen zum Donorliganden werden zwei der drei Grenzorbitale (**Kapitel 2.1.2**) benötigt.

Demnach stünde nur noch das $1a_1$ -Orbital zur Verfügung, welches mit gepaarten Spins besetzt werden könnte. Jedoch können bei der Koordination von reduzierbaren Liganden an Titanocenfragmente Elektronenübertragungen vom Metall auf die Liganden stattfinden. 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 weniger wirksame Kopplung zwischen räumlich getrennten Elektronen auftritt. Das heißt, infolge der elektronischen Kopplung über die Orbitale des Liganden kann trotz ungerader Elektronenzahl an den Titanzentren ein diamagnetisches Verhalten hervorgehen.^[124]

In **Abbildung 6-4** sind der pyrazinverbrückte Komplex **12** und die schematische Darstellung der Spinorientierung abgebildet. Das Verhalten der molaren Suszeptibilität dieses Komplexes wurde in einem Temperaturbereich von 4 K bis 340 K untersucht. Anders als bei dem oben vorgestellten molekularen Viereck **28** zeigt das χ_m -T-Diagramm (**Abbildung 6-5**) von **12** diamagnetisches Verhalten.

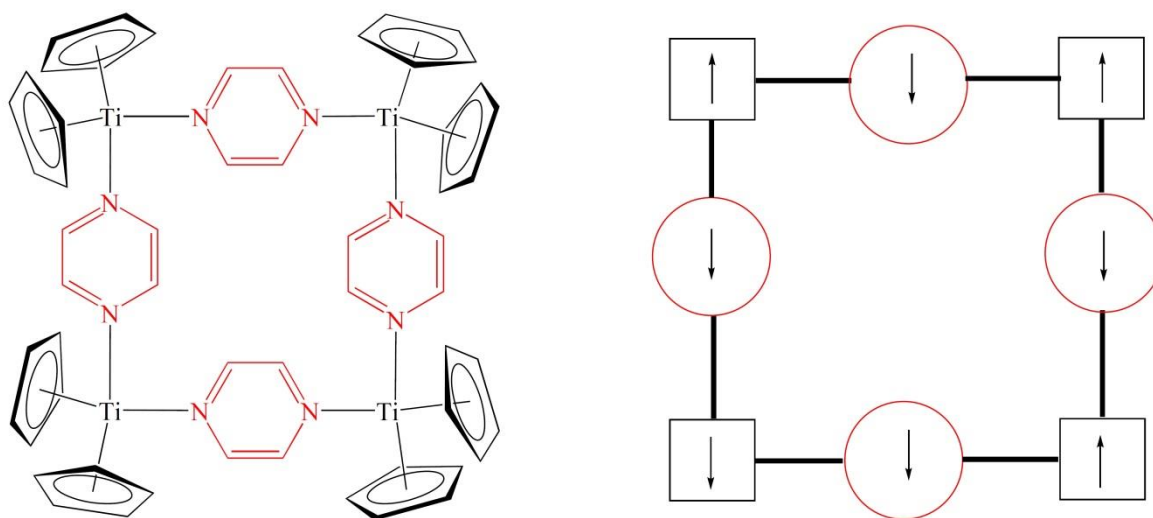


Abbildung 6-4: Pyrazinverbrückte Komplex **12** und schematische Darstellung der Spinorientierung.

Der Diamagnetismus resultiert, aufgrund der Redoxpotentiale des Metallfragments und der Liganden, wahrscheinlich nicht aus einer d^2 -Konfiguration mit gepaarten Elektronen am Metall.^[16] KRAFT vermutet, dass mit Pyrazin als Brückenliganden eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über beide Zentren vorliegt. Diese effektive Kopplung mit Pyrazin führt im gesamten beobachteten Temperaturbereich zu einem diamagnetischen Verhalten.^[16]

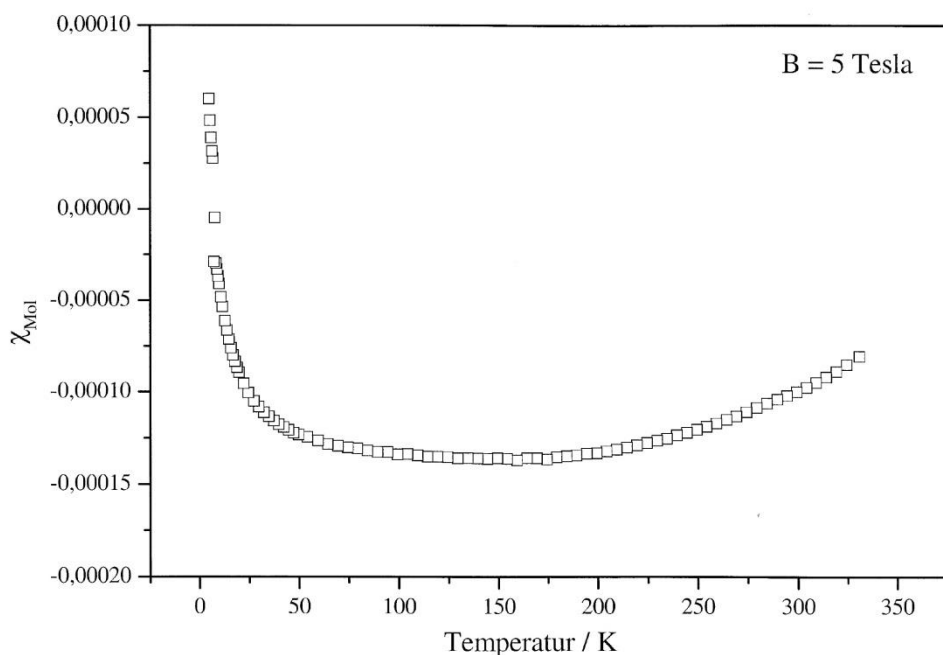


Abbildung 6-5: χ_m -T-Diagramm Komplex 12.

Analoge Messungen wurden mit dem trinuklearen Komplex **30** durchgeführt. Das magnetische Verhalten der Verbindung ist in **Abbildung 6-6** gezeigt.

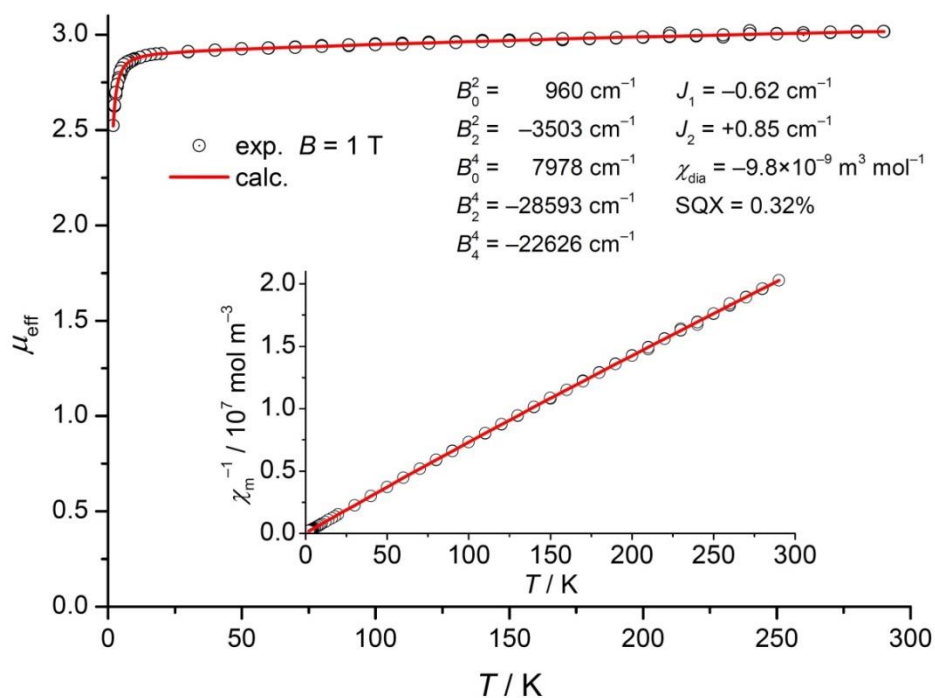


Abbildung 6-6: Berechnete und gemessene χ_m^{-1} -T-Diagramm bzw. μ_{eff} -T-Diagramm von Verbindung **30**.

Für die Verbindung kann ein Spin-Only-Wert von $\mu_{\text{eff}} = 3 \mu_{\text{B}}$ berechnet werden. Dieser Wert ist identisch mit dem experimentell bestimmten Wert von $\mu_{\text{eff}} = 3 \mu_{\text{B}}$ bei 295 K. Das magnetische Moment μ_{eff} liegt nahe dem Spin-Only-Wert und ändert sich nur wenig mit der Temperatur. Außerdem konnten zwei Austauschparameter bestimmt werden. Die auf den ersten Blick für eine ferromagnetische ($J_2 = +0.85 \text{ cm}^{-1}$) und eine antiferromagnetische Kopplung ($J_1 = -0.62 \text{ cm}^{-1}$) sprechen. Jedoch liegt bei **30** im Gegensatz zu **28** ein reiner Spinparamagnetismus mit temperaturunabhängigem $\mu_{\text{eff}} = 3 \mu_{\text{B}}$ vor.^[122] Bei diesen Systemen liegen die Werte für J nahe Null.^[125] In **Abbildung 6-7** ist die Spinausrichtung schematisch dargestellt.

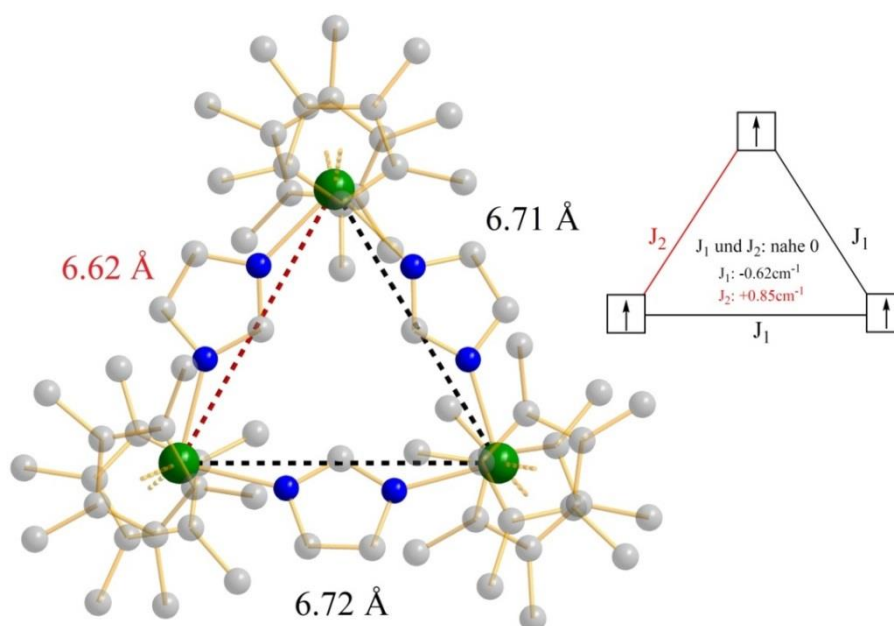


Abbildung 6-7: Molekülstruktur von Verbindung **30** und schematische Darstellung der Spinorientierung.

Für die Betrachtung des temperaturabhängigen magnetischen Verhaltens der Probe empfiehlt sich bei solchen Systemen die Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität als Funktion der Temperatur. Dabei erhält man oft einen mehr oder weniger lineare Funktion.^[126] Wie in **Abbildung 6-6** aus dem χ_{m}^{-1} -T-Diagramm zu sehen ist sinkt die Suszeptibilität mit abnehmender Temperatur, ein typisches Verhalten paramagnetischer Stoffe. Des Weiteren ist die lineare Auftragung im Einklang mit den oben genannten Gründen und spricht für ein ungekoppeltes System.^[126]

Zusätzlich wurden magnetische Untersuchungen an den einzelnen Titaneinheiten vorgenommen. Unter **Abbildung 6-8** ist das gemessene χ_{m}^{-1} -T-Diagramm bzw. μ_{eff} -T-Diagramm von Verbindung **30**, bezogen auf ein Titanzentrum, abgebildet. Aus der Messung lässt sich ein Wert von $\mu_{\text{eff}} = 1.69 \mu_{\text{B}}$ bestimmen. Dieser passt mit dem Spin-Only-Wert von $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$

gut überein. Die Diagramme zeigen, für paramagnetische Substanzen typisches Verhalten. Folglich untermauern diese Beobachtungen die oben genannten Ergebnisse, dass sich an jedem Titanzentrum ein ungepaartes Elektron befindet.

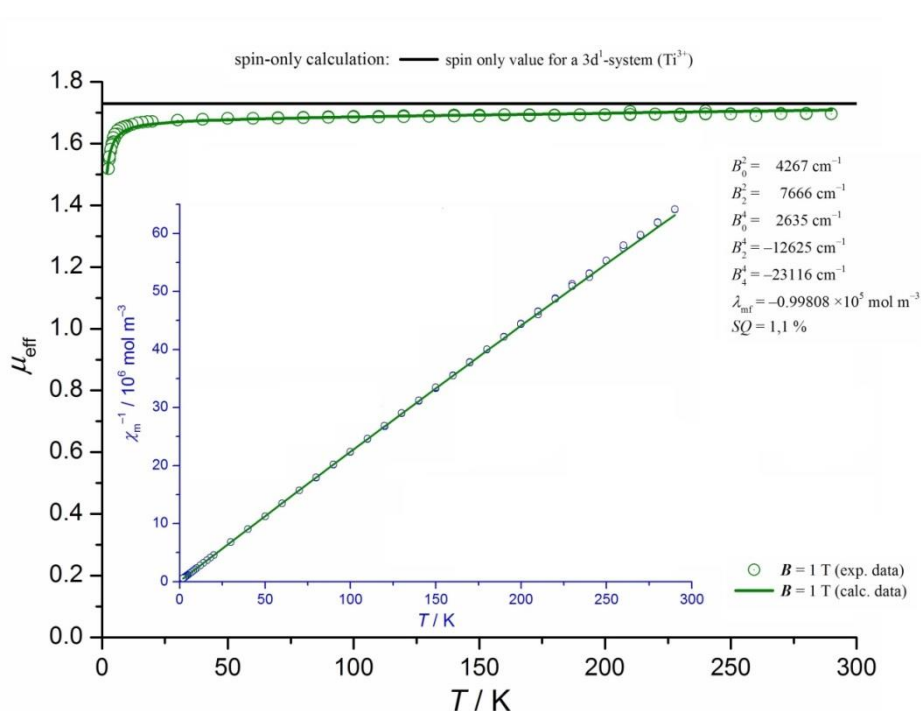


Abbildung 6-8: Berechnete und gemessene χ_m^{-1} -T-Diagramm bzw. μ_{eff} -T-Diagramm von Verbindung **30**, bezogen auf ein Titanzentrum.

Der unterschiedliche Verlauf der Graphen (μ_{eff} -T-Diagramm) von **28** und **30** lässt sich wie folgt erklären. In dem trinuklearen Komplex liegt reiner Spinmagnetismus (nur magnetisches Moment des Spins) vor, es gibt somit keine Kopplungseffekte. Aufgrund der im **28** vorhandenen mäßigen antiferromagnetischen Kopplungseffekte kommt es zu einem temperaturabhängigen μ_{eff} Verlauf. Unter den oben erwähnten Gründen besitzt das molekulare Viereck **28** unter 25-30 K diamagnetische Eigenschaften. Folglich findet keine Magnetisierung statt und χ_m ist annähernd Null. Indessen entsteht bei **30**, aufgrund des reinen Paramagnetismus (drei ungepaarte Elektronen), nach anlegen eines äußeren Feldes ein Magnetfeld.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Der Leitgedanke dieser Arbeit war, dass Reaktionsspektrum niedervalenter Titan- und Zirkoniumverbindungen unter Nutzung anionischer Brückenliganden zu erweitern. Die dazu *in situ* erzeugten Metallfragmente sind unter **Abbildung 7-1** gezeigt.

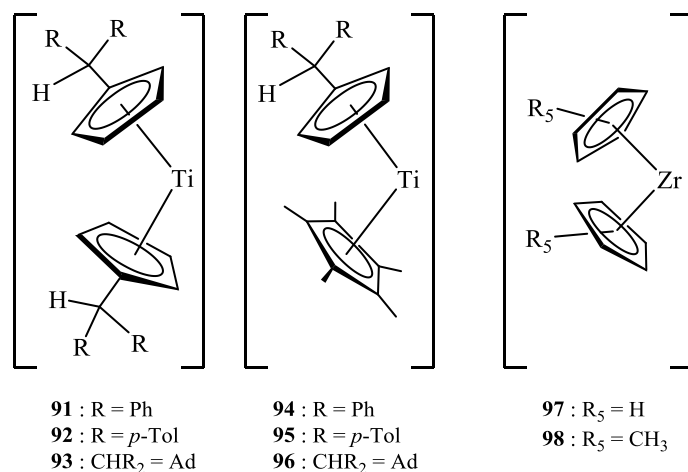


Abbildung 7-1: Eingesetzte niedervalente Titanfragmente und Zirkonocenfragmente.

Die verwendeten Brückenliganden leiten sich alle vom *N*-Heterocyclus Pyrazol ab. In **Abbildung 7-2** sind die eingesetzten Liganden, Pyrazol (**21**) mit zwei benachbarten Stickstoffatomen, das Strukturisomer Imidazol (**22**) und die benzanilierte Form (**24**), zu sehen.

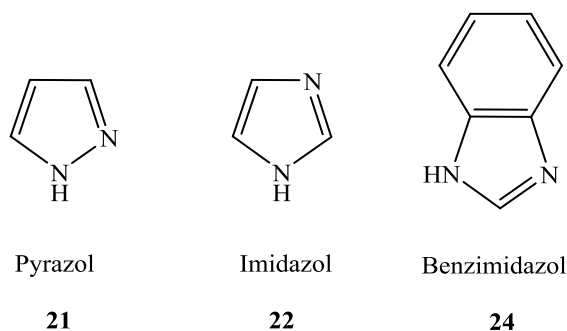


Abbildung 7-2: Eingesetzte fünfgliedrige *N*-Heterocyclen.

In diesem Zusammenhang ließen sich ein-, zwei-, drei- und vierkernige Verbindungen isolieren und charakterisieren. Eine schematische Übersicht aller erhaltenen Verbindungen ist in **Abbildung 7-3** zu sehen. Generell wird ausschließlich die Ausbildung von η^1 -Koordinationsformen der Brückenliganden beobachtet. Demzufolge ist es möglich, höhermolekulare Titankomplexe nicht alleine durch den Einsatz von Titanocen(II)quellen zu erhal-

ten. Ausgehend von niedervalenten Titankomplexen, unter anderem mit Pentafulvenliganden, werden tri- und tetranukleare Verbindungen generiert. Durch die Verwendung der Brückenliganden Imidazol (**22**) und Benzimidazol (**24**) wurden Komplexe mit der Struktur „molekularer Dreiecke“ und „molekularer Vierecke“ dargestellt.

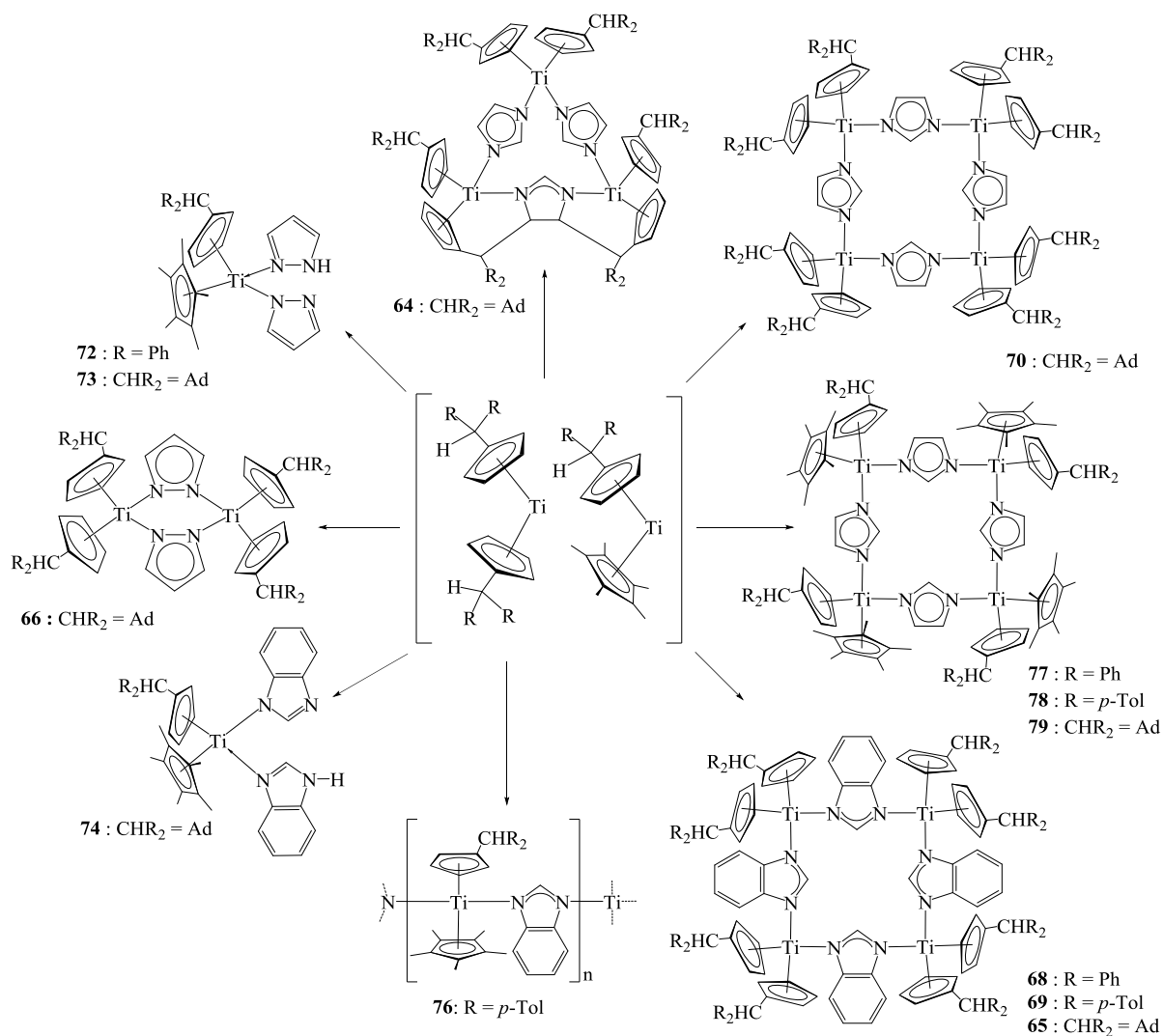


Abbildung 7-3: Schematische Übersicht der generierten Titan(III)komplexe.

Unter dem Gesichtspunkt der Selbstorganisation führen Reaktionen mit späten Übergangsmetallen meist zu luftstabilen, kationischen Komplexen.^[83-87] Dementgegen sind die Titanverbindungen neutral sowie überwiegend luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Daneben besitzen sie die Oxidationsstufe +III, sind unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in THF. Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie waren wegen des Paramagnetismus der d^1 -konfigurierten Titan(III)zentren nicht möglich.

Umsetzungen mit dem Bis(pentafulven)komplex **34** und Imidazol (**22**) bzw. Benzimidazol (**24**) führten zu der dreikernigen Verbindungen **64** und der vierkernigen Verbindungen **65** (Abbildung 7-4). Die Reaktion ist durch die spezifische Reaktivität der Pentafulvenliganden von komplizierter Natur. In **64** hat eine C–C-Bindungsknüpfung an einem der Imidazolliganden stattgefunden. Zudem liegt die Vermutung nahe, dass ein komplexes Produktgemisch, infolge unvollständiger Reaktionsumsetzungen, vorliegt.

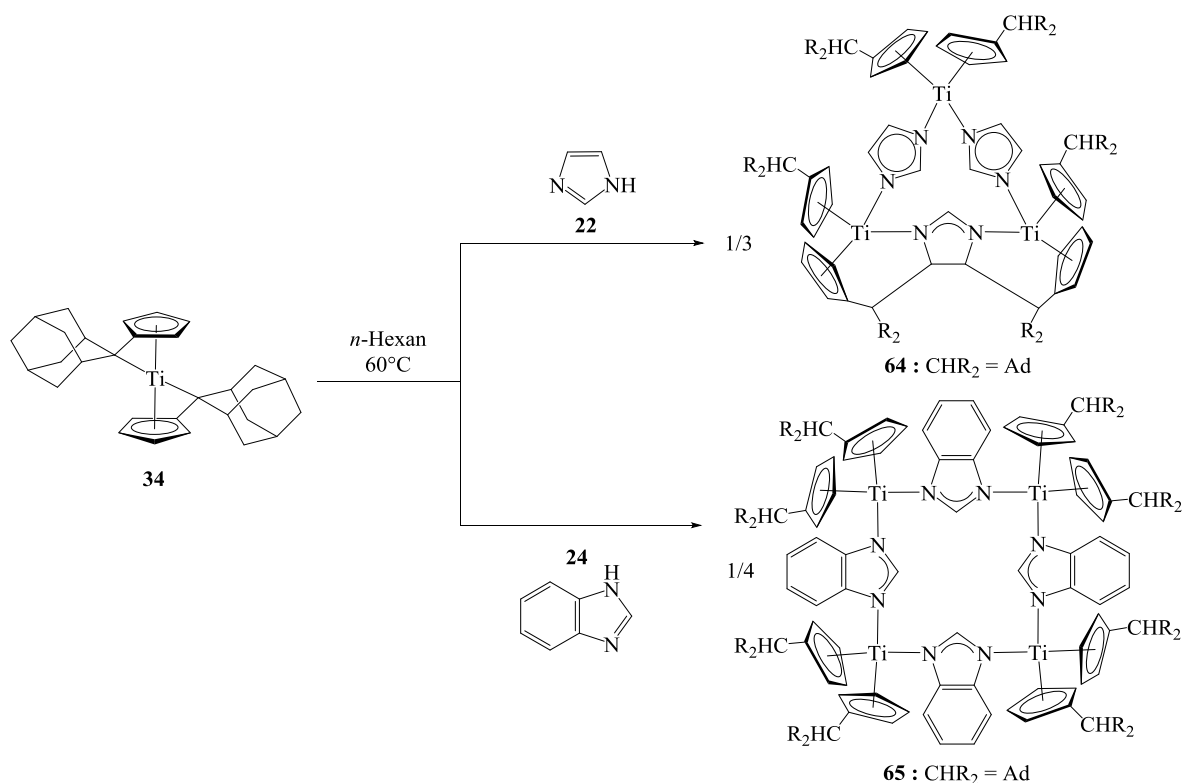


Abbildung 7-4: Schematische Darstellung der Komplexe **64** und **65**.

Unter diesem Gesichtspunkt erwiesen sich die Titandistickstoffkomplexe (**33**, **37**, **38**) mit Pentafulvenliganden und die Titanhydridkomplexe (**39**, **40**, **41**) als gute Precursor. Es konnten unter einfachen Synthesebedingungen, ohne Bildung von Nebenprodukten, die tetranuklearen Komplexe **68**, **69**, **70**, **77**, **78** und **79** isoliert werden (Abbildung 7-5). Es erfolgt ein Ligandenaustausch, der Brückenligand koordiniert zwischen die beiden Titanzentren (Oxidationsstufe +III) unter Ausbildung einer σ -Donor- und σ -Donor- π -Akzeptorbindung. Neben der Möglichkeit auf diesem Weg mehrkernige Titankomplexe zu erhalten, wurden unter anderem die monomeren Benzimidazolkomplexe **74** und **76** synthetisiert. Hierbei handelt es sich um einen wasserstoffverbrückten Komplex (**74**) und ein Polymer (**76**) (Abbildung 7-3).

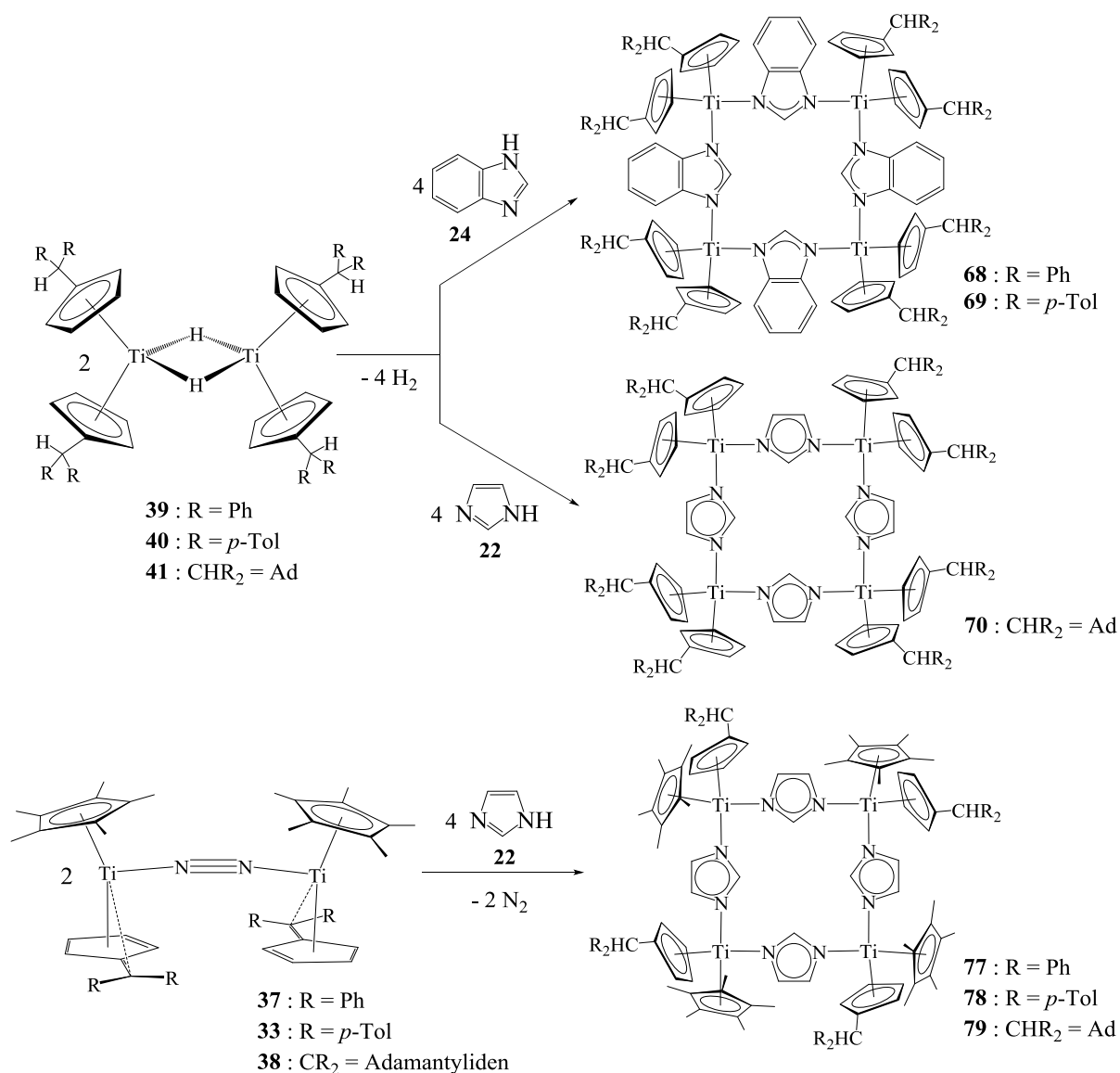


Abbildung 7-5: Darstellung der tetranuklearen Komplexe (**68**, **69**, **70**, **77**, **78** und **79**).

Ein weiterer Fokus der vorliegenden Arbeit lag darin, analoge Zirkoniumkomplexe zu generieren. Hierbei wurden die Acetylenkomplexe $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ **42** und $(\text{Cp}^*\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ **43**, hinsichtlich einer gezielten Bildung multinuklearer Komplexe verwendet. Es war möglich, zu den Titankomplexen (**28**, **30**) ein vergleichbares „molekulares Dreiecke“ **80** sowie ein „molekulares Vierecke“ **81** zu synthetisieren. **Abbildung 7-6** zeigt die isolierten Zirkonium(III)komplexe.

Insofern erwiesen sich die Zirconocenfragmente **97** und **98** (**Abbildung 7-1**) als geeignete Eckeinheiten in Selbstorganisationsprozessen und besitzen Potential zum Aufbau größerer molekularer Architekturen.

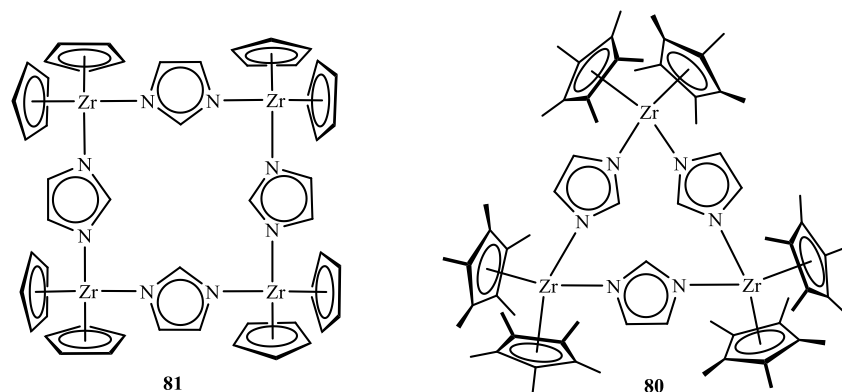


Abbildung 7-6: Tetranukleare Zirkoniumkomplex **81** und trinukleare Zirkoniumkomplex **80**.

Zudem wurde die Bildung von Zirkonium dotierten Titanverbindungen und umgekehrt untersucht. Hierzu wurde eine Lösung aus **43**, **27** und Imidazol (**22**) im Verhältnis 1:2:3 und eine Lösung aus **27**, **43** und Imidazol (**22**) im umgekehrten Verhältnis, das heißt mit zwei äquivalenten des Zirkoniumacetylenkomplexes **43** und einem äquivalent des Titanacetylenkomplexes **27** umgesetzt. Die gemischten, trinuklearen Komplexe (**82**, **83**) sind in **Abbildung 7-7** dargestellt. Es handelt sich um molekulare Dreiecke, die sich 1:1 aus Metallocenfragment (Oxidationsstufe +III) und Imidazol zusammensetzen. Die Verbindungen **82** und **83** unterscheiden sich in ihrem prozentualen Zirkoniumanteil (**82**: $C_{69}H_{99}N_6Ti_{2.82}Zr_{0.18}$; **83**: $C_{69}H_{99}N_6Ti_{2.20}Zr_{0.80}$). Im Bereich der *self-assembly* sind demnach molekulare Strukturen mit gemischten Metalloceneckeinheiten möglich und bieten Spielraum für eine Vielfalt an weiteren Untersuchungen.

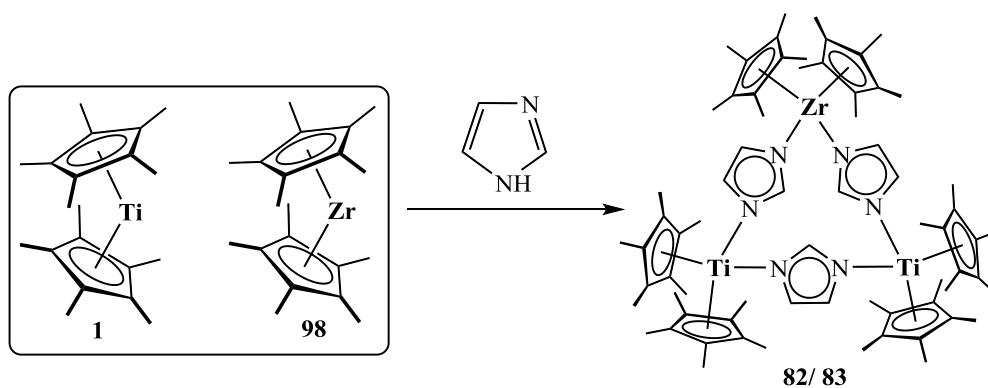


Abbildung 7-7: Schematische Darstellung der gemischten Komplexe **82** und **83**.

Die Bedeutung von Synthesen supramolekularer Verbindungen, die durch Metallzentren gesteuert werden, steigt stetig. Die treibende Kraft dahinter liegt in der Leichtigkeit, mit der viele dieser Strukturen hergestellt werden können. Der gesteuerte Aufbau dieser supramolekularen Verbände aus einzelnen molekularen Bausteinen ist somit ein Thema von großem Interesse geworden und enthält ein gewaltiges Potential im Hinblick auf dem Gebiet der Katalyse, der molekularen Elektronik, für das Design von Sensoren und für die Optik.^[116] Allerdings hinkt die tatsächliche Verwertung solcher Strukturen dem Fortschritt bei der Entwicklung der Reaktionen noch hinterher.^[116]

Unter diesem Aspekt eröffnen sich neue Perspektiven in der Koordinations- und Synthesechemie des niedervalenten Titans und Zirkoniums. Durch den im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Ausbau des Reaktionsspektrums niedervalenter Titan- bzw. Zirkoniumverbindungen mit aromatischen *N*-Heterocyclen, ist der Einsatz von Titan- und Zirkoniumkomplexen als Bausteine in Selbstorganisationsprozessen nicht mehr „nur denkbar“ sondern anwendbar.

8. Experimenteller Teil

8.1 Spezielle Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

8.1.1 Besondere Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen wurden unter Anwendung der gängigen Schlenktechnik bei einem Stickstoffüberdruck (Stickstoff 5.0) von 200 mbar in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt, um den Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zu gewährleisten. Vor der Verwendung wurden die eingesetzten Glasgeräte mehrfach im Hochvakuum ausgeheizt und mit Stickstoffgespült. Flüssige Substanzen wurden durch ein Septum mittels Einwegspritzen oder Teflonkanülen hinzugegeben. Feste Stoffe wurden in einer Handschuhbox mit Argonatmosphäre eingewogen und abgefüllt.

Lösungsmittel und Reagenzien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden, soweit nicht anders angegeben, in Umlaufapparaturen unter Stickstoff 5.0 als Schutzgas getrocknet und destilliert. Die halogenfreien Lösungsmittel wurden mit Natrium bzw. mit einer Natrium-Kalium-Legierung und Benzophenon als Indikator getrocknet. Zur Trocknung der halogenierten Lösungsmittel wurde Calciumhydrid verwendet. Alle Ausgangskemikalien, deren Synthese nicht explizit aufgeführt wird, wurden über den Chemikalienhandel bezogen oder nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert.

8.1.2 Verwendete Analysemethoden und Geräte

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem *Bruker 500 AVANCE Spektrometer* (Messfrequenzen: ^1H -NMR: 500.1 MHz, ^{13}C -NMR: 125.8 MHz). Das Signal der Restprotonen des jeweiligen Lösungsmittels (^1H -NMR) bzw. das der Kohlenstoffatome des deuterierten Lösungsmittels (^{13}C -NMR) wurde als interner Standard verwendet. Die Verschiebungen werden gegen TMS ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Zur Vermessung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden NMR-Röhrchen mit Glasschliff und -stopfen verwendet. Die Signalmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplett.

Massenspektrometrie

Die Messung der EI-Massenspektren (Elektronenstoß Ionisation) erfolgte auf einem *Finnigan-MAT 95* mit Datenstation *DEC-Station 500*. Die Proben wurden als Feststoff in Metalltiegel gefüllt und zugeführt. Die Massenspektren, die mittels Flüssiginjektion-Ionisation (LIFDI) erhalten wurden, wurden auf einem *Finnigan MAT 95* mit Steuerungs- und Datenbearbeitungsprogramm *ICIS 8.03* aufgenommen. Die wurden als Lösungen in Toluol mittels LIFDI-Technik (Liquid Injection Field Desorption Ionisation) gemessen. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in einer Handschuhbox abgefüllt und bis zur Vermessung unter Luftausschluss aufbewahrt. Nur charakteristische Signale werden mit ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis in dimensionslosen Zahlen angegeben.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden unter Verwendung der ATR-Methode („attenuated total reflection“) auf einem *Bruker Tensor 27 Spektrometer* mit *MKII Golden Gate Signal Reflection* Diamant ATR-System aufgenommen. Die Feststoffe wurden als Reinsubstanz direkt auf den Diamantmesskopf aufgetragen. Zur Probenvorbereitung von stark luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurde der Messkopf in eine Handschuhbox eingeschleust. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen ν in cm^{-1} angegeben. Die verwendeten Abkürzungen bei der Auswertung bedeuten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, br = breit. Die Auswertung der Spektren fand mit Hilfe des Programms *OPUS 2.0.5* statt.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmungen wurden an dem Gerät „Mel-Temp“ der Firma Laboratory Devices, Cambridge, durchgeführt. Alle Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt und sind nicht korrigiert (Messbereich: Raumtemperatur – 300 °C).

Differentialthermoanalyse (DTA)

Die Thermogravimetrie wurde mit einem TGA/SDTA 851E der Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, Schweiz durchgeführt. Auf die verwendeten Temperaturprogramme wird bei der Diskussion der einzelnen Messungen eingegangen.

Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden mit einem polyfluorierten Öl auf einem Markröhrchen fixiert und die Messung bei 153 K durchgeführt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem *STOE-IPDS* bzw. *Bruker AXS X8 Apex II Diffraktometer* mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) als Röntgenquelle. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97), die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate gegen F^2 .

Kristalldaten und Angaben zur Messung sowie zur Strukturauflösung der jeweiligen Verbindungen befinden sich im kristallographischen Anhang.

8.2 Präparativer Teil

8.2.1 Ausgangsverbindungen

6,6-Di-*para*-tolylpentafulven [(*p*Tol)₂Fv] (86)^[127]

Synthese aus Cyclopentadien und 4,4'-Dimethylbenzophenon mit Natriumethanolat in Ethanol.

Diphenylpentafulven [(Ph)₂Fv] (87)^[127]

Synthese aus Cyclopentadien und Benzophenon mit Natriumethanolat in Ethanol.

Adamantylidenpentafulven [AdFv] (88)^[128]

Synthese aus Cyclopentadien und 2-Adamantanon mit Pyrrolidin in Methanol.

TiCl₃(THF)₃ (89)^[129]

Darstellung durch Reduktion von TiCl₄ oder TiCl₄(THF)₂ mit Aluminium in THF.

Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid [Cp*TiCl₃] (90)

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannten Synthese.^[130]

In einem 1l-Dreihalskolben mit 2 Tropftrichtern wurden unter Schutzgas 200 ml Toluol vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Über einen der Tropftrichter wurden 23.71 g (0.125 mol, 13.71 ml) TiCl₄ zugegeben. In den zweiten Tropftrichter wurde das mit Toluol auf die doppelte Menge verdünnte (0.125 mol, 26.0 g) 1-Trimethylsilyl-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien überführt und in die TiCl₄-Lösung eingetropft. Dabei fiel bereits Produkt in roten Nadeln aus. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und anschließend der Kristallbrei an der Luft abfiltriert. Der rote Feststoff wurde in Toluol gerade gelöst und bei -80 °C ausgefroren. Anschließend wurden die Kristalle an der Luft abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen bis die Lösung fast farblos war und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 35.0 g (0.121 mol) Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid als kristalline rote Nadeln erhalten.

Ausbeute: 98 %

Schmelzpunkt: 224 - 226 °C (Lit.^[130]: 224 -226 °C)

NMR: ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K) [ppm] $\delta = 2.32$ (s, 15H, Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298 K) [ppm] $\delta = 14.4$ (C_5Me), 137.8 (CMe).

MS (CI, *iso*-Butan): m/z (%): 288 (100) $[\text{M}]^+$, 252 (53) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 135 (21) $[\text{M}-3\text{Cl}]^+$.

Bis(di-*para*-tolylpentafulven)titan $[((p\text{Tol})_2\text{Fv})_2\text{Ti}]$ (36**)**

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannten Synthese.^[18]

Der Bis(fulven)komplex **36** wurde aus $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ mit Mg als Reduktionmittel, in Gegenwart des Fulvens **86** und THF als Lösungsmittel hergestellt.

Bis(di-phenylpentafulven)titan $[((\text{Ph})_2\text{Fv})_2\text{Ti}]$ (35**)**

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannten Synthese.^[18]

Der Bis(fulven)komplex **35** wurde aus $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ mit Mg als Reduktionmittel, in Gegenwart des Fulvens **87** und THF als Lösungsmittel hergestellt.

Bis(adamantylidenpentafulven)titan $[(\text{AdFv})_2\text{Ti}]$ (34**)**

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannten Synthese.^[18]

Der Bis(fulven)komplex **34** wurde aus $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ mit Mg als Reduktionmittel, in Gegenwart des Fulvens **88** und THF als Lösungsmittel hergestellt.

Titanhydridkomplex $[\{ ((p\text{Tol})_2\text{Cp})_2\text{TiH} \}_2]$ (40**)**

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannten Synthese.^[64]

Durch eine Suspension aus 1 g (1.77 mmol) $((p\text{Tol})_2\text{Fv})_2\text{Ti}$ **36** und 20 ml *n*-Hexan wurde ca. 1 Std. bei Raumtemperatur Wasserstoff geleitet. Anschließend wurde die olivgrüne Suspension über eine P4-Fritte filtriert, das Produkt mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 79 %

Titanhydridkomplex $[\{((\text{Ph})_2\text{Cp})_2\text{TiH}\}_2]$ (39**)**

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannten Synthese.^[64]

Der Titanocenhydridkomplex **39** wurde analog der Synthesevorschrift von **40** durch Einleiten von Wasserstoff in eine Suspension aus $((\text{Ph})_2\text{Fv})_2\text{Ti}$ **35** und *n*-Hexan mit Wasserstoff hergestellt.

Ausbeute: 81 %

Titanhydridkomplex $[\{(\text{AdCp})_2\text{TiH}\}_2]$ (41**)**

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannten Synthese.^[64]

Der Titanocenhydridkomplex **41** wurde analog der Synthesevorschrift von **40** durch Einleiten von Wasserstoff in eine Suspension aus $(\text{AdFv})_2\text{Ti}$ **34** und *n*-Hexan mit Wasserstoff hergestellt.

Ausbeute: 68 %

Titandistickstoffkomplex $[\{(\text{Cp}^*)(p\text{Tol})_2\text{FvTiN}\}_2]$ (33**)**

Die Darstellung erfolgte nach einer literaturbekannten Synthese.^[20]

In einem Schlenkkolben wurden unter Schutzgas 1.0 g (3.45 mmol) Cp^*TiCl_3 , 893 mg (3.45 mmol) 6,6-Di-*para*-tolylpentafulven (**86**) und 1.19 g (10.35 mmol Na) 20 %iges Natriumamalgam vorgelegt und mit 200 ml trockenem THF versetzt. Der Ansatz wurde unter Schutzgas gerührt, bis sich ein Quecksilberkügelchen am Boden des Kolbens gebildet hatte (ca. 6 Stunden), hierbei änderte sich die Farbe der Lösung von rot nach dunkelgrün. Anschließend wurde die Reaktionslösung, mit Hilfe einer Kanüle, über eine P4-Fritte mit Celite abfiltriert und die Lösung im Hochvakuum bis zur Trockne eingeeengt. Beim Umkristallisieren aus trockenem *n*-Hexan fiel das Produkt in feinkristalliner Form aus, nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum konnten 1.45 g (1.59 mmol) **33** gewonnen werden.

Ausbeute: 92 %

NMR: ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 303 K): [ppm] δ = 1.69 (s, 60 H, Cp^*), 2.14 (s, 12H, CH_3), 2.16 (s, 12 H, CH_3), 3.98 (s, 4 H, C_5H_4), 4.07 (s, 4 H, C_5H_4), 4.38 (s, 4H, C_5H_4), 4.79 (s, 4 H, C_5H_4), 6.8 (m, 8 H, C_6H_4), 6.9 (m, 8 H, C_6H_4)

Titandistickstoffkomplex $[\{(\text{Cp}^*)(\text{Ph})_2\text{Fv}\}\text{TiN}\}_2]$ (37**)**

Die Darstellung erfolgte nach einer literaturbekannten Synthese.^[20]

Der Titandistickstoffkomplex **37** wurde analog der Synthesevorschrift von **33** durch Reduktion von Cp^*TiCl_3 mit 20 %igem Natriumamalgam in Anwesenheit von Diphenylpentafulven (**87**) hergestellt.

Ausbeute: 90 %

NMR: ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K) [ppm] δ = 1.75 (s, 28 H, C_5Me_5), 1.48 – 2.53 (m, 28 H, $\text{H}_{\text{Adamantyl}}$), 3.64 (m, 2 H, C_5H_4), 4.20 (m, 2 H, C_5H_4), 5.10 (m, 2 H, C_5H_4), 5.69 (m, 2 H, C_5H_4).

Titandistickstoffkomplex $[\{(\text{Cp}^*)(\text{AdFv})\}\text{TiN}\}_2]$ (38**)**

Die Darstellung erfolgte nach einer literaturbekannten Synthese.^[20]

Der Titandistickstoffkomplex **38** wurde analog der Synthesevorschrift von **33** durch Reduktion von Cp^*TiCl_3 mit 20 %igem Natriumamalgam in Anwesenheit von Adamantylidenpentafulven (**88**) hergestellt.

Ausbeute: 89 %

NMR: ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 303 K): [ppm] δ = 1.65 (s, 60 H, Cp^*), 4.02 (s, 4 H, C_5H_4), 4.06 (s, 4 H, C_5H_4), 4.37 (s, 4H, C_5H_4), 4.76 (s, 4 H, C_5H_4), 6.82 (m, 10 H, C_6H_5), 7.05 (m, 10 H, C_6H_5)

Zirkonocenacetylenkomplex $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}\{\eta^2-(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)\}]$ (43)^[131]

$\text{Cp}^*_2\text{Zr}\{\eta^2-(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)\}$ wurde durch Reduktion von $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$ mit Magnesium in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen hergestellt.

Ausbeute: 75 %

NMR: ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 303 K): [ppm] δ = 0.19 (s, 18H, SiMe_3),
1.76 (s, 30H, Cp^*).

Zirkonocenacetylenkomplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\eta^1-\text{NC}_5\text{H}_5\}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ (42)

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannten Synthese.^[50]

5.00 g (17.10 mmol) Cp_2ZrCl_2 und 2.91 g (17.1 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA) wurden in 100 ml THF gelöst. Die farblose Lösung wurde mithilfe eines Kältebades (Aceton/ flüssiger Stickstoff) auf -78°C gekühlt und 21.4 ml (34.2 mmol) $n\text{-BuLi}$ wurden langsam zugegeben. Die hellgelbe Reaktionslösung wurde 10 Minuten bei -78° gerührt und weitere 2 Std. bei Raumtemperatur. Anschließend tropft man zu der karminroten Lösung 1.38 ml (17.1 mmol) Pyridin, die Reaktionslösung färbt sich sofort dunkelviolet. Die Lösung wurde auf ca. 20 ml eingeeengt, in 150 ml $n\text{-Pentan}$ suspendiert und anschließend über eine P3 Umkehrfritte filtriert. Die so erhaltene Lösung wurde auf die Hälfte eingeeengt und 24 Std. bei -80°C gelagert. Die so erhaltenen dunkelvioletten Kristalle wurden mithilfe eines Kältebades (Aceton/ flüssig Stickstoff) bei -80°C von der Mutterlauge getrennt und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: (85 %)

NMR: ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 303 K): [ppm] δ = 0.32 (s, 18H, SiMe_3), 5.46 (s, 10H, Cp),
6.40 (m, 2H, Pyridin), 6.79 (m, 1H, Pyridin), 8.85 (m, 2H, Pyridin).

Pyrazol (21), Imidazol (22), Benzimidazol (24)

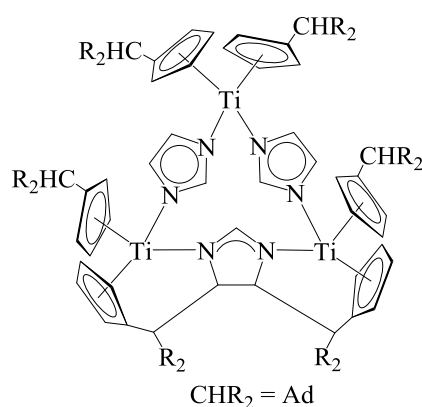
Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol, 1,2,3-Triazol und 1H-Benzotriazol wurden über den Chemikaliengroßhandel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

8.2.2 Umsetzung niedervalenter Titanverbindungen mit fünfgliedrigen *N*-Heterocyclen

Für die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig dargestellten Komplexe sind die Synthesewege, Ausbeuten und Schmelzpunkte sowie die mit IR- und Massenspektrometrie ermittelten Daten angegeben. Die Ermittlung von NMR-Daten war aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindungen oder ihrer magnetischen Eigenschaften nicht möglich. Die hochmolekularen tri- und tetranuklearen Verbindungen ergaben z. T. keine auswertbaren EI-Massenspektren, in diesen Fällen wurden nur charakteristische Signale angegeben.

Darstellung von **64** [(AdCp)₂Ti-Imidazol]₃

Eine Lösung von 153 mg (2.247 mmol) Imidazol und 1 g (2.247 mmol) (AdFv)₂Ti (**34**) in 15 ml Cyclohexan wurde drei Wochen bei 60 °C erwärmt. Die Verbindung scheidet sich in Form von stäbchenförmigen, grün glänzenden Kristallen ab. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeeengt und mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen.



Geeignete Einkristalle konnten nach sechs Wochen aus einer Reaktionslösung von 195.7 mg (AdFv)₂Ti und 30 mg Imidazol aus einem THF/Cyclohexan-Gemisch (2 ml /15 ml) bei 60 °C gewonnen werden.

Ausbeute: 11.9 % (kristallin)

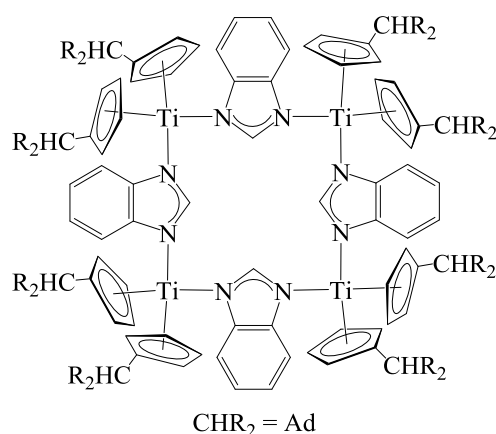
Schmelzpunkt: >300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2897 (s), 2846 (s), 1538 (m), 1464 (m), 1448 (m), 1237 (m), 1085 (m), 1060 (m), 939 (m), 869 (m), 777 (m), 690 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 1022.59 (1.35) [(AdCp)₂Ti-C₃H₃N₂-(AdCp)₂Ti-C₃H₃N₂]⁺, 954.71 (0.47), 823.77 (0.22), 640.19 (4.62), 605.06 (6.14), 510.27 (100) [(AdCp)₂Ti-C₃H₃N₂] - 1H]⁺, 480.32 (21.92), 442.37 (5.91) [(AdCp)₂Ti - 4H]⁺, 390.43 (2.01), 259.67 (4.95), 199.79 (4.50) [Ad]⁺.

Darstellung von 65 [(AdCp)₂Ti-Benzimidazol]₄

Eine Lösung von 133 mg (1.125 mmol) Benzimidazol und 500 mg (1.125 mmol) (AdFv)₂Ti (**34**) in 15 ml Cyclohexan wurde über Nacht gerührt (bis das Benzimidazol verbraucht ist). Die rost-rote Lösung wurde drei Wochen bei 60 °C erhitzt. Die Verbindung scheidet sich in Form von nadelförmigen, grün glänzenden Kristallen ab. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Geeignete Einkristalle konnten nach drei Wochen aus einer Reaktionslösung von 112.8 mg (AdFv)₂Ti und 30 mg Benzimidazol in 50 ml Benzol bei 60 °C gewonnen werden.

Ausbeute: 37.2 % (236.2 mg (kristallin))

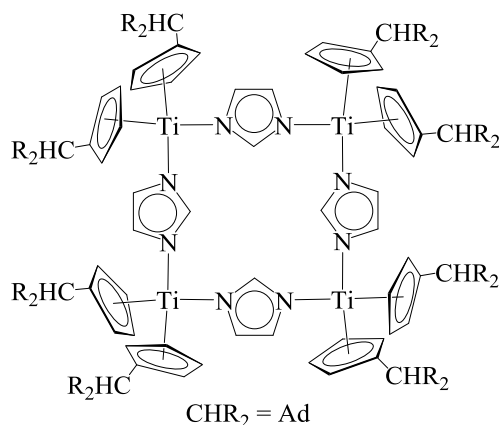
Schmelzpunkt: >250 °C Zersetzung

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2898 (s), 2846 (s), 1603 (m), 1446 (vs), 1354 (m), 1267 (m), 1247 (m), 1225 (m), 1247 (m), 1182 (m), 1098 (m), 1015 (m), 892 (w), 869 (m), 798 (m), 777 (s), 752 (m), 737 (vs), 657 (w).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 1610.38 (0.11), 1324.03 (0.03), 1124.40 (26.64) [((AdCp)₂Ti-C₇H₅N₂)₂ - 2H]⁺, 925.36 (3.20), 908.43 (0.52), 726.31 (0.06), 617.28 (0.72), 563.10 (58.40) [(AdCp)₂Ti-C₇H₅N₂]⁺, 481.28 (11.23), 446.32 (100) [(AdCp)₂Ti]⁺, 200.25 (24.65) [AdCp + 1H]⁺, 118.07 (9.26) [C₇H₆N₂]⁺, 91.09 (9.11).

Darstellung von 70 [(AdCp)₂Ti-Imidazol]₄

Eine Suspension aus 29 mg (0.4246 mmol) Imidazol und 190 mg (0.2123 mmol) [(AdCp)₂TiH]₂ (**41**) in 10 ml Hexan wurde drei Tage bei 60 °C erwärmt. Die Verbindung scheidet sich in Form von nadelförmigen, grün glänzenden Kristallen ab. Die Lösung (dunkelgrün-blau) wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Geeignete Einkristalle konnten nach zwei Monaten aus einer Reaktionslösung von 190 mg [(AdCp)₂TiH]₂ und 28.9 mg Imidazol aus 12 ml Cyclohexan bei 60 °C gewonnen werden.

Ausbeute: 43 % (190 mg (kristallin))

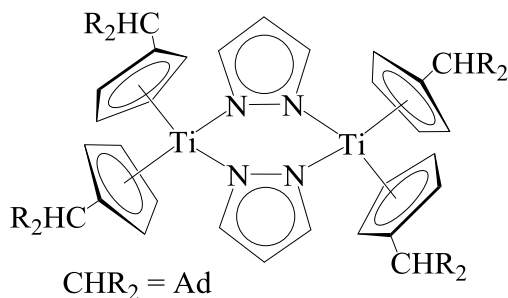
Schmelzpunkt: 155-160 °C Zersetzung

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2898 (vs), 2846 (s), 2360 (w), 1462 (m), 1449 (s), 1354 (w), 1309 (w), 1233 (m), 1081 (s), 1060 (m), 954 (w), 938 (m), 868 (m), 801 (m), 777 (vs), 758 (m), 739 (m), 682 (m), 670 (m), 642 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 958.92 (0.78) [(AdCp)₂Ti-C₃H₃N₂-(AdCp)₂Ti - 1H]⁺, 831.90 (4.48), 792.30 (1.39), 696.97 (4.42), 659.19 (1.41), 594.27 (12.97), 584.10 (5.99) [(AdCp)₂Ti-C₃H₄N₂] + 1H]⁺, 446.16 (0.05) [(AdCp)₂Ti]⁺, 418.03 (10.18), 398.34 (22.44), 366.08 (34.17), 200.13 (100) [AdCp + 1H]⁺, 135.11 (28.18) [Ad - 1H]⁺, 68.08 (48.53) [C₃H₄N₂]⁺.

Darstellung von 66 [(AdCp)₂Ti-Pyrazol]₂

Eine Suspension aus 30 mg (0.4407 mmol) Pyrazol und 197.2 mg (0.2203 mmol) [(AdCp)₂TiH]₂ (**41**) in 10 ml Hexan wurde drei Wochen bei 60 °C erwärmt. Nach 24 Stunden erhält man eine klare, blaue Lösung. Die Verbindung scheidet sich in Form von nadelförmigen, grün glänzenden Kristallen ab. Die blaue Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Geeignete Einkristalle konnten nach einem Monat aus einer Reaktionslösung von 197.2 mg [(AdCp)₂TiH]₂ und 30 mg Pyrazol aus 12 ml Hexan bei 60 °C gewonnen werden.

Ausbeute: 63 % (143 mg (kristallin))

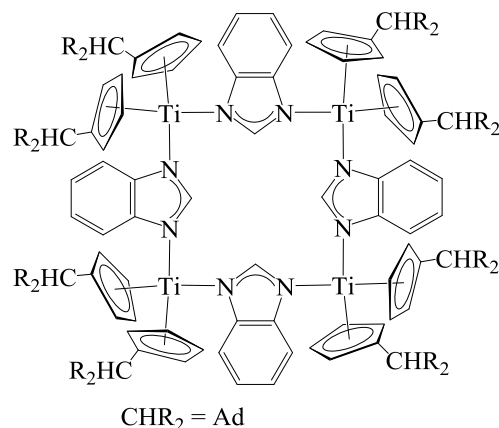
Schmelzpunkt: >215 °C Zersetzung

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2898 (s), 2847 (s), 1487 (w), 1449 (m), 1419 (w), 1365 (m), 1353 (m), 1232 (w), 1216 (w), 1164 (m), 1098 (m), 1060 (m), 1043 (s), 954 (m), 844 (m), 794 (vs), 748 (vs), 657 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 889.33 (0.02) [((AdCp)₂Ti-C₂H₃N₂)₂ - (Ad, 3H)]⁺, 843.39 (0.01), 713.37 (0.05), 644.32 (0.01), 591.34 (0.07), 573.26 (0.02), 513.35 (100) [(AdCp)₂Ti-C₂H₃N₂]⁺, 443.27 (3.61) [(AdCp)₂Ti - 2H]⁺, 314.20 (22.73) [(AdCp)₂Ti - (Ad, 2H)]⁺, 286.19 (3.56), 200.23 (5.12) [AdCp]⁺.

Darstellung von 71 [(AdCp)₂Ti-Benzimidazol]₄

151.5 mg (0.1693 mmol) [(AdCp)₂TiH]₂ (**41**) und 40 mg (0.3385 mmol) Benzimidazol in 12 ml THF (graublaue Suspension) wurde eine Woche bei 60 °C erhitzt. Die Verbindung scheidet sich in Form grün glänzender Kristalle ab. Die dunkelblaue Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Ausbeute: 58.1 % (111 mg (kristallin))

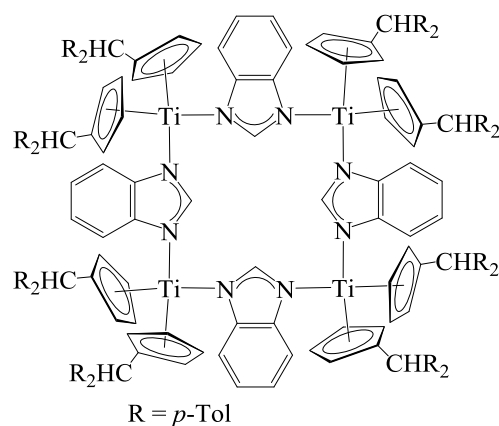
Schmelzpunkt: >250 °C Zersetzung

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2899 (s), 2846 (s), 1603 (m), 1447 (vs), 1354 (m), 1287 (m), 1267 (m), 1225 (m), 1246 (m), 1182 (m), 1098 (m), 1060 (m), 1016 (m), 981 (w), 891 (w), 869 (m), 800 (m), 777 (s), 753 (m), 737 (vs), 657 (w).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 1610.38 (0.10), 1364.03 (0.29), 1124.13 (23.03) [((AdCp)₂Ti-C₇H₅N₂)₂ - 2H]⁺, 1032.88 (0.05), 958.86 (0.19), 908.13 (0.94), 727.22 (0.21), 683.00 (0.26), 637.07 (0.047), 623.07 (0.47), 563.10 (54.54) [(AdCp)₂Ti-C₇H₅N₂]⁺, 481.07 (28.69), 446.11 (100) [(AdCp)₂Ti]⁺, 200.13 (23.98) [AdCp + 1H]⁺, 118.07 (66.36) [C₇H₆N₂]⁺, 91.09 (72.72).

Darstellung von 69 $[(p\text{Tol})_2\text{Cp})_2\text{Ti-Benzimidazol}]_4$

Eine Suspension aus 30 mg (0.2543 mmol) Benzimidazol und 144.3 mg (0.1271 mmol) $[(p\text{Tol})_2\text{Cp})_2\text{TiH}]_2$ (**40**) in 8 ml Benzol wurde drei Wochen bei 60 °C erwärmt. Die Verbindung scheidet sich in Form von grün glänzenden Kristallen ab. Die blaugraue Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Geeignete Einkristalle konnten nach 4 Wochen aus einer Reaktionslösung von 100 mg $[(p\text{Tol})_2\text{Cp})_2\text{TiH}]_2$ und 20.8 mg Benzimidazol aus 8 ml Benzol bei 60 °C gewonnen werden.

Ausbeute: 54 % (101 mg (kristallin))

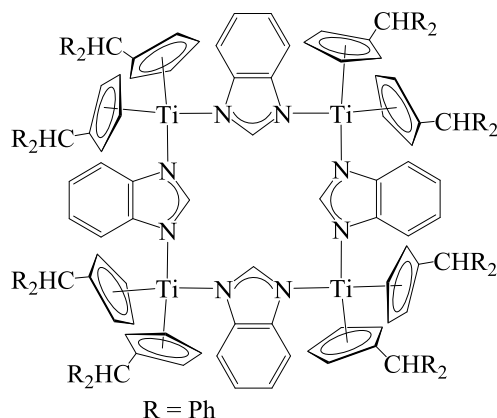
Schmelzpunkt: 270-275 °C Zersetzung

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3019.27 (w), 2918 (w), 1899.81 (w), 1603.27 (w), 1509.64 (m), 1445.15 (s), 1290 (m), 1267.35 (m), 1247.96 (m), 1227.99 (m), 1185.04 (m), 1111.50 (m), 1055.30 (m), 1038.63 (m), 1019.05 (m), 950.32 (m), 892.65 (m), 852.51 (m), 803.94 (s), 760.81 (vs), 737.34 (s), 675.31 (s), 574.39 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 1364.01 (0.04) $[(p\text{Tol})_2\text{Cp})_2\text{Ti-C}_7\text{H}_5\text{N}_2]_2^+ - 3\text{H}$, 1147.99 (0.06) $[(p\text{Tol})_2\text{Cp})_2\text{Ti-C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{-Ti(Cp}(p\text{Tol})_2)_2]^+ - (p\text{Tol, CH}_3, \text{H})$, 1034.04 (0.02), 841.03 (0.26), 821.03 (0.12), 757.03 (0.38), 682.97 (4.75) $[(p\text{Tol})_2\text{Cp})_2\text{Ti-C}_7\text{H}_5\text{N}_2]^+ - 1\text{H}$, 600.97 (5.58), 565.01 (30.97) $[(p\text{Tol})_2\text{Cp})_2\text{Ti-C}_7\text{H}_5\text{N}_2]^+ - (p\text{Tol, 2CH}_3)$, 452.07 (2.74), 368.99 (4.12), 341.97 (7.24), 307.00 (11.17) $[(p\text{Tol})_2\text{Cp})\text{Ti}]^+$, 260.09 (35.47) $[(p\text{Tol})_2\text{Cp}]^+ + 1\text{H}$, 243.06 (15.18) $[(p\text{Tol})(\text{Ph})\text{Cp}]^+ - 2\text{H}$, 229.04 (7.45) $[(\text{Ph})_2\text{Cp}]^+ - 2\text{H}$, 195.07 (100), 181.07 (27.92), 118.06 (6.38) $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2]^+$.

Darstellung von 68 $[((\text{Ph})_2\text{Cp})_2\text{Ti-Benzimidazol}]_4$

129.39 mg (0.1233 mmol) $[((\text{Ph})_2\text{Cp})_2\text{TiH}]_2$ (**39**) wurden in 15 ml Xylol gelöst und 30 mg (0.254 mmol) Benzimidazol unter Wärmezufuhr in 15 ml Benzol gelöst. Beide Lösungen wurden über eine Kanüle vereinigt und 48 Std. bei 60 °C erhitzt. Die Verbindung scheidet sich in Form feiner, grüner Kristalle ab. Die dunkelblaue Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Geeignete Einkristalle konnten nach 4 Wochen aus einer Reaktionslösung von 171.8 mg $[((\text{Ph})_2\text{Cp})_2\text{TiH}]_2$ und 39.7 mg Benzimidazol aus 20 ml Benzol bei 60 °C gewonnen werden.

Ausbeute: 98 % (153 mg (kristallin))

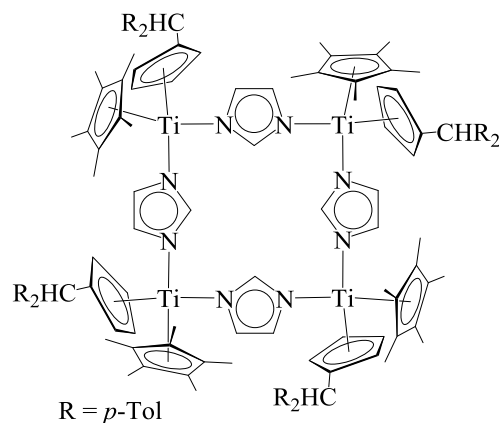
Schmelzpunkt: > 300 °C Zersetzung

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3026 (w), 1600 (m), 1489 (m), 1446 (s), 1356 (w), 1291 (w), 1248 (m), 1224 (m), 1183 (m), 1116 (w), 1079 (w), 1056 (w), 1030 (m), 948 (w), 916 (w), 891 (m), 817 (m), 788 (m), 736 (s), 697 (vs), 645 (m), 623 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 1251.90 (0.05) $[((\text{Ph})_2\text{Cp})_2\text{Ti-C}_7\text{H}_5\text{N}_2]_2^+ - 4\text{H}$, 1085.90 (0.11) $[((\text{Ph})_2\text{Cp})_2\text{Ti-C}_7\text{H}_5\text{N}_2]_2^+ - (2\text{Ph}), 4\text{H}$, 1035.88 (0.02), 919.95 (0.05) $[((\text{Ph})_2\text{Cp})_2\text{Ti-C}_7\text{H}_5\text{N}_2]_2^+ - (4\text{Ph}), 3\text{H}$, 854.86 (0.02) $[((\text{Ph})_2\text{Cp})_2\text{Ti-C}_7\text{H}_5\text{N}_2]_2^+ - (2\text{Ph}), (\text{Ph})_2\text{Cp}$, 791.02 (0.01), 672.98 (0.38), 626.96 (1.34) $[((\text{Ph})_2\text{Cp})_2\text{Ti-C}_7\text{H}_5\text{N}_2]^+ - 1\text{H}$, 544.95 (0.67), 508.98 (14.83), 396.03 (1.20), 341.00 (2.53), 278.98 (10.13) $[((\text{Ph})_2\text{Cp})_2\text{Ti}]^+ - 1\text{H}$, 232.07 (11.87) $[(\text{Ph})_2\text{Cp}]^+ - 1\text{H}$, 199.98 (1.09) $[(\text{Ph})\text{Cp}]\text{Ti}^+ - 1\text{H}$, 167.06 (100), 152.05 (12.18) 0.

Darstellung von 78 $[((p\text{Tol})_2\text{Cp})(\text{Cp}^*)\text{Ti-Imidazol}]_4$

30 mg (0.4406 mmol) Imidazol und 200.7 g (0.2203 mmol) $[((p\text{Tol})_2\text{Fv})(\text{Cp}^*)\text{TiN}]_2$ (**33**) wurden in 10 ml Hexan gelöst, anschließend 2 ml Benzol dazugegeben. Die Lösung wurde zwei Wochen bei 60 °C erwärmt. Die Verbindung scheidet sich in Form von grün glänzenden Kristallen ab. Die klare, grüne Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Die aus Hexan/Benzol erhaltenen Einkristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 80 % (180 mg (kristallin))

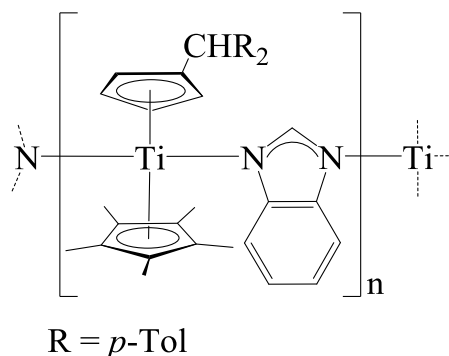
Schmelzpunkt: 200 – 205 °C Zersetzung

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2905 (m), 2856 (m), 2361 (w), 1581 (m), 1509 (m), 1455 (s), 1376 (w), 1310 (w), 1261 (w), 1228 (w), 1092 (s), 1080 (s), 1052 (s), 1020 (m), 938 (m), 897 (w), 874 (m), 803 (s), 773 (s), 762 (vs), 678 (m), 575 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 1149 (0.01), 1058.63 (0.01), 994.78 (0.03), 950.69 (0.01) $[(((p\text{Tol})_2\text{Cp})(\text{Cp}^*)\text{Ti})_2\text{-C}_3\text{H}_3\text{N}_2]^+ - 1\text{H}$, 890.82 (0.01), 860.02 (0.01), 826.98 (0.03), 693.18 (0.38) $[((p\text{Tol})_2\text{Cp})(\text{Cp}^*)\text{Ti-C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{-Ti}(\text{Cp}^*)]^+ - 2\text{H}$, 675.20 (0.05), 628.35 (0.04), 598.57 (0.06), 557.31 (0.07), 509.62 (0.62) $[((p\text{Tol})_2\text{Cp})(\text{Cp}^*)\text{Ti-C}_3\text{H}_3\text{N}_2]^+$, 476.62 (1.03), 440.69 (0.91) $[((p\text{Tol})_2\text{Cp})(\text{Cp}^*)\text{Ti}]^+ - 1\text{H}$, 422.39 (0.21), 365.73 (0.53), 341.68 (0.45) $[((p\text{Tol})_2\text{Cp})(\text{Cp}^*)\text{Ti}]^+ - (p\text{Tol}, 2\text{CH}_3, 4\text{H})$, 306.77 (0.31) $[((p\text{Tol})_2\text{Cp})\text{Ti}]^+ - 1\text{H}$, 295.89 (21.73) $[((p\text{Tol})_2\text{Cp})]^+$, 166.90 (25.04), 148.91 (68.39), 68.03 (97.60) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^+$.

Darstellung von 76 $[((p\text{Tol})_2\text{Cp})(\text{Cp}^*)\text{Ti-Benzimidazol}]_n$

29.9 mg (0.2538 mmol) Benzimidazol und 115.6 g (0.1269 mmol) $[((p\text{Tol})_2\text{Fv})(\text{Cp}^*)\text{TiN}]_2$ (**33**) wurden in 10 ml Hexan gelöst. Die Lösung wurde zwei Wochen bei 60 °C erwärmt. Die Verbindung scheidet sich in Form von grünen Kristallen ab. Die grüne Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Geeignete Einkristalle konnten nach drei Wochen aus einer Reaktionslösung von 115.6 mg $[((p\text{Tol})_2\text{Fv})(\text{Cp}^*)\text{TiN}]_2$ und 30 mg Benzimidazol aus einem Hexan/Benzol-Gemisch (10 ml/ 2 ml) bei 60 °C gewonnen werden.

Ausbeute: 59.3 % (84.2 mg (kristallin))

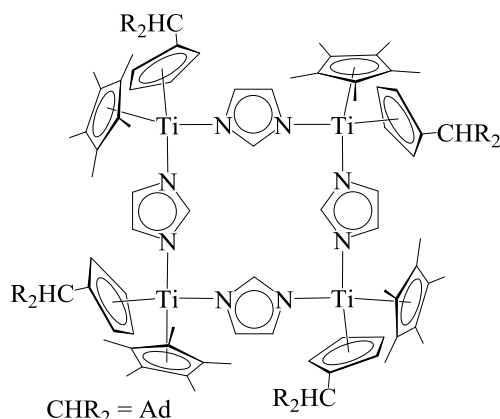
Schmelzpunkt: 165-175 °C Zersetzung

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2922 (m), 2847 (m), 2360 (m), 2341 (m), 1505 (s), 1467 (w), 1445 (s), 1376 (w), 1312 (w), 1249 (w), 1184 (w), 1158 (w), 1144 (w), 1108 (m), 1021 (m), 945 (m), 891 (m), 864 (s), 847 (m), 802 (vs), 789 (vs), 761 (vs), 744 (vs), 667 (s), 575 (vs).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 559.43 (0.65) $[\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{Ti}]^+$, 501.40 (0.15), 477.34 (0.44), 459.37 (0.08), 442.39 (0.23) $[((p\text{Tol})_2\text{Cp})(\text{Cp}^*)\text{Ti}]^+ + 1\text{H}$, 423.00 (0.17) $[((p\text{Tol})_2\text{Cp})\text{Ti-C}_7\text{H}_6\text{N}_2]^+ - 1\text{H}$, 342.20 (0.17), 324.23 (0.08), 260.23 (26.96), 195.18 (5.12), 118.10 (100) $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2]^+$, 91.08 (45.37), 64.05 (17.17).

Darstellung von 79 [(AdCp)(Cp*)Ti-Imidazol]₄

34.5 mg (0.5062 mmol) Imidazol und 200 mg (0.2531 mmol) [(AdFv)(Cp*)TiN]₂ (**38**) wurden in 10 ml Xylol gelöst. Die Lösung wurde zwei Wochen bei 60 °C erwärmt. Die Verbindung scheidet sich in Form von grünen Kristallen ab. Die grüne Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Geeignete Einkristalle konnten nach drei Monaten aus einer Reaktionslösung von 200 mg [(AdFv)(Cp*)TiN]₂ und 34.5 mg Benzimidazol in 10 ml Benzol bei 60 °C gewonnen werden.

Ausbeute: 64.2 % (146 mg (kristallin))

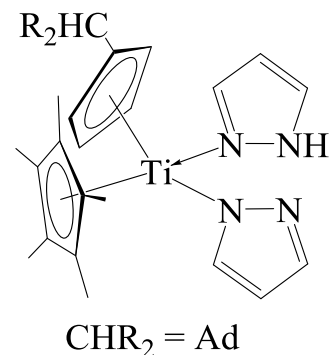
Schmelzpunkt: > 300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2898 (s), 2846 (m), 1465 (m), 1448 (m), 1373 (m), 1305 (w), 1260 (m), 1239 (w), 1148 (w), 1098 (m), 1081 (vs), 1061 (s), 1022 (m), 954 (m), 867 (m), 853 (m), 812 (s), 774 (vs), 674 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 1090.56 (1.63), 956.02 (1.18), 892.10 (3.88) [(AdCp)(Cp*)Ti-C₃H₃N₂]₂⁺ - 4H, 828.12 (0.91) [((AdCp)(Cp*)Ti)₂-C₃H₃N₂]⁺ - 1H, 758.10 (4.03) [(AdCp)(Cp*)Ti-C₃H₃N₂]₂⁺ - (4H, Cp*), 694.11 (1.44), 595.40 (1.20), 449.33 (29.94) [(AdCp)(Cp*)Ti-C₃H₃N₂]⁺, 382.31 (100) [(AdCp)(Cp*)Ti]⁺ - 1H, 250.03 (2.25), 200.11 (5.14) [(AdCp)]⁺, 135.08 (3.25) [(Cp*)]⁺, 119.06 (4.87).

Darstellung von 73 [(AdCp)(Cp*)Ti-(C₃H₄N₂)(C₃H₃N₂)]

68.9 mg (1.0124 mmol) Pyrazol und 200 mg (0.2531 mmol) [(AdFv)(Cp*)TiN]₂ (**38**) wurden in 12 ml Hexan gelöst. Die Lösung wurde zwei Wochen bei 60 °C erwärmt. Die Verbindung scheidet sich in Form von blauen Kristallen ab. Die Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Geeignete Einkristalle konnten durch erneute Aufnahme des Produktes in *n*-Hexan, nach 10 Tagen bei 0 °C erhalten werden.

Ausbeute: 59.9 % (157 mg (kristallin))

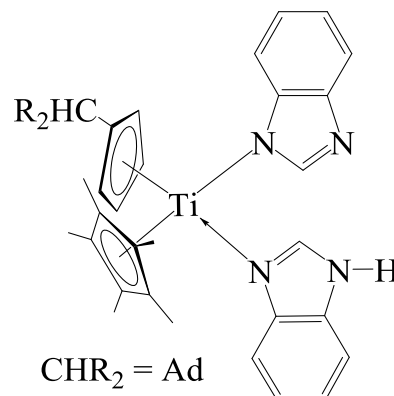
Schmelzpunkt: 160 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2901 (s), 2848 (m), 1484 (w), 1449 (w), 1429 (w), 1404 (w), 1374 (m), 1352 (w), 1266 (w), 1166 (w), 1099 (m), 1040 (s), 982 (w), 954 (w), 922 (w), 860 (m), 797 (s), 747 (vs), 624 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 449.33 (31.30) [(AdCp)(Cp*)Ti-C₃H₃N₂]⁺, 422.97 (2.42), 382.31 (100) [(AdCp)(Cp*)Ti]⁺ - 1H, 250.03 (2.42), 200.11 (5.04) [(AdCp)]⁺, 119.06 (4.42), 68.02 (1.82) [C₃H₄N₂]⁺.

Darstellung von 74 [(AdCp)(Cp*)Ti-(C₇H₆N₂)(C₇H₅N₂)]

59.8 mg (0.5062 mmol) Benzimidazol und 100 mg (0.1265 mmol) [(AdFv)(Cp*)TiN]₂ (**38**) wurden in 8 ml Benzol gelöst. Die braune Lösung wurde drei Wochen bei 60 °C erwärmt. Die Verbindung scheidet sich in Form von grünen Kristallen ab. Die schmutzig-grüne Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Geeignete Einkristalle konnten nach 6 Wochen aus einer Reaktionslösung von 150 mg [(AdFv)(Cp*)TiN]₂ und 44.8 mg Benzimidazol in 10 ml Benzol bei 60 °C gewonnen werden.

Ausbeute: 43.6 % (102.3 mg (kristallin))

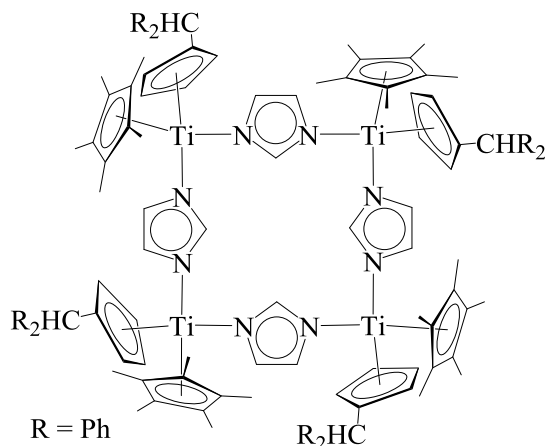
Schmelzpunkt: 195-200 °C Zersetzung

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2897 (m), 2847 (m), 1448 (s), 1375 (m), 1299 (m), 1270 (m), 1208 (m), 1175 (m), 1114 (m), 1099 (m), 1063 (m), 1009 (m), 893 (m), 871 (m), 854 (m), 820 (m), 789 (m), 745 (vs), 675 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 617.04 (0.25) [(AdCp)(Cp*)Ti(C₇H₆N₂)(C₇H₅N₂)]⁺, 601.08 (0.24), 561.49 (0.10), 502.33 (96.20) [(AdCp)(Cp*)Ti(C₇H₆N₂)]⁺ + 3H, 487.21 (0.37), 443.91 (0.43), 419.72 (2.84), 384.50 (100) [(AdCp)(Cp*)Ti]⁺ + 3H, 365.31 (2.00), 301.89 (5.45), 243.48 (2.81) [(Cp)(Cp*)Ti]⁺ - 3H, 179.06 (3.20), 118.74 (2.85) [C₇H₆N₂]⁺.

Darstellung von 77 [((Ph)₂Cp)(Cp*)Ti-Imidazol]₄

30 mg (0.4407 mmol) Imidazol und 187.5 g (0.2203 mmol) [((Ph)₂Fv)(Cp*)TiN]₂ (**37**) wurden in 10 ml Hexan gelöst, anschließend 2 ml Benzol dazugegeben. Die Lösung wurde zwei Wochen bei 60 °C erwärmt. Die Verbindung scheidet sich in Form von grün glänzenden Kristallen ab. Die klare, grüne Lösung wird dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Die aus Hexan/ Benzol erhaltenen Einkristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 87.9 % (186.5 mg (kristallin))

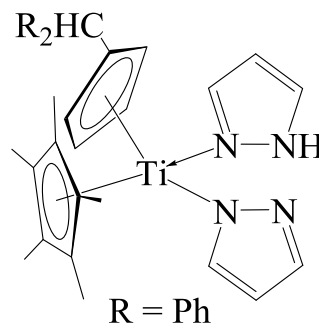
Schmelzpunkt: 210 – 215 °C Zersetzung

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3026 (w), 2906 (w), 2856 (w), 1598 (w), 1490 (w), 1451 (m), 1375 (w), 1311 (w), 1228 (m), 1154 (w), 1093 (m), 1078 (m), 1052 (m), 940 (m), 875 (m), 804 (m), 772 (m), 745 (m), 702 (s), 641 (m), 621 (m), 606 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 1236.92 (0.01), 1148.12 (0.02), 1113.56 (0.02), 1048.56 (0.02), 968.99 (0.02)) [(((Ph)₂Cp)(Cp*)Ti)-C₃H₃N₂]₂⁺ – 4H, 950.10 (0.07), 922.16 (0.13), 826.53 (1.40), 692.86 (1.69), 550.23 (0.41)) [(((Ph)₂Cp)(Cp*)Ti)₂-(C₃H₃N₂)₂]⁺ – 1H, 534.35 (0.38) [(((Ph)₂Cp)(Cp*)Ti)₂-(C₃H₃N₂)₂]⁺ – (1H,CH₃), 494.29 (0.34), 448.47 (1.13), 422.25 (0.94), 413.57 (1.68) [((Ph)₂Cp)(Cp*)Ti]⁺, 365.62 (6.68), 278.74 (0.88) [((Ph)₂Cp)Ti]⁺, 231.85 (100) [((Ph)₂Cp)]⁺ + 1H, 190.89 (14.80), 166.93 (42.42).

Darstellung von 72 $[((\text{Ph})_2\text{Cp})(\text{Cp}^*)\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)]$

80 mg (1.1751 mmol) Pyrazol und 250 mg (0.2938 mmol) $[((\text{Ph})_2\text{Fv})(\text{Cp}^*)\text{TiN}]_2$ (**37**) wurden in 10 ml Hexan gelöst und zwei Tage bei 60 °C erwärmt. Die türkiesblaue Lösung wurde anschließend zwei Tage bei -20 °C gelagert. Die Verbindung scheidet sich in Form von nadelförmigen, hellblau glänzenden Kristallen ab. Die Lösung wurde dekantiert und die Kristalle im Hochvakuum getrocknet.



Die aus *n*-Hexan erhaltenen Einkristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 44.9 % (145 mg (kristallin))

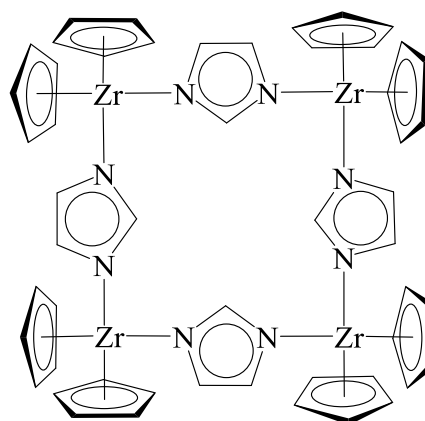
Schmelzpunkt: 175 °C Zersetzung

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3061 (w), 3027 (w), 2955 (w), 2906 (m), 2851 (m), 2360 (w), 1599 (w), 1513 (m), 1467 (m), 1375 (m), 1261 (m), 1163 (m), 1080 (m), 1040 (s), 945 (m), 883 (w), 805 (m), 787 (s), 761 (s), 746 (s), 733 (s), 699 (vs), 641 (m), 623 (m), 609 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 549.50 (0.07) $[((\text{Ph})_2\text{Cp})(\text{Cp}^*)\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)]^+$, 493.17 (4.80), 478.05 (0.70), 429.73 (5.33), 385.46 (89.36) $[(\text{Cp})(\text{Cp}^*)\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)]^+$, 318.00 (100) $[(\text{Cp}^*)\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)]^+$, 300.84 (8.29), 248.46 (12.44) $[(\text{Cp})\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)]^+$, 192.13 (2.49), 179.02 (7.06) $[\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)]^+ - 3\text{H}$, 159.46 (1.58), 136.87 (13.02) $[(\text{Cp}^*)]^+ + 1\text{H}$, 121.78 (16.29), 105.66 (5.68), 91.56 (19.60).

Darstellung von 81 [Cp₂Zr-Imidazol]₄

Eine Suspension aus 208 mg (0.441 mmol) Cp₂Zr(Pyridin)(C₂(SiMe₃)₂) (**42**) und 30 mg (0.441 mmol) Imidazol in 12 ml *n*-Hexan wurde 24 Stunden bei 60 °C erwärmt. Die Verbindung scheidet sich in Form von dunkelvioletten glänzenden Kristallen ab. Die petrolblaue Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Die aus *n*-Hexan erhaltenen Einkristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 32.2 % (41 mg (kristallin))

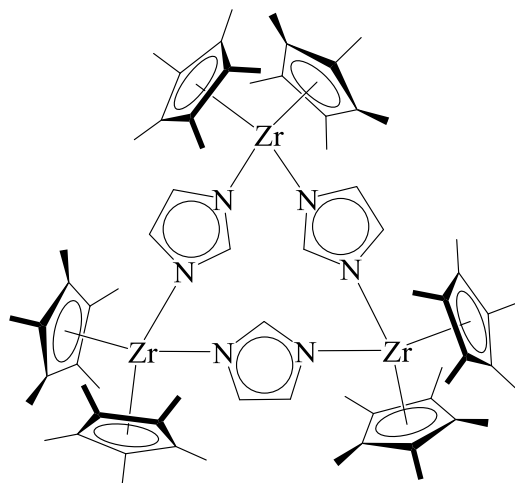
Schmelzpunkt: >300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3112 (w), 3066 (w), 2948 (w), 2891 (w), 2847 (w), 1604 (m), 1559 (w), 1541 (w), 1491 (m), 1456 (s), 1447 (vs), 1259 (m), 1236 (m), 1146 (m), 1083 (vs), 1041 (m), 1011 (vs), 939 (m), 790 (vs), 755 (vs), 693 (vs), 666 (vs).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 839.20 (0.24), 828.24 (0.06), 811.45 (0.11), 791.39 (0.27) [(Cp₂Zr)₃-(C₃H₃N₂)₂]⁺ - 7H, 765.48 (0.52), 751.44 (0.21), 737.44 (0.18) [(Cp₂Zr)₃-(C₃H₃N₂)₂]⁺ - (Cp, 4H), 726.31 (0.33), 695.38 (0.25), 664.31 (7.53), 606.30 (16.96), 545.28 (9.16), 509.30 (8.22) [(Cp₂Zr)₂-C₃H₃N₂]⁺, 462.99 (5.95), 439.25 (2.56), 353.09 (3.52), 313.99 (12.06), 279.02 (7.27) [(Cp₂Zr)-C₃H₄N₂]⁺ - 10H, 232.10 (17.21), 167.06 (15.60), 155.07 (13.81) [CpZr]⁺ - 1H, 79.02 (100), 68.03 (59.65) [C₃H₄N₂]⁺.

Darstellung von 80 [$\text{Cp}^*_2\text{Zr-Imidazol}]_3$

Eine Suspension aus 235 mg (0.441 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2)$ (**43**) und 30 mg (0.441 mmol) Imidazol in 10 ml Toluol wurde 3 Tage lang bei 60 °C erwärmt. Die Verbindung scheidet sich in rautenförmigen, schwarz-rot glänzenden Kristallen ab. Die dunkelgrüne Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Die aus Toluol erhaltenen Einkristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 33.8 % (64 mg (kristallin))

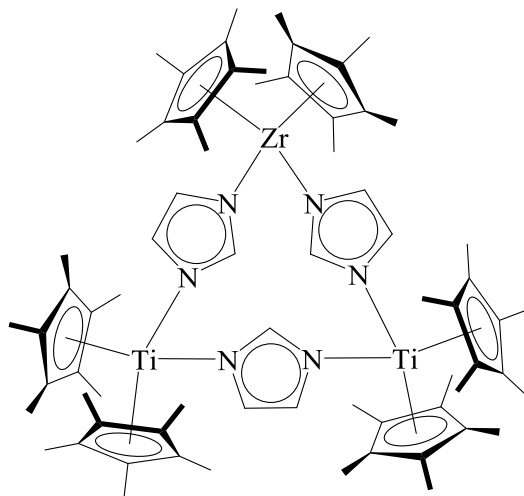
Schmelzpunkt: >300 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2962 (w), 2892 (m), 2851 (m), 1483 (w), 1454 (s), 1376 (m), 1298 (w), 1260 (m), 1238 (m), 1142 (w), 1098 (vs), 1083 (s), 1020 (vs), 950 (m), 931 (s), 799 (m), 766 (s), 729 (w), 671 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 742.91 (6.70) $[(\text{Cp}^*_2\text{Zr})_2\text{-C}_3\text{H}_3\text{N}_2]^+ - (3\text{CH}_3, 6\text{H})$, 678.25 (1.25), 543.19 (1.50), 527.20 (4.54), 500.92 (8.62) $[\text{Cp}^*_2\text{Zr-(C}_3\text{H}_4\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)]^+ + 4\text{H}$, 429.04 (2.04) $[\text{Cp}^*_2\text{Zr-C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^+$, 393.12 (7.87), 377.12 (8.77), 334.96 (23.17), 312.97 (4.72), 296.97 (3.67) $[\text{Cp}^*\text{Zr-C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^+ + 2\text{H}$, 284.97 (13.63), 260.15 (8.52), 234.98 (11.64) $[\text{Cp}^*\text{Zr}]^+ + 8\text{H}$, 218.99 (3.37), 169.00 (69.43), 136.14 (71.54) $[\text{Cp}^*]^+ + 1\text{H}$, 121.13 (100), 105.10 (49.50), 68.10 (41.82) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^+$.

Darstellung von 82 [(Cp*₂Ti)₂(Cp*₂Zr)(Imidazol)₃]

Eine Lösung aus 146.43 mg (0.294 mmol) Cp*₂Ti(C₂(SiMe₃)₂) (27) und 78.16 mg (0.147 mmol) Cp*₂Zr(C₂(SiMe₃)₂) (43) und 30 mg (0.441 mmol) Imidazol in 12 ml Toluol wurde drei Tage bei 60 °C erwärmt. Die Verbindung scheidet sich in stäbchenförmigen, gelbgrün glänzenden Kristallen ab. Die grüngelbe Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Die aus Toluol erhaltenen Einkristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 50.6 % (89.3 mg (kristallin))

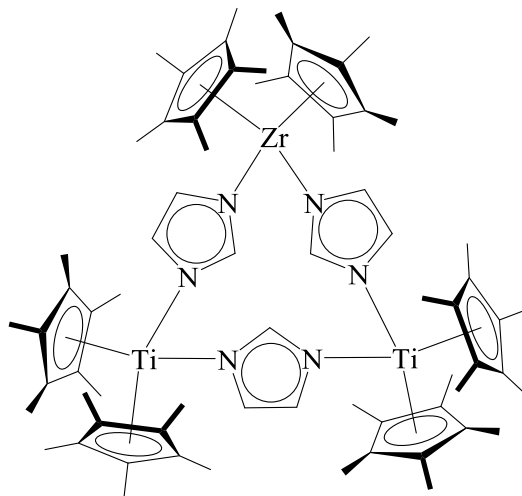
Schmelzpunkt: 270-275 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2891 (m), 2851 (m), 2717 (w), 2348 (w), 1457 (s), 1437 (s), 1376 (s), 1299 (m), 1264 (m), 1236 (m), 1145 (w), 1084 (vs), 1019 (s), 929 (s), 798 (m), 765 (s), 679 (m), 599 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 1069.73 (0.02) [(Cp*₂Ti)₂(Cp*₂Zr)C₃H₃N₂]₃⁺ - (Cp*, 5H), 1026.87 (0.04), 989.24 (0.02), 921.23 (0.02), 854.29 (0.05), 812.45 (0.06), 770.53 (0.28) [(Cp*₂Ti)C₃H₃N₂(Cp*₂Ti)C₃H₃N₂]⁺, 744.37 (0.03), 703.51 (0.47) [(Cp*₂Ti)C₃H₃N₂(Cp*₂Ti)]⁺, 655.27 (0.04), 635.45 (0.39), 613.34 (0.05), 575.37 (0.04), 494.37 (0.19), 427.35 (3.95) [(Cp*₂Zr)C₃H₃N₂]⁺ - 1H, 385.39 (87.69) [(Cp*₂Ti)C₃H₃N₂]⁺, 318.16 (100) [Cp*₂Ti]⁺, 250.07 (26.38), 180.03 (11.66) [Cp*Ti]⁺ - 3H, 158.58 (6.73).

Darstellung von 83 [(Cp*₂Ti)₂(Cp*₂Zr)(Imidazol)₃]

ine Lösung aus 73.21 mg (0.147 mmol) Cp*₂Ti(C₂(SiMe₃)₂) (27) und 156.31 mg (0.294 mmol) Cp*₂Zr(C₂(SiMe₃)₂) (43) und 30 mg (0.441 mmol) Imidazol in 12 ml Toluol wurde drei Tage bei 60 °C erwärmt. Die Verbindung scheidet sich in stäbchenförmigen, gelbgrün glänzenden Kristallen ab. Die grüngelbe Lösung wurde dekantiert, die Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



Die aus Toluol erhaltenen Einkristalle sind zur Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: 45.9 % (84 mg (kristallin))

Schmelzpunkt: 280-285 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2892 (m), 2851 (m), 2718 (w), 2350 (w), 1485 (w), 1453 (s), 1376 (s), 1299 (m), 1264 (w), 1237 (s), 1144 (w), 1084 (vs), 1020 (s), 948 (w), 930 (s), 799 (m), 765 (s), 728 (m), 677 (m), 599 (m).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 1122.76 (0.01), 1019.88 (0.01), 988.16 (0.01), 959.20 (0.02), 924.23 (0.12), 828.34 (1.14), 790.25 (0.08), 731.39 (0.10), 694.27 (1.32) [(Cp*₂Ti)(Cp*₂Zr)C₃H₃N₂]⁺ + 4H, 676.28 (0.18), 606.36 (0.24), 583.40 (4.98) [(Cp*₂Zr)C₃H₃N₂]⁺ - (Cp*, 5CH₃, 2H), 535.39 (0.80), 509.37 (1.47), 481.41 (100) [(Cp*₂Ti)(Cp*₂Zr)C₃H₃N₂]⁺ - (2Cp*, 5H), 413.37 (35.73) [(Cp*₂Zr)C₃H₃N₂]⁺ (- CH₃, + 1H), 398.35 (4.36), 346.09 (53.17) [(Cp*₂Ti)C₃H₃N₂]⁺ - (2CH₃, 9H), 291.05 (2.93), 279.06 (11.17), 250.09 (11.62), 206.59 (1.79), 167.08 (2.76), 138.99 (1.67) [Cp*]⁺ + 3H.

9. Kristallographischer Anhang

Tabelle 9-1: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 64 (CWA35)

Summenformel	$C_{111} H_{145} N_6 Ti_3$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1707.03	
Kristallgröße [mm^3]	0.59 x 0.10 x 0.06	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pna2_1$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 20.0666(10)$	$\alpha = 90$
	$b = 34.7426(18)$	$\beta = 90$
	$c = 12.8370(5)$	$\gamma = 90$
Z	4	
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	8949.5(7)	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.316	
F(000)	3676	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.03 bis 27.20	
Anzahl der gemessenen Reflexe	78045	
Unabhängige Reflexe	17043 [R(int) = 0.1755]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	6223 [$I > 2\sigma(I)$]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9825; 0.8361	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	17043 / 61 / 823	
Goodness-of-fit an F^2	1.032	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.1120$, $wR2 = 0.2715$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.3042$, $wR2 = 0.3929$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e\ \text{\AA}^{-3}$]	0.852; -0.704	

Tabelle 9-2: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 65 (CW47A)

Summenformel	$C_{184} H_{208} N_8 Ti_4$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	2723.18	
Kristallgröße [mm^3]	0.17 x 0.04 x 0.04	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P-1$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 13.026(2)$	$\alpha = 96.147(10)$
	$b = 16.264(3)$	$\beta = 103.820(10)$
	$c = 17.433(3)$	$\gamma = 96.218(11)$
Z	1	
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	3531.2(10)	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.279	
F(000)	1456	
Gemessener Θ -Bereich [°]	2.40 bis 27.09	
Anzahl der gemessenen Reflexe	67941	
Unabhängige Reflexe	15475 [R(int) = 0.2953]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4505 [$I > 2\sigma(I)$]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9881; 0.9547	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	15475 / 0 / 883	
Goodness-of-fit an F^2	0.913	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0780$, $wR2 = 0.1117$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.3200$, $wR2 = 0.1781$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e\ \text{\AA}^{-3}$]	0.353; -0.472	

Tabelle 9-3 Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturaufklärung von 70 (CWA55)

Summenformel	C ₁₅₀ H ₂₀₀ N ₈ Ti ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	2306.78	
Kristallgröße [mm ³]	0.35 x 0.30 x 0.12	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 11.9435(5)	α = 100.085(2)
	b = 16.5376(7)	β = 95.400(3)
	c = 16.9740(7)	γ = 110.880(2)
Z	1	
Zellvolumen [Å ³]	3039.1(2)	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.311	
F(000)	1244	
Gemessener Θ-Bereich [°]	1.35 bis 30.09	
Anzahl der gemessenen Reflexe	72568	
Unabhängige Reflexe	17621 (R(int) = 0.0432)	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	12685	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000; 0.8550	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	17621 / 0 / 825	
Goodness-of-fit an F ²	1.028	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0437, wR2 = 0.0959	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0728, wR2 = 0.1067	
Restelektronendichte (max.; min.) [e Å ⁻³]	0.354; -0.557	

Tabelle 9-4: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 66 (CWA56a)

Summenformel	C ₆₆ H ₈₂ N ₄ Ti ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1027.16	
Kristallgröße [mm ³]	0.25 x 0.18 x 0.16	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.8154(3)	α = 90
	b = 12.4053(2)	β = 91.6150(10)
	c = 30.2778(6)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	5187.07(17)	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.355	
F(000)	2200	
Gemessener Θ-Bereich [°]	1.60 bis 33.73	
Anzahl der gemessenen Reflexe	103266	
Unabhängige Reflexe	20708 (R(int) = 0.0351)	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	16197	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9683; 0.9311	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	20708 / 0 / 649	
Goodness-of-fit an F ²	1.024	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0960	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0586, wR2 = 0.1048	
Restelektronendichte (max.; min.) [e Å ⁻³]	0.715; -0.310	

Tabelle 9-5: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 69 (CWA54)

Summenformel	$C_{239}H_{223}N_8Ti_4$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	3398.85	
Kristallgröße [mm^3]	0.56 x 0.55 x 0.16	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P-1$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, $^\circ$]	$a = 20.6251(4)$	$\alpha = 65.9220(10)$
	$b = 22.4847(4)$	$\beta = 87.2860(10)$
	$c = 23.6923(4)$	$\gamma = 69.8370(10)$
Z	2	
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	9360.6(3)	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.224	
F(000)	3602	
Gemessener Θ -Bereich [$^\circ$]	2.27 bis 30.08	
Anzahl der gemessenen Reflexe	127548	
Unabhängige Reflexe	52237 [$R(int) = 0.0561$]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	28922 [$I > 2\sigma(I)$]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9642; 0.8856	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	52237 / 0 / 2180	
Goodness-of-fit an F^2	1.009	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0667$, $wR2 = 0.1434$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.1432$, $wR2 = 0.1785$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e\ \text{\AA}^{-3}$]	0.789; -0.642	

Tabelle 9-6: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 68 (BGA63)

Summenformel	$C_{190}H_{158}N_8Ti_4$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	2744.84	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.19 x 0.16	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P-1$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, $^\circ$]	$a = 14.2048(3)$	$\alpha = 88.8630(10)$
	$b = 15.4253(3)$	$\beta = 76.5350(10)$
	$c = 16.6803(4)$	$\gamma = 86.8700(10)$
Z	1	
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	3549.01(13)	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.278	
F(000)	1442	
Gemessener Θ -Bereich [$^\circ$]	2.60 bis 30.14	
Anzahl der gemessenen Reflexe	90242	
Unabhängige Reflexe	20854 [$R(int) = 0.1387$]	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	12567 [$I > 2\sigma(I)$]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9565; 0.9421	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	20854 / 0 / 862	
Goodness-of-fit an F^2	1.003	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0699$, $wR2 = 0.1501$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.1281$, $wR2 = 0.1759$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e\ \text{\AA}^{-3}$]	0.539; -0.529	

Tabelle 9-7: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 78 (CWA52B)

Summenformel	$C_{150} H_{182} N_8 Ti_4$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	2288.64	
Kristallgröße [mm^3]	0.24 x 0.20 x 0.16	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, Cc	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 21.1496(10)$	$\alpha = 90$
	$b = 36.8926(18)$	$\beta = 112.212(2)$
	$c = 17.5598(8)$	$\gamma = 90$
Z	4	
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	12684.5(10)	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.298	
F(000)	4904	
Gemessener Θ -Bereich [°]	0.40 bis 30.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	136037	
Unabhängige Reflexe	35854 ($R(int) = 0.0444$)	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	30224	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9732; 0.9238	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	35854 / 16 / 1466	
Goodness-of-fit an F^2	1.031	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0430$, $wR2 = 0.0952$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0586$, $wR2 = 0.1018$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e\ \text{\AA}^{-3}$]	0.760; -0.355	

Tabelle 9-8: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 76 (CWA60)

Summenformel	$C_{40} H_{46} N_2 Ti$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	602.69	
Kristallgröße [mm^3]	0.10 x 0.10 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $I4(1)/a$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 25.7333(6)$	$\alpha = 90$
	$b = 25.7333(6)$	$\beta = 90$
	$c = 19.7370(6)$	$\gamma = 90$
Z	16	
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	13069.9(6)	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.292	
F(000)	5152	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.30 bis 27.10	
Anzahl der gemessenen Reflexe	87885	
Unabhängige Reflexe	7229 ($R(int) = 0.0704$)	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	5041	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9904; 0.9529	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7229 / 0 / 394	
Goodness-of-fit an F^2	1.010	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0481$, $wR2 = 0.1052$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0850$, $wR2 = 0.1212$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e\ \text{\AA}^{-3}$]	0.432; -0.321	

Tabelle 9-9: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 79 (CWA69)

Summenformel	$C_{112} H_{148} N_8 Ti_4$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1797.98	
Kristallgröße [mm^3]	0.20 x 0.20 x 0.08	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2(1)/c$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 15.0893(13)$	$\alpha = 90$
	$b = 22.1823(18)$	$\beta = 116.162(4)$
	$c = 15.5831(13)$	$\gamma = 90$
Z	2	
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	4681.5(7)	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.384	
F(000)	1928	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.50 bis 30.03	
Anzahl der gemessenen Reflexe	113303	
Unabhängige Reflexe	13695 ($R(int) = 0.0473$)	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	10721	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9914; 0.9099	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	13695 / 0 / 569	
Goodness-of-fit an F^2	1.014	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0417$, $wR2 = 0.1016$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0600$, $wR2 = 0.1105$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e\ \text{\AA}^{-3}$]	0.433; -0.273	

Tabelle 9-10: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 73 (CWA68A_5)

Summenformel	$C_{31} H_{41} N_4 Ti$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	517.58	
Kristallgröße [mm^3]	0.40 x 0.16 x 0.16	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2(1)/c$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 14.4588(9)$	$\alpha = 90$
	$b = 9.3727(6)$	$\beta = 93.572(3)$
	$c = 19.6121(13)$	$\gamma = 90$
Z	4	
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	2652.6(3)	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.350	
F(000)	1108	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.41 bis 33.73	
Anzahl der gemessenen Reflexe	11315	
Unabhängige Reflexe	11542 ($R(int) = 0.0000$)	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	9611	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9461; 0.8727	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11542 / 0 / 335	
Goodness-of-fit an F^2	1.046	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0510$, $wR2 = 0.1349$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0655$, $wR2 = 0.1431$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e\ \text{\AA}^{-3}$]	0.856; -0.800	

Tabelle 9-11: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 74 (CWA70A)

Summenformel	C ₄₅ H ₅₁ N ₄ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	695.80	
Kristallgröße [mm ³]	0.37 x 0.17 x 0.14	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.9251(3)	α = 90
	b = 15.0100(3)	β = 111.1660(10)
	c = 18.3182(4)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	3826.90(14)	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.260	
F(000)	1484	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.38 bis 30.04	
Anzahl der gemessenen Reflexe	80913	
Unabhängige Reflexe	11159 [R(int) = 0.0474]	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	8054 [I>2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9645; 0.9108	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11159 / 1 / 464	
Goodness-of-fit an F ²	1.026	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0927	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0691, wR2 = 0.1076	
Restelektronendichte (max.; min.) [e Å ⁻³]	0.358; -0.521	

Tabelle 9-12: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 77 (LPA73)

Summenformel	C ₁₃₉ H ₁₅₉ N ₈ Ti ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	2133.34	
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.12 x 0.10	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>C</i> c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 20.2974(8)	α = 90
	b = 36.6921(12)	β = 113.9010(10)
	c = 17.2743(6)	γ = 90
Z	4	
Zellvolumen [Å ³]	11761.9(7)	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.316	
F(000)	4548	
Gemessener Θ-Bereich [°]	1.42 bis 27.10	
Anzahl der gemessenen Reflexe	81257	
Unabhängige Reflexe	25140 (R(int) = 0.0463)	
Beobachtete Reflexe (I>2σ(I))	20026	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	1.0000; 0.9769	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	25140 / 7 / 1374	
Goodness-of-fit an F ²	1.041	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0484, wR2 = 0.1142	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0696, wR2 = 0.1232	
Restelektronendichte (max.; min.) [e Å ⁻³]	0.628; -0.340	

Tabelle 9-13: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 72 (CWA72_5)

Summenformel	C ₃₇ H ₄₄ N ₄ Ti	
Molmasse [g mol ⁻¹]	592.66	
Kristallgröße [mm ³]	0.250 x 0.200 x 0.150	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 21/ <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 19.4411(6)	α = 90
	b = 36.4608(10)	β = 91.763(2)
	c = 8.9970(3)	γ = 90
Z	8	
Zellvolumen [Å ³]	6374.4(3)	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.300	
F(000)	2528	
Gemessener Θ-Bereich [°]	1.048 bis 30.030	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30775	
Unabhängige Reflexe	30775 (R(int) = ?)	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	23081	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	1.000000; 0.927306	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	30775 / 0 / 778	
Goodness-of-fit an F ²	1.022	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1152	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0845, wR2 = 0.1272	
Restelektronendichte (max.; min.) [e Å ⁻³]	0.573; -0.506	

Tabelle 9-14: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 81 (IGA764)

Summenformel	C ₅₂ H ₅₂ N ₈ Zr ₄	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1153.89	
Kristallgröße [mm ³]	0.280 x 0.080 x 0.080	
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, <i>P</i> 42/ <i>n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.9349(3)	α = 90
	b = 14.9349(3)	β = 90
	c = 10.2043(2)	γ = 90
Z	2	
Zellvolumen [Å ³]	2276.08(10)	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.937	
F(000)	1160	
Gemessener Θ-Bereich [°]	1.928 bis 33.709	
Anzahl der gemessenen Reflexe	84988	
Unabhängige Reflexe	4548 (R(int) = 0.0341)	
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	3674	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9459; 0.7931	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	4548 / 0 / 145	
Goodness-of-fit an F ²	1.103	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0746	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0417, wR2 = 0.0828	
Restelektronendichte (max.; min.) [e Å ⁻³]	1.183; -0.397	

Tabelle 9-15: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 80 (IG79)

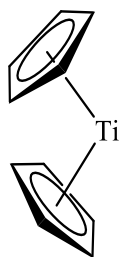
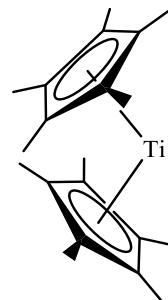
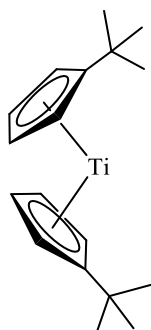
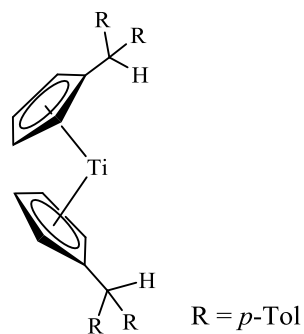
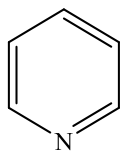
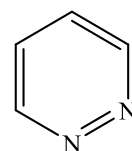
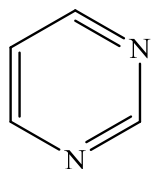
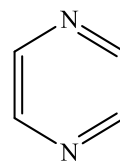
Summenformel	$C_{69}H_{99}N_6Zr_3$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1286.20	
Kristallgröße [mm^3]	0.250 x 0.200 x 0.150	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P\ 2/c$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 33.6596(13)$	$\alpha = 90$
	$b = 14.4584(5)$	$\beta = 94.475(2)$
	$c = 25.4235(9)$	$\gamma = 90$
Z	8	
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	12335.0(8)	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.544	
F(000)	5400	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.534 bis 32.032	
Anzahl der gemessenen Reflexe	341567	
Unabhängige Reflexe	42936 ($R(int) = 0.0407$)	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	34235	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max.; min.)	0.9574; 0.8877	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	42936 / 0 / 1617	
Goodness-of-fit an F^2	1.044	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0325$, $wR2 = 0.0717$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0481$, $wR2 = 0.0786$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e\ \text{\AA}^{-3}$]	1.003; -0.705	

Tabelle 9-16: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 82 (CWA81)

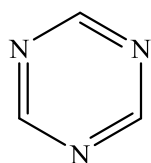
Summenformel	$C_{69}H_{99}N_6Ti_{2.82}Zr_{0.18}$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1164.03	
Kristallgröße [mm^3]	0.400 x 0.160 x 0.140	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P\ 21/n$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, °]	$a = 20.1541(10)$	$\alpha = 90$
	$b = 14.4571(7)$	$\beta = 105.017(2)$
	$c = 21.3936(10)$	$\gamma = 90$
Z	4	
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	6020.6(5)	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.443	
F(000)	2497	
Gemessener Θ -Bereich [°]	1.612 bis 34.970	
Anzahl der gemessenen Reflexe	283131	
Unabhängige Reflexe	26434 ($R(int) = 0.0363$)	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	21806	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Transmission (max.; min.)	1.0000; 0.9505	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	26434 / 0 / 748	
Goodness-of-fit an F^2	1.055	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0313$, $wR2 = 0.0790$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0435$, $wR2 = 0.0854$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$e\ \text{\AA}^{-3}$]	0.575; -0.348	

Tabelle 9-17: Kristalldaten, Angaben, zur Messung und zur Strukturlösung von 83 (CWA82)

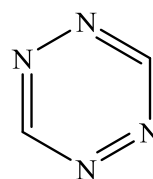
Summenformel	$\text{C}_{69} \text{H}_{99} \text{N}_6 \text{Ti}_{2.20} \text{Zr}_{0.80}$	
Molmasse [g mol^{-1}]	1190.89	
Kristallgröße [mm^3]	0.400 x 0.180 x 0.140	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P 21/n$	
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$, $^\circ$]	$a = 20.1907(9)$	$\alpha = 90$
	$b = 14.4716(6)$	$\beta = 105.195(2)$
	$c = 21.4812(10)$	$\gamma = 90$
Z	4	
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	6057.2(5)	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.465	
F(000)	2542	
Gemessener Θ -Bereich [$^\circ$]	1.611 bis 34.971	
Anzahl der gemessenen Reflexe	243782	
Unabhängige Reflexe	26608 ($R(\text{int}) = 0.0443$)	
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	21154	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Transmission (max.; min.)	1.0000; 0.8983	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	26608 / 0 / 748	
Goodness-of-fit an F^2	1.040	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0324$, $wR2 = 0.0789$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0483$, $wR2 = 0.0869$	
Restelektronendichte (max.; min.) [$\text{e \AA}^{-3}$]	0.808; -0.334	

10. Legende der nummerierten Verbindungen**1****2****3****4****5****6****7****8**

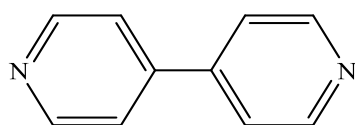
9



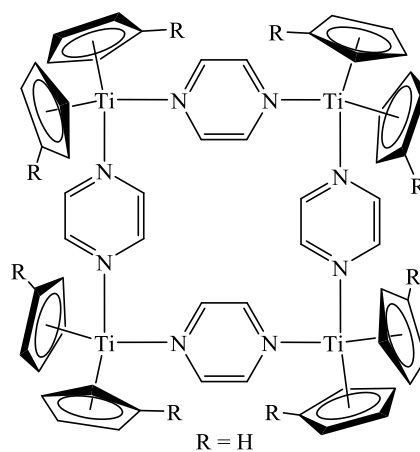
10



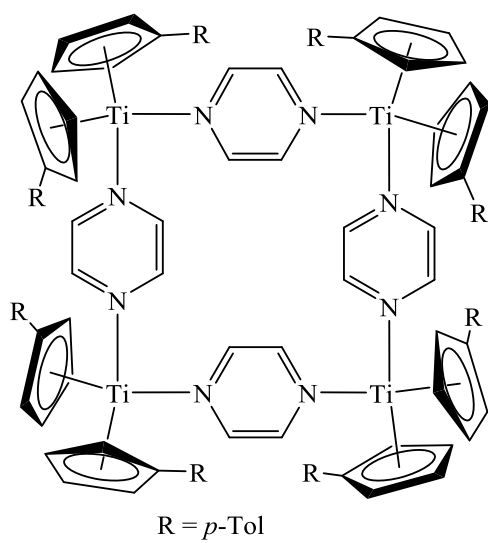
11



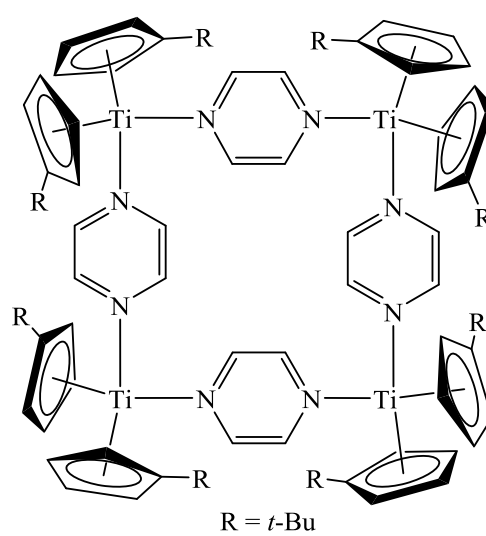
12



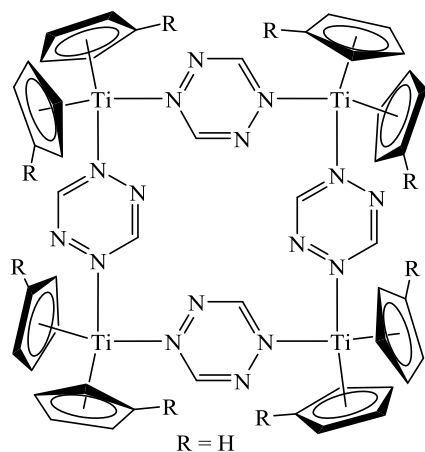
13



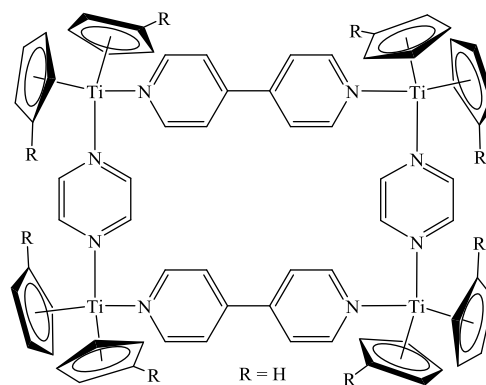
14



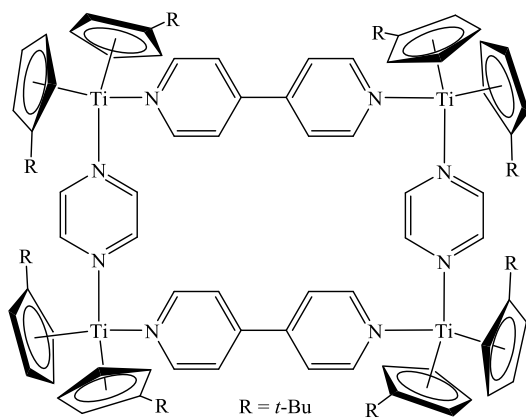
15



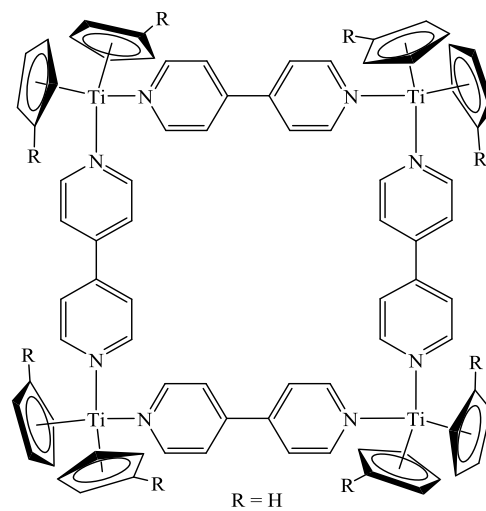
16



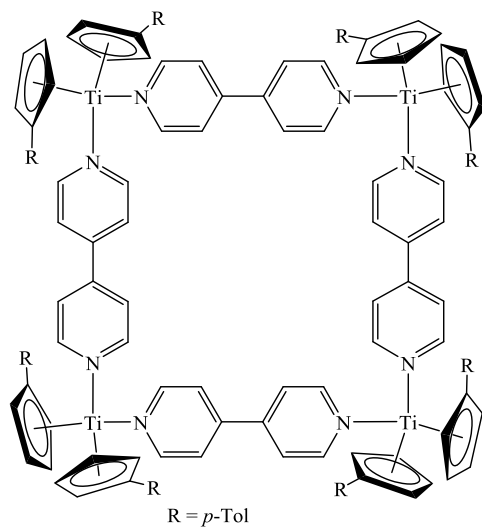
17



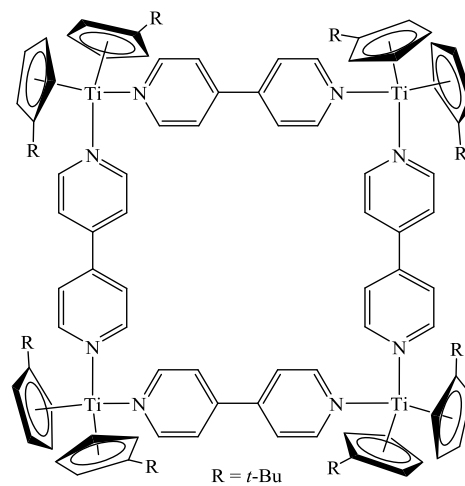
18



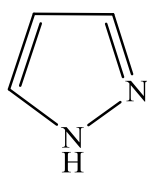
19



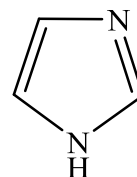
20



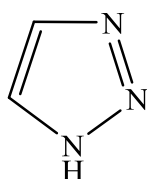
21



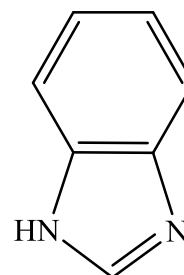
22



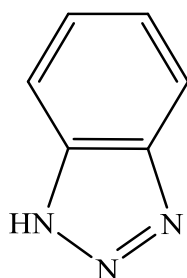
23



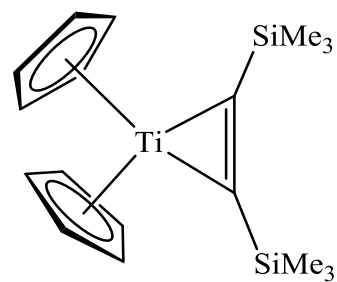
24



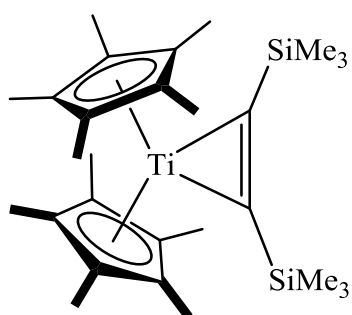
25



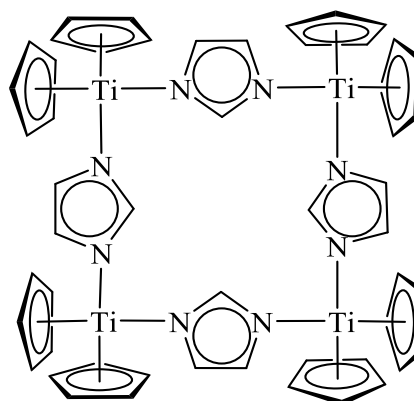
26



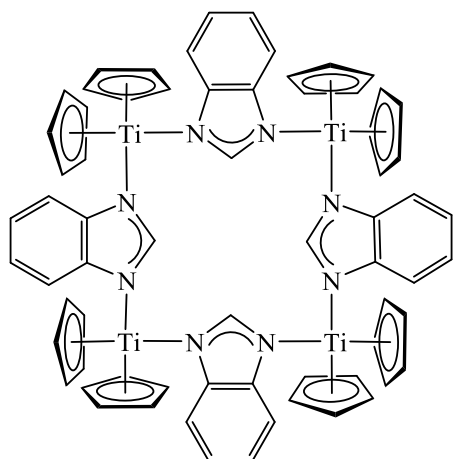
27



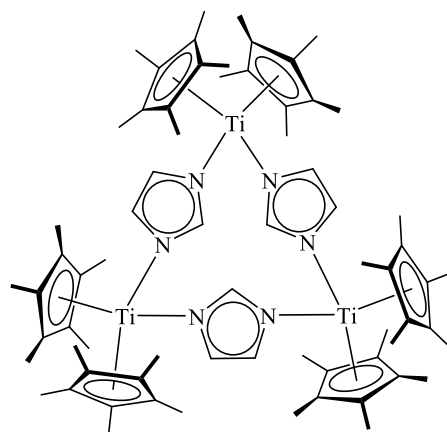
28



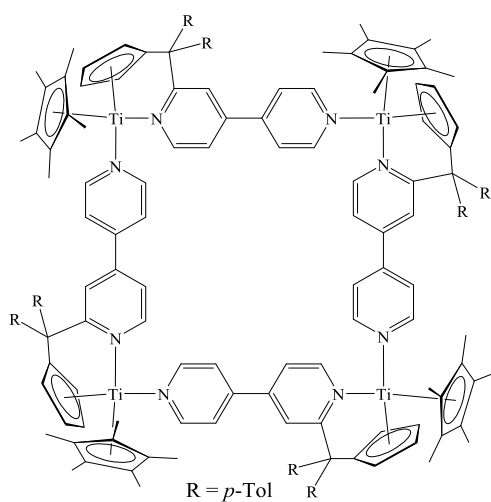
29



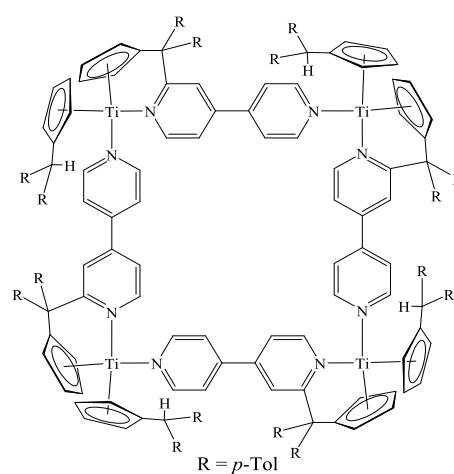
30



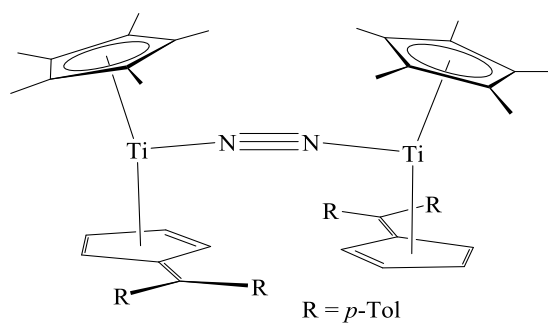
31



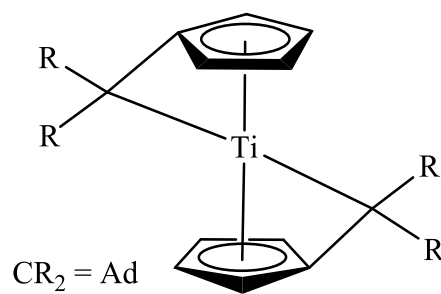
32

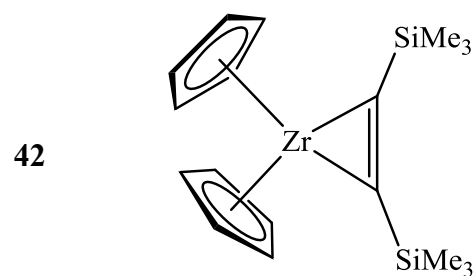
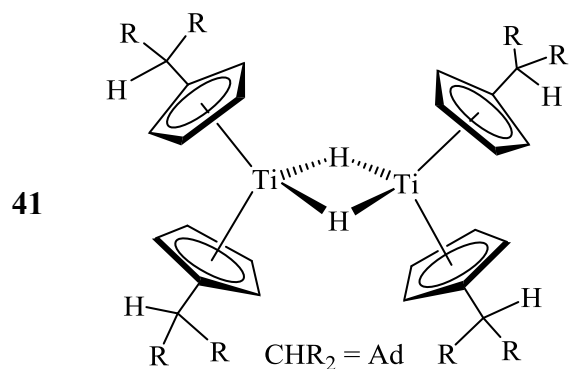
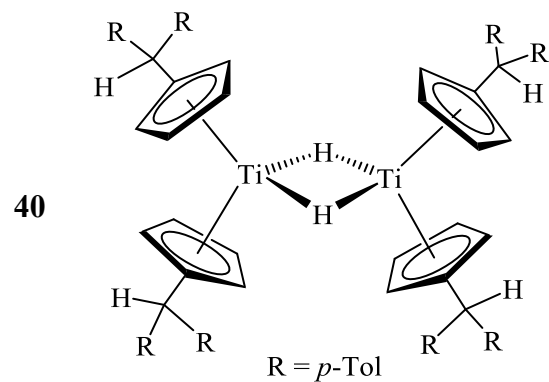
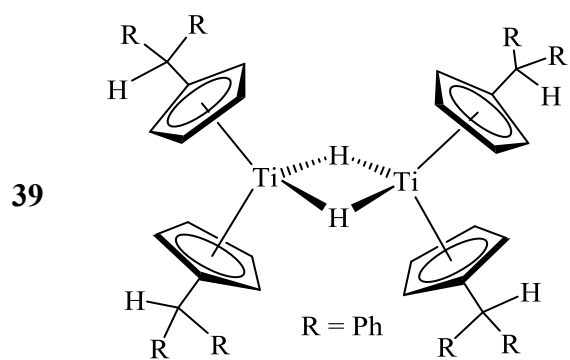
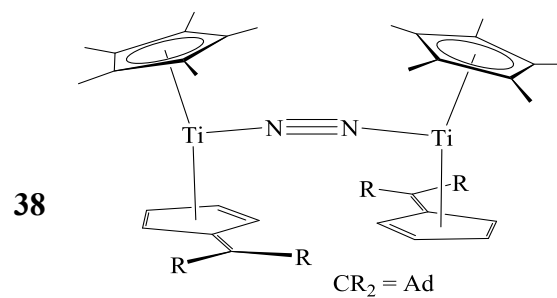
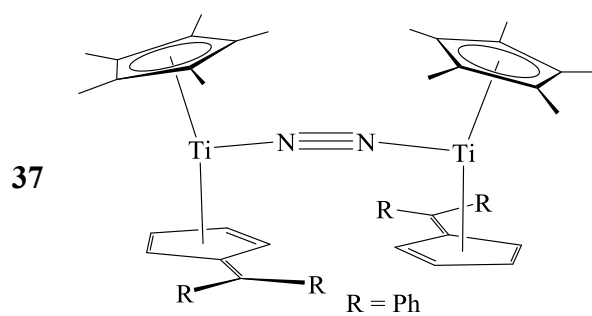
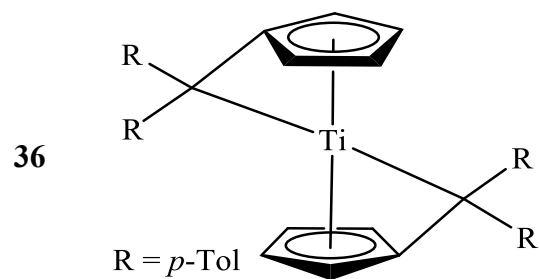
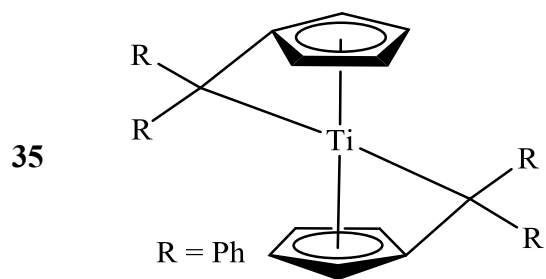


33

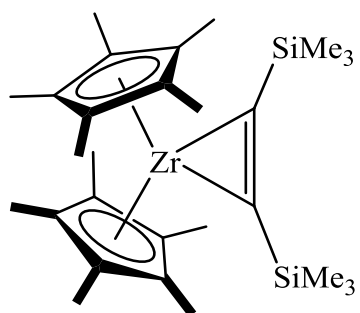


34

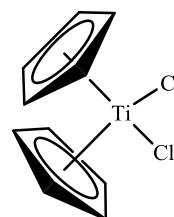




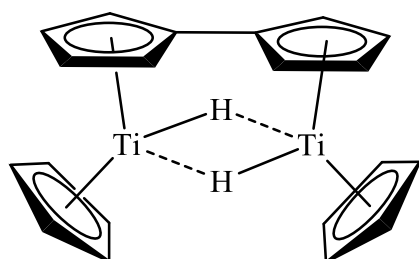
43



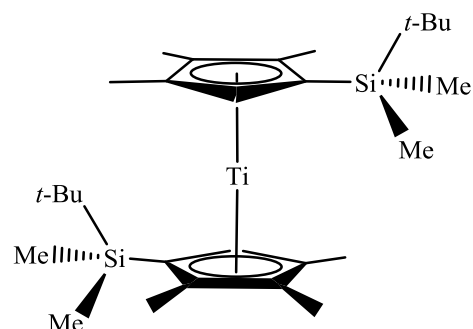
44



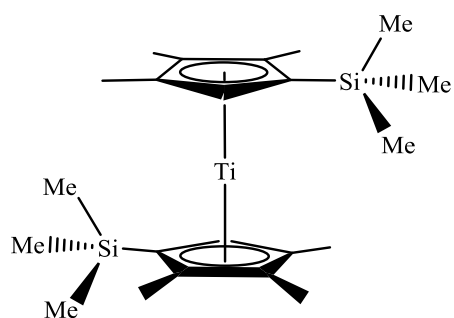
45



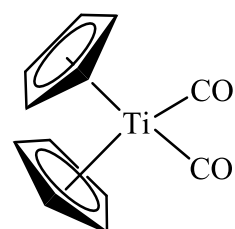
46



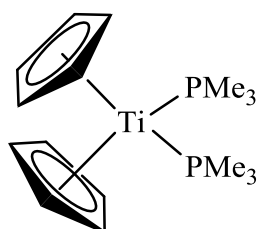
47



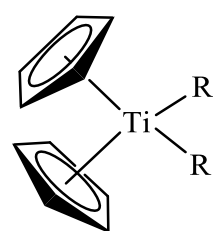
48



49

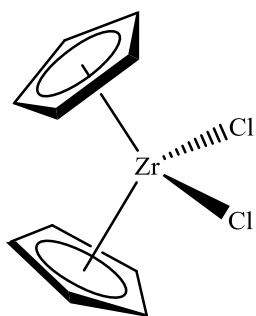


50

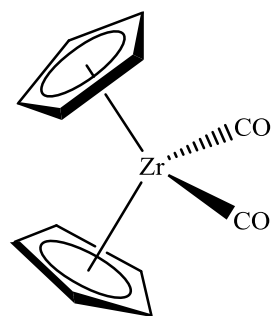


R = Alkyl

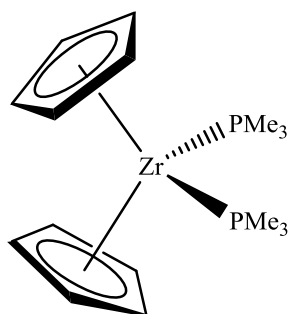
51



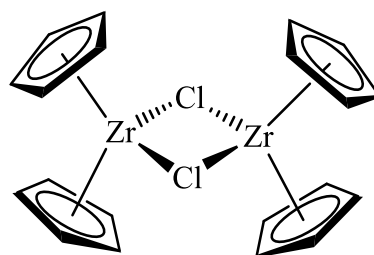
52



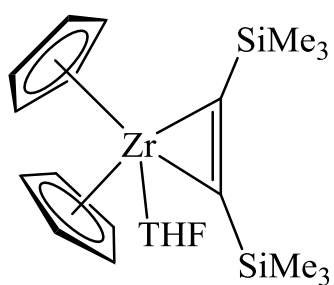
53



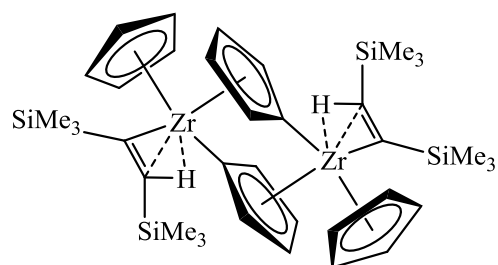
54



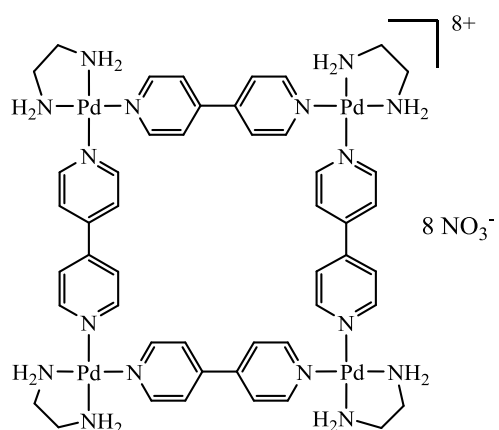
55



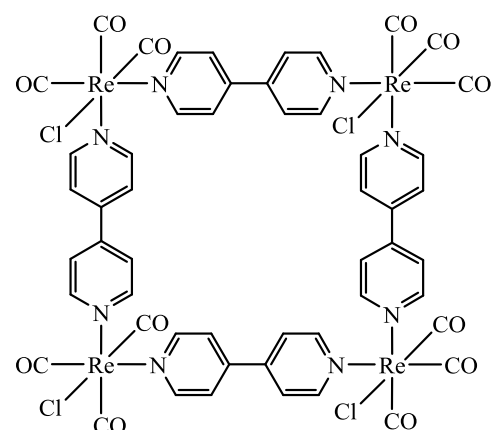
56



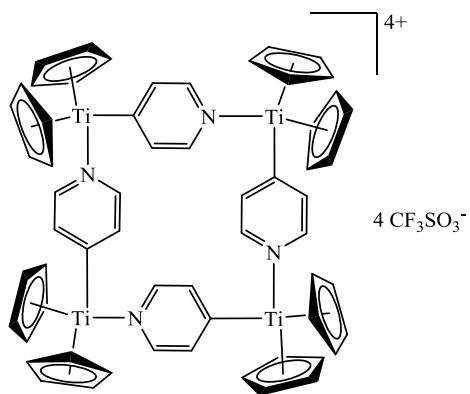
57



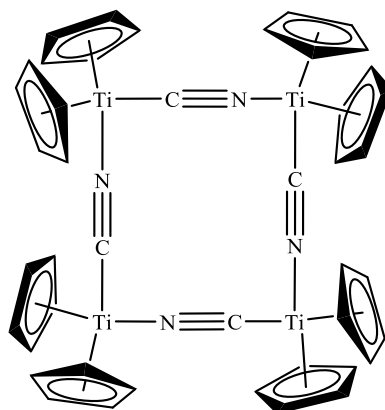
58



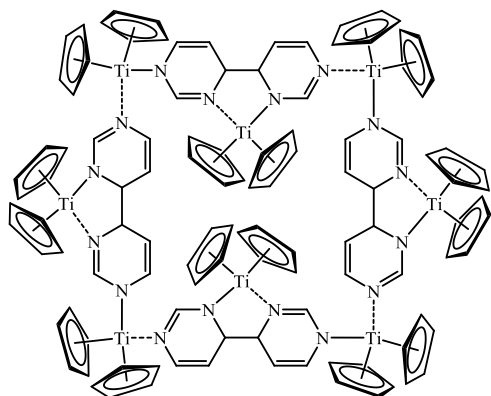
59



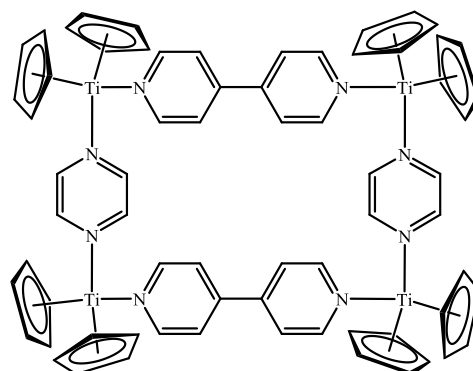
60



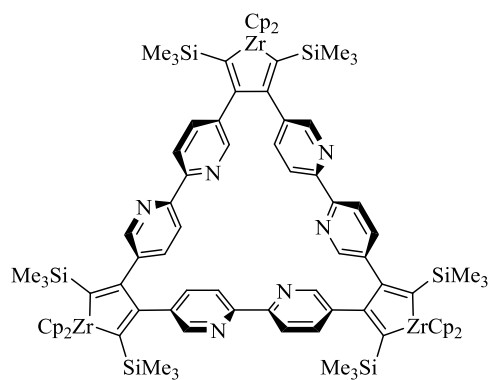
61



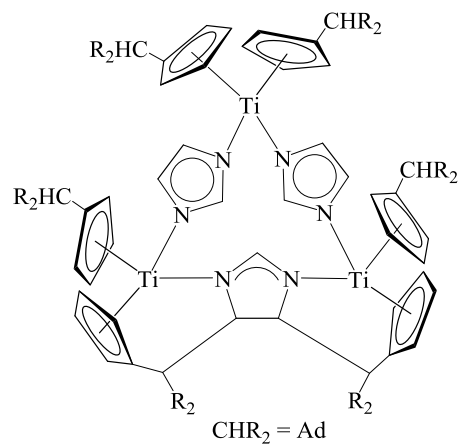
62



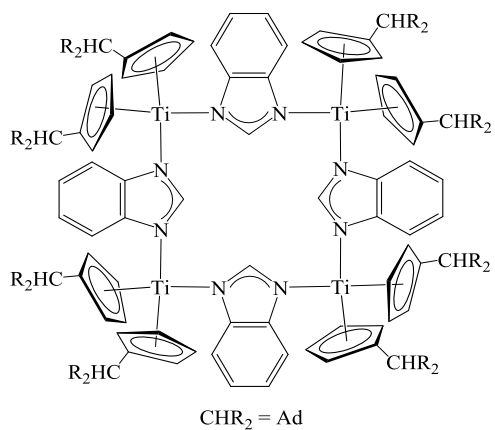
63



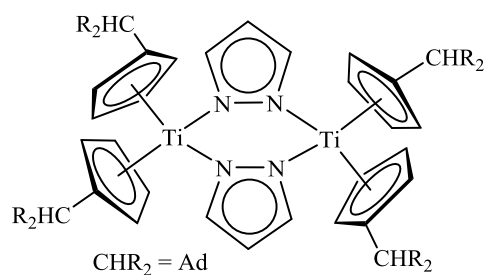
64



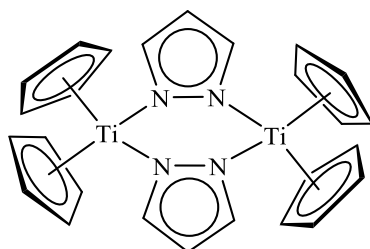
65



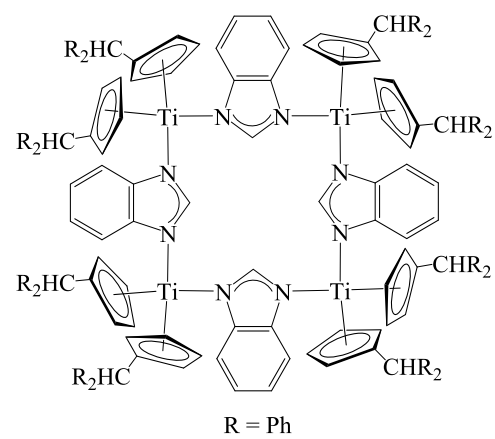
66



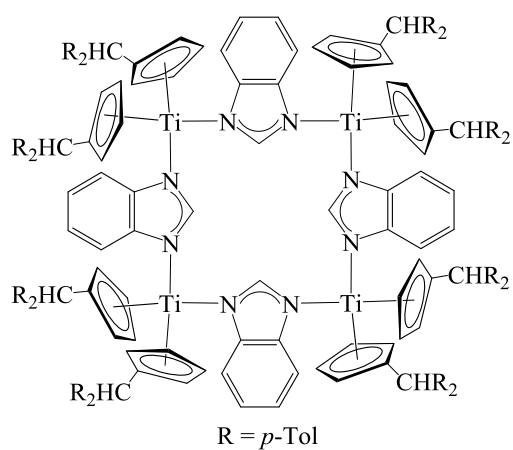
67



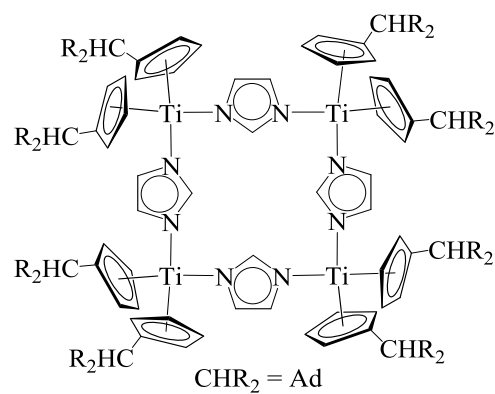
68



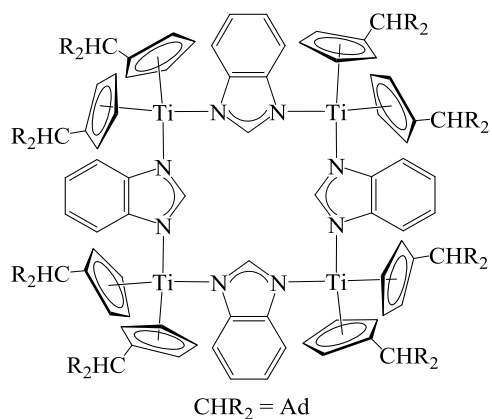
69



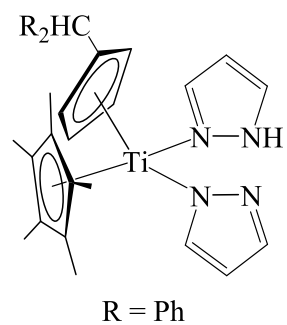
70



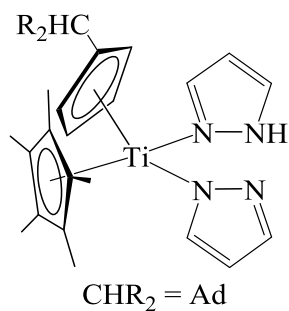
71



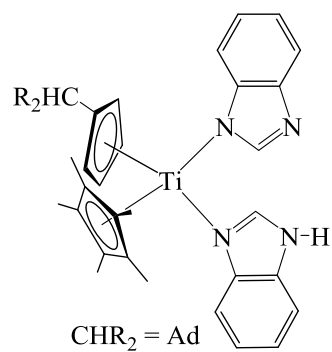
72



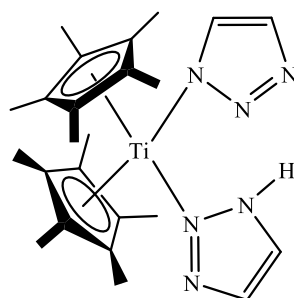
73



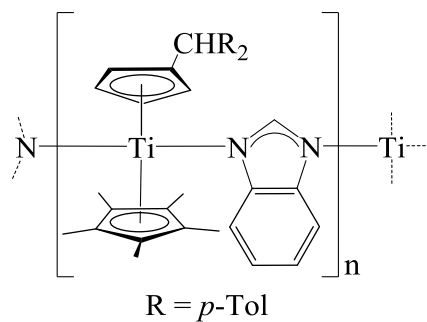
74



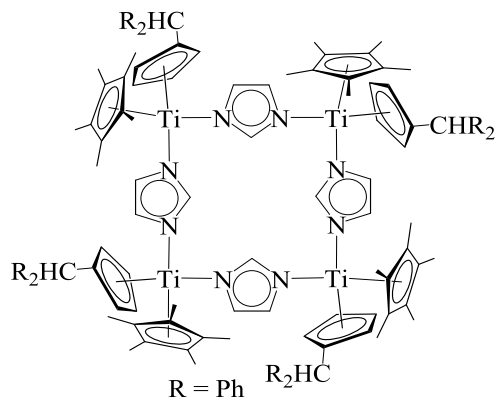
75



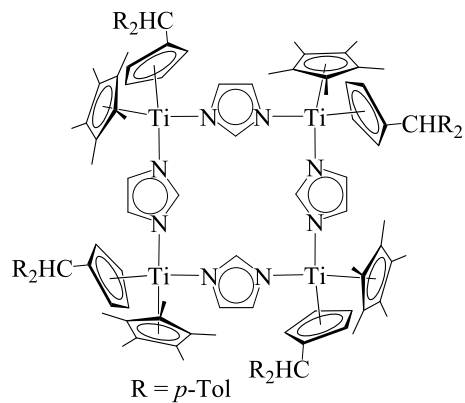
76

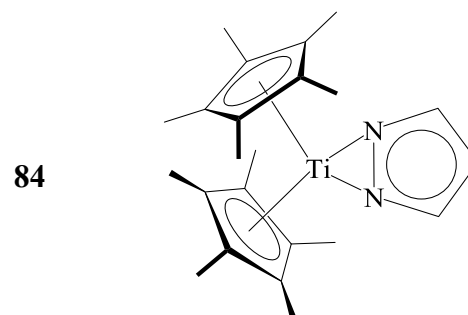
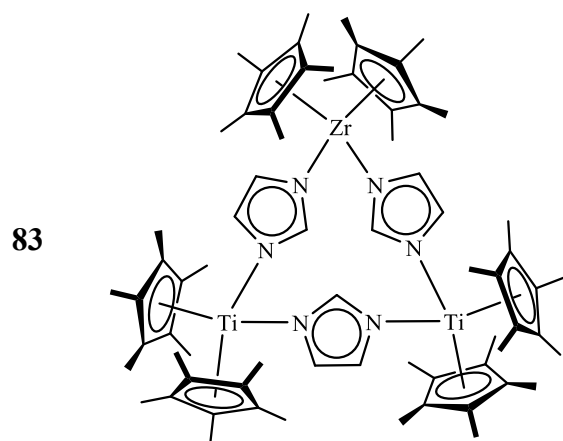
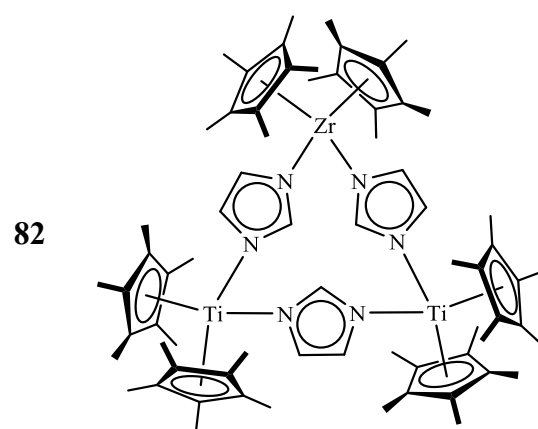
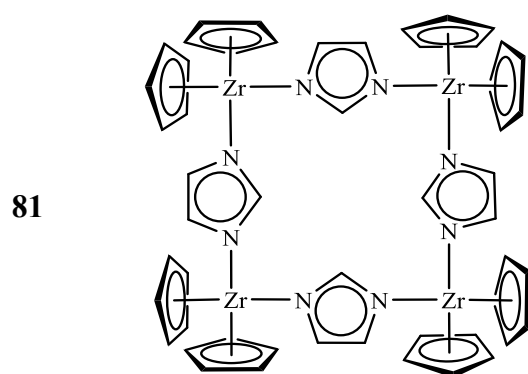
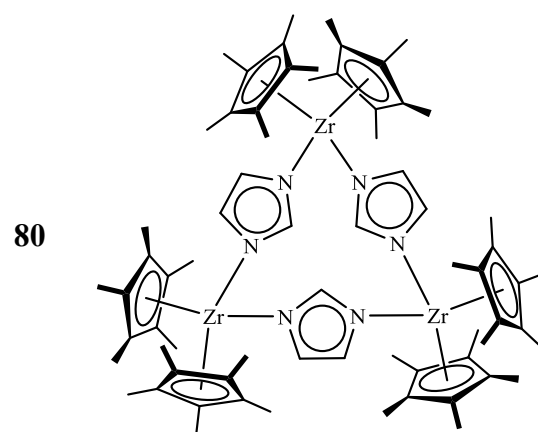
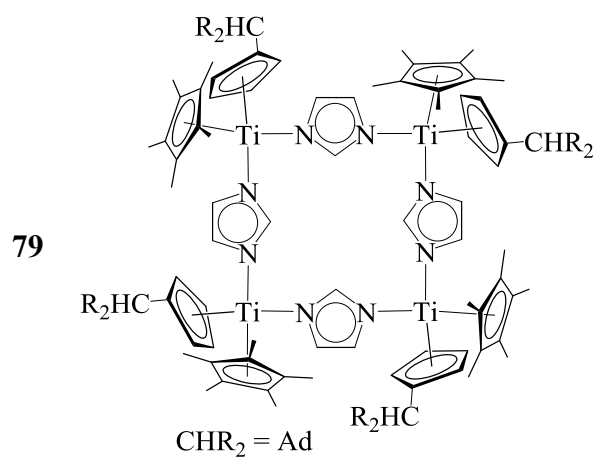


77

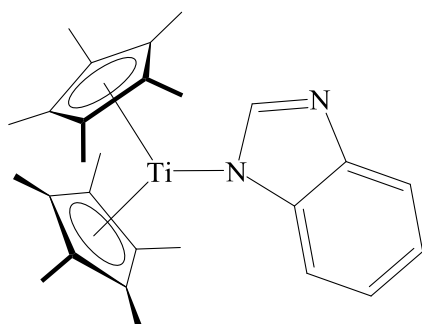


78

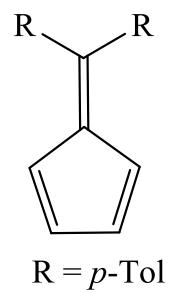




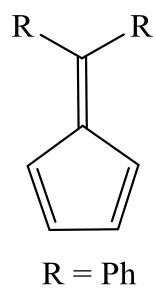
85



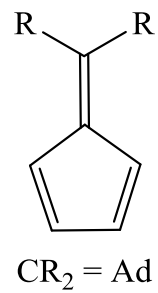
86



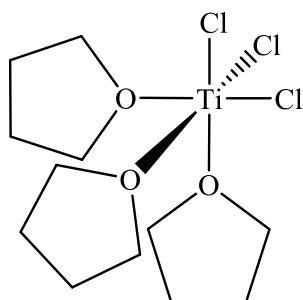
87



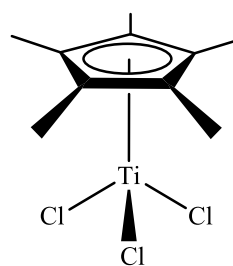
88



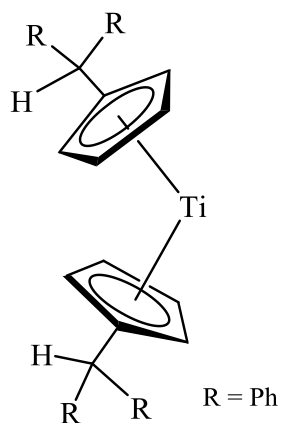
89



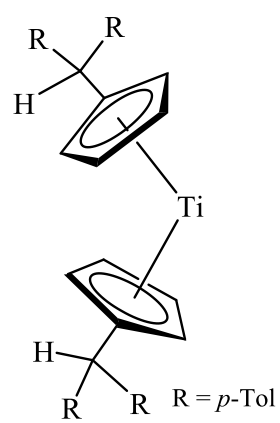
90



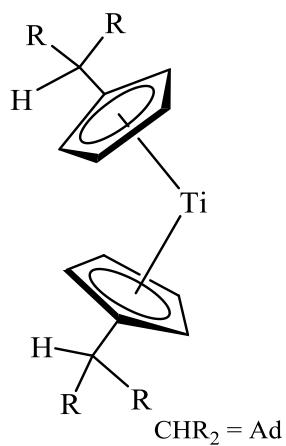
91



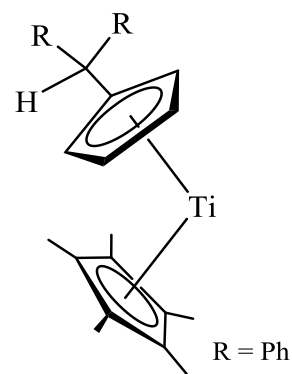
92



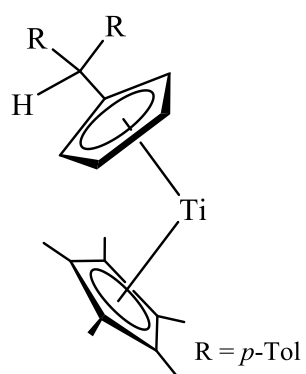
93



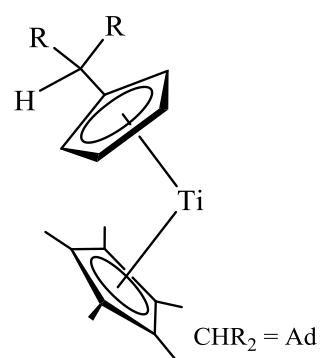
94



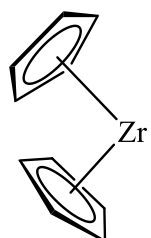
95



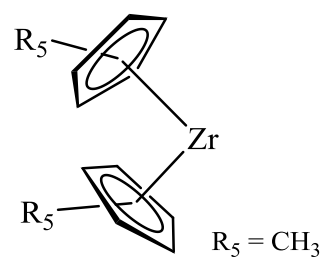
96



97



98



11. Literaturverzeichnis

- [1] Janiak, C., *Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization in Metallocenes* **1998**, Vol. 2, 547-623.
 - [2] Rosenthal, U.; Burlakov, V. V., *Organometallic Chemistry of Titanocene and Zirconocene Complexes with Bis(trimethylsilyl)acetylene as the Basis for Applications in Organic Synthesis in Titanium and Zirconium in Organic Synthesis* **2002**, Kap. 10, 355-390.
 - [3] Sato, F.; Urabe, H., *Titanium(II) Alkoxides in Organic Synthesis In Titanium and Zirconium in Organic Synthesis* **2002**, Kap. 9, 319-354.
 - [4] Piglosiewicz, I.; Beckhaus, R.; Saak, W.; Haase, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14190-14191.
 - [5] Kraft, S.; Beckhaus, R.; Haase, D.; Saak, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43 (12), 1583-1587.
 - [6] Rosenthal, U.; Pellny, P.-M.; Kirchbauer, F. G.; Burlakov, V. V., *Acc. Chem. Res.* **2000**, 119-129.
 - [7] Troyanov, S. I.; Antropiusova, H.; Mach, K., *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 49-55.
 - [8] Brintzinger, H. H.; Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6182-6185.
 - [9] Rosenthal, U.; Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A., *Organometallics* **2003**, 22 (5), 884-900.
 - [10] Sikora, D. J.; Moriarty, K. J.; Rausch, M. D.; Bulls, A. R.; Bercaw, J. E.; Patel, V. D.; Carty, A., *J. Inorg. Synth.* **1986**, 24, 147-157.
 - [11] Girolami, G. S.; Wilkinson, G.; Thornton-Pett, M.; Hoursthous, M. B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2347-2350.
 - [12] Hitchcock, P. B.; Kerton, F. M.; Lawless, G. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (39), 10264-10265.
 - [13] Horáček, M.; Kupfer, V.; Thewalt, U.; Štěpnička, P.; Polášek, M.; Mach, K., *Organometallics* **1999**, 18 (18), 3572-3578.
 - [14] Kraft, S.; Hanuschek, E.; Beckhaus, R.; Haase, D.; Saak, W., *Chem. Eur. J.* **2005**, 11 (3), 969-978.
 - [15] Wolff, C., *Diplomarbeit, Universität Oldenburg* **2010**.
 - [16] Kraft, S., *Dissertation, Universität Oldenburg* **2004**.
 - [17] Scherer, A., *Diplomarbeit, Universität Oldenburg* **2001**.
 - [18] Diekmann, M.; Bockstiegel, G.; Lützen, A.; Friedemann, M.; Saak, W.; Haase, D.; Beckhaus, R., *Organometallics* **2005**, 25 (2), 339-348.
 - [19] Scherer, A.; Haase, D.; Saak, W.; Beckhaus, R. d.; Meetsma, A.; Bouwkamp, M. W., *Organometallics* **2009**, 28 (24), 6969-6974.
 - [20] Scherer, A.; Kollak, K.; Lützen, A.; Friedemann, M.; Haase, D.; Saak, W.; Beckhaus, R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005 (6), 1003-1010.
 - [21] R. B. Woodward; M. Rosenblum; Whiting, M. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3458-3459.
 - [22] G. Wilkinson; M. Rosenblum; M. C. Whiting; Woodward, R. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125-2126.
 - [23] R. Beckhaus; A. Togni; (Hrsg.), R. L. H., *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications* 1998;
-

- Vol. 1, p 153-239.
- [24] G. Wilkinson; P. L. Pauson; J. M. Birmingham; Cotton, F. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1011-1012.
- [25] Mikami, K.; Matsumoto, Y.; Spiono, T., *Science of Synthesis – Organometallics (Houben-Weyl Category I)* **2003**, 2, 457-681.
- [26] Lauher, J. W.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729-1742.
- [27] Riedel, E., *Moderne Anorganische Chemie (Walter de Gruyter)* **2007**, 3. Auflage.
- [28] A. Togni; Halterman, R. L., *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications* **1998**.
- [29] Burlakov, V. V.; Polyakov, A. V.; Yanovsky, A. I.; Struchkov, Y. T.; Shur, V. B.; Vol'pin, M. E.; Rosenthal, U.; Görls, H., *J. Organomet. Chem.* **1994**, 476 (2), 197-206.
- [30] Hoffmann, R., *Angew. Chem.* **1987**, 99 (9), 871-906.
- [31] Lucas, C. R.; Green, M.; Forder, R. A.; Prout, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, (3), 97-98.
- [32] A. S. Goldman; Krogh-Jespersen, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12159-12166.
- [33] R. K. Szilagyi; Frenking, G., *Organometallics* **1997**, 16, 4807-4815.
- [34] Marek, I., *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*. Wiley-VCH: 2002.
- [35] Hart, D. W.; Schwartz, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96 (26), 8115-8116.
- [36] Negishi, E.; Holmes, S. J.; Tour, J. M.; Miller, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (8), 2568-2569.
- [37] E. Negishi; Takahashi, T., *Aldrichimica Acta* **1985**, 18, 31-47.
- [38] Negishi, E.; Miller, S. R., *J. Org. Chem.* **1989**, 54 (26), 6014-6016.
- [39] T. Takahashi; M. Murakami; M. Kunishige; M. Saburi; Y. Uchida; K. Kozawa; T. Uchida; D. R. Swanson; Negishi, E., *Chem. Lett.* **1989**, 761.
- [40] Buchwald, S. L.; Nielsen, R. B.; Dewan, J. C., *Organometallics* **1988**, 7 (11), 2324-2328.
- [41] Manriquez, J. M.; McAlister, D. R.; Sanner, R. D.; Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2716.
- [42] C. McDade; Bercaw, J. E., *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 281.
- [43] G. Erker; Kropp, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3659.
- [44] Rosenthal, U.; Ohff, A.; Michalik, M.; Görls, H.; Burlakov, V. V.; Shur, V. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32 (8), 1193-1195.
- [45] Rosenthal, U.; Görls, H.; Burlakov, V. V.; Shur, V. B.; Vol'pin, M. E., *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426 (3), C53-C57.
- [46] Rosenthal, U.; Görls, H., *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439 (2), C36-C41.
- [47] Peulecke, N.; Ohff, A.; Tillack, A.; Baumann, W.; Kempe, R.; Burlakov, V. V.; Rosenthal, U., *Organometallics* **1996**, 15 (5), 1340-1344.
- [48] U. Rosenthal; V. V. Burlakov; P. Arndt; W. Baumann; Spannenberg, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 22, 4739-4750.
- [49] U. Rosenthal; A. Ohff; W. Baumann; Tillack, A., *Z. anorg. allg. Chem* **1995**, 621, 77-83.
-

- [50] Nitschke, J. R.; Zürcher, S.; Tilley, T. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (42), 10345-10352.
- [51] Thiele, J., *Chem. Ber.* **1900**, *33*, 666-673.
- [52] Stone, F. G. A., *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 85-96.
- [53] Stone, K. J.; Little, R. D., *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1849-1853.
- [54] Hafner, K.; Häfner, K. H.; König, C.; Kreuder, M.; Ploss, G.; Schulz, G.; Sturm, E.; Vöpel, K. H., *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 35-46.
- [55] Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Liang, G., *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 661-666.
- [56] Macomber, D. W.; Hart, W. P.; Rausch, M. D.; Priester, R. D.; Pittman, C. U. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 884-886.
- [57] Erker, G.; Wilker, S.; Krüger, C.; Nolte, M., *Organometallics* **1993**, *12*, 2140-2151.
- [58] B. E. Bosch; G. Erker; R. Fröhlich; Meyer, O., *Organometallics* **1997**, *16*, 5449-5456.
- [59] Kerber, R. C.; Ehntholt, D. J., *Synthesis* **1970**, 449-465.
- [60] Kreindlin, A. Z.; Rybinskaya, M. I., *Russ. Chem. Rev.* **2004**, *73*, 417-432.
- [61] J. A. Bandy; V. S. B. Mtetwa; K. Prout; J. C. Green; C. E. Davies; M. L. H. Green; N. J. Hazel; A. Izquierdo; Martin-Polo, J. J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2037-2049.
- [62] Bockstiegel, G., *Dissertation, Universität Oldenburg* **2003**.
- [63] Heinrichs, J., *Dissertation, RWTH Aachen* **1999**.
- [64] Diekmann, M., *Dissertation, Universität Oldenburg* **2006**.
- [65] Janssen, T.; Severin, R.; Diekmann, M.; Friedemann, M.; Haase, D.; Saak, W.; Doye, S.; Beckhaus, R., *Organometallics* **2010**, *29* (7), 1806-1817.
- [66] Stroot, J.; Haase, D.; Saak, W.; Beckhaus, R., *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, *217*, 49-50.
- [67] Stroot, J., *Dissertation, Universität Oldenburg* **2001**.
- [68] Stroot, J.; Beckhaus, R.; Saak, W.; Haase, D.; Lützen, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1729-1737.
- [69] Stroot, J.; Saak, W.; Haase, D.; Beckhaus, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 755-761.
- [70] Diekmann, M., *Diplomarbeit, Universität Oldenburg* **2002**.
- [71] Scherer, A., *Dissertation, Universität Oldenburg* **2005**.
- [72] Oslage, A., *Diplomarbeit, Universität Oldenburg* **2007**.
- [73] Oslage, A. M., *Dissertation, Universität Oldenburg* **2010**.
- [74] Zhang, J.-P.; Chen, X.-M., *Chem. Commun.* **2006**, (16), 1689-1699.
- [75] Halcrow, M. A., *Dalton Trans.* **2009**, (12), 2059-2073.
- [76] Albert, A., *Chemie der Heterocyclen*. Verl. Chemie: 1959.
- [77] T. Gilchrist; Neunhoeffer, H., *Heterocyclenchemie* **1995**.
- [78] Garrat, P. J., *Aromaticity* **1986**.
- [79] Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J., *Chem. Rev.* **2000**, *100* (3), 853-908.
- [80] Swiegers, G. F.; Malefetse, T. J., *Chem. Rev.* **2000**, *100* (9), 3483-3538.
- [81] Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S.; Stang, P. J., *Chem. Rev.* **2011**, *111* (11), 6810-6918.
- [82] Stang, P. J.; Olenyuk, B., *Acc. Chem. Res* **1997**, *30* (12), 502-518.
-

- [83] M. Fujita; J. Yazaki; Ogura, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645-5647.
 - [84] M. Fujita; J. Yazaki; Ogura, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, *13*, 1535-1536.
 - [85] Slone, R. V.; Hupp, J. T.; Stern, C. L.; Albrecht-Schmitt, T. E., *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (14), 4096-4097.
 - [86] F. Würthner; Ch.-Ch. You; Saha-Möller, C. R., *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 133-146.
 - [87] P. Schinnerling; Thewalt, U., *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, 41-45.
 - [88] P. Stang; Witheford, J., *Res. Chem. Intermed.* **1996**, *22*, 659-665.
 - [89] Piglosiewicz, I. M.; Kraft, S.; Beckhaus, R.; Haase, D.; Saak, W., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (5), 938-945.
 - [90] Nitschke, J. R.; Tilley, T. D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (11), 2142-2145.
 - [91] Zippel, T.; Arndt, P.; Ohff, A.; Spannenberg, A.; Kempe, R.; Rosenthal, U., *Organometallics* **1998**, *17* (20), 4429-4437.
 - [92] Cozak, D.; Melnik, M., *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *74* (0), 53-99.
 - [93] Olenyuk, B.; Fechtenkotter, A.; J. Stang, P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, (11), 1707-1728.
 - [94] Steffen, A.; Braun, T.; Neumann, B.; Stammeler, H.-G., *Angew. Chem.* **2007**, *119* (45), 8828-8832.
 - [95] Lehnert, R. S., F., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *464* (1), 187-194.
 - [96] Smith, M. B.; March, J., *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. Wiley: 2007.
 - [97] C. Green, J., *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27* (4), 263-272.
 - [98] Fieselmann, B. F.; Stucky, G. D., *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (8), 2074-2077.
 - [99] Schmidtendorf, M.; Pape, T.; Hahn, F. E., *Angew. Chem.* **2012**, *124* (9), 2238-2241.
 - [100] Reichenbacher M.; J., P., *Strukturanalytik organischer und anorganischer Verbindungen*. B.G. Teubner Verlag Wiesbaden, 2007; Vol. 1.
 - [101] C. Vollhardt; Schore, N. E., *Organikum*. Wiley-VCH Weinheim, 2001.
 - [102] Clearfield, A.; Warner, D. K.; Saldarriaga-Molina, C. H.; Ropal, R.; Bernal, I., *Can. J. Chem.* **1975**, *53* (11), 1622-1629.
 - [103] Atwood, J. L.; Stone, K. E.; Alt, H. G.; Hrcir, D. C.; Rausch, M. D., *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132* (3), 367-375.
 - [104] Steiner, T., *Angew. Chem.* **2002**, *114* (1), 50-80.
 - [105] Desiraju, G. R.; Steiner, T., *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press: Oxford 1999.
 - [106] Jeffrey, G. A., *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press: Oxford, 1997.
 - [107] Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (3), 909-915.
 - [108] Manners, I., *Synthetic Metal-Containing Polymers*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2004.
-

- [109] Nguyen, P.; Gómez-Elipé, P.; Manners, I., *Chem. Rev.* **1999**, *99* (6), 1515-1548.
- [110] Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Li, W.-S.; Schröder, M., *Angew. Chem.* **1997**, *109* (21), 2421-2423.
- [111] Batsanov, S., A.; Begley, J., M.; Hubberstey, Peter Stroud, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, (9), 1947-1957.
- [112] Kimura, M.; Sano, M.; Muto, T.; Hanabusa, K.; Shirai, H.; Kobayashi, N., *Macromolecules* **1999**, *32* (23), 7951-7953.
- [113] Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (18), 2334-2375.
- [114] Hargman, P. J.; Hargman, D.; Zubieta, J., *Angew. Chem.* **1999**, *111* (18), 2798-2848.
- [115] Orpen, A. G.; Brammer, L.; Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Taylor, R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, (12), S1-S83.
- [116] Holliday, B. J.; Mirkin, C. A., *Angew. Chem.* **2001**, *113* (11), 2076-2097.
- [117] Beckhaus, R.; Lützen, A.; Haase, D.; Saak, W.; Stroot, J.; Becke, S.; Heinrichs, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (11), 2056-2058.
- [118] Vorbrüggen, H.; Maas, M., *Heterocycles* **1988**, *27*, 2659-2776.
- [119] Vorbrüggen, H., *Advances in Amination of Nitrogen Heterocycles*. Academic Press: 1990; Vol. 49, p 117-192.
- [120] E., R.; C., J., *Anorganische Chemie*. Gruyter: 2007.
- [121] Wiberg N.; Wiberg E.; A., H., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Gruyter: 2007; Vol. 102.
- [122] Lueken, H., *Angew. Chem.* **2006**, *118* (47), 8233-8240.
- [123] Nolting, W.; Ramakanth, A., *Heisenberg Model*. Springer Berlin Heidelberg, 2009; p 273-386.
- [124] Zeinstra, J. D.; Teuben, J. H.; Jellinek, F. J., *Organomet. Chem.* **1979**, *170*, 39-50.
- [125] Gade, L. H., *Koordinationschemie*. Wiley-VCH: Weinheim 1998.
- [126] Ellis, D. E.; Miljadic, L.; Deng, B.; Jiang, M.; Sarkisov, L.; Snurr, R. Q., *Chem. Mater.* **2006**, *18* (3), 620-628.
- [127] Jeffery, J.; Probitts, E. J.; Mawby, R. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, (11), 2423-2427.
- [128] Abrams, M. B.; Yoder, J. C.; Loeber, C.; Day, M. W.; Bercaw, J. E., *Organometallics* **1999**, *18* (8), 1389-1401.
- [129] Wagner, M., *Dissertation, Universität Oldenburg* **1999**.
- [130] Hidalgo F. P. G.; Mena M.; Royo P.; R., S., *1. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart* **1996**.
- [131] Hiller, J.; Thewalt, U.; Polášek, M.; Petrusová, L.; Varga, V.; Sedmera, P.; Mach, K., *Organometallics* **1996**, *15* (17), 3752-3759.
-

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig 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.

Veröffentlichungen

Poster:

“Five-membered *N*-Heterocycles – Building blocks supramolecular titanocene(III)complexes”, *Norddeutsches Doktorandenkolloquium* 2010.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: *Carina Wolff*
 Wohnort: *Alte Amalienstraße 35, 26135 Oldenburg*
 Geburtsdatum: *17. März 1984*
 Geburtsort: *49610 Quakenbrück*
 Staatsangehörigkeit: *deutsch*
 Familienstand: *ledig*

Praktische Tätigkeiten

06/2011 – 06/2014 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Carl von Ossietzky
 Universität Oldenburg
 02/2010 – 05/2011 Wissenschaftliche Hilfskraft in der anorganischen Chemie im Arbeitskreis Beckhaus an
 der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Hochschulausbildung

02/2010 - 06/2014 Promotionsstudium Carl von Ossietzky Universität Oldenburg,
 Anleitung Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus
 07/2009 – 01/2010 Diplomarbeit Carl von Ossietzky Universität Oldenburg,
 Anleitung Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus,
 Titel: „Fünfgliedrige N-Heterocyclen – Bausteine supramolekularer
 Titanocenkomplexe“
 10/2004 – 04/2010 Chemie Studium Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
 Abschluss: Diplom

Schulbildung

1997 - 2004 Artland Gymnasium Quakenbrück
 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
 1995 - 1997 Orientierungsstufe Quakenbrück
 1991 – 1995 Grundschule am Langen Esch Quakenbrück
