



**Zur Gewinnung und Charakterisierung kationischer
Metallocenkomplexe des Titans und Zirconiums
ausgehend von Pentafulvenmetallderivaten**

An der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von
Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titel
einer **Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**
angenommene Dissertation

von

Kerstin Fitschen

geboren am 11.02.1994 in Kiel

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Müller

Tag der Disputation: 10.03.2022

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 von Dezember 2018 bis Januar 2022 angefertigt.

Danksagung

Zuallererst gilt mein recht herzlicher Dank Herrn Professor Beckhaus für die Möglichkeit meine Doktorarbeit unter seiner Leitung anfertigen zu dürfen.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Professor Thomas Müller für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Frau Andrea Tschirne und Frau Angela Sündermann danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR Spektren. Bei Herrn Francesco Fabbretti und Herrn Burkhard Stigge möchte ich mich für das Messen zahlreicher Proben bedanken.

Herrn Marc Schmidtman danke ich für die Aufnahme zahlreicher Röntgenstrukturanalysen und die Bereitstellung der Daten.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Arbeitskreises Beckhaus danke ich für die freundliche Aufnahme und die häufig gute Arbeitsatmosphäre. Besonders hervorheben möchte ich meinem Arbeitskollegen Simon de Graaff, mit dessen Unterstützung und Motivation ich jederzeit rechnen konnte.

Allen Studenten, die in den letzten drei Jahren für mich und mit mir zusammen gearbeitet haben, gilt mein außerordentlicher Dank.

Frau Wiebke Wohltmann danke ich für die liebevolle und konstruktive Einweisung in den Praktikumsalltag. Für die Unterstützung im Praktikumsaal möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Corinna Girschik bedanken. Es hat mir große Freude bereitet mit euch beiden zusammen zu arbeiten.

Nicht nur während meiner Promotionszeit, sondern auch schon während meines Studiums wurde ich von Frau Julia Strehl begleitet, dafür möchte ich mich in diesem Rahmen gerne bei dir bedanken. Du wirst immer die Person sein, die ich mit meiner Zeit in Oldenburg verbinden werde und ich hoffe, dass unsere Freundschaft viele weitere Jahre hält und wächst.

Meinen Freunden, meinen Eltern und meinen Brüdern danke ich für die Unterstützung während meiner Studien- und Promotionszeit.

Abkürzungen und Symbole

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR Spektroskopie)
Å	Angström
Ad	Adamantyliden
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
C _{exo}	exocyclisches Kohlenstoffatom
CH _{exo}	protoniertes exocyclisches Kohlenstoffatom
C _{ipso}	Kohlenstoffatom in <i>ipso</i> -Position innerhalb eines Ringsystems
Cp	Cyclopentadienyl
Cp [`]	Tetramethylcyclopentadienyl
Cp [*]	Pentamethylcyclopentadienyl
EI	Elektronenstoßionisation
Et ₂ O	Diethylether
h	Stunde
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
LIFDI	Liquid Injection Field Desorption Ionisation
<i>m</i>	<i>meta</i> -Position
<i>m/z</i>	Massen zu Ladungsverhältnis (Massenspektrometrie)
Me	Methyl
MeLi	Methylithium
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
<i>o</i>	<i>ortho</i> -Position
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
<i>p</i>	<i>para</i> -Position
Ph	Phenyl
<i>p</i> Tol	<i>para</i> -Tolyl
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
Ter	2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl
δ	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Doktorarbeit beschreibt die Synthese kationischer Titan- und Zirconiumkomplexe ausgehend von verschiedenen Pentafulvenmetallkomplexen. Die Darstellung dieser kationischen Metallkomplexe erfolgt dabei durch Umsetzung von Pentafulvenmetallkomplexen mit Lewis- oder Brönstedsäuren.

Die erfolgreiche Synthese dieser hoch elektrophilen Komplexe hängt von der Wahl geeigneter Substituenten ab, die das kationische Zentrum stabilisieren. Als stabilisierende Substituenten eignen sich bidentate Substrate, indem deren Heteroatom, das nicht an der Reaktion beteiligt ist, eine Bindung zum Metallzentrum eingeht. Im ersten Diskussionskapitel dieser Arbeit werden Insertionsreaktionen beschrieben, dabei erfolgt die Umsetzung von *N,P*-; *N,N*- und *N,O*-bidentater Nitrile mit Mono(pentafulven)komplexen ($\text{Cp}^*\text{Fv}^{\text{Me}_4}\text{TiMe}$ oder $\text{Cp}^*\text{Fv}^{\text{Me}_4}\text{ZrPh}$). Die erhaltenen Insertionsverbindungen konnten durch NMR spektroskopische Methoden und Röntgenstrukturanalysen vollständig charakterisiert werden. Im darauffolgenden Kapitel dieser Arbeit wurden die erhaltenen Titankomplexe mit Trispentafluorphenylboran zum kationischen Komplex umgesetzt. Hierbei konnten in Abhängigkeit des Ligandensystems unterschiedliche Stabilitäten der Komplexe beobachtet werden. Die kationischen Titankomplexe können über Monate unter Schutzgasatmosphäre gelagert werden. In Lösungsmitteln sind diese Komplexe längstens eine halbe Stunde stabil. Durch Hinzufügen einer Base wird die Stabilität deutlich erhöht.

Weiterhin wird die Protonierung verschiedener Zirconiumkomplexe durch Umsetzung mit Brönsted Säuren zu kationischen Verbindungen beschrieben. Als Brönstedsäuren wurden Ammoniumsalze eingesetzt. Dabei wurde sowohl der Einfluss des wenig koordinierenden Anions, als auch der Einfluss desamins auf die Stabilität der kationischen Zirconiumkomplexe untersucht.

Die Verbindungen vom Typ $\text{Cp}^*(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{R})=\text{N}-)\text{ZrPh}$ wurden zunächst mit den Ammoniumsalzen zu kationischen Komplexen umgesetzt. Dabei war es wichtig, dass ein potentiell *N,N*-bidentates Substrat im Ligandensystem des Zirconiumkomplexes vorhanden war.

Anschließend wurde die direkte Protonierung von Pentafulvenzirconiumkomplexen ohne vorheriges Einführen eines Substrates untersucht. Die erhaltenen kationischen Zirconiumkomplexe wurden alle durch die Stabilisation mit THF erhalten. Untersuchungen zur Lewis Acidität zeigen, dass der synthetisierte Zirconiumkomplex eine ähnliche Lewis Acidität, wie bekannte starke Lewissäuren aufweist.

Abstract

This thesis describes the synthesis of cationic titanium and zirconium complexes based on various pentafulvene metal complexes. These complexes are prepared by reacting pentafulvene metal complexes with Lewis- or Brønsted acids. The successful synthesis of these highly electrophilic complexes depends on the choice of suitable substituents that stabilize the cationic center. Bidentate substrates are appropriate as stabilizing substituents. The conversion of *N,P*-; *N,N*- and *N,O*-bidentate nitriles with monopentafulvene complexes ($\text{Cp}^*\text{Fv}^{\text{Me}_4}\text{TiMe}$ oder $\text{Cp}^*\text{Fv}^{\text{Me}_4}\text{ZrPh}$) are described. The insertion compounds obtained could be characterized by NMR spectroscopic methods and X-ray structure analysis. In the following chapter of this work, the titanium complexes were converted to the cationic complex with tris(pentafluorophenyl)borane. Different stabilities of the complexes could be observed depending on the ligand system. These complexes are stable for a maximum of half an hour in solvents. Adding a base increases the stability significantly.

The protonation of various zirconium complexes by reaction with Brønsted acids to form cationic compounds is also described. Ammonium salts were used as Brønsted acids. Both the influence of the weakly coordinating anion and the influence of the amine on the stability of the cationic zirconium complexes were investigated. The compounds of the type $\text{Cp}^*(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{R})=\text{N}-)\text{ZrPh}$ were reacted with ammonium salts to form cationic complexes. It was important that an *N,N*-bidentate substrate was present in the ligand system of the complexes.

Furthermore, the direct protonation of pentafulvene zirconium complexes without prior introduction of a substrate was investigated. The obtained cationic zirconium complexes were stabilized by THF. Studies on Lewis acidity shows that the synthesized zirconium complex has a Lewis acidity similar to known strong Lewis acids.

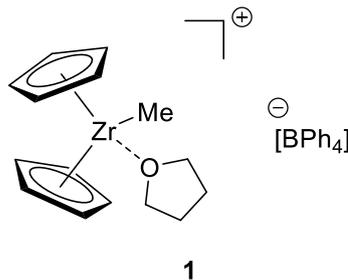
Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2. Grundlagen.....	5
2.1 Anwendung kationischer Komplexe der Gruppe 4.....	5
2.2 Darstellung kationischer Komplexe der Gruppe 4.....	9
2.3 Stabilisierung kationischer Komplexe.....	11
2.4 Hemilabile Liganden.....	12
2.5 Wenig koordinierende Anionen (WCA).....	15
2.6 Pentafulvenkomplexe des Titans und Zirconiums.....	16
3. Ergebnisse und Diskussion.....	19
3.1 Reaktivitätsstudien der Mono(pentafulven)metallkomplexe gegenüber Nitrilen.....	19
3.1.1 Umsetzung von Mono(pentafulven)metallkomplexen mit <i>p</i> -Chlorbenzonnitril.....	19
3.1.2 Umsetzung von Mono(pentafulven)metallkomplexen mit <i>N,N</i> ; <i>N,O</i> und <i>N,S</i> heterocyclischen bidentaten Substraten.....	24
3.1.3 Umsetzung von Mono(pentafulven)metallkomplexen mit <i>N,N</i> - und <i>N,P</i> -bidentaten Substraten.....	28
3.2 Synthese kationischer Titankomplexe mit einer Lewissäure.....	37
3.2.1 Synthese des kationischen Komplex Ti10	37
3.2.2 Synthese der kationischen Titankomplexe Ti11-Ti13	40
3.2.3 Synthese der kationischen Titankomplexe Ti13-Ti17	44
3.2.4 Stabilisierung der kationischen Titankomplexe durch eine Base.....	49
3.3 Synthese kationischer Zirconiumkomplexe mit Brönstedsäuren.....	52
3.3.1 Synthese kationischer Zirconiumkomplexe durch Umsetzung der Insertionsprodukte Zr1-Zr9	53
3.3.1.1 Synthese des kationischen Zirconiumkomplexes Zr10	54
3.3.1.2 Synthese der kationischen Zirconiumkomplexe Z11-Zr13	57
3.3.2 Untersuchungen zur direkten Protonierung von Mono(pentafulven)zirconiumkomplexen.....	63
3.3.2.1 Charakterisierung des kationischen Komplexes Zr14 auf seine Lewis Acidität mit der Gutmann-Beckett-Methode.....	66
3.3.2.2 Charakterisierung des kationischen Komplexes Zr14 auf seine Lewis Acidität mit der <i>p</i> -Fluorbenzonnitril-Methode.....	70
3.3.3 Untersuchungen zur direkten Protonierung von Bis(pentafulven)zirconiumkomplexen.....	72
4. Zusammenfassung.....	77
5. Experimenteller Teil.....	81
5.1 Präparativer Teil.....	83
5.1.1 Synthese der Ausgangsverbindungen.....	83

5.1.2 Einzelbeschreibung der Versuche.....	90
6. Kristallographischer Anhang	122
7. Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	128
8. Literaturverzeichnis.....	136

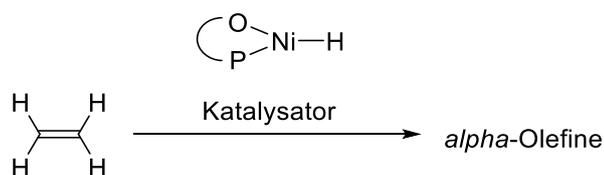
1. Einleitung und Aufgabenstellung

In der modernen metallorganischen Chemie spielt die Variation des Ligandendesigns eine wichtige Rolle. So ermöglichen schon kleine Unterschiede der Liganden neue Reaktionsmöglichkeiten von Metallkomplexen. Vor allem in katalytischen Reaktionen spielen schon geringe Änderungen im Ligandendesign eine große Rolle. In den letzten Jahren wurde von zahlreichen Liganden mit unterschiedlichen Substitutionsmustern berichtet, die aufgrund ihres Designs in der Lage sind, die katalytische Aktivität zu steuern.¹⁻⁴ Der Einsatz unterschiedlichster Liganden spielt auch bei den mittlerweile gut etablierten kationischen Katalysatoren der Gruppe 4, die eine zentrale Funktion in Polymerisationsreaktionen übernehmen, eine wichtige Rolle.⁵ Nachdem im Jahr 1953 die Niederdruckpolymerisation auf Basis von metallorganischen Mischkatalysatoren durch ZIEGLER und NATTA entwickelt worden ist, ist die Anzahl dieser stetig gestiegen.⁶⁻⁹ Ende der achtziger Jahre gelang es JORDAN, Ethylen durch einen metallorganischen Katalysator zu polymerisieren, ohne einen Cokatalysator zu benötigen (s. Schema 1).¹⁰



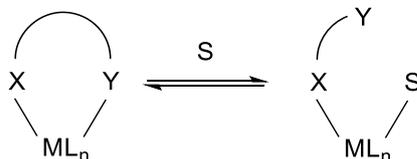
Schema 1: JORDAN Kation 1.¹⁰

Kationische Komplexe, wie der Komplex 1, können aufgrund ihrer hohen Elektrophilie meist nur durch die Koordination geeigneter Liganden, die eine Koordination mit dem kationischen Metallzentrum eingehen, erhalten werden. Untersuchungen zeigten, dass die Liganden solcher Systeme einen erheblichen Einfluss auf die Struktur und die Reaktivität dieser Komplexe ausüben.¹¹⁻¹³ Eine sehr wichtige Ligandenklasse für übergangsmetallkatalysierte Reaktionen sind hemilabile Liganden, die zum Beispiel im *Shell Higher Olefin Process* (SHOP) in Form von *P,O*-hemilabilen Liganden zum Einsatz kommen, um lineare Olefine zu generieren (s. Schema 2).¹⁴⁻¹⁷



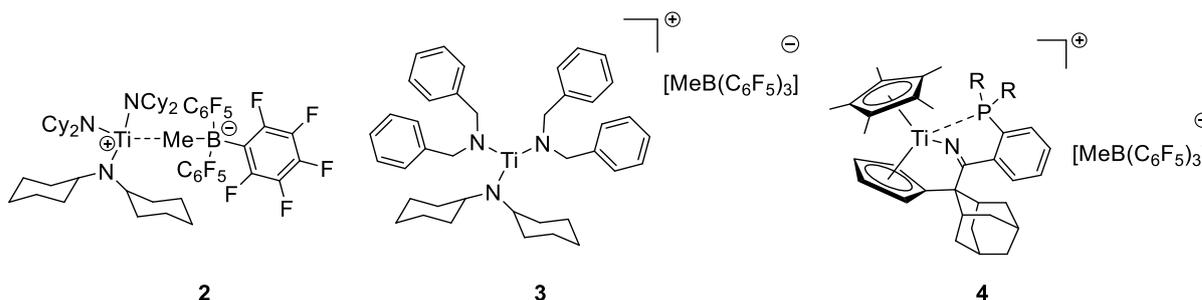
Schema 2: SHOP Prozess zur Gewinnung von *alpha*-Olefinen durch Ethenoligomerisierung.¹⁷

Hemilabile Liganden zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine Koordinationsstelle temporär besetzen können, welche in Anwesenheit von stärker koordinierenden Liganden wieder freigegeben werden kann. Außerdem sind sie jederzeit zur Rekoordination fähig und können somit freie Koordinationsstellen schützen. (s. Schema 3).^{18, 19}



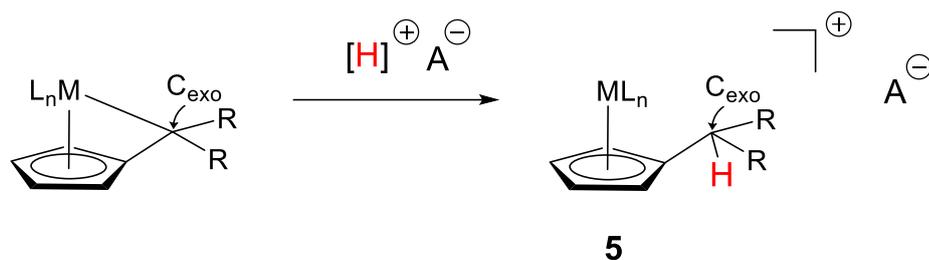
Schema 3: Temporäre Koordination eines hemilabilen Ligandensystems (S = Substrat).¹⁸

Kationische Komplexe der Gruppe 4 können über eine Vielzahl unterschiedlicher Synthesewege dargestellt werden. Die bekanntesten Darstellungswege sind dabei die Umsetzung mit Lewis- bzw. Brönstedtsäuren.^{20, 21} So konnten auch in der Arbeitsgruppe BECKHAUS bereits eine Vielzahl kationischer Komplexe des Titans synthetisiert werden (s. Schema 4).



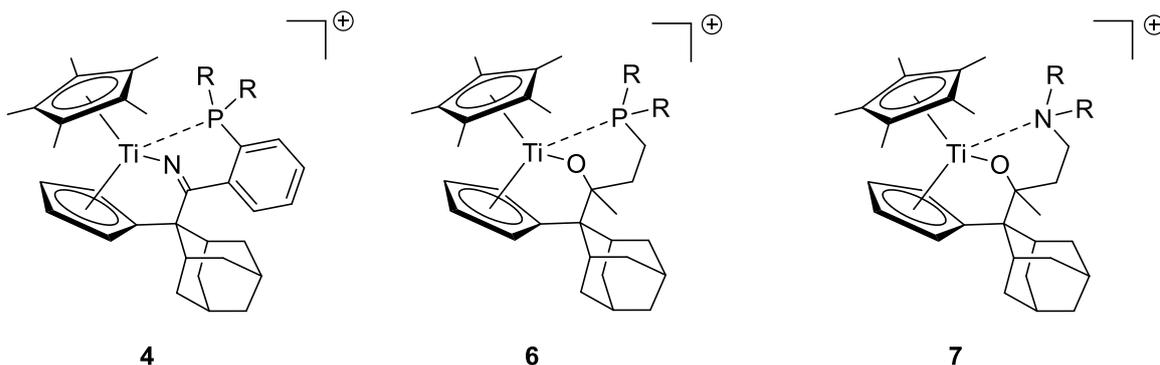
Schema 4: Darstellung kationischer Komplexe nach BECKHAUS.²²⁻²⁴

Die Arbeitsgruppe Beckhaus untersucht seit mehreren Jahren die Chemie von Pentafulvenkomplexen der Gruppe 4 Metalle. Die dabei resultierenden Reaktionen sind wesentlich durch die Umpolung des Pentafulvenliganden bestimmt. So lassen sich zahlreiche C–C Kopplungsreaktionen der C_{exo}-Position mit elektrophilen Substraten, wie Aldehyden, Ketonen oder Nitrilen realisieren. Im Rahmen dieser Arbeit soll die direkte Protonierung des C_{exo}-Atoms untersucht werden, um kationische Metallkomplexe des Typ 5 zu generieren. Dabei gilt es geeignete Protonenüberträger auszuwählen (s. Schema 5).



Schema 5: Geplante Synthesestrategie zur Generierung kationischer Komplexe durch Übertragung eines Protons auf das C_{exo}-Atom des Pentafulvenkomplexes.

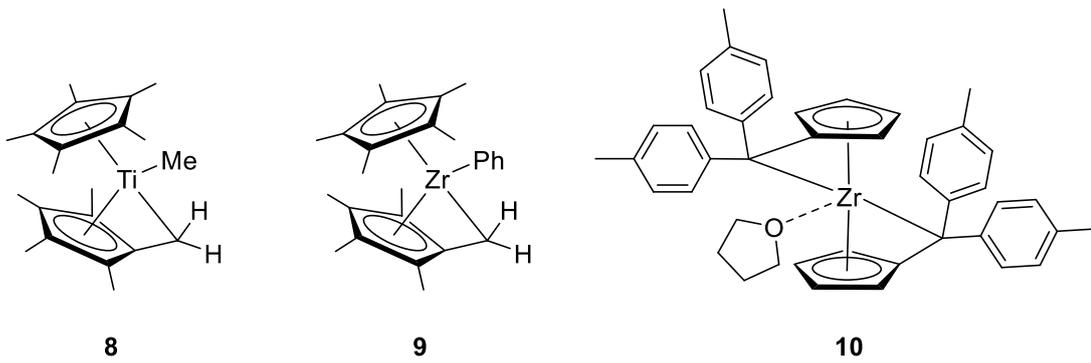
Generelle Stabilisierungsmöglichkeiten kationischer Komplexe durch die Nutzung tridentater Ligandensysteme, wie in den Metallkomplexen **4**, **6** und **7** wurden von der Arbeitsgruppe Beckhaus genutzt. In dem Zusammenhang konnten eine Vielzahl kationischer Titankomplexe mit unterschiedlichen tridentaten Ligandensystemen synthetisiert werden (s. Schema 6).



Schema 6: Synthese kationischer Komplexe **4**, **6-7** nach BECKHAUS ([MeB(C₆F₅)₃]⁻ als Anion).

Die hier dargestellten kationischen Titankomplexe gehen unterschiedliche Folgereaktionen ein. Ein Grund dafür sind die unterschiedlichen tridentaten Ligandensysteme (**4**: Cp,N,P; **6**: Cp,O,P und **7**: Cp,O,N) der Komplexe.

In dieser Arbeit wurden die bisherigen Ergebnisse auf weitere Pentafulvenmetallkomplexe ausgeweitet (s. Schema 7). Die Metallkomplexe **8** und **9** unterscheiden sich dabei von den bisher eingesetzten Komplexen durch ihren zweiten permethylierten Cp-Liganden. Gleichzeitig wird die C_{exo}-Funktion sterisch deutlich weniger anspruchsvoll gehalten.



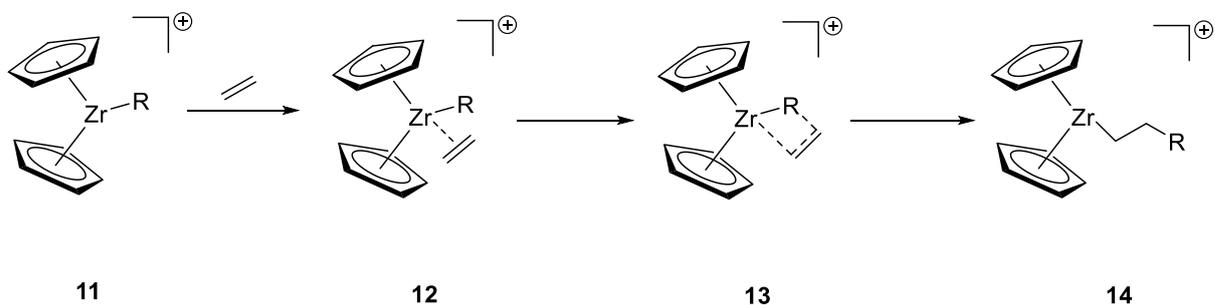
Schema 7: Metallprecursor zur Synthese kationischer Komplexe.

Ausgehend von den Pentafulvenmetallkomplexen **8-10** wurden in dieser Arbeit unterschiedliche Synthesestrategien zur Darstellung kationischer Komplexe erarbeitet. Über ein unterschiedliches Ligandendesign soll eine Aussage über die Stabilität beziehungsweise die Aktivität des kationischen Zentrums getroffen werden.

2. Grundlagen

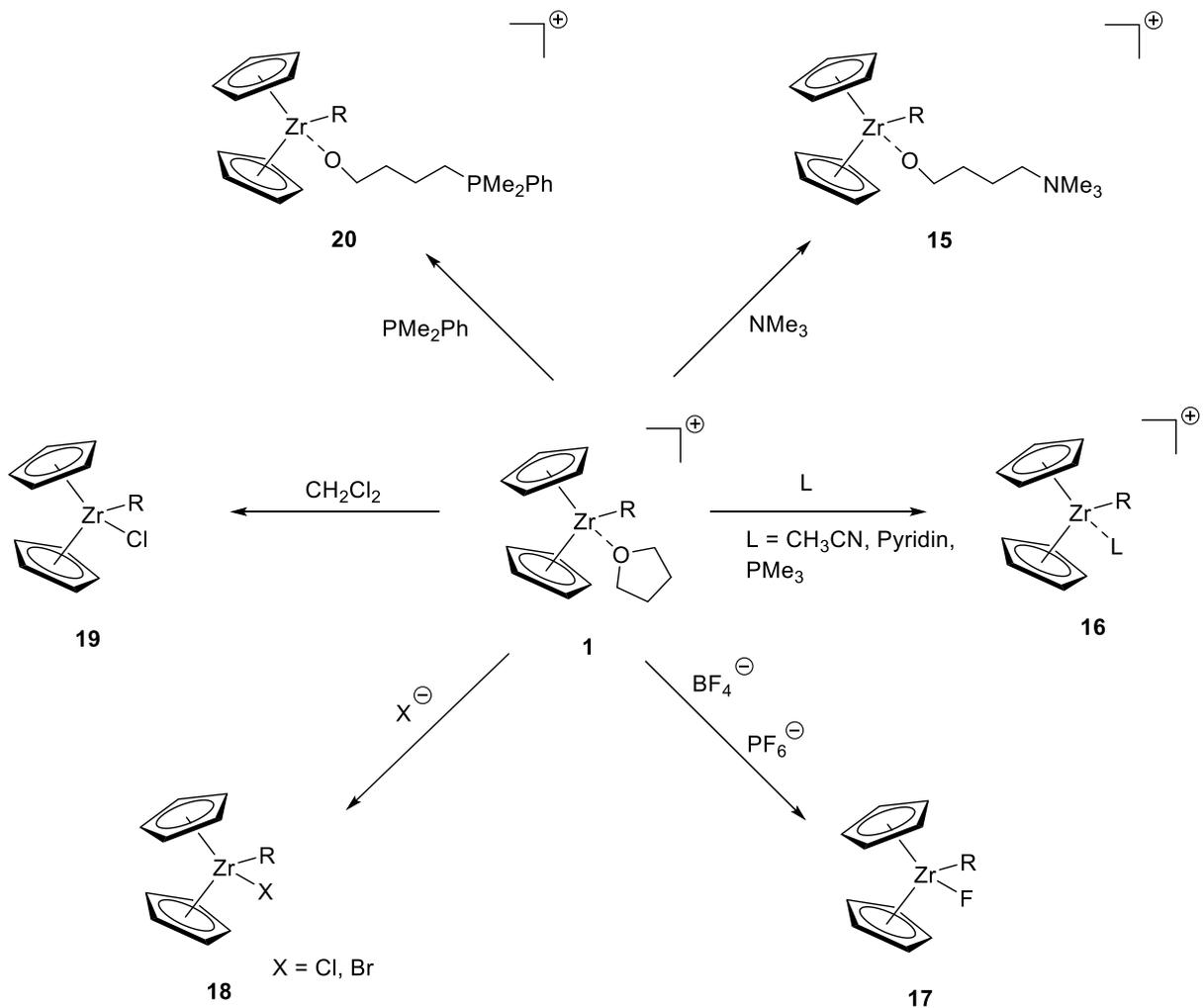
2.1 Anwendung kationischer Komplexe der Gruppe 4

Wie bereits in der Einleitung kurz erwähnt werden kationische Komplexe des Titans und Zirconiums schon seit vielen Jahren industriell zur Herstellung von Polyethylen bzw. Polypropylen eingesetzt.²⁵⁻³⁰ Der Mechanismus der katalytischen Olefinpolymerisation nach ZIEGLER und NATTA ist mittlerweile gut erforscht.⁶ Einen wesentlichen Beitrag haben dabei Untersuchungen am JORDAN Kation geleistet, die ganz wesentlich die Rolle des hoch elektrophilen d^0 Ions $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$ belegen (s. Schema 8).^{31, 32}



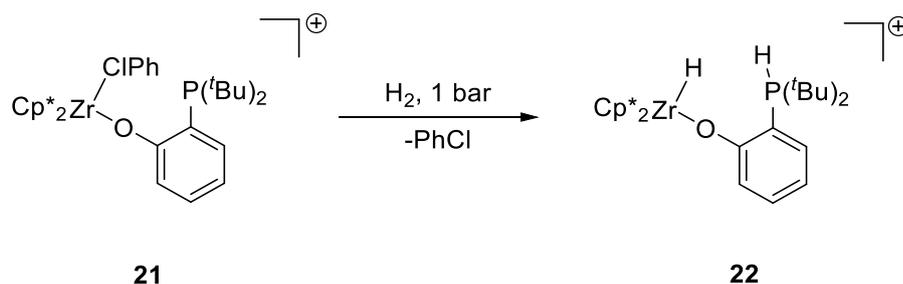
Schema 8: Mechanismus der Olefinpolymerisation unter Nutzung des JORDAN Kations.³²

Neben Polymerisationsreaktionen geht der kationische Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})(\text{THF})^+$ **1** eine Vielzahl weiterer Reaktionen ein (s. Schema 9). So können unter anderem Ringöffnungsreaktionen des koordinierenden THF-Moleküls beschrieben werden, die durch Umsetzung mit Phosphanen oder Aminen initiiert werden, sodass es zur Bildung der kationischen Komplexe **15** und **20** kommt. Weiterhin können Ligandenaustauschreaktionen des THF-Moleküls mit Nitrilen, Phosphanen oder auch verschiedenen Heterocyclen beobachtet werden. Die Umsetzung des kationischen Komplexes **1** mit Halogeniden führt zur Bildung von neutralen Metallkomplexen **18**.



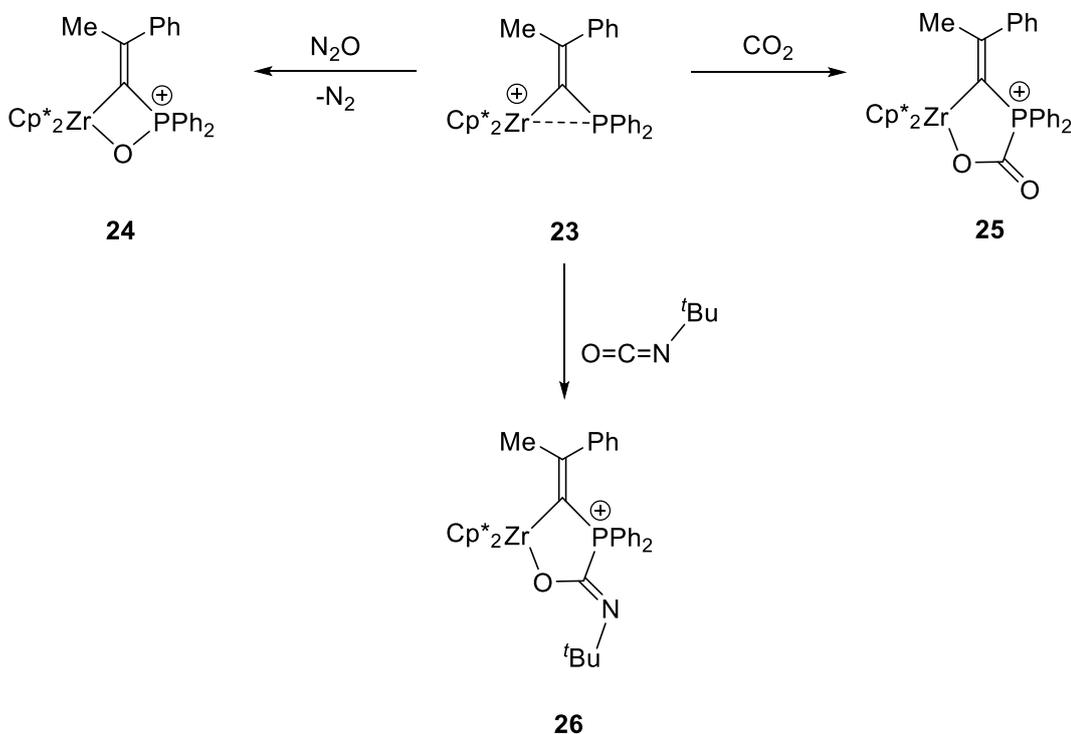
Schema 9: Variation der Reaktionsmöglichkeiten des kationischen Komplexes 1.³³

Seit einigen Jahren werden kationische Komplexe der Gruppe 4 auch in der Frustrierten Lewis Säure Base Chemie (FLP) eingesetzt (*tm*-FLP), um kleine Moleküle, wie Wasserstoff oder Kohlenstoffdioxid, zu spalten. FLPs zeichnen sich dadurch aus, dass die Ausbildung einer dativen Bindung zwischen der Lewissäure und der Lewisbase, aufgrund von sterischen Faktoren, Basen- oder Säurestärke oder elektronischen Einflüssen, nicht möglich ist. Bei dem von WASS entwickelten kationischen Zirkoniumkomplex ist das kationische Zentrum die Lewissäure und das Phosphoratom die Lewisbase (s. Schema 10).



Schema 10: Aktivierung von Wasserstoff durch den kationischen Zirkoniumkomplex 21 (Anion: $[B(C_6F_5)_4]^-$).³⁴

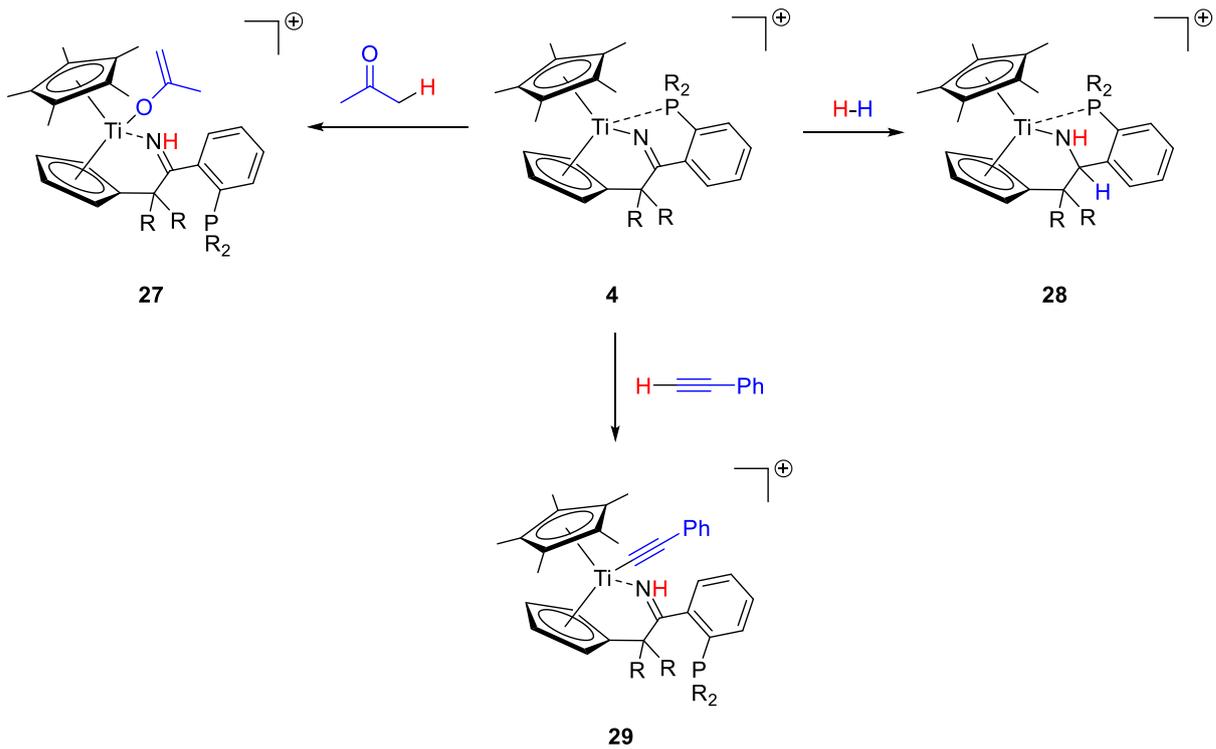
2013 publizierte die Arbeitsgruppe von ERKER ein Zr*/P basiertes FLP **23**. Dieser Komplex war in der Lage eine Vielzahl verschiedener kleiner Moleküle zu aktivieren. (s. Schema 11).



Schema 11: Aktivierung kleiner Moleküle durch das zirconiumbasierte FLP **23** nach ERKER (Anion: [(B(C₆F₅)₄)]³⁵

Die Umsetzung des FLPs **23** mit Distickstoffmonoxid ergibt die Spaltung der Zr–P-Bindung und gleichzeitiger neuer Bildung einer Zr–O-Bindung. Bei der Reaktion wird weiterhin das Phosphoratom oxidiert. Bei der Umsetzung des Komplexes **23** mit Kohlenstoffdioxid kommt es zur Insertion dieses Moleküls in die Zr–P-Bindung. Der Komplex **26** bildet sich ebenfalls durch Insertion eines Substrates in die Zr–P-Bindung, in diesem Fall ist es ein Heterocumulen.

Der von FISCHER synthetisierte kationische Titankomplex **4** kann ebenfalls als FLP verstanden werden. Dabei fungiert das Titanzentrum als Lewisäure und das Phosphoratom als Lewisbase (s. Schema 12).

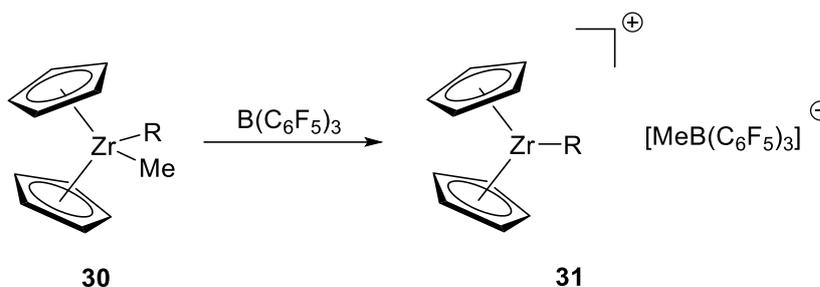


Schema 12: Reaktionsverhalten des kationischen Titankomplexes **4** (Anion: $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$).²⁴

Anders als erwartet kann bei allen drei Reaktionen die Übertragung des Wasserstoffatoms nicht auf das Titanzentrum, sondern auf das Stickstoffatom beobachtet werden. Gleichzeitig wird der Enolatsubstituent (**27**) bzw. der Alkynylsubstituent (**28**) an das Titanzentrum gebunden. Bei der Reaktion von Diwasserstoff mit dem kationischen Titankomplex **4** wird der Komplex **29** erhalten, bei dem eine Hydrogenierung der ehemaligen Nitrilfunktion abläuft.

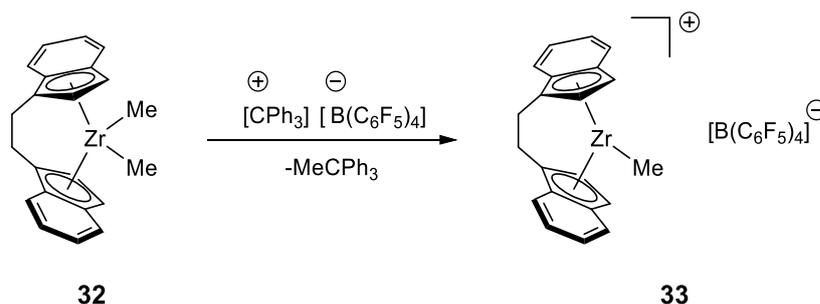
2.2 Darstellung kationischer Komplexe der Gruppe 4

Die Synthese kationischer Komplexe der Gruppe 4 kann durch eine Vielzahl unterschiedlicher Synthesemöglichkeiten beschrieben werden.²⁰ Eine Möglichkeit zur Generierung kationischer Komplexe ist der Einsatz von Lewisäuren zur Abstraktion von Methylgruppen oder Wasserstoffatomen. Hierzu wird häufig das Trispentafluorphenylboran als Lewisäure Komponente eingesetzt (s. Schema 13).³⁶



Schema 13: Abstraktion einer Methylgruppe durch das perfluorierte Triphenylboran zur Generierung des kationischen Zirconiumkomplexes **31** (R = Alkyl, Aryl).³⁶

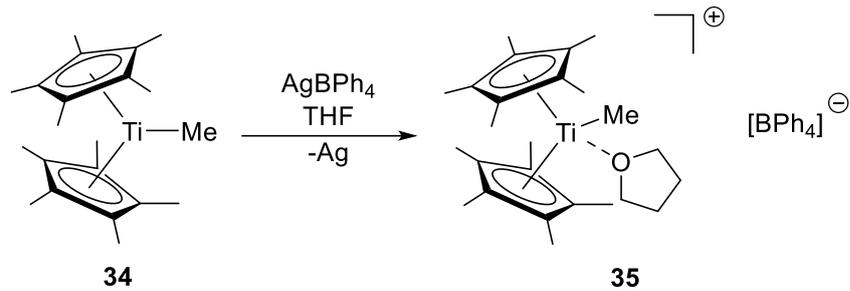
Das hierbei gebildete Methylborat kann dabei über die abstrahierte Methylgruppe eine Art Brückenbindung zum kationischen Zentrum ausbilden, was in der Generierung eines Zwitterions resultiert. Dies bewirkt häufig einen reduzierenden Effekt der katalytischen Aktivität des kationischen Zentrums.³⁶ Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung hoch elektrophiler kationischer d^0 -Verbindungen ist die Abstraktion einer Alkylgruppe. Hierzu wird häufig ein Tritylsalz verwendet (s. Schema 14).^{20, 21}



Schema 14: Protolyse durch ein Tritylsalz zur Generierung des kationischen Zirconiumspezies **33**.^{20, 21}

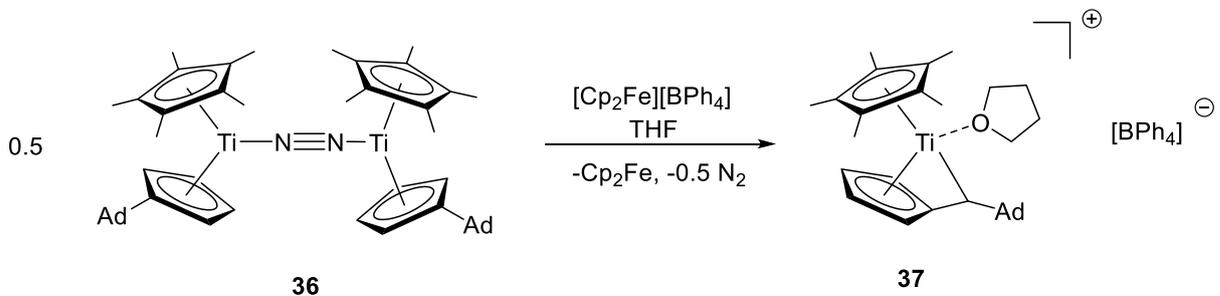
Das hierbei generierte Anion gehört zur Klasse der wenig koordinierenden Anionen, da es nur schwache Wechselwirkungen mit dem kationischen Metallzentrum aufweist. Dadurch weist das katalytische Zentrum eine hohe Aktivität auf.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese kationischer Komplexe der Gruppe 4 ist die Oxidation über Silber- oder Ferroceniumsalze (s. Schema 15/16).^{20, 37}



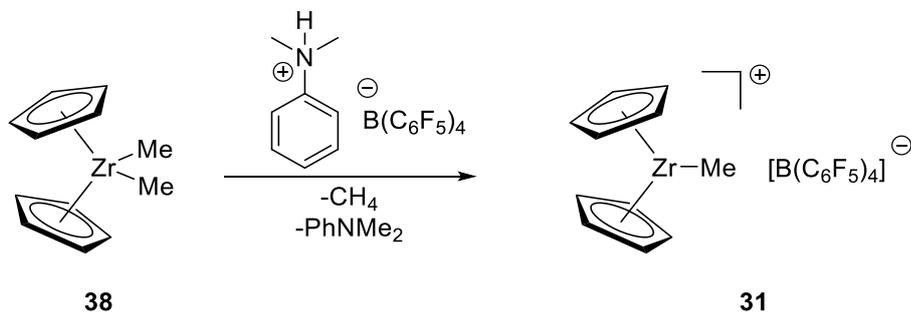
Schema 15: Oxidation des Komplexes **34** durch ein Silbersalz zur Generierung des kationischen Titankomplexes **35**.^{20, 37}

Die kationische Spezies der Gruppe 4 wird dabei durch eine Elektronenoxidation erhalten. Auch in der Arbeitsgruppe Beckhaus wird die Methode der Einelektronenoxidation zur Synthese kationischer Titankomplexe eingesetzt. Hierfür wird der Stickstoffkomplex **36** mit einem Ferroceniumsalz zur Reaktion gebracht (s. Schema 16).³⁸



Schema 16: Oxidation des Stickstoffkomplexes **36** durch ein Ferroceniumsalz zur Generierung des kationischen Titankomplexes **37**.³⁸

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung kationischer Komplexe besteht in der Protolyse durch Phosphonium- oder Ammoniumsalze (s. Schema 17).²¹



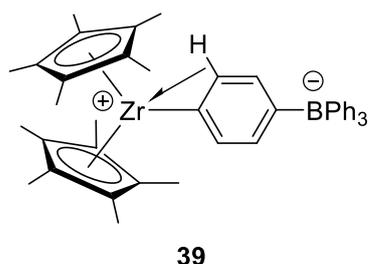
Schema 17: Protolyse durch ein Ammoniumsalz zur Generierung des kationischen Zirkoniumkomplexes **31**.^{20, 21}

Die Verwendung von Ammoniumsalzen zur Generierung kationischer Komplexe wird häufig durch die Blockierung der kationischen Zentren durch die reaktionsbedingt gebildeten Lewisbasen begleitet. Diese Lewisbasen können eine Bindung zum kationischen Zentrum

ausbilden und somit die katalytische Aktivität herabsetzen. Durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen Phosphoniumsalzen kann dies verhindert werden.³⁹

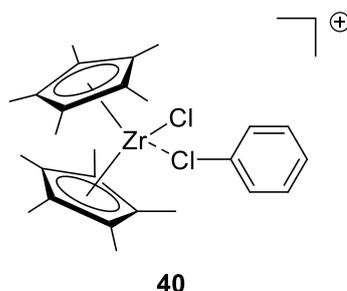
2.3 Stabilisierung kationischer Komplexe

Kationische Komplexe der Gruppe 4 sind meistens hoch elektrophile Verbindungen, deren Reaktivität häufig eine Herausforderung darstellt, da eine Stabilisierung mit einer Herabsetzung der katalytischen Aktivität einhergehen kann. Bei der Synthese der kationischen Komplexe werden bevorzugt wenig koordinierende Anionen eingesetzt, da deren Wechselwirkungen zum Metallzentrum als sehr gering eingeschätzt werden.^{40, 41} Die Koordination des Anions an das Kation kann sich in einigen Fällen jedoch auch positiv auf die katalytische Aktivität des Komplexes auswirken. Ein Beispiel ist das Tetraphenylborat, das durch eine C–H-Wechselwirkung, das kationische Zentrum stabilisiert (s. Schema 18).^{42, 43}



Schema 18: Stabilisierung des kationischen Zirconiumkomplexes **39** durch eine C–H-Wechselwirkung.⁴²

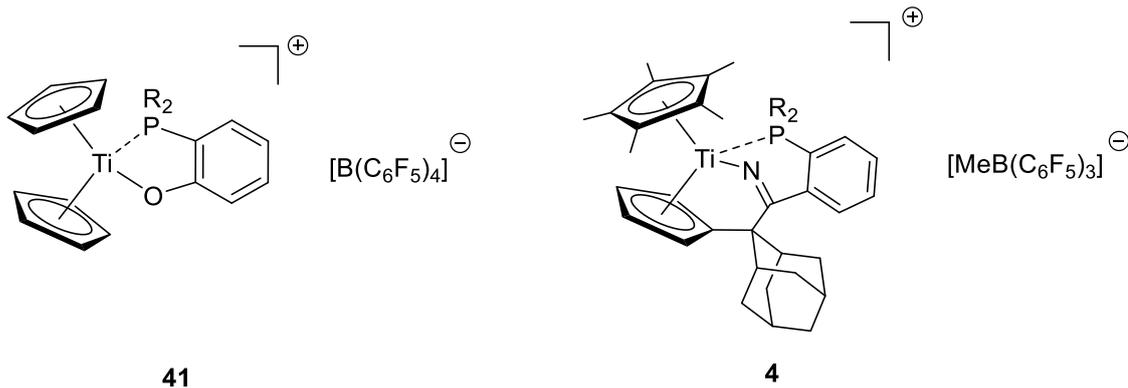
Die hier zugrunde liegenden Wechselwirkungen werden als agostische Wechselwirkungen bezeichnet. Eine weitere Möglichkeit kationische Komplexe zu stabilisieren ist die Koordination eines Lösungsmittelmoleküls. Vor allem polare Lösungsmittel, wie THF oder Chlorbenzol stabilisieren kationische Komplexe durch den Einbau dieser Moleküle in die Verbindung. Ein Beispiel ist in dem nachfolgenden Schema 19 dargestellt.



Schema 19: Stabilisierung des kationischen Zirconiumkomplexes **40** durch ein Chlorbenzolmolekül (Anion: $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$).⁴⁴

Das katalytische Zentrum des Zirconiumkomplexes **40** wird erst nach Entfernen des Lösungsmittels aktiviert.⁴⁵

Eine weitere Möglichkeit kationische Komplexe zu stabilisieren, ist der Einsatz von hemilabilen Liganden.⁴⁶ Die Gruppe um WASS stellte einen kationischen Titankomplex vor, der durch einen *P,O*-bidentaten Liganden stabilisiert wird.⁴⁷ Auch die Arbeitsgruppe um BECKHAUS konnte durch den Einsatz bidentater Liganden kationische Komplexe des Titans synthetisieren und charakterisieren (s. Schema 20).^{24, 48, 49}

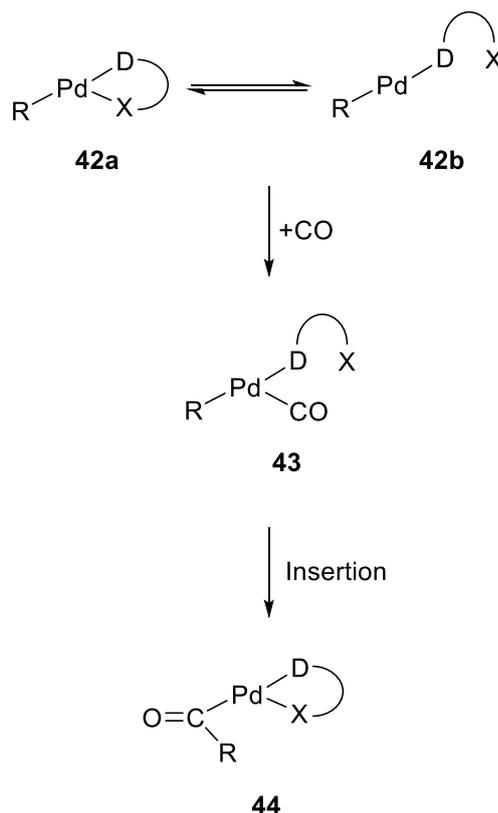


Schema 20: Darstellung kationischer Komplexe **4** und **41** mit hemilabilen Liganden.^{24, 47}

2.4 Hemilabile Liganden

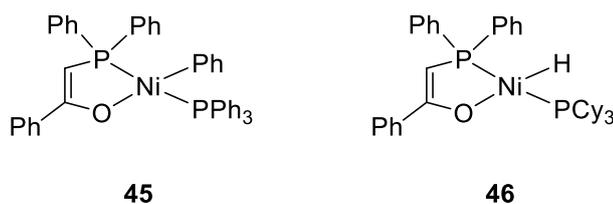
1979 wurde erstmals der Begriff hemilabile Liganden von JEFFREY und RAUCHFUSS nach Untersuchungen der Reaktivität und Struktur von Rutheniumkomplexen eingeführt.⁵⁰ Hemilabile Liganden zeichnen sich durch zwei Donoreinheiten aus, während eine der Funktionalitäten eine starke Bindung zum Metallzentrum ausbildet, ist die zweite Donoreinheit nur schwach an das Metallzentrum gebunden. Diese besitzt die Fähigkeit, freie Koordinationsstellen des Metallzentrums temporär zu besetzen und kann bei Anwesenheit anderer koordinierender Liganden leicht abgespalten werden. Dabei ist die zweite Donoreinheit jederzeit zur Rekoordination fähig. Aufgrund dieser Eigenschaften finden hemilabile Liganden vor allem Anwendung in der Katalyse, da sie durch ihre temporäre Koordination reaktive Zwischenstufen stabilisieren oder kleine Moleküle aktivieren können.^{46,}

51, 52



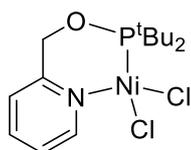
Schema 21: Insertion von Kohlenstoffmonooxid in die M–R-Bindung (R = Alkyl) eines Metallkomplexes **42** mit einem hemilabilem Ligandensystem.⁴⁶

Ein berühmtes Beispiel für die Anwendung hemilabiler Liganden in katalytischen Systemen ist der Shell Higher Olefin Process (SHOP). Dabei werden Nickelkatalysatoren mit *P,O*-hemilablen Ligandensystemen zur Gewinnung linearer Olefine eingesetzt (s. Schema 22).¹⁶

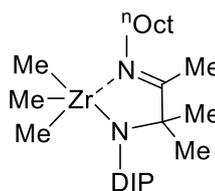


Schema 22: Nickelkatalysatoren mit *P,O*-hemilablen Ligandensystemen vom SHOP-Typ.^{16, 53}

Neben *P,O*-hemilablen Liganden, sind auch *N,P*-hemilabile Liganden für katalytische Reaktionen wichtig. Dieser Ligandentyp wird auch als „hetero-donating hybrid“ bezeichnet, aufgrund der unterschiedlichen Donoratome. Ein Beispiel für die Anwendung solcher Liganden in der Katalyse ist die Oligomerisierung von Ethylen durch den Nickelkatalysator **47** (s. Schema 23).



47

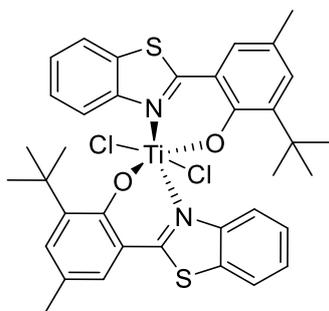


48

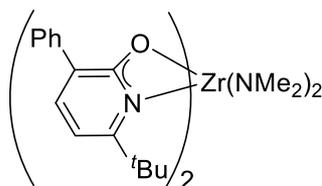
Schema 23: Metallkomplexe **47** und **48** mit einem *N,P*- oder *N,N*-hemilabilem Ligandensystem.^{52, 54}

N,P-hemilabile Liganden bilden einen der wichtigsten Ligandentypen für übergangsmetallkatalysierte Reaktionen, da sie mit fast allen Metallen kompatibel sind. Weiterhin ist die Variabilität der Substitutionsmuster an den Donoratomen nahezu unendlich, wodurch die katalytische Aktivität und die elektronische Beschaffenheit der Katalysatorsysteme regulierbar sind.^{52, 55}

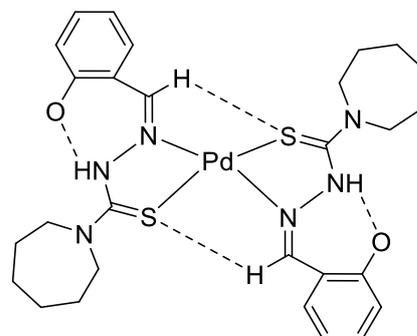
Der im Schema 23 dargestellte Zirkoniumkomplex **48**, wird durch einen *N,N*-hemilabilen Liganden stabilisiert, in dem eine amidische M–N σ -Bindung und eine dative M–N-Bindung vorliegt.⁵⁴ *N,N*-hemilabile Liganden kommen deutlich seltener zum Einsatz als die bisher vorgestellten Ligandentypen. Deutlich bekannter sind dagegen *N,O* bzw. *N,S*-hemilabile Liganden (s. Schema 24). Komplexe mit *N,O*-hemilabilen Liganden werden unter anderem für die Ethylenpolymerisation eingesetzt, aber auch in der Hydroaminierung von Aminoalkenen.^{52, 56, 57}



49



50



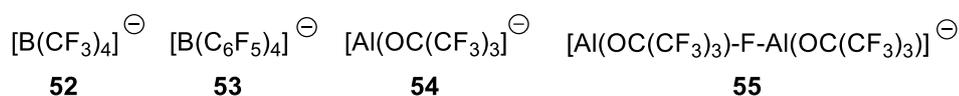
51

Schema 24: Metallkomplexe mit *N,O*- bzw. *N,S*-hemilabile Liganden.^{52, 56, 57}

Komplexe mit *N,S*-hemilabilen Liganden finden zum Beispiel Anwendung in der Suzuki Kupplung.⁵²

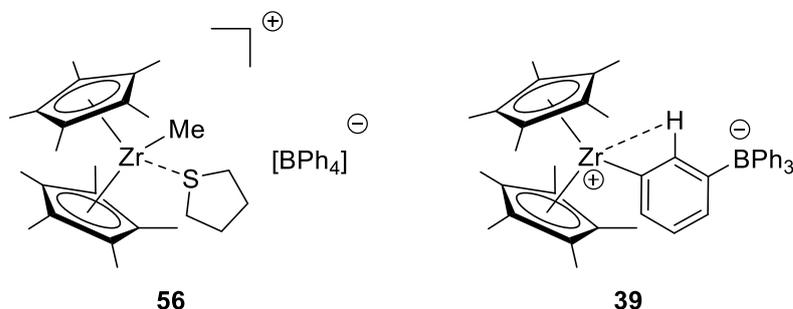
2.5 Wenig koordinierende Anionen (WCA)

Die Synthese kationischer Komplexe hängt eng mit der Wahl des wenig koordinierenden Anions zusammen. Um die katalytische Aktivität des Kations nicht zu beeinträchtigen, sollte das Anion im Idealfall keinerlei Bindung zum Kation eingehen. Das wenig koordinierende Anion sollte möglichst groß sein und gleichzeitig eine geringe Ladung aufweisen, die bestenfalls über das gesamte Anion delokalisiert vorliegt. Außerdem sollte das Anion chemisch widerstandsfähig sein, damit Angriffe von reaktiven Teilchen nicht möglich sind.⁵⁸ Typische Vertreter von wenig koordinierende Anionen sind fluorierte Borate oder fluorierte Alkoxyaluminat (s. Schema 25).



Schema 25: Typische Vertreter von wenig koordinierenden Anionen.⁵⁹⁻⁶¹

Ein weiteres häufig eingesetztes wenig koordinierendes Anion ist das Tetraphenylborat. Hierbei konnte bei einigen Komplexen eine Koordination des Anions an das Metallzentrum beobachtet werden (s. Schema 26).

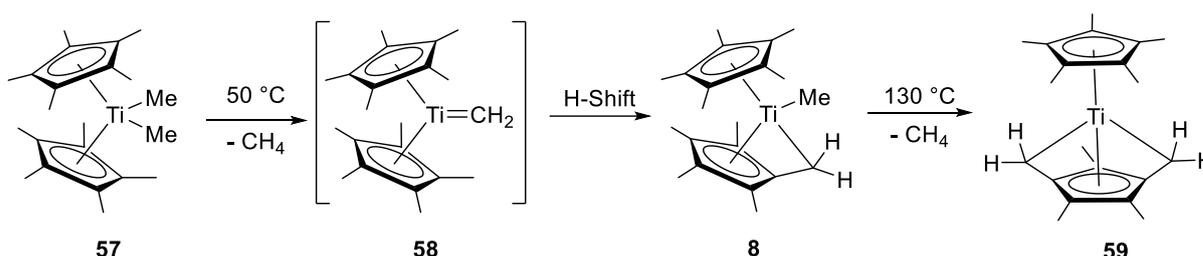


Schema 26: Kationische Zirconiumkomplexe mit Tetraphenylborat als Anion.^{42, 62}

In dem von TEUBEN synthetisierten Komplex **56** liegen Kation und Anion getrennt voneinander vor.⁶² Der Komplex **39** wird gebildet, indem eine CH-Wechselwirkung zwischen dem kationischen Komplex und dem zugehörigen Anion abläuft.⁴²

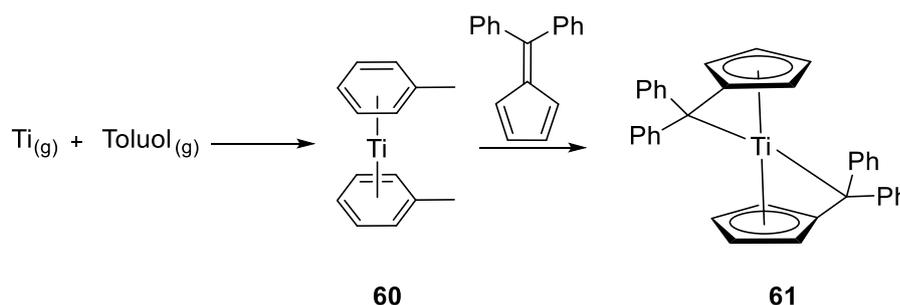
2.6 Pentafulvenkomplexe des Titans und Zirconiums

Die Synthese des ersten Pentafulventitankomplexes wurde 1982 von BERCAW beschrieben. Dabei kommt es zur thermischen Eliminierung von Methan aus Decamethyltitanocendimethyl **57** wobei zunächst ein Carbenkomplex **58** erhalten wird, der anschließend durch einen H-Shift in den Mono(pentafulven)titancomplex **8** umlagert. Eine Aktivierung des zweiten Cp*-Liganden konnte auch bei höheren Temperaturen nicht beobachtet werden. Stattdessen wurde eine weitere CH-Aktivierung am bereits aktivierten Cp*-Liganden beobachtet (s. Schema 27).^{63, 64}



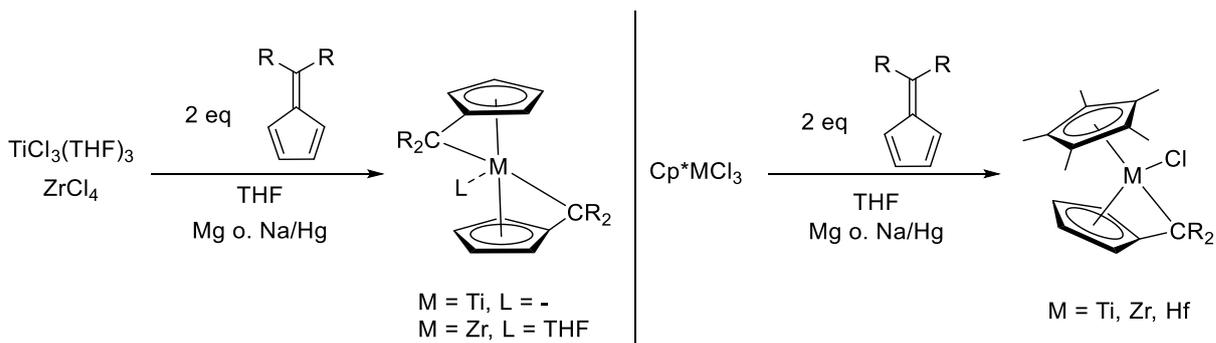
Schema 27: Thermolyse von Decamethyltitanocendimethyl **57** zur Darstellung des ersten Mono(pentafulven)titancomplexes **8** nach BERCAW und TEUBEN.^{63, 64}

Der erste Bis(pentafulven)titancomplex wurde 1985 von GREEN synthetisiert. Zunächst wird aus Titandampf und Toluol in einer Cokondensation der Bis(toluol)titancomplex hergestellt. Das Toluol wird im Anschluss in einer Ligandenaustauschreaktion durch das sterisch anspruchsvolle 6,6'-Diphenylpentafulven ersetzt, wobei es zur Bildung des Bis(pentafulven)titancomplexes **61** kommt.⁶⁵



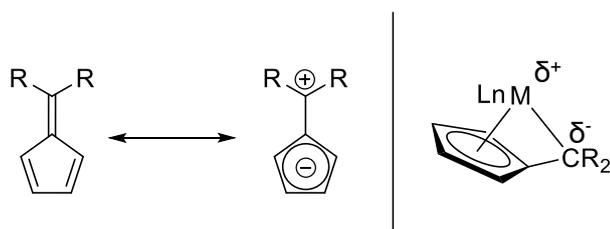
Schema 28: Synthese des ersten Bis(pentafulven)titancomplexes **61** nach GREEN.⁶⁵

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Pentafulvenmetallkomplexen ist die reduktive Komplexierung, die im Arbeitskreis BECKHAUS entwickelt wurde. Hierfür wurde der Metallprecursor unter reduktiven Bedingungen mit einem sterisch anspruchsvollen Pentafulven zur Reaktion gebracht.^{66, 67}



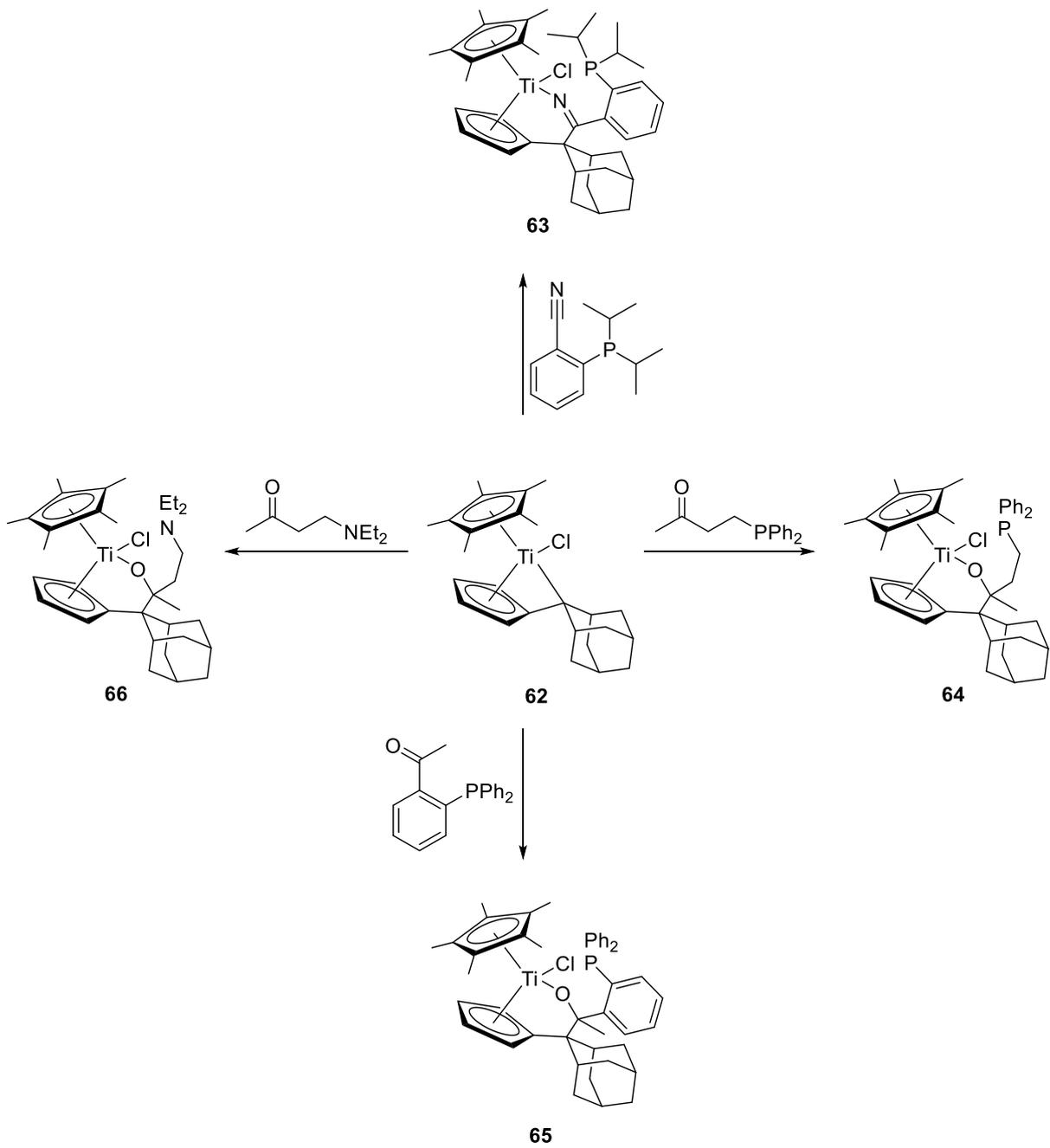
Schema 29: Syntheseroute der Pentafulvenmetallkomplexe nach BECKHAUS.^{66, 67}

Die Pentafulvenmetallkomplexe ermöglichen eine völlig neue Reaktivität, die durch die Koordination des Pentafulvens an das Metallzentrum ermöglicht wird. Durch die Komplexierung des Pentafulvens an das Metallzentrum kommt es zu einer Polarisationsumkehr des exocyclischen Kohlenstoffatoms. Somit besitzt das exocyclische Kohlenstoffatom in den Pentafulvenmetallkomplexen einen nukleophilen Charakter, während das Metallzentrum einen elektrophilen Charakter besitzt.^{66, 68}



Schema 30: Darstellung der mesomeren Grenzstrukturen des freien Pentafulvens und der Polarisationsumkehr des exocyclischen Kohlenstoffatoms durch die Koordination des Pentafulvens an ein Metallzentrum.^{66, 68}

Das Reaktionsverhalten der Pentafulvenmetallkomplexe ist ein zentraler Forschungsschwerpunkt in der Arbeitsgruppe BECKHAUS. Mittlerweile sind eine Vielzahl verschiedener Reaktionen dieser Komplexe mit unterschiedlichsten Substraten unter milden Reaktionsbedingungen bekannt. Unter anderem sind Insertionsreaktionen von Mehrfachbindungssubstraten, wie Ketonen oder Nitrilen in die Metall-C_{exo} bekannt, aber auch Additionsreaktionen von H-aciden-Verbindungen sind erforscht.^{66, 69, 70} In den letzten Jahren konnten auch Ergebnisse zur Synthese von Insertionsverbindungen mit einem tridentaten Ligandensystem ausgehend von Mono(pentafulven)titankomplexen im Arbeitskreis BECKHAUS vorgestellt werden (s. Schema 31).



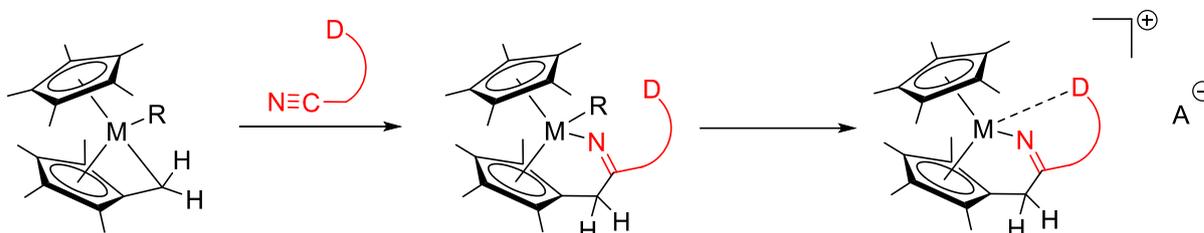
Schema 31: Übersicht der im Arbeitskreis BECKHAUS generierten Insertionsprodukte **63-66** ausgehend von dem Mono(pentafulven)titankomplex **62**.^{24, 48, 49, 66}

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Reaktivitätsstudien der Mono(pentafulven)metallkomplexe gegenüber Nitrilen

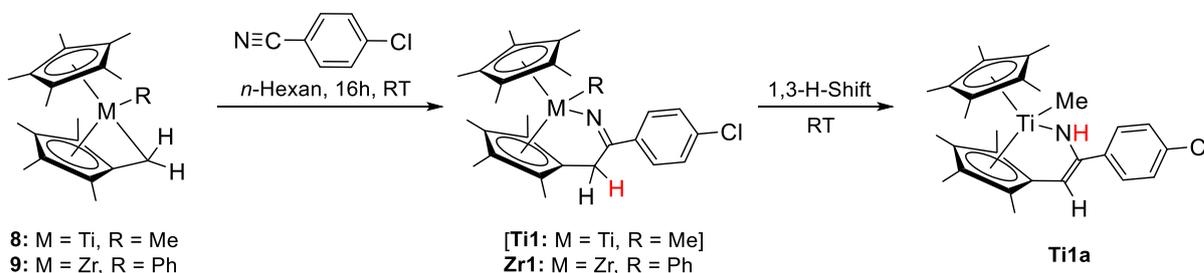
3.1.1 Umsetzung von Mono(pentafulven)metallkomplexen mit *p*-Chlorbenzonitril

Insertionsreaktionen von Mehrfachbindungssubstraten in die polarisierte Metall-C_{exo}-Bindung eines Pentafulvenkomplexes sind seit vielen Jahren Forschungsschwerpunkt der Arbeitsgruppe BECKHAUS.⁶⁶ Durch die Insertion von unterschiedlichen Substraten und anschließender Umsetzung zu kationischen Komplexen soll die Reaktivität des kationischen Zentrums gesteuert werden (s. Schema 32).



Schema 32: Geplante Synthesestrategie zur Generierung der Insertionsprodukte und anschließender Umsetzung zu kationischen Metallkomplexen.

Die Mono(pentafulven)metallkomplexe **8** und **9** gehen selektiv ausschließlich mit Nitrilen Insertionsreaktionen ein. Im Falle anderer Mehrfachbindungssubstrate konnten lediglich komplexe Produktgemische beobachtet werden. Zunächst wurde das bereits im Arbeitskreis häufig eingesetzte *p*-Chlorbenzonitril mit den Mono(pentafulven)metallkomplexen **8** und **9** umgesetzt, um die allgemeinen Reaktionsbedingungen für die Synthese der Insertionsprodukte festzulegen (s. Schema 33).



Schema 33: Synthese der Insertionsprodukte **Ti1a** und **Zr1**.

Die Insertionsprodukte **Ti1a** und **Zr1** konnten als hellrote Feststoffe in Ausbeuten bis zu 90% und mit Schmelzpunkten von 143 °C und 153 °C erhalten werden. In Vorarbeiten konnte bereits beobachtet werden, dass die Insertion des Nitrils mit anschließendem 1,3-H-Shift vom

C_{exo} -Atom zum Stickstoffatom abläuft.⁷¹ Dieses Phänomen wurde ausschließlich bei den Insertionsprodukten beobachtet, die als Metallzentrum ein Titanatom aufweisen (s. Schema 33).

Die Triebkraft der vollständigen Umlagerung zur Verbindung **Ti1a** liegt in den darin auftretenden $N(p\pi) \rightarrow Ti(d\pi)$ Wechselwirkungen. Durch Wechselwirkungen des besetzten p-Orbitals des Stickstoffatoms mit dem leeren $d\pi$ -Orbital des Titanzentrums wird formal ein 18-Elektronenkomplex ausgebildet, der als besonders stabil gilt.

Der 1,3-H-Shift konnte sowohl durch NMR spektroskopische Untersuchungen als auch durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. In der nachfolgenden Abbildung 1 ist das ^1H NMR-Spektrum der Verbindung **Ti1a** dargestellt.

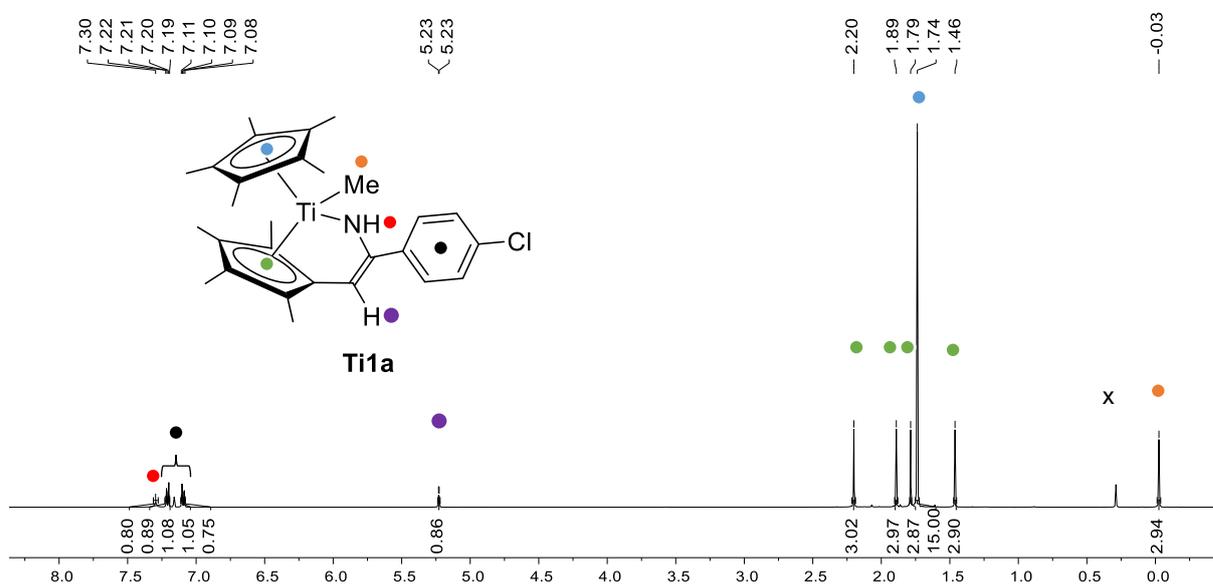


Abbildung 1: ^1H NMR-Spektrum (500.1 MHz, 300 K, C_6D_6) der Verbindung **Ti1a** (x: Schliff fett).

Die Methylgruppe, die an das Titan gebunden ist, wird durch ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -0.03$ ppm beschrieben.⁷² Der abgelaufene 1,3-H-Shift kann durch zwei Signale beschrieben werden. Zum einen durch das Dublett der $C_{\text{exo}}\text{H}$ -Einheit bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.23$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz. Diese Tieffeldverschiebung für das Proton am C_{exo} -Atom ist charakteristisch und konnte bereits in früheren Arbeiten beobachtet werden.⁷³ Weiterhin ist für das $C_{\text{exo}}\text{H}$ -Atom im ^{13}C NMR-Spektrum ein charakteristisches Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 96.2$ ppm zu erkennen.⁷⁴ Mithilfe von $^1\text{H},^{15}\text{N}$ NMR-Korrelationspektren kann das Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.30$ ppm der neu gebildeten NH-Funktion zugeordnet werden. Die Tieffeldverschiebung dieses Protons weist auf eine $N(p\pi) \rightarrow Ti(d\pi)$ Wechselwirkungen hin. Gleichzeitig wird die NH-Funktion im $^1\text{H},^{15}\text{N}$ HMBC-Spektrums durch das ^{15}N Signal des Stickstoffatoms bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 252.3$ ppm beschrieben (s. Abbildung 2).

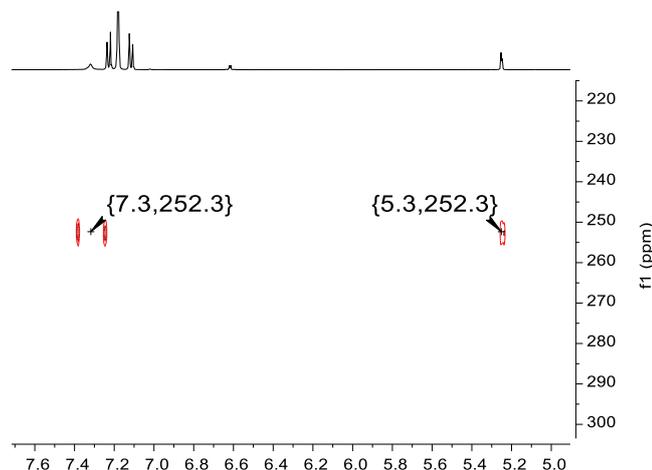
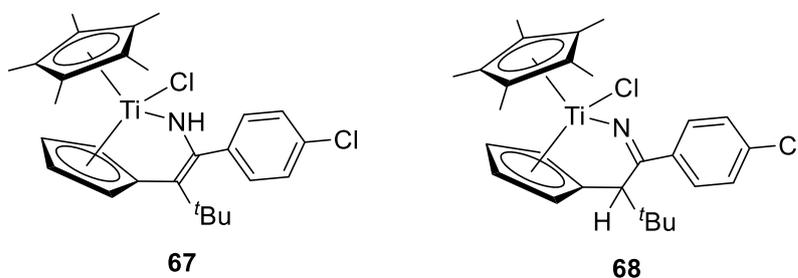


Abbildung 2: ^1H , ^{15}N HMBC-Spektrum (51 MHz, 300 K, C_6D_6) des Insertionsproduktes **Ti1a**.

Das Signal der NH-Funktion liegt in guter Übereinstimmung mit anderen Amidokomplexen des Titans (vgl. Schema 34).⁷⁴ Das zweite ^{15}N Signal im ^1H , ^{15}N HMBC-Spektrum ist durch die Kopplung des Protons am C_{exo} -Atom mit dem Stickstoffatom der ehemaligen Nitrilfunktion zu erklären.

Das in α -Position zur NH-Funktion sitzende quarternäre Kohlenstoffatom weist im ^{13}C NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von $\delta = 164.7$ ppm auf. Auch dieser Wert stimmt mit den literaturbekannten Verbindungen **67** und **68** überein (s. Schema 34).⁷⁴



Schema 34: Literaturbekannte Insertionsprodukte des Titans **67** und **68** zum Vergleich mit den Insertionsprodukten **Ti1a** und **Zr1**.⁷¹

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die wichtigsten NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung **Ti1a**, **Zr1** und der Vergleichsverbindungen **67** und **68** zusammengefasst.

Tabelle 1: Ausgewählte chemische Verschiebungen der Verbindungen **Ti1a**, **Zr1**, **67** und **68** in ppm (RT, C₆D₆).

Komplex	δ (¹ H) CH _{exo} /CH _{2exo}	δ (¹³ C) C _{exo} H/C _{exo} H ₂	δ (¹³ C) N-C
Ti1a	5.23	96.2	164.7
67	4.02	125.3	160.7
Zr1	3.38, 3.66	36.4	195.1
68	-	59.1	193.1

Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Verbindungen **Ti1a** und **Zr1** können durch den 1,3-H-Shift (**Ti1a**) begründet werden. Die Signale der Protonen des C_{exo}-Atoms der Verbindung **Zr1** liegen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.38$ ppm und $\delta = 3.66$ ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^2J_{\text{H,H}} = 17.12$ Hz. Das korrespondierende Signal der Methylengruppe im ¹³C NMR-Spektrum liegt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 36.4$ ppm vor. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 195.1$ ppm liegt das Signal des ehemaligen Nitrilkohlenstoffatoms. Die chemischen Verschiebungen des Titankomplexes **67** stimmen gut mit dem Insertionsprodukt **Ti1a** überein. Vor allem die chemische Verschiebung der ehemaligen Nitril-Einheit kann zum Vergleich herangezogen werden. So erhält man für die Zirconiumkomplexe Werte um die $\delta = 160$ ppm und für die Titankomplexe chemische Verschiebungen um die $\delta = 190$ ppm. Im IR-Spektrum ist für die Verbindung **Ti1a** ist eine breite Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 3400$ cm⁻¹ zu sehen, die auf die Anregung der NH-Valenzschwingung zurückzuführen ist. Die Zirconiumverbindung **Zr1** weist stattdessen eine Bande bei $\tilde{\nu} = 1563$ cm⁻¹ auf, die der C=N-Valenzschwingung zugeordnet werden kann.

Von den Verbindungen **Ti1a** und **Zr1** konnten darüber hinaus aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung bei 4 °C Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Die Verbindung **Ti1a** kristallisiert in Form roter Plättchen mit der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁. Die Verbindung **Zr1** kristallisiert in Form orangenfarbener Nadeln mit der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n*. Die Molekülstrukturen sind in den nachfolgenden Abbildungen 3 und 4 dargestellt.

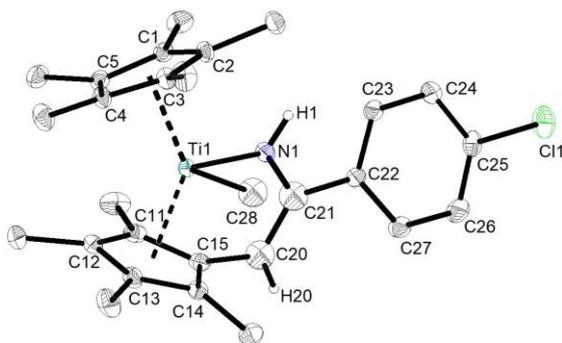


Abbildung 3: Molekülstruktur der Verbindung **Ti1a** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit Ausnahme von H1 und H20 nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9958(14), Ti1–C28 2.1958(17), Ti1–Ct1 2.1231(3), Ti1–Ct2 2.0966(3), N1–C21 1.387(2), C15–C20 1.474(2), C20–C21 1.352(2), C21–C22 1.485(2), Ti1–N1–C21 127.38(11), C28–Ti1–N1 91.85(7), C15–C20–H20 123.1, C21–C20–H20 123.1, C21–C20–C15 113.71(15), C20–C21–C22 123.95(14), C20–C21–N1 116.18(15), N1–C21–C22 119.84(14), C21–N1–Ti1 127.38(11), C21–N1–H1 112(2), Ti1–N1–H1 121(2), Ct1–Ti1–Ct2 139.087, (Ct1 = C1–C5, Ct2 = C11–C15).

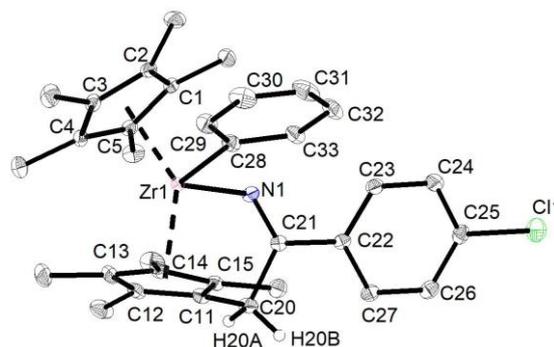
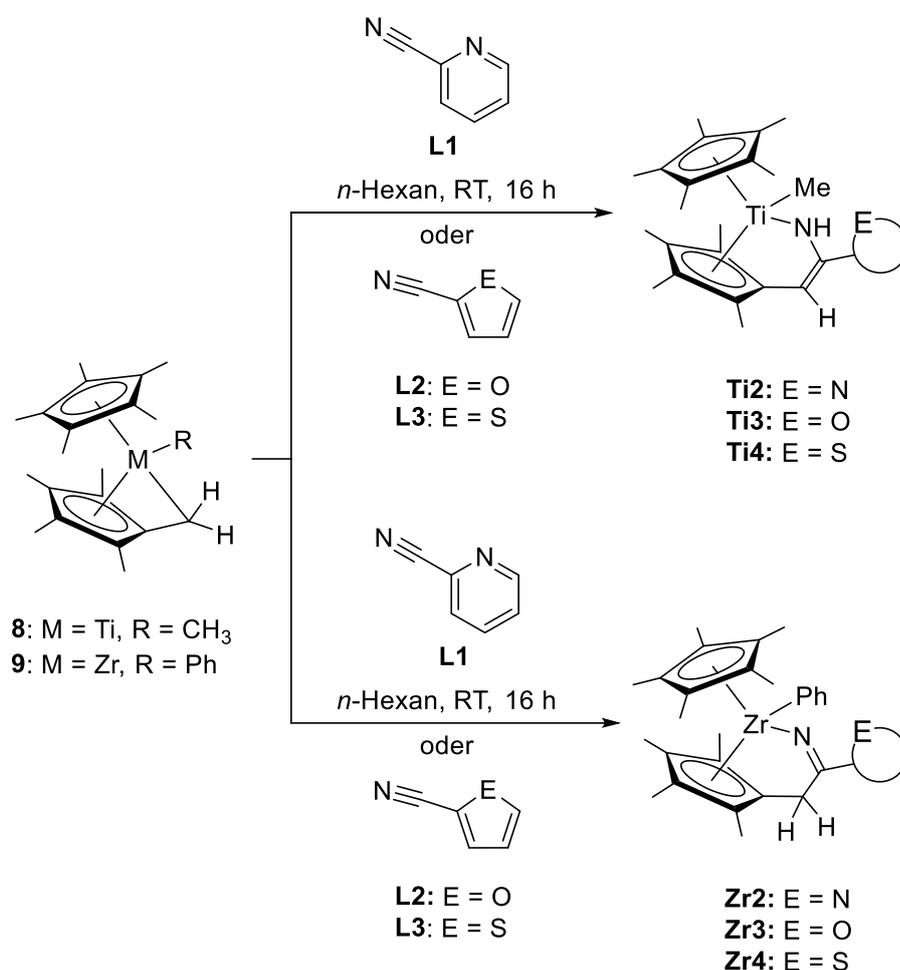


Abbildung 4: Molekülstruktur der Verbindung **Zr1** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit Ausnahme von H20A und H20B nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Zr1–N1 2.0912(13), Zr1–C28 2.2967(16), Zr1–Ct1 2.2516(3), Zr1–Ct2 2.2463(4), N1–C21 1.2745(19), C11–C20 1.500(2), C20–C21 1.534(2), C21–C22 1.496(2), Zr1–N1–C21 128.07(11), C28–Zr1–N1 98.13(5), C15–C20–H20 110.2, C21–C20–H20 110.2, C21–C20–C11 107.48(12), C20–C21–C22 118.98(12), C20–C21–N1 119.68(13), N1–C21–C22 121.28(13), Ct1–Zr1–Ct2 140.273, (Ct1 = C1–C5, Ct2 = C11–C15).

Die Metallzentren sind verzerrt tetraedrisch umgeben, beschrieben durch die Ct1–M1–Ct2 Winkel (**Ti1a** 139.087°, **Zr1** 140.273°), sowie dem C28–M1–N1 Winkel (**Ti1a** 91.85(7)°, **Zr1** 98.13(5)°). Die im Titankomplex **Ti1a** durch den 1,3-H-Shift entstandene Doppelbindung wird durch die C20–C21 Bindung mit einer Bindungslänge von 1.352(2) Å beschrieben. Die Einfachbindung (C15–C20) wird durch eine Bindungslänge von 1.474(2) Å beschrieben. Diese sind charakteristisch für C(sp²)–C(sp²) Doppel- bzw. C(sp²)–C(sp²) Einfachbindungen.⁷⁵ Ebenso bestätigen die Winkelsummen am C20- (359.9°) und C21-Atom (360.0°) die sp²-Hybridierung der Kohlenstoffatome. Die Molekülstruktur der Zirconium-Verbindung hingegen beschreibt Bindungslängen der C11–C20 Bindung mit 1.500(2) Å und der C20–C21 Bindung mit 1.534(2) Å. Diese sind charakteristisch für C(sp²)–C(sp³) Einfachbindungen.⁷⁵ Die Bindungslänge der neu geknüpften Ti1–N1-Bindung liegt mit 1.996(14) Å im Bereich einer klassischen Ti–N Einfachbindung, bei der N(p_π)→Ti(d_π) Wechselwirkungen auftreten.^{73, 76-78} Die Bindungslänge der neu geknüpften Zr1–N1-Bindung liegt mit 2.0912(13) Å im Bereich einer klassischen Zr–N Einfachbindung.^{79, 80} Die C21–N1-Bindung liegt mit einer Bindungslänge von 1.2745(19) Å im typischen Bereich für N=C-Doppelbindungen.⁷⁵

3.1.2 Umsetzung von Mono(pentafulven)metallkomplexen mit *N,N*; *N,O* und *N,S* heterocyclischen bidentaten Substraten

Ein wichtiger Gegenstand aktueller Forschungen ist die Synthese metallorganischer Verbindungen mit einem bidentaten oder tridentaten Ligandensystem.^{24, 34, 68} So sollten auch in dieser Arbeit bidentate Substrate zum Einsatz kommen. Durch das zweite Heteroatom, das nicht an der Insertion in die polare Metall-C_{exo}-Bindung beteiligt ist, soll bei der späteren Synthese der kationischen Komplexe dieses Zentrum gleichzeitig stabilisiert und dessen Aktivität gewährleistet bleiben. Für die Synthese der Insertionsprodukte **Ti2-Ti4** und **Zr2-Zr4** wurden die gleichen Bedingungen gewählt, wie für die Synthese der Insertionsprodukte **Ti1a** und **Zr1** (s. Schema 35).



Schema 35: Umsetzung der Mono(pentafulven)metallkomplexe **8** und **9** mit *N,N*; *N,O* bzw. *N,S*-bidentaten Substraten.

Die Insertionsprodukte **Ti2-Ti4** und **Zr2-Zr3** konnten als hellrote Feststoffe in Ausbeuten bis zu 85% und Schmelzpunkten von 80 °C bis 140 °C erhalten werden. Die Reaktion von 2-Cyanothiophen und dem Mono(pentafulven)zirconiumkomplex **9** ergab ein komplexes Produktgemisch und konnte nicht näher identifiziert werden. Die Insertionsprodukte **Ti2-Ti4**

und **Zr2-Zr3** konnten mittels NMR-Spektroskopie vollständig untersucht werden. Für diese Insertionsprodukte ist in der nachfolgenden Abbildung 5 beispielhaft das ^1H NMR-Spektrum der Verbindung **Ti2** dargestellt.

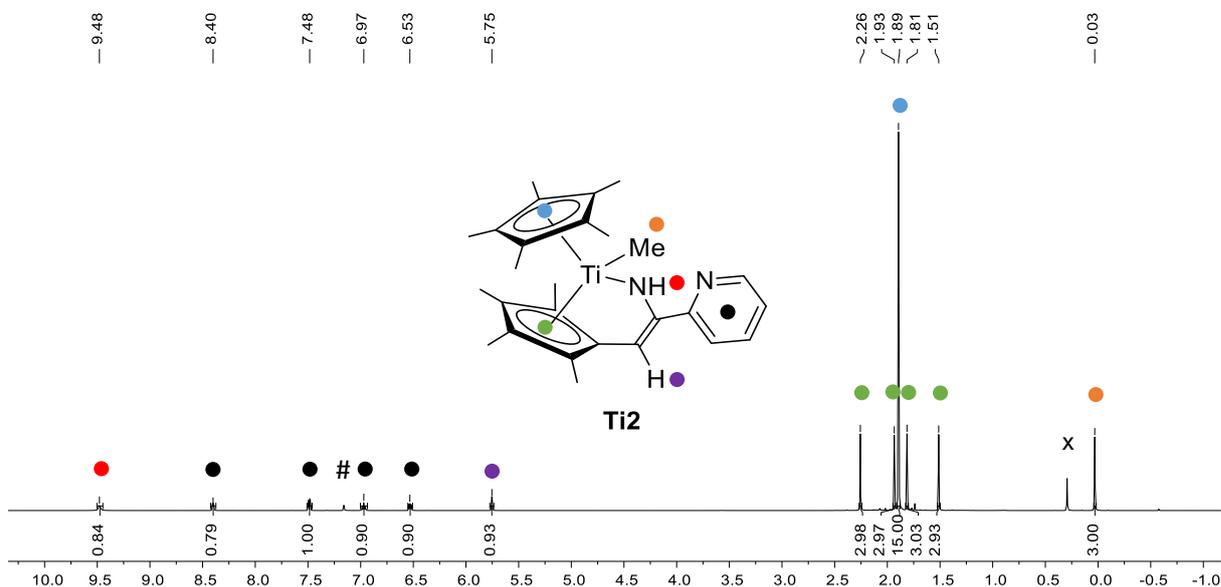


Abbildung 5: ^1H NMR-Spektrum (500.1 MHz, 300 K, Benzol- d_6) der Verbindung **Ti2** (#: Lösungsmittel, x: Schliffett).

Im Hochfeld des ^1H NMR-Spektrums ist das Singulett der Methylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0.03$ ppm zu beobachten.⁷² Der abgelaufene 1,3-H-Shift wird zum einen durch das Dublett ($\delta = 5.75$ ppm) der $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$ -Einheit mit einer Kopplungskonstante $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz und zum anderen durch das breite Singulett der NH-Funktion bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 9.48$ ppm deutlich. Weiterhin ist für das $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$ -Atom im ^{13}C NMR-Spektrum ein charakteristisches Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 96.9$ ppm zu erkennen. Weiterhin konnte mithilfe des $^1\text{H},^{15}\text{N}$ HMQC-Spektrums das Signal des Stickstoffatoms bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 302.1$ ppm ermittelt werden. Das in α -Position zur NH-Funktion sitzende quarternäre Kohlenstoffatom weist im ^{13}C NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von $\delta = 163.9$ ppm auf.

In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten NMR-Spektroskopischen Daten der Verbindungen **Ti2-Ti4** und **Zr2-Zr3** zusammengefasst.

Tabelle 2: Ausgewählte chemische Verschiebungen der Verbindungen **Ti1a-Ti4** und **Zr1-Zr3** in ppm (RT, C₆D₆).

Komplex	δ (¹ H) C _{exo} H/ C _{exo} H ₂ δ (¹ H)	δ (¹³ C) C _{exo} H/ (¹³ C) C _{exo} H ₂ δ	δ (¹³ C) N-C	δ (¹ H, ¹⁵ N)
Ti2	5.75	96.9	163.9	302.1
Ti3	5.49	92.5	153.8	243.8
Ti4	5.52	95.2	158.8	252.4
Ti1a	5.23	96.2	164.7	252.3
Zr2	4.05 und 4.70	36.9	195.5	-
Zr3	3.56 und 3.92	36.9	195.1	-
Zr1	3.38 und 3.66	36.4	195.1	-

Die experimentell ermittelten Messdaten liegen je nach Metall in guter Übereinstimmung zueinander. Die Signale im ¹H und ¹³C NMR-Spektrum der Komplexe **Ti2** und **Zr2** mit einem Pyridinring im Backbone sind im Vergleich zu den Mono(pentafulven)komplexen **8** und **9** am stärksten ins Tieffeld verschoben. Die kleinste Tieffeldverschiebung der Signale erfahren die Komplexe **Ti3** und **Zr3** mit einem Furanring im Backbone im Vergleich zu den Mono(pentafulven)komplexen **8** und **9**.

Von den Verbindungen **Ti2** und **Ti3** konnten darüber hinaus aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung bei 4 °C Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Die Verbindungen **Ti2** und **Ti3** kristallisieren in Form roter Plättchen mit der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c*. Die Molekülstrukturen sind in den nachfolgenden Abbildungen 6 und 7 dargestellt.

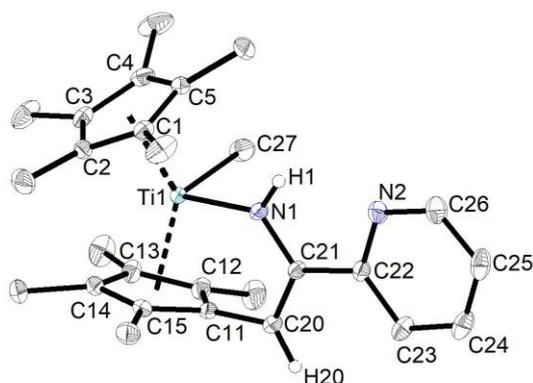


Abbildung 6: Molekülstruktur der Verbindung **Ti2** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit Ausnahme von H1 und H20 nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9865(9), Ti1–C27 2.1911(12), Ti1–Ct1 2.1099(3), Ti1–Ct2 2.1131(4), N1–C21 1.3784(13), C11–C20 1.4708(15), C20–C21 1.3527(15), C21–C22 1.4864(14), Ti1–N1–C21 125.44(7), C27–Ti1–N1 90.89(5), C11–C20–H20 123.1, C21–C20–H20 123.1, C21–C20–C11 113.81(19), C20–C21–C22 124.09(9), C20–C21–N1 117.42(9), N1–C21–C22 118.48(9), C21–N1–H1 108.6, Ti1–N1–H1 125.8, Ct1–Ti1–Ct2 139.023, (Ct1 = C1–C5, Ct2 = C11–C15).

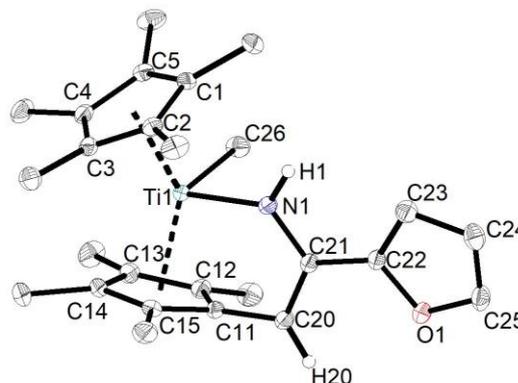
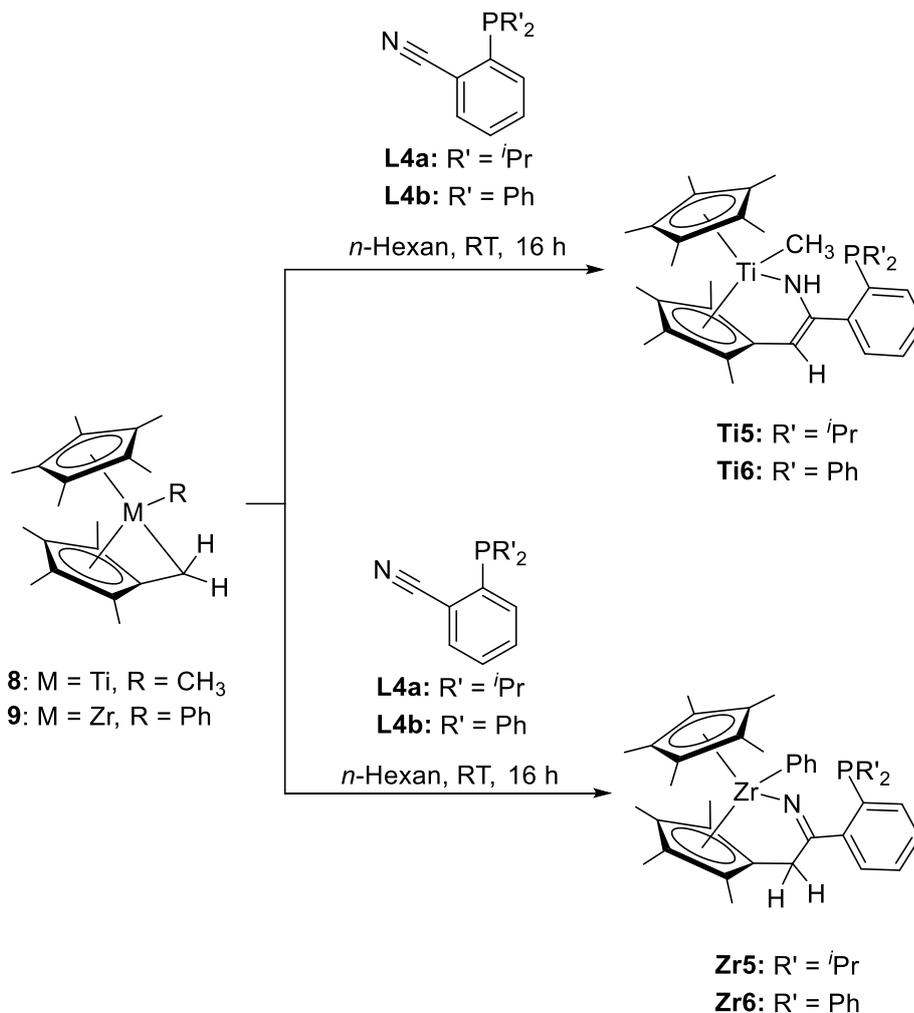


Abbildung 7: Molekülstruktur der Verbindung **Ti3** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit Ausnahme von H1 und H20 nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9876(7), Ti1–C26 2.1973(9), Ti1–Ct1 2.1122(3), Ti1–Ct2 2.1108(4), N1–C21 1.3845(10), C11–C20 1.4749(11), C20–C21 1.3562(11), C21–C22 1.4595(11), Ti1–N1–C21 125.48(6), C26–Ti1–N1 91.19(4), C11–C20–H20 123.2, C21–C20–H20 123.2, C21–C20–C11 113.56(7), C20–C21–C22 124.26(7), C20–C21–N1 117.70(7), N1–C21–C22 118.04(7), C21–N1–H1 110.5, Ti1–N1–H1 123.6, Ct1–Ti1–Ct2 139.803, (Ct1 = C1–C5, Ct2 = C11–C15).

Die Titanzentren sind verzerrt tetraedrisch umgeben, beschrieben durch die Ct1–Ti1–Ct2 Winkel (**Ti2** 139.023°, **Ti3** 139.803°), sowie dem C26/C27–Ti1–N1 Winkel (**Ti2** 90.89(5)°, **Ti3** 91.19(4)°). Die Einfachbindung (C11–C20) hat Bindungslängen von 1.4708(15) Å (**Ti2**) bzw. 1.4749(11) Å (**Ti3**). Diese liegen damit in einem typischen Bereich von C(sp²)–C(sp³) Einfachbindungen. Die neu gebildete Doppelbindung (C20–C21) liegt mit Bindungslängen von 1.3527(15) Å (**Ti2**) bzw. 1.3562(11) Å (**Ti3**) im charakteristischen Bereich von C(sp²)–C(sp²) Doppelbindungen.⁷⁵ Ebenso bestätigen die Winkelsummen am C_{exo}-Atom (ca. 360°) und dem Kohlenstoffatom der ehemaligen Nitrilfunktion (ca. 360°) die sp²-Hybridisierung der Kohlenstoffatome. Die Bindungslängen der neu geknüpften Ti1–N1-Bindungen liegen mit 1.9958(14) Å (**Ti2**) und 1.9876(7) Å (**Ti3**) im Bereich einer klassischen Ti–N Einfachbindung, bei der N(p_π)→Ti(d_π) Wechselwirkungen auftreten.^{24, 78}

3.1.3 Umsetzung von Mono(pentafulven)metallkomplexen mit *N,N*- und *N,P*-bidentaten Substraten

Bereits vorherige Arbeiten des Arbeitskreises BECKHAUS zeigten, dass *P,N* funktionalisierte bidentate Nitrile in die exocyclische Kohlenstoffbindung von Pentafulventitankomplexen insertieren.²⁴ Diese Ergebnisse sollten zunächst in dieser Arbeit übertragen und auf das Metall Zirconium ausgeweitet werden (s. Schema 36).



Schema 36: Umsetzung der Mono(pentafulven)metallkomplexe **8** und **9** mit *N,P*-bidentaten Substraten.

Die Titankomplexe **Ti5** und **Ti6** konnten als hellrote Feststoffe in experimentell bestimmten Ausbeuten von 30%-90% mit Schmelzpunkten von 87 °C (**Ti5**) und 72 °C (**Ti6**) erhalten werden. Die Zirconiumkomplexe **Zr5** und **Zr6** konnten als gelbe Feststoffe in experimentell bestimmten Ausbeuten von 70% mit Schmelzpunkten von 71 °C (**Zr5**) und 76 °C (**Zr6**) erhalten werden.

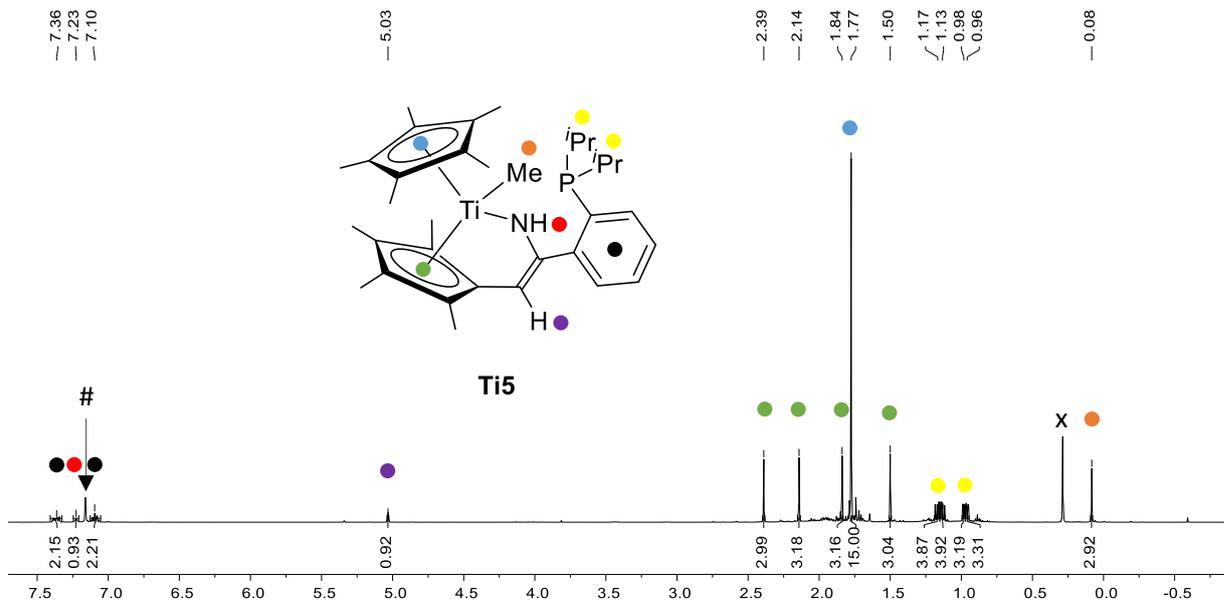


Abbildung 8: ^1H NMR-Spektrum (500.1 MHz, 300 K, Benzol- d_6) der Verbindung **Ti5** (#: Lösungsmittel, x: Schliff fett).

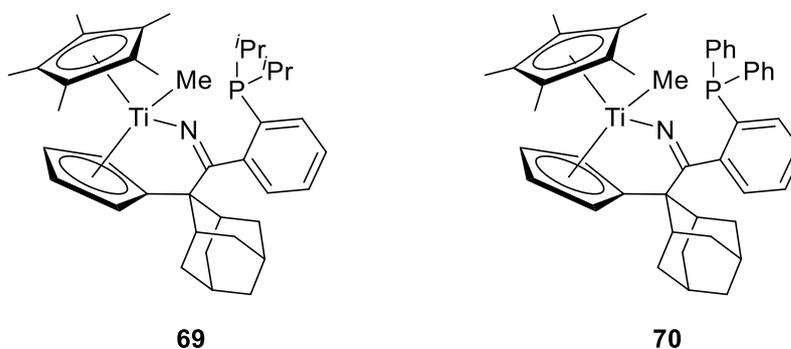
Die leichten Verunreinigungen, die in diesem ^1H NMR-Spektrum zu erkennen sind, sind auf Verunreinigungen im Chlordiisopropylphosphan zurückzuführen, dass für die Synthese des Liganden **L4a** eingesetzt worden ist. Dadurch sind die CH-Einheiten der Isopropylreste des Phosphans überlagert. Charakteristisch für diese Verbindung ist die durch den 1,3-H-Shift entstandene NH-bzw. CH-Funktion. Die NH-Funktion ($\delta = 7.23$ ppm) liegt im gleichen Verschiebungsbereich, wie die der zuvor synthetisierten Titankomplexe ($\delta = 7.20\text{-}7.30$ ppm). Im $^1\text{H},^{15}\text{N}$ HMQC-Spektrum ist für die NH-Funktion ein ^{15}N Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 271.5$ ppm zu erkennen. Diese chemische Verschiebung stimmt mit den zuvor synthetisierten Komplexen gut überein ($\delta = 240.0\text{-}300.0$ ppm). Das Dublett der neu gebildeten CH-Einheit ($\delta = 5.03$ ppm; $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz) wiederum befindet sich im gleichen Verschiebungsbereich ($\delta = 5.00\text{-}6.00$ ppm), wie die zuvor dargestellten Titankomplexe. Die Aufspaltung als Dublett ist durch die Kopplung der beiden Protonen der C_{exo} - und NH-Funktion zu erklären.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Insertionsprodukte zueinander, wird lediglich auf die wichtigsten NMR-spektroskopischen Daten eingegangen. Diese sind in der nachfolgenden Tabelle vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 3: Ausgewählte chemische Verschiebungen der Verbindungen **Ti5-Ti6**, **Zr5-Zr6** und **69** und **70** in ppm (RT, C₆D₆).

	δ (¹ H) C _{exo} H/ δ (¹ H) C _{exo} H ₂	δ (¹³ C) C _{exo} H/ δ (¹³ C) C _{exo} H ₂	δ (¹³ C) N-C	δ (¹ H, ¹⁵ N)	δ (³¹ P{ ¹ H})
Ti5	5.03	100.1	167.4	271.5	-2.7
Ti6	4.88	101.0	166.1	266.3	-14.2
Zr5	3.76 und 4.13	32.0	195.6	-	-1.5
Zr6	3.74 und 4.06	42.0	195.6	-	-13.3
69	-	-	197.7	-	0.2
70	-	-	196.1	-	-12.1

Die chemischen Verschiebungen der Insertionsprodukte liegen je nach Metall in guter Übereinstimmung zueinander. Im Vergleich zu den bidentaten Substraten (**L4a**: $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 6.7 ppm; **L4b**: $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -8.2 ppm) sind die ³¹P NMR Verschiebungen der Metallkomplexe leicht in das Tieffeld verschoben. Aufgrund der geringen Änderung der chemischen Verschiebung ist die chemische Umgebung um das Phosphoratom eine ähnliche, wie in den eingesetzten Substraten **L4a** und **L4b**. Die ³¹P NMR Verschiebungen der von FISCHER synthetisierten Verbindungen liegen in dem gleichen Bereich, wie die der synthetisierten Insertionsverbindungen (s. Schema 37).²⁴

**Schema 37:** Synthetisierte Titankomplexe nach FISCHER.²⁴

Darüber hinaus konnten von den Verbindungen **Ti5** und **Ti6** aus gesättigten Lösungen in *n*-Hexan bei 4 °C Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe P2₁/*n*. Die Molekülstrukturen sind in den nachfolgenden Abbildungen 9 und 10 dargestellt.

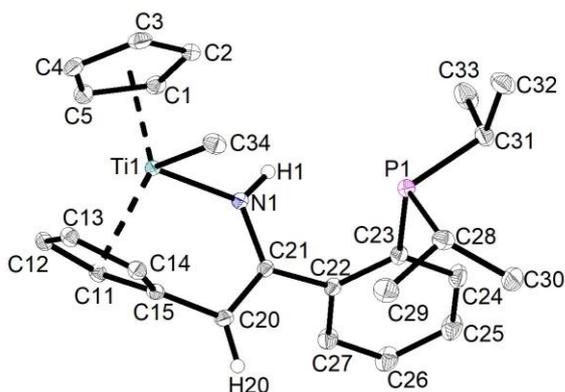


Abbildung 9: Molekülstruktur der Verbindung **Ti5** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Die Methylgruppen des Cp*-und des Cp`-Liganden, sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit Ausnahme von H1 und H20 nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9942(6), Ti1–C34 2.1804(14), Ti1–Ct1 2.1136(3), Ti1–Ct2 2.1120(4), N1–C21 1.3864(9), C15–C20 1.4732(10), C20–C21 1.3598(10), C21–C22 1.4963(9), Ti1–N1–C21 125.28(5), C34–Ti1–N1 90.50(4), C15–C20–H20 122.8, C21–C20–H20 122.8, C21–C20–C15 114.32(6), C20–C21–C22 122.37(6), C20–C21–N1 116.80(6), N1–C21–C22 120.59(6), C21–N1–H1 109.6, Ti1–N1–H1 122.1, Ct1–Ti1–Ct2 139.372, (Ct1 = C1–C5, Ct2 = C11–C15).

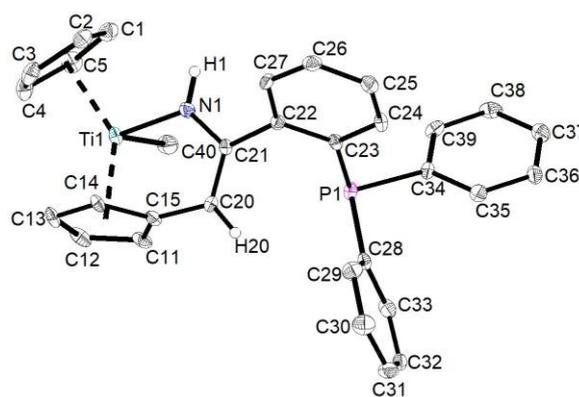
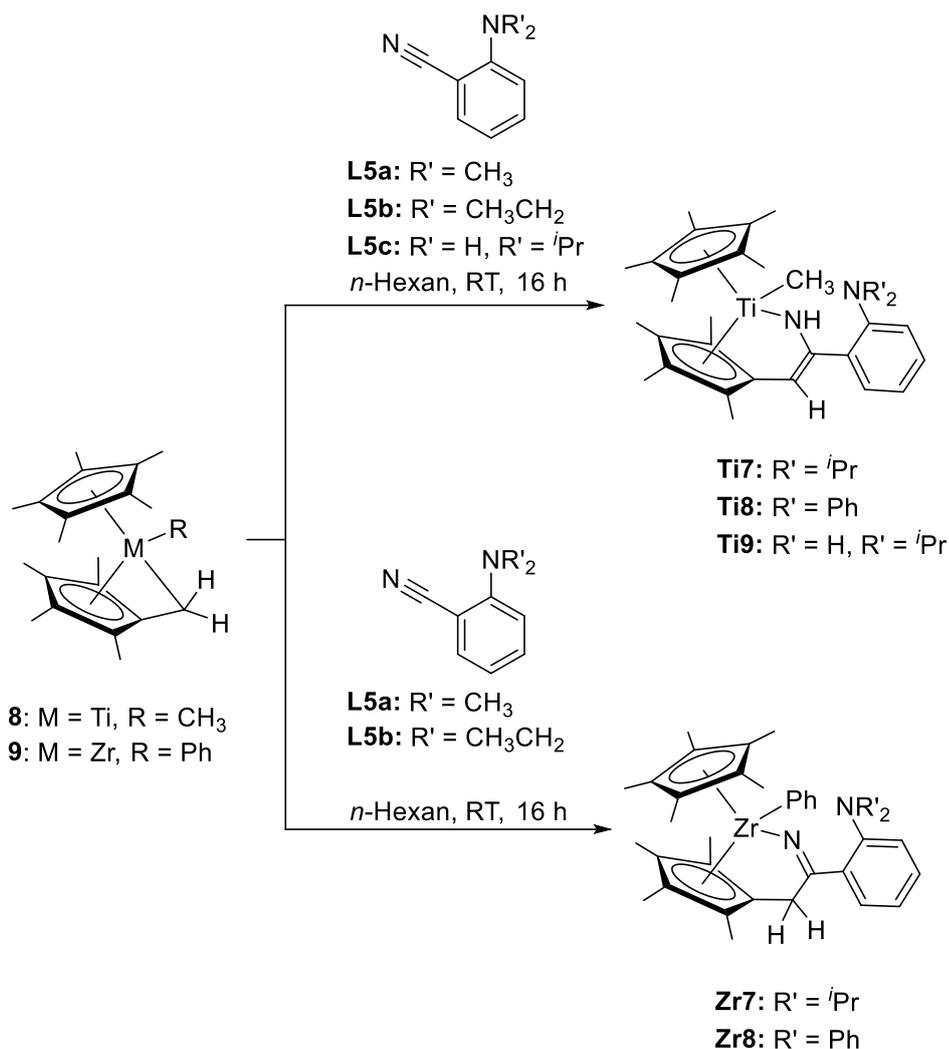


Abbildung 10: Molekülstruktur der Verbindung **Ti6** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Die Methylgruppen des Cp*-und des Cp`-Liganden, sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit Ausnahme von H1 und H20 nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 2.001(3), Ti1–C40 2.193(3), Ti1–Ct1 2.1256(7), Ti1–Ct2 2.1043(6), N1–C21 1.382(4), C15–C20 1.4749(11), C20–C21 1.3562(11), C21–C22 1.472(4), Ti1–N1–C21 125.0(2), C40–Ti1–N1 91.19(12), C15–C20–H20 123.1, C21–C20–H20 123.1, C21–C20–C15 113.7(3), C20–C21–C22 122.0(3), C20–C21–N1 117.7(3), N1–C21–C22 120.0(3), C21–N1–H1 109.5, Ti1–N1–H1 123.2, Ct1–Ti1–Ct2 139.761, (Ct1 = C1–C5, Ct2 = C11–C15).

Die Titanzentren sind verzerrt tetraedrisch umgeben, beschrieben durch die Ct1–Ti1–Ct2 Winkel (**Ti5** 139.372°, **Ti3** 139.761°), sowie dem C34/C40–Ti1–N1 Winkel (**Ti5** 90.50(4)°, **Ti6** 91.19(12)°). Die neu gebildeten Doppelbindungen (C20–C21) haben Bindungslängen von 1.3598(10) Å (**Ti5**) bzw. 1.3562(11) Å (**Ti6**) und liegen damit in einem typischen Bereich für C(sp²)–C(sp²) Doppelbindungen. Die Einfachbindungen (C15–C20) liegen mit 1.4732(10) Å (**Ti5**) bzw. 1.4749(11) Å (**Ti6**) im typischen Bereich für C(sp²)–C(sp³) Einfachbindungen.⁷⁵ Ebenso bestätigen die Winkelsummen am C_{exo}-Atom (ca. 360°) und dem Kohlenstoffatom der ehemaligen Nitrilfunktion (ca. 360°) die sp²-Hybridisierung der Kohlenstoffatome. Die Bindungslängen der neu geknüpften Ti1–N1-Bindungen liegen mit 1.9942(6) Å (**Ti5**) und 2.001(3) Å (**Ti6**) im Bereich einer klassischen Ti–N Einfachbindung, bei der N(_{Pπ})→Ti(_{dπ}) Wechselwirkungen auftreten.

Analog zu den *N,P*-substituierten Verbindungen sollten auch *N,N*-funktionalisierte hemilabile Nitrile eingesetzt werden, die wie bereits zuvor beschrieben für Insertionsreaktionen in die Mono(pentafulven)komplexe geeignet sind (s. Schema 38).



Schema 38: Umsetzung der Mono(pentafulven)metallkomplexe **8** und **9** mit *N,N*-bidentaten Substraten.

Die Titankomplexe **Ti7-Ti9** konnten als hellrote Feststoffe in experimentell bestimmten Ausbeuten bis zu 90% mit Schmelzpunkten von 80 °C bis 100 °C erhalten werden. Der Zirconiumkomplex **Zr7** als gelber Feststoff erhalten werden. Das Insertionsprodukt **Zr8** konnte als orangenes zähflüssiges Öl erhalten werden.

In der nachfolgenden Abbildung 11 ist das ^1H NMR-Spektrum der Verbindung **Ti7** dargestellt. Für die Strukturaufklärung sind vor allem die Signale des $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$ ($\delta = 5.34$ ppm; d , $^4J(\text{H},\text{H}) = 2.4$ Hz) und der NH-Einheit ($\delta = 8.64$ ppm) wichtig.

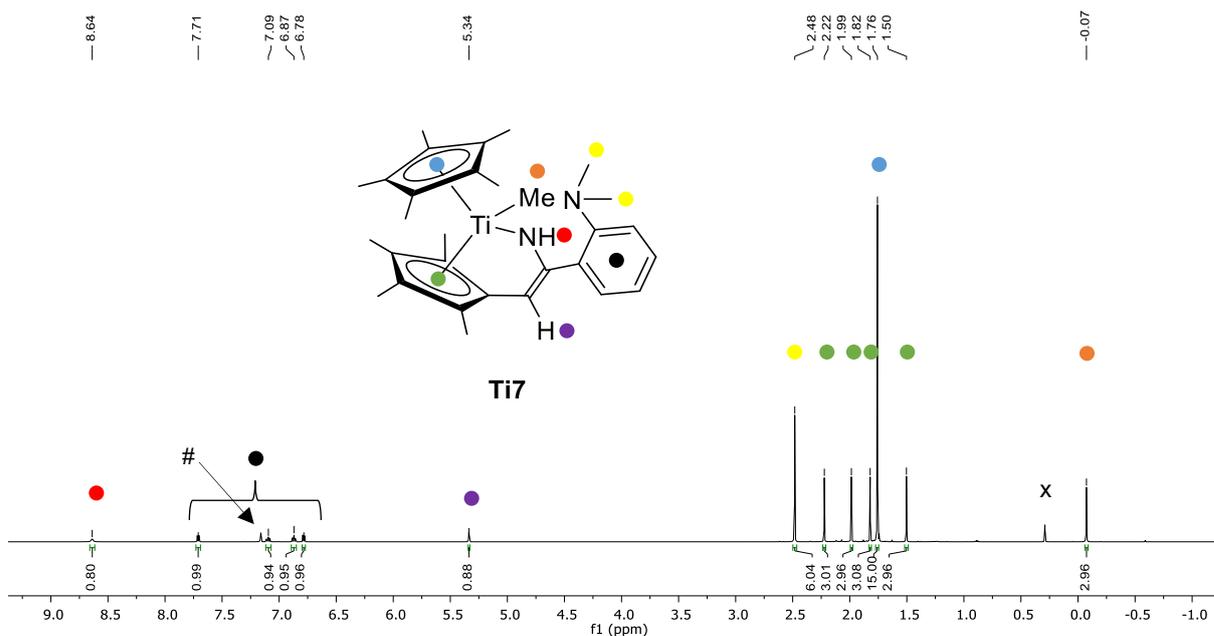


Abbildung 11: ^1H NMR-Spektrum (500.1 MHz, 300 K, C_6D_6) der Verbindung **Ti7** (#: Lösungsmittel, x: Schliff fett).

In der nachfolgenden Tabelle 4 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Parameter der synthetisierten Insertionsprodukte vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 4: Ausgewählte chemische Verschiebungen der Verbindungen **Ti7-Ti9**, **Zr7-Zr8** und in ppm (RT, C_6D_6).

	δ (^1H) $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}/$ δ (^1H) $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$	δ (^{13}C) $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}/$ δ (^{13}C) $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$	δ (^{13}C) N-C	δ ($^1\text{H}, ^{15}\text{N}$) HN-C
Ti7	5.34	97.1	168.3	267.6
Ti8	5.30	97.5	168.7	268.5
Ti9	5.30	98.6	166.2	263.8
Zr7	4.00	39.9	195.2	-
Zr8	4.06	40.3	195.3	-

Die chemischen Verschiebungen liegen je nach Metall in guter Übereinstimmung. Die Methylenheiten der Zirconiumkomplexe **Zr7** und **Zr8** werden durch Singulets in den ^1H und ^{13}C NMR-Spektren beschrieben. Die ehemalige Nitrilfunktion in den Zirconiumkomplexen **Zr7** und **Zr8** wird durch Signale im ^{13}C NMR-Spektrum bei chemischen Verschiebungen von ca. $\delta = 195$ ppm beschrieben. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen liegen alle in guter Übereinstimmung zu den synthetisierten Zirconiumkomplexen **Zr1-Zr6**. Die Titankomplexe **Ti7-Ti9** werden charakteristisch durch Dubletts des $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$ bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 5.30$ ppm beschrieben. Die charakteristische Aufspaltung dieses Signals kommt durch die Kopplung des Protons des C_{exo} -Atoms mit dem Proton der NH-Funktion zustande. Weiterhin wird das Kohlenstoffatom der ehemaligen Nitrilfunktion durch Signale in den ^{13}C NMR-Spektren bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 166$ -169 ppm beschrieben. Im

^1H , ^{15}N -HMBC-Spektrum wird das Stickstoffatom durch ein Signal bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 264\text{-}269$ ppm beschrieben. Diese Signale liegen in guter Übereinstimmung zu den Titankomplexen **Ti1a-Ti6** und in guter Übereinstimmung mit Amidokomplexen des Titans.⁷⁴ Zusätzlich kann die Struktur der Verbindungen **Ti8** und **Ti9** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

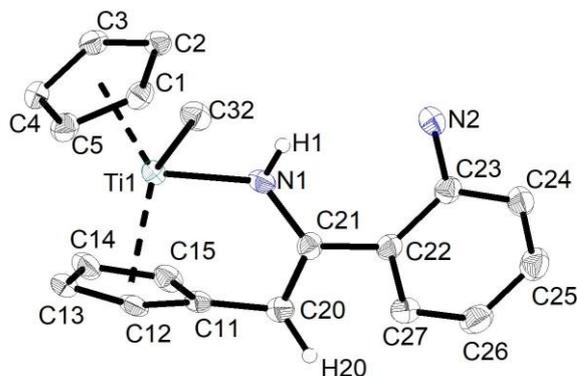


Abbildung 12: Molekülstruktur der Verbindung **Ti8** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Die Methylgruppen des Cp^{*}- und des Cp⁻-Liganden, die Ethylgruppen, sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit Ausnahme von H1 und H20 nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.995(2), Ti1–C34 2.198(3), Ti1–Ct1 2.114, Ti1–Ct2 2.114, N1–C21 1.384(4), C11–C20 1.470(4), C20–C21 1.344(4), C21–C22 1.495(4), Ti1–N1–C21 126.06(19), C32–Ti1–N1 92.29(10), C11–C20–H20 122.8, C21–C20–H20 122.8, C21–C20–C11 114.4(2), C20–C21–C22 121.6(2), C20–C21–N1 117.0(2), N1–C21–C22 121.6(2), C21–N1–H1 109.5, Ti1–N1–H1 120.9, Ct1–Ti1–Ct2 138.40, (Ct1 = C1–C5, Ct2 = C11–C15).

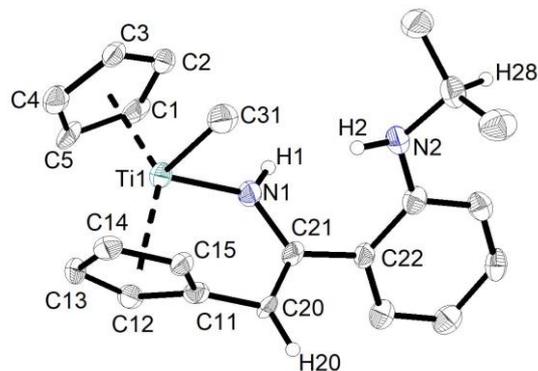
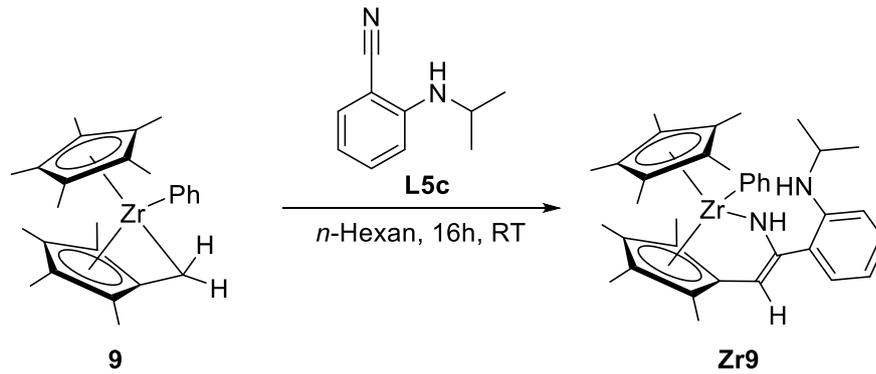


Abbildung 13: Molekülstruktur der Verbindung **Ti9** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Die Methylgruppen des Cp^{*}- und des Cp⁻-Liganden, sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit Ausnahme von H1, H2, H20 und H28 nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.979(5), Ti1–C31 2.214(7), Ti1–Ct1 2.114, Ti1–Ct2 2.110, N1–C21 1.394(7), C20–C21 1.341(8), C21–C22 1.502(8), Ti1–N1–C21 125.86(5), C31–Ti1–N1 90.40(2), C11–C20–H20 122.9, C21–C20–H20 122.9, C21–C20–C11 114.22(6), C20–C21–C22 124.09(4), C20–C21–N1 116.58(5), N1–C21–C22 119.33(5), C21–N1–H1 107.1, Ti1–N1–H1 127.1, Ct1–Ti1–Ct2 139.60, (Ct1 = C1–C5, Ct2 = C11–C15).

Die Titanzentren sind verzerrt tetraedrisch umgeben, beschrieben durch die Ct1–Ti1–Ct2 Winkel (**Ti8** 138.40°, **Ti9** 139.60°), sowie dem C32/C31–Ti1–N1 Winkel (**Ti8** 92.29(10)°, **Ti9** 90.40(2)°). Die durch den 1,3-H-Shift neu entstandenen Doppelbindungen (C20–C21) liegen mit Bindungslängen von 1.344(4) und 1.341(8) Å im typischen Bereich einer C(sp²)–C(sp²) Doppelbindung. Die Titan Stickstoffbindungen entsprechen mit Bindungslängen von 1.995(2) Å und 1.979(5) Å Einfachbindungen.

Eine Besonderheit stellt die Umsetzung des Liganden **L5c** mit dem Mono(pentafulven)zirconiumkomplex **9** dar (s. Schema 39).



Schema 39: Umsetzung des Mono(pentafulven)zirconiumkomplexes **9** mit dem Liganden **L5c**.

Durch NMR spektroskopische Methoden konnte bei Verbindung **Zr9** ein 1,3-H-Shift analog zu den bisher beschriebenen Titankomplexen beobachtet werden.

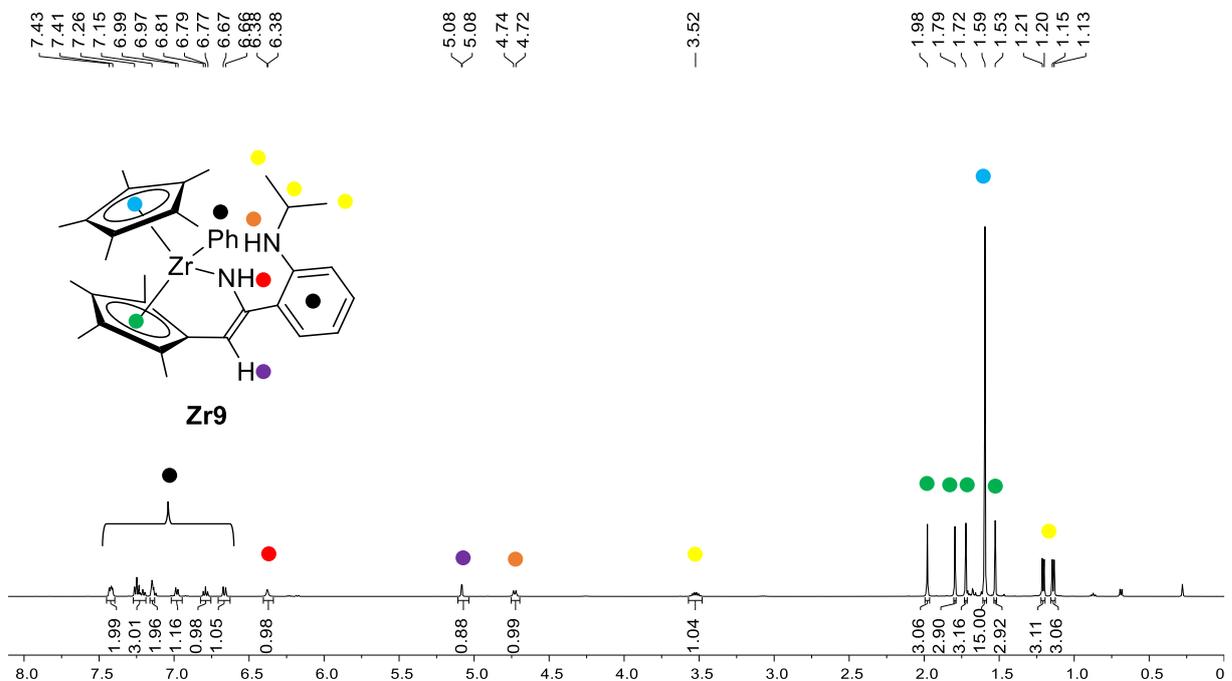


Abbildung 14: ^1H NMR-Spektrum (500.1 MHz, 300 K, C_6D_6) der Verbindung **Zr9**.

Der 1,3-H-Shift kann eindeutig durch die NH- ($\delta = 6.38$ ppm) beziehungsweise die $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$ -Funktion ($\delta = 5.08$ ppm) beschrieben werden. Die chemischen Verschiebungen dieser beiden Einheiten liegen in guter Übereinstimmung zu denen der Titankomplexe (NH: $\delta = 7.00$ - 7.30 ppm; $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$: $\delta = 5.00$ - 6.00 ppm).

Im ^{13}C NMR-Spektrum ist ebenfalls ein charakteristisches Signal für die CH_{exo} -Funktion bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 97.4$ ppm zu erkennen. Das in α -Position zur NH-Funktion sitzende quaternäre Kohlenstoffatom weist im ^{13}C NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von $\delta = 164.1$ ppm auf. Über $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -Korrelationsspektren kann einwandfrei

bestätigt werden, dass im Komplex **Zr9** eine Protonenübertragung vom C_{exo}-Atom zum Stickstoffatom stattgefunden hat (s. Abbildung 15).

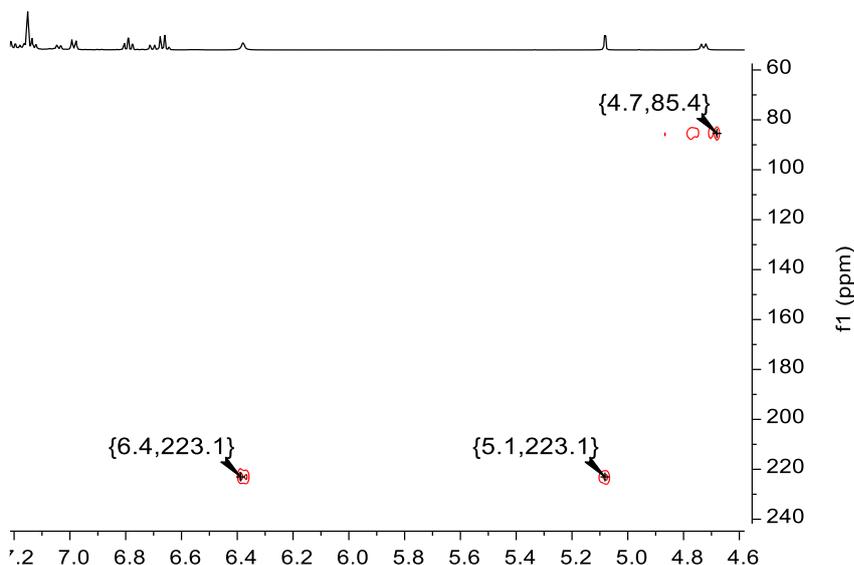


Abbildung 15: $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ HMQC-Spektrum (51 MHz, 300 K, C_6D_6) der Verbindung **Zr9**.

Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 223.1$ ppm konnte das Signal der neu gebildeten NH Einheit ermittelt werden. Dieses liegt im Bereich für cyclische Amidokomplexe und bestätigt den 1,3-H-Shift.^{71, 74} Im selben Bereich des Spektrums ist das Signal des Protons am C_{exo}-Atom, welches eine Kopplung mit der NH Funktion eingeht und somit bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung liegt. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 85.4$ ppm ist das ^{15}N Signal des Stickstoffatoms, das nicht an das Zirconiumatom bindet, zu beobachten.^{74, 81}

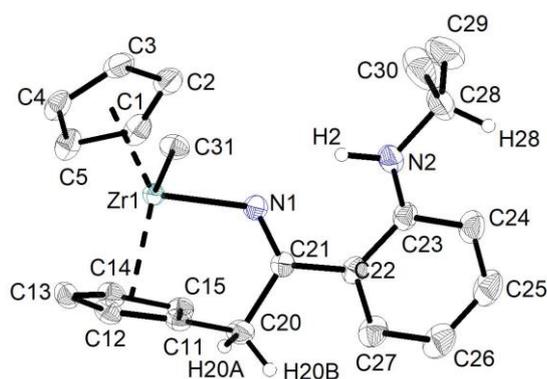


Abbildung 16: Molekülstruktur der Verbindung **Zr9** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Die Methylgruppen des Cp^{*}- und des Cp⁻-Liganden, sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit Ausnahme von H2, H20A und H20B nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Zr1–N1 2.1240(9), Zr1–Ct1 2.2409, Zr1–Ct2 2.2538, C11–C22 1.4835(14), C20–C21 1.5315(15), C21–N1 1.2892(13), C21–C22 1.4835(14), Zr1–N1–C21 127.25(7), C31–Zr1–N1 103.34(4), C11–C20–H20A 109.0, C21–C20–H20A 109.9, C11–C20–C21 108.78(8), C20–C21–C22 116.33(9), C20–C21–N1 118.93(9), Ct1–Zr1–Ct2 138.870, (Ct1 = C1–C5, Ct2 = C11–C15).

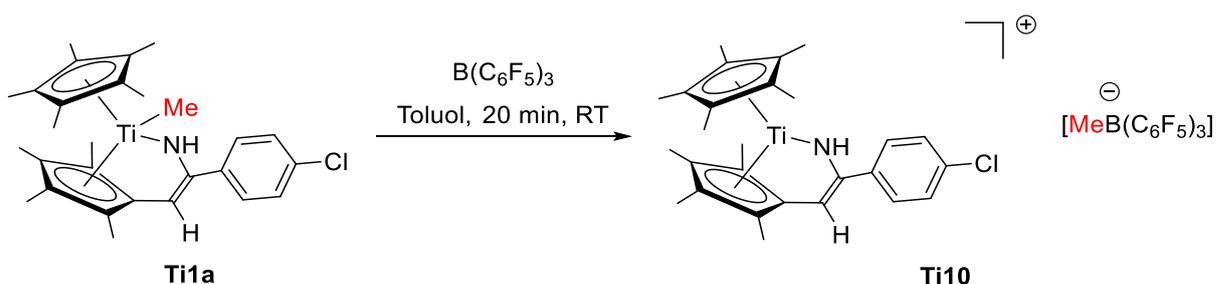
Anhand der Molekülstruktur ist ersichtlich, dass im Festkörper kein 1,3-H-Shift stattgefunden hat. Das Zirconiumzentrum ist verzerrt tetraedrisch umgeben, beschrieben durch den Ct1–Zr1–Ct2 Winkel mit 138.870° , sowie dem C31–Ti1–N1 Winkel mit $103.34(4)^\circ$. Die Zirconium Stickstoffbindung weist eine Bindungslänge von $2.1240(9) \text{ \AA}$ auf und liegt damit im typischen Bindungslängenbereich einer Einfachbindung. Die Einfachbindung zwischen C_{ipso}-Atom und dem Kohlenstoffatom der ehemaligen Nitrilfunktion liegt mit einer Bindungslänge von $1.5315(15)$ im Bereich einer Einfachbindung und die Stickstoff Kohlenstoffbindungslänge (N1–C21) mit $1.2892(13) \text{ \AA}$ im Bereich einer Doppelbindung.

3.2 Synthese kationischer Titankomplexe mit einer Lewisäure

Wie bereits im Kapitel 2.2 beschrieben, ist die Synthese kationischer Komplexe auf unterschiedlichste Weise möglich. In diesem Kapitel wird die Synthese kationischer Titankomplexe durch Umsetzung der im vorherigen Kapitel beschriebenen Insertionsprodukte **Ti1a-Ti9** mit Lewisäuren beschrieben. Die Lewisäure Trispentafluorphenylboran ist ein gutes Methylgruppenabstraktionsreagenz.³⁶ Gleichzeitig ist das bei der Reaktion entstehende Methylborat der Klasse der wenig koordinierenden Anionen zuzuordnen, sodass das Titanzentrum eine hohe Reaktivität aufweisen sollte. Die Herausforderung der Synthese solcher kationischer Komplexe besteht häufig in der Reaktivität dieser. Die Verwendung von THF als Lösungsmittel führt zu einer sofortigen Polymerisation des THFs. Auch die Reaktionszeit der Synthese spielt eine wichtige Rolle für den Erhalt dieser Verbindung. Ein nicht vollständiger Umsatz des Insertionsproduktes konnte bei Reaktionszeiten unter fünf Minuten beobachtet werden. Reaktionszeiten über 20 Minuten führten von der Bildung von Nebenprodukten bis zur Zersetzung der kationischen Komplexe.

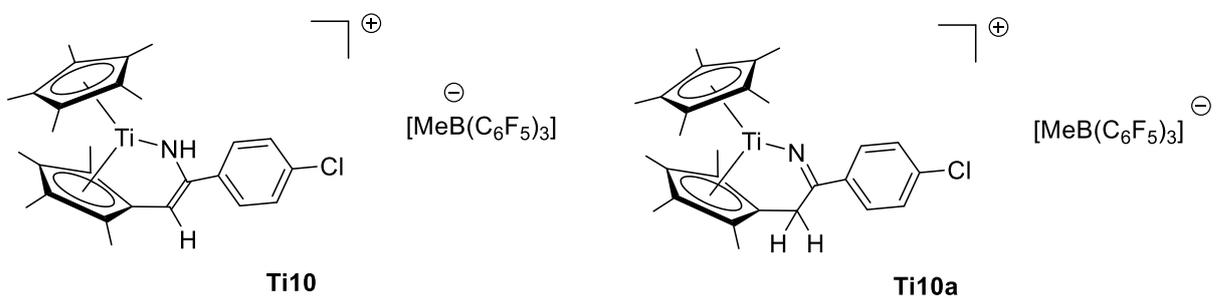
3.2.1 Synthese des kationischen Komplexes **Ti10**

Die Umsetzung des Insertionsproduktes **Ti1a** mit der Lewisäure Trispentafluorphenylboran wurde in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt (s. Schema 40).



Schema 40: Synthese des kationischen Komplexes **Ti10** durch Umsetzung des Insertionsproduktes **Ti1a** mit Trispentafluorphenylboran.

Bei der Synthese konnte nach zehn Minuten die Bildung von zwei Phasen beobachtet werden. Nach einer Reaktionszeit von weiteren zehn Minuten wurde das Produkt **Ti10** als lilafarbener Feststoff erhalten und mithilfe von NMR spektroskopischen Methoden charakterisiert. Aufgrund der hohen Reaktivität der Verbindung in Lösung wurden die NMR Spektren möglichst zeitnah aufgenommen. Messzeiten, die 36 Stunden überschritten, zeigten die vollständige Zersetzung der Verbindung **Ti10** in nicht näher bestimmbar Verbindungen. Neben der Verbindung **Ti10** kann je nach Messdauer die Verbindung **Ti10a** im NMR-Spektrum beobachtet werden. Der Anteil dieser Verbindung **Ti10a** liegt dabei je nach Messdauer zwischen 10% und 30% und kann auf einen 1,3-H-Shift entlang der C_{exo}-Stickstoff-Bindung zurückgeführt werden (s. Schema 41).



Schema 41: Synthetisierte kationische Titankomplexe (**Ti10** ist Hauptprodukt).

In der nachfolgenden Abbildung ist das ¹H NMR-Spektrum der Verbindung **Ti10** dargestellt.

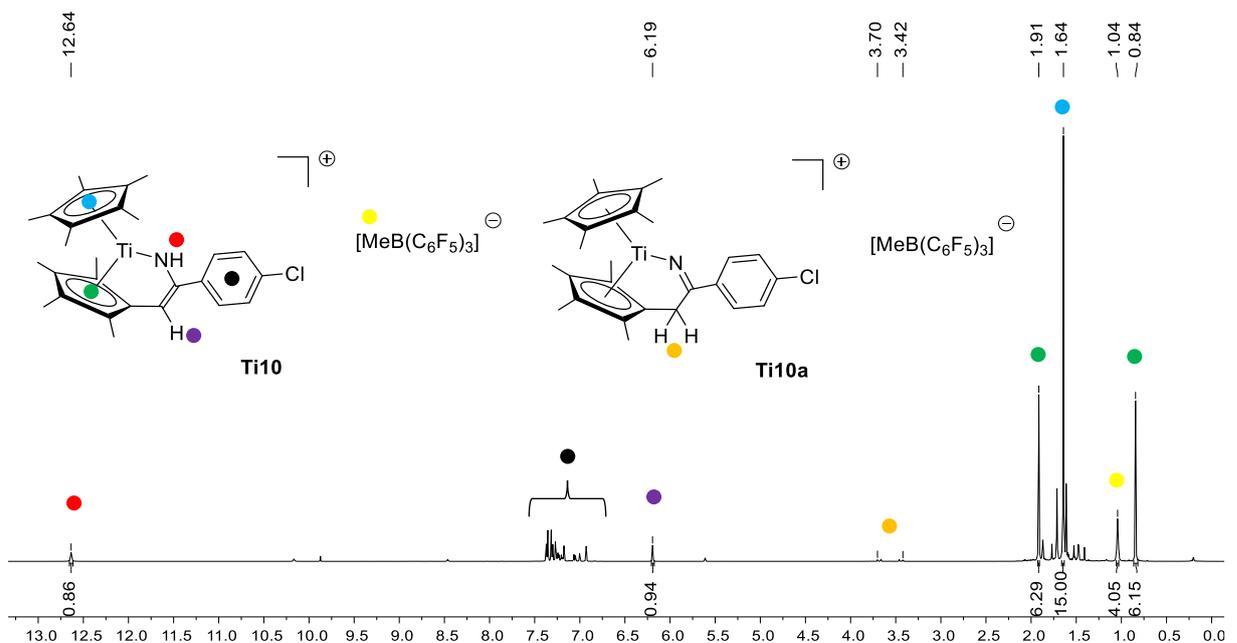
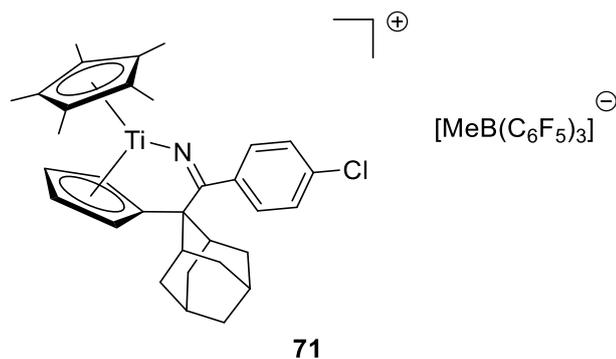


Abbildung 17: ¹H NMR-Spektrum (500.1 MHz, 300 K, C₆D₅Br) der Verbindung **Ti10** im Gemisch mit **Ti10a**.

Das ^1H NMR-Spektrum zeigt zwei Signalsätze, wobei ein Signalsatz dem kationischen Komplex **Ti10** zugeordnet werden kann. Die Abstraktion der Methylgruppe durch die Lewisäure kann durch das fehlende Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0.03$ ppm eindeutig bewiesen werden. Die damit einhergehende Entstehung des Methylborates als Anion wird durch das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.04$ ppm beschrieben. Abhängig vom deuterierten Lösungsmittel werden in diesem Fall die vier Methylgruppen des Cp-Liganden durch zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 0.84$ ppm und $\delta = 1.91$ ppm beschrieben. Im Tieffeld des Spektrums bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 12.64$ ppm ist das Signal der NH-Funktion zu erkennen, die im Vergleich zum Insertionsprodukt ($\delta = 7.30$ ppm) deutlich in das Tieffeld verschoben ist. Die deutliche Tieffeldverschiebung deutet auf starke $\text{N}(\text{p}\pi) \rightarrow \text{Ti}(\text{d}\pi)$ Wechselwirkungen hin. Durch die Abstraktion der Methylgruppe entsteht am Titanzentrum ein Elektronenmangel, der durch die Verschiebung von Elektronen vom Stickstoffatom zum Titanzentrum ausgeglichen wird.

Die zweite Verbindung, die in diesem NMR-Spektrum beobachtet werden kann, muss eine ähnliche Struktur aufweisen. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.42$ und $\delta = 3.70$ ppm liegt jeweils ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{H,H}} = 17.1$ Hz vor, diese können mithilfe des ^{13}C dept-Spektrums als Methylengruppe identifiziert werden. Das Signal des Cp*-Liganden liegt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.43$ ppm. Die Methylgruppe des Borates liegt bei der gleichen Verschiebung, wie die der Verbindung **Ti10**. Dadurch kann auch das Integral von vier dieses Signals begründet werden. Weiterhin ist im ^{13}C NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 167.0$ ppm ein Signal zu erkennen, dass der Nitrilfunktion zugeordnet werden kann.

In den ^{19}F und ^{11}B NMR-Spektren ist jeweils nur ein Signalsatz für das Anion zu erkennen. Das ^{11}B NMR-Spektrum zeigt genau ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -14.5$ ppm (**71**: $\delta = -15.5$ ppm). Die drei Signale im ^{19}F NMR-Spektrum (**Ti10**: $\delta = -166.3, -163.8, -131.6$ ppm; **71**: $\delta = -169.1, -167.0, -132.8$ ppm) liegen ebenso wie das Signal im ^{11}B NMR-Spektrum in dem typischen Verschiebungsbereich für das Methylborat (s. Schema 42).²⁴

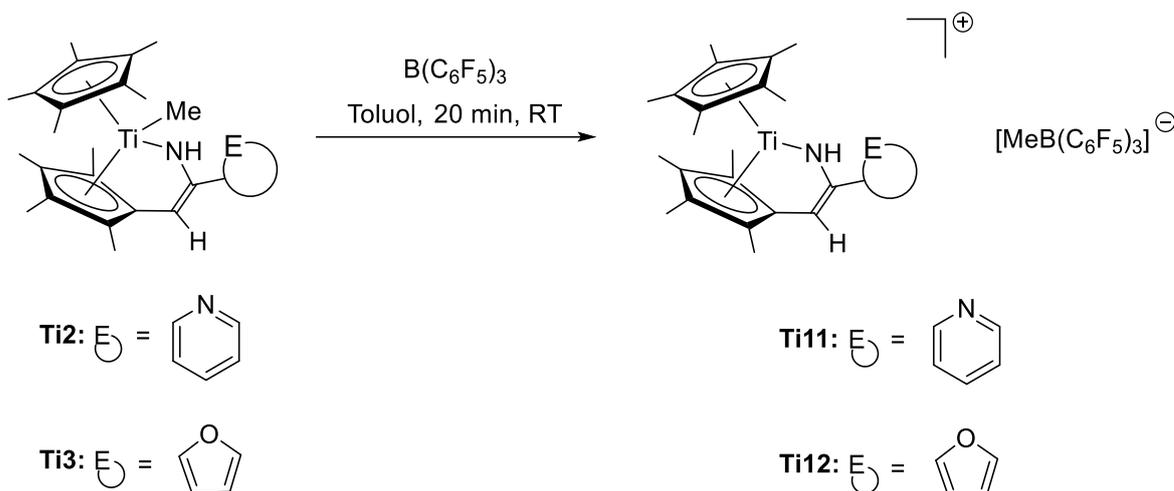


Schema 42: Von Fischer synthetisierter kationischer Titankomplex **71** zum Vergleich.²⁴

3.2.2 Synthese der kationischen Titankomplexe **Ti11-Ti13**

Die im vorherigen Kapitel beschriebene schnelle Zersetzung des kationischen Titankomplexes sollte durch die Einführung eines Cp',N,N bzw. Cp',O,N potentiell tridentaten Ligandensystems unterbunden werden, da eine Stabilisierung des kationischen Zentrums durch die Koordination dieser Liganden stattfinden sollte.

Während die Umsetzung des Insertionsproduktes **Ti4** mit Thiophen im Backbone mit der Lewisäure Tris(pentafluorphenyl)boran zu einem komplexen Produktgemisch führte, konnten die Insertionsprodukte **Ti2** mit Pyridin im Backbone und **Ti3** mit Furan im Backbone erfolgreich zu den kationischen Komplexen **Ti11** und **Ti12** umgesetzt werden (s. Schema 43).



Schema 43: Synthese der kationischen Komplexe **Ti11** und **Ti12** durch Umsetzung der Insertionsprodukte **Ti2** und **Ti3** mit Tris(pentafluorphenyl)boran.

Die Stabilität der kationischen Titankomplexe **Ti11** und **Ti12** ist höher, als die des Komplexes **Ti10** (*p*-Chlorbenzonnitril im Backbone). Dennoch konnten auch in diesen beiden Fällen je nach Messdauer zwei Verbindungen in den ^1H - und ^{13}C NMR-Spektren beobachtet werden.

Während die NMR-Spektren des kationischen Komplexes **Ti10** bereits nach fünf Minuten den 1,3-H-Shift des Protons aufweisen, zeigten die NMR-Spektren der Verbindungen **Ti11** und **Ti12** bis Messzeiten von einer halben Stunde lediglich eine Verbindung. In der nachfolgenden Abbildung ist das ^1H NMR-Spektren des kationischen Komplexes **Ti11** dargestellt.

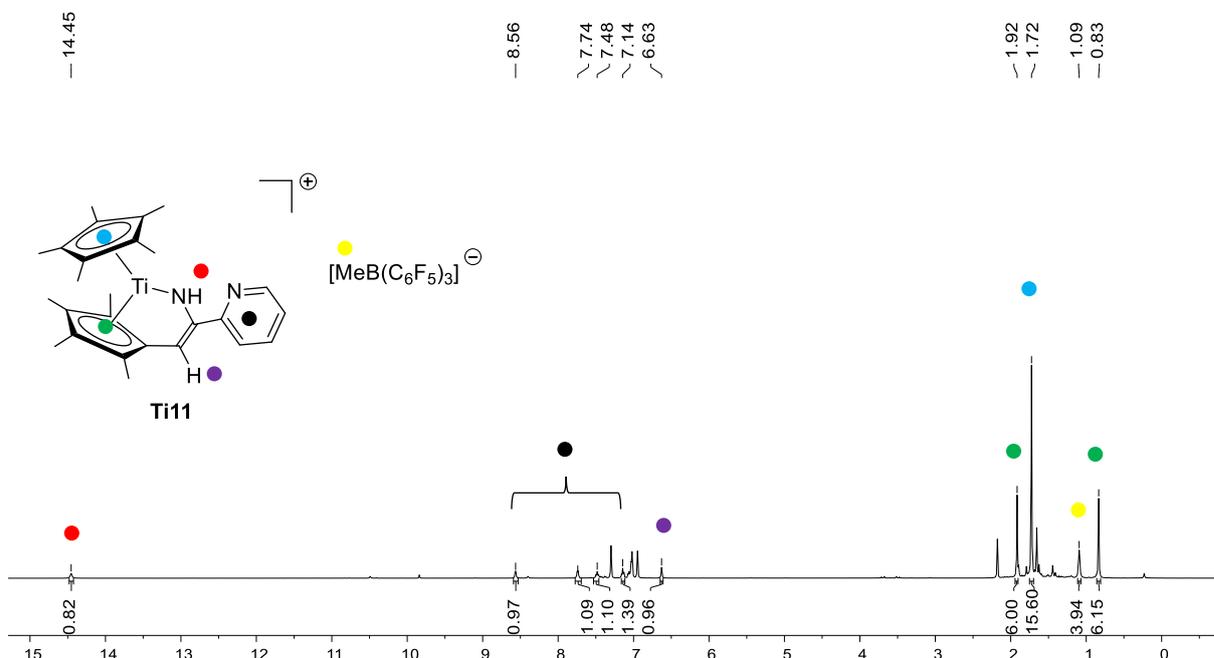
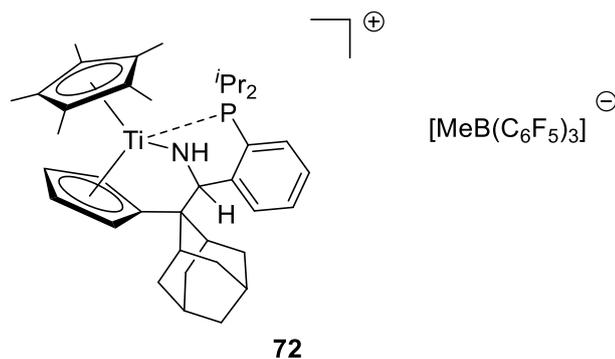


Abbildung 18: ^1H NMR-Spektrum (500.1 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$) der Verbindung **Ti11**.

Im Hochfeld sind die Singulets der Methylgruppen des ehemaligen Cp^* -Liganden ($\delta = 0.83$ ppm und 1.92 ppm), das Singulett des Cp^* -Liganden ($\delta = 1.72$ ppm) und das breite Singulett der Methylgruppe am Boratom ($\delta = 1.09$ ppm) zu erkennen. Das Signal des Protons des exocyclischen Protons liegt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.63$ ppm vor. Die Dubletts bzw. Triplets der vier Protonen des heterocyclischen Liganden liegen bei chemischen Verschiebungen zwischen $\delta = 7.14$ ppm und $\delta = 8.56$ ppm. Das breite Singulett der NH-Funktion ist mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 14.45$ ppm deutlich in das Tieffeld verschoben. Im ^{13}C NMR-Spektrum liegt das Signal der ehemaligen Nitrilfunktion bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 168.7$ ppm. Die chemischen Verschiebungen in den $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ NMR-Spektren liegen mit $\delta = 351.5$ ppm (**Ti11**) und $\delta = 338.7$ ppm (**Ti12**) im Bereich des kationischen Komplexes **Ti10** ($\delta = 347.2$ ppm). Die ^{11}B und ^{19}F NMR-Spektren bestätigen den Erhalt des Methylborates als Anion. Die erhaltenen Werte für die NH-Funktion sind im Vergleich zu literaturbekannten Verbindungen deutlich in das Tieffeld verschoben (s. Schema 44).



Schema 44: Kationischer Komplex **72** nach Fischer.²⁴

Tabelle 5: Ausgewählte chemische Verschiebungen der kationischen Komplexe **Ti11** und **Ti12** im Vergleich zur literaturbekannten Verbindung **72** und den Insertionsprodukten **Ti2** und **Ti3** in ppm (RT, C₆D₅Br).

Komplex	Ti11	Ti12	72	Ti2	Ti3
δ (¹ H) NH	14.45	12.96	9.63	9.46	7.41
δ (¹ H) C _{exo} H	6.63	6.80	-	5.75	5.49
δ (¹³ C) C _{exo} H	112.7	107.4	-	96.9	92.5
δ (¹³ C) C=NH	168.7	161.2	-	163.9	153.8
δ (¹⁵ N) NH	351.5	338.7	324.8	302.1	243.8

Die chemischen Verschiebungen der kationischen Komplexe **Ti11** und **Ti12** sind im Vergleich zu den Insertionsprodukten **Ti2** und **Ti3** stark in das Tieffeld verschoben, bedingt durch eine starke N(_{Pπ})→Ti(_{dπ}) Wechselwirkung. Die Signale der kationischen Komplexe **Ti11** und **Ti12** liegen in guter Übereinstimmung zueinander. Am auffälligsten sind die stark in das Tieffeld verschobene Signale der NH-Funktionen. Vor allem im Vergleich zum kationischen Komplex **72**.

Die daraus ableitbaren starken N(_{Pπ})→Ti(_{dπ}) Wechselwirkungen lassen sich durch den Elektronenmangel am Titanzentrum erklären, der durch die Abstraktion der Methylgruppe entstanden ist.

Während die kationischen Komplexe **Ti11** und **Ti12** in Lösung eine geringe Stabilität aufweisen, konnten diese als Feststoffe über Monate unter Schutzgasatmosphäre gelagert werden. Von der Verbindung **Ti11** konnten darüber hinaus, aus einer gesättigten Lösung aus deuteriertem Brombenzol bei Raumtemperatur, Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Diese kristallisieren in der Raumgruppe *P*-1 mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. In der nachfolgenden Abbildung ist die Molekülstruktur des kationischen Komplexes dargestellt.

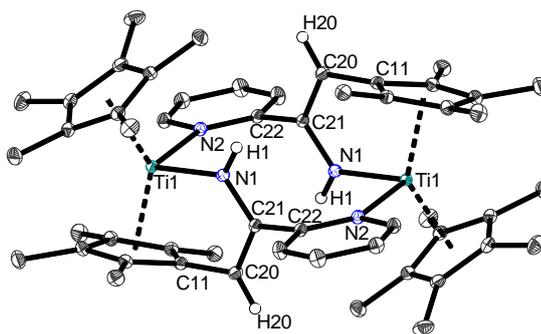


Abbildung 19: Molekülstruktur der Verbindung **Ti11** (Anion: $2 \times [\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$) im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit Ausnahme von H1 und H20 nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Ti1–N1 1.9889(5), Ti1–N2 2.2507(5), Ti1–Ct1 2.1183(3), Ti1–Ct2 2.1103(2), N1–C21 1.3928(8), C11–C20 1.4687(10), C20–C21 1.3511(8), C21–C22 1.5000(8), Ti1–N1–C21 126.29(4), C11–C20–H20 123.2, C21–C20–H20 123.2, C21–C20–C11 113.58(55), C20–C21–C22 121.37(5), N2–Ti1–N1 93.890(24), C20–C21–N1 116.28(5), N1–C21–C22 120.96(5), C21–N1–H1 110.9(9), Ti1–N1–H1 122.7(10), Ct1–Ti1–Ct2 137.425, (Ct1 = C1–C5, Ct2 = C11–C15).

Die Titanzentren des Dimers **Ti11** sind verzerrt tetraedrisch umgeben, beschrieben durch den Ct1–Ti1–Ct2 Winkel mit 137.425° , sowie dem N2–Ti1–N1 Winkel mit $93.890(24)^\circ$. Die Bindungslänge der C_{ipso}–C_{exo}-Atome (C11–C20) liegt mit $1.4687(10)$ Å in einem typischen Bereich für C(sp²)–C(sp³) Einfachbindungen. Die Doppelbindungen zwischen dem C_{exo}-Atom und den ehemaligen Nitrilkohlenstoffatomen (C20–C21) betragen $1.3511(8)$ Å und entsprechen damit C(sp²)–C(sp²) Doppelbindungen.⁷⁵ Ebenso bestätigen die Winkelsummen am C_{exo}-Atom (C20) (ca. 360°) und dem Kohlenstoffatom der ehemaligen Nitrilfunktion (C21) (ca. 360°) die sp²-Hybridisierung der Kohlenstoffatome.⁷⁵ Die Bindungslängen der neu geknüpften Ti1–N1-Bindungen liegen mit $1.9889(5)$ Å im Bereich einer klassischen Ti–N Einfachbindung, bei der N(p π)→Ti(d π) Wechselwirkungen auftreten. Die Ti1–N2-Bindungen entsprechen mit einer Bindungslänge von $2.2507(5)$ Å einer dativen Bindung.⁷⁸ Die Koordination an das Titanzentrum des gleichen Moleküls ist aufgrund sterischer Gründe nicht möglich. Die diskutierten Bindungslängen liegen in guter Übereinstimmung zu dem Insertionsprodukt **Ti2** (s. Tabelle 6).

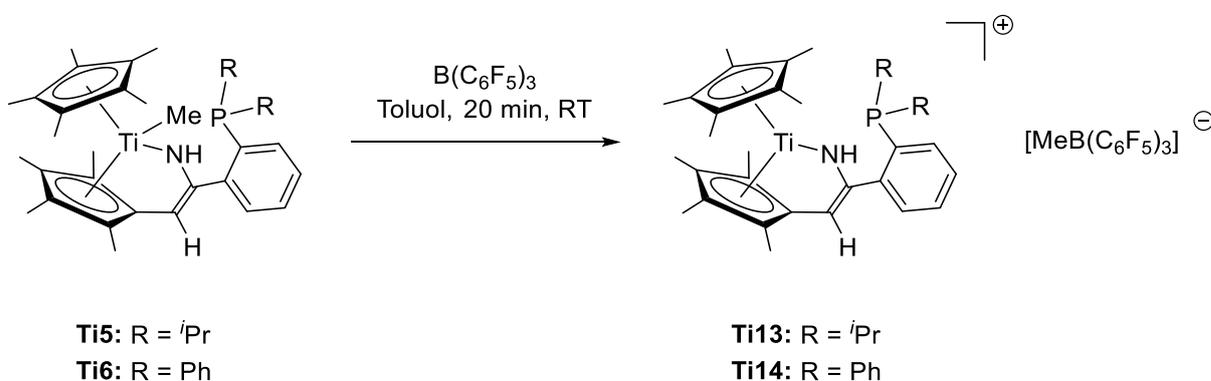
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungsparameter des kationischen Komplexes **Ti11** und dem Insertionsprodukt **Ti2** (° und Å)

	Ti11	Ti2
C _{exo} -C _{ipso}	1.4687(10)	1.4708(15)
C _{exo} -C21	1.3511(8)	1.3527(15)
C21-N1	1.3928(8)	1.3784(13)
Ti1-N1	1.9889(5)	1.9958(14)

Zusammenfassend kann die Koordination des Pyridinstickstoffatoms über die Röntgenstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen werden. Ob eine Koordination auch in Lösung vorliegt, kann aufgrund der C₂-Symmetrie der Verbindung **Ti11** nicht bestätigt werden. Die schnelle Zersetzung des kationischen Komplexes **Ti11** in Lösung und die deutlich ins Tieffeld verschobene Signale der NH-Funktion deuten daraufhin, dass keine Koordination des Pyridinstickstoffatom an das Metallzentrum erfolgt ist und der durch die Abstraktion der Methylgruppe entstandene Elektronenmangel, nicht ausgeglichen werden konnte.

3.2.3 Synthese der kationischen Titankomplexe **Ti13-Ti17**

Nachdem das 2-Cyanopyridin im kationischen Komplex **Ti11** ein Dimer bildet, werden in diesem Kapitel bidentate Verbindungen eingesetzt, die im Vergleich zu den heterocyclisch substituierten Nitrilen ein weniger starres Gerüst besitzen und damit eine Koordination an das Titanzentrum des gleichen Moleküls erfolgen kann. Die Umsetzung der Insertionsprodukte **Ti5** und **Ti6** zu den kationischen Komplexen konnte NMR spektroskopisch nicht eindeutig nachgewiesen werden, da aufgrund der hohen Reaktivität der Komplexe eine eindeutige Bestimmung nicht möglich ist (s. Schema 45).

**Schema 45:** Synthese der kationischen Titankomplexe **Ti13** und **Ti14** durch Umsetzung der Insertionsprodukte **Ti5** und **Ti6** mit Trispentafluorphenylboran.

Die ^{11}B NMR-Spektren (**Ti13**: $\delta = -14.9$ ppm; **Ti14**: $\delta = -14.4$ ppm) und ^{19}F NMR-Spektren (**Ti13**: $\delta = -167.9, -165.4, -133.1$ ppm; **Ti14**: $\delta = -168.8, -163.9, -132.5$ ppm) bestätigen, dass eine Abstraktion der Methylgruppe und damit die Entstehung des Methylborates erfolgt ist. Zur weiteren Charakterisierung der Verbindungen wurden ^{31}P NMR-Spektren aufgenommen, wobei die erhaltenen chemischen Verschiebungen lediglich im Fall der Verbindung **Ti13** zugeordnet werden konnten (s. Abbildung 20).

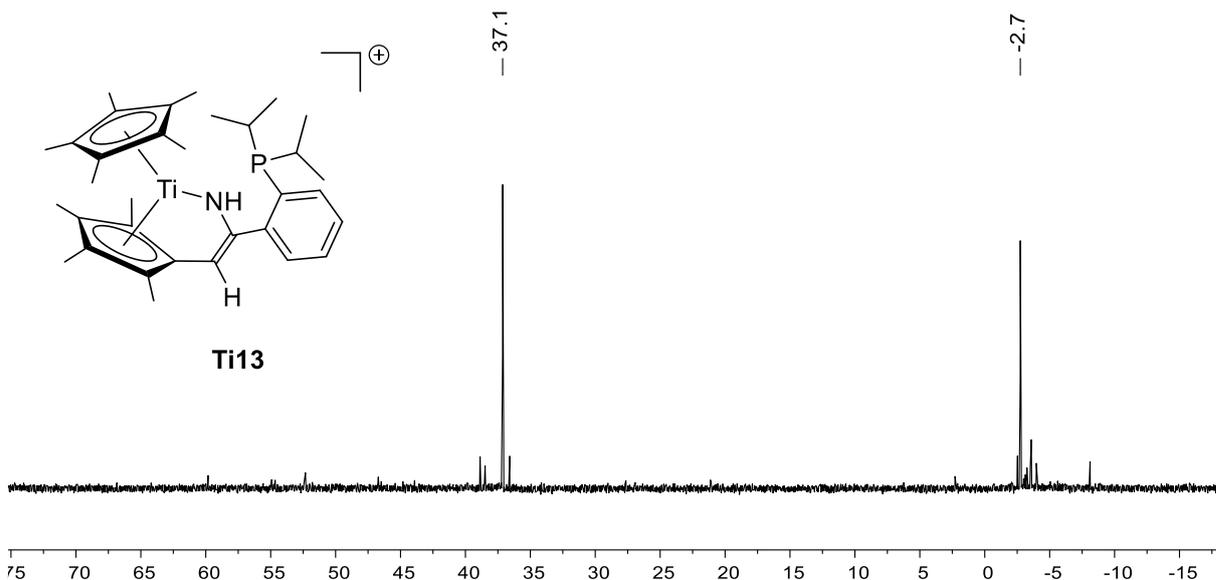
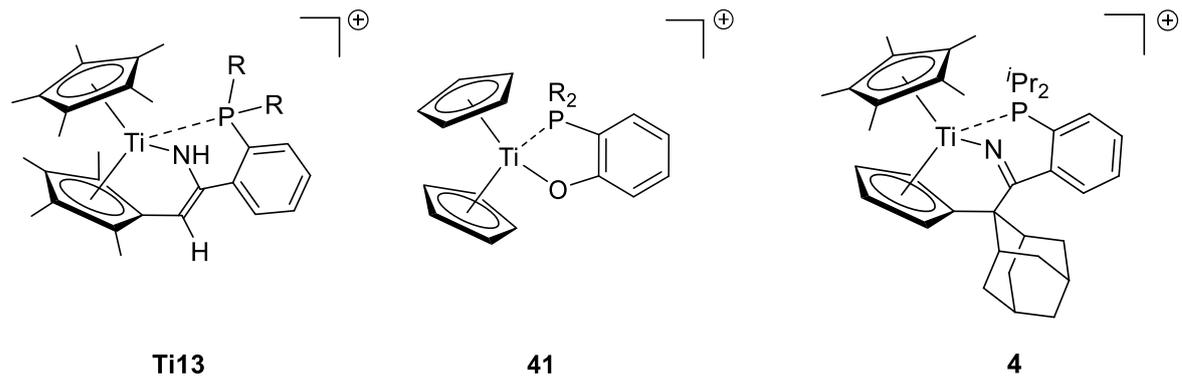


Abbildung 20: ^{31}P NMR-Spektrum (202.4 MHz, 305 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{B}$) der Verbindung **Ti13** (A: $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$).

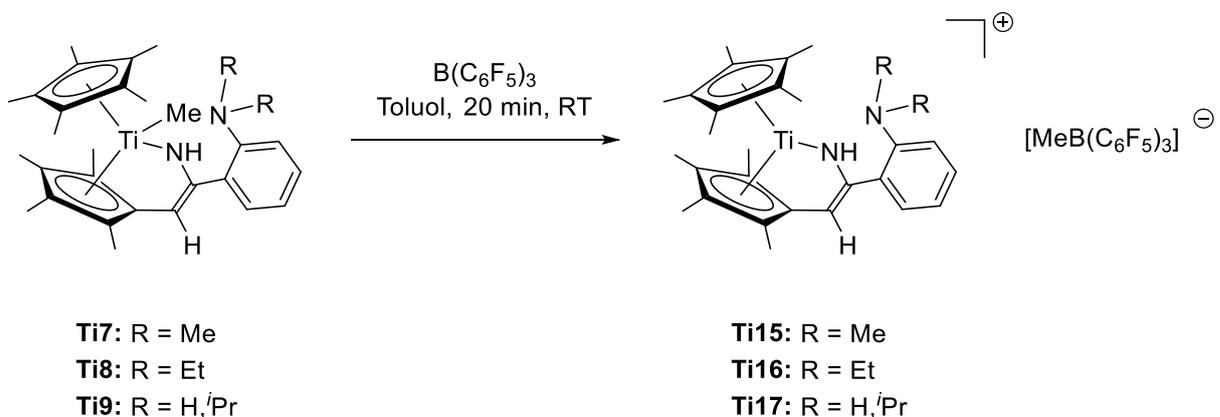
Das ^{31}P NMR-Spektrum zeigt zwei Signale, wobei das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -2.7$ ppm dem Insertionsprodukt **Ti5** zugeordnet werden kann. Das zweite Signal liegt im Tieffeldbereich des Spektrums bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 37.1$ ppm. Die starke Tieffeldverschiebung des Signals deutet eine Koordination des Phosphoratoms an das positiv geladene Titanzentrum an.²⁴ Die Koordination des Phosphoratoms an das Titanzentrum kann, im Vergleich zu anderen kationischen Komplexen, als schwach eingestuft werden (s. Schema 46).



Schema 46: Kationische Titankomplexe mit einem potentiell bidentatem Ligandensystem und deren ^{31}P NMR-Verschiebung durch Koordination an das Metallzentrum.

Die chemische Verschiebung des Signals im ^{31}P NMR-Spektrum ist geringer, als in den kationischen Komplexen **41** und **4**. Daraus folgt, dass die Koordination des Phosphoratoms an das Titanzentrum im kationischen Komplex **Ti13** deutlich geringer ist, als in den Vergleichsverbindungen **41** und **4**. Aufgrund der schnellen Zersetzung der Verbindungen **Ti13** und **Ti14** kann die Koordination als so gering beschrieben werden, dass keine ausreichende Stabilisierung des kationischen Zentrums erfolgt.

Analog zu den dargestellten Ergebnissen, wurden die Insertionsprodukte **Ti7-Ti9** durch Umsetzung mit Trispentafluorphenylboran dargestellt. Dabei wurde untersucht, ob die Stabilität der kationischen Komplexe **Ti15-Ti17** denen der *N,P*-substituierten Titankomplexe **Ti13** und **Ti14** gleicht oder eine Ähnlichkeit zu dem Dimer **Ti11** vorliegt. Die Insertionsverbindungen **Ti7-Ti9** wurden mit Trispentafluorphenylboran 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (s. Schema 47). Dabei konnten große Reaktivitätsunterschiede der synthetisierten kationischen Komplexe beobachtet werden.



Schema 47: Synthese der kationischen Titankomplexe **Ti15-Ti17** durch Umsetzung der Insertionsprodukte **Ti7-Ti9** mit Trispentafluorphenylboran.

Der Titankomplex **Ti15** ist im Vergleich zu den Verbindungen **Ti16** und **Ti17** am stabilsten. Von den Verbindungen **Ti16** und **Ti17** konnten lediglich über die ^{11}B und ^{19}F NMR-Spektren die Bildung des Methylborates bewiesen werden. Dadurch kann der Erhalt eines kationischen Komplexes bestätigt werden, der durch die hohe Reaktivität und der damit einhergehenden Instabilität nicht näher charakterisiert werden konnte. Die Verbindung **Ti15** konnte über ein ^1H NMR-Spektrum charakterisiert werden (s. Abbildung 21).

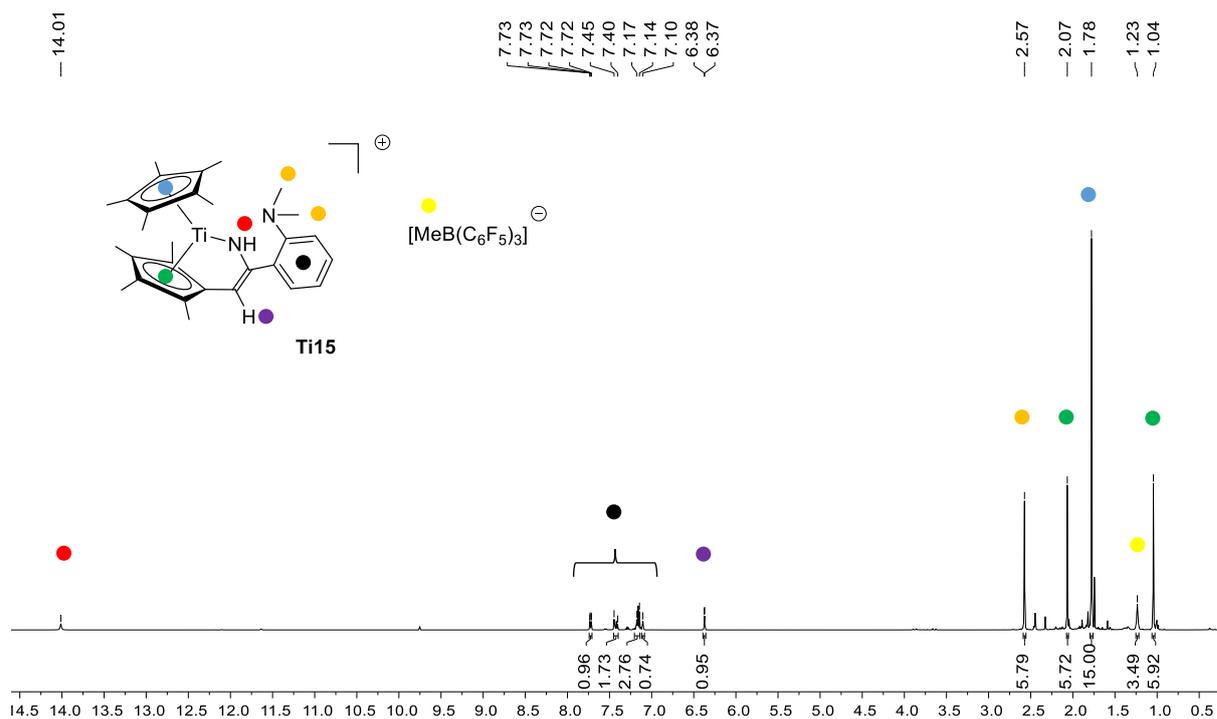


Abbildung 21: ^1H NMR-Spektrum (300 MHz, 305 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$) der Verbindung **Ti15**.

In dem ^1H NMR-Spektrum sind bereits erste Verunreinigungen zu erkennen, die auf die spätere Zersetzung der Verbindung zurückzuführen sind. Charakteristisch für die Verbindung ist das weit in das Tieffeld verschobene Proton der NH-Funktion bei $\delta = 14.01$ ppm, das über ein $^1\text{H},^{15}\text{N}$ HMQC-Spektrum zugeordnet werden konnte. Das Proton am C_{exo} -Atom wird durch das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.37$ ppm beschrieben. Der Erhalt des Methylborats kann einwandfrei durch die ^{11}B NMR-Spektren ($\delta = -14.0$ ppm) und ^{19}F NMR-Spektren (-166.0 , -163.6 , -131.2 ppm) bewiesen werden.

Die erhaltenen Parameter liegen in guter Übereinstimmung zu dem kationischen Komplex **Ti11** (s. Tabelle 7).

Tabelle 7: Ausgewählte chemische Verschiebungen der kationischen Komplexe **Ti11** und **Ti15** in ppm (RT, C₆D₅Br).

	Ti15	Ti11
δ (¹ H) C _{exo} H	6.37	6.63
δ (¹ H) NH	14.01	14.45
δ (¹ H) C ₅ (CH ₃) ₄	1.04, 2.07	0.83, 1.92
δ (¹ H) C ₅ (CH ₃) ₅	1.78	1.72
δ (¹ H) BCH ₃	1.23	1.09
δ (¹⁵ N) NH	366.4	351.5

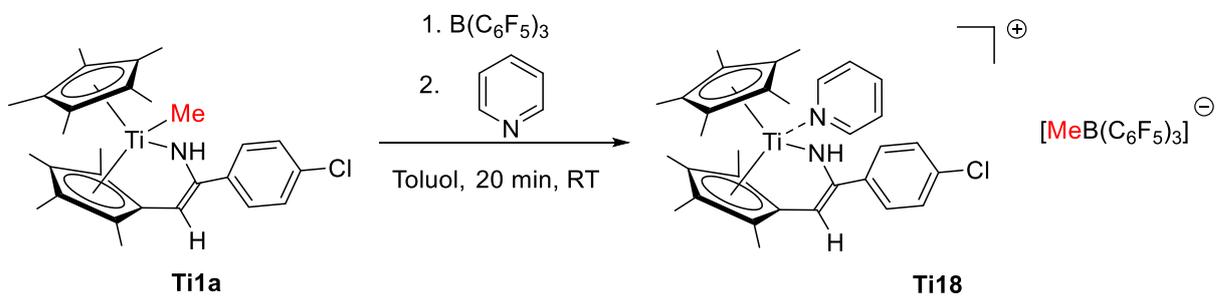
Eine Auswertung des ¹³C NMR-Spektrums war nicht möglich, da bereits eine Vielzahl an Signalen der beginnenden Zersetzung des Komplexes detektiert wurden und dadurch eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht mehr möglich war.

Die Stabilität der kationischen Komplexe steht in einem engen Zusammenhang mit den gewählten Liganden. Je größer der Substituent am Stickstoffatom des Aminobenzonitrils gewählt wird, umso geringer ist die Stabilität dieses kationischen Komplexes.

Alle bisher synthetisierten kationischen Komplexe zeichnet eine hohe Reaktivität, die mit einer schnellen Zersetzung einhergeht. Die geplante zusätzliche Koordination des Heteroatoms an das Metallzentrum kann deshalb ausgeschlossen werden.

3.3.4 Stabilisierung der kationischen Titankomplexe durch eine Base

Die hohe Reaktivität und die damit einhergehende Zersetzung der kationischen Komplexe kann auf eine fehlende Stabilisierung des kationischen Zentrums zurückgeführt werden. Deshalb sollte durch den Zusatz eines Donormoleküls das kationische Zentrum stabilisiert werden. Tetrahydrofuran konnte dabei nicht eingesetzt werden, da dieses sofort Polymerisationsreaktionen eingeht. Deshalb wurde Pyridin als Donormolekül gewählt. Um eine Adduktbildung der Base mit Trispentafluorphenylboran auszuschließen, wurde dem Reaktionsgemisch erst nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten Pyridin (1.0 eq) tropfenweise hinzugefügt. (s. Schema 48).



Schema 48: Synthese des Pyridin-stabilisierten kationischen Komplex **Ti18**.

Nachdem die Reaktionslösung 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte das Produkt **Ti18** in einer Ausbeute von 87% erhalten werden. In der nachfolgenden Abbildung ist das ^1H NMR-Spektrum der Verbindung **Ti18** dargestellt.

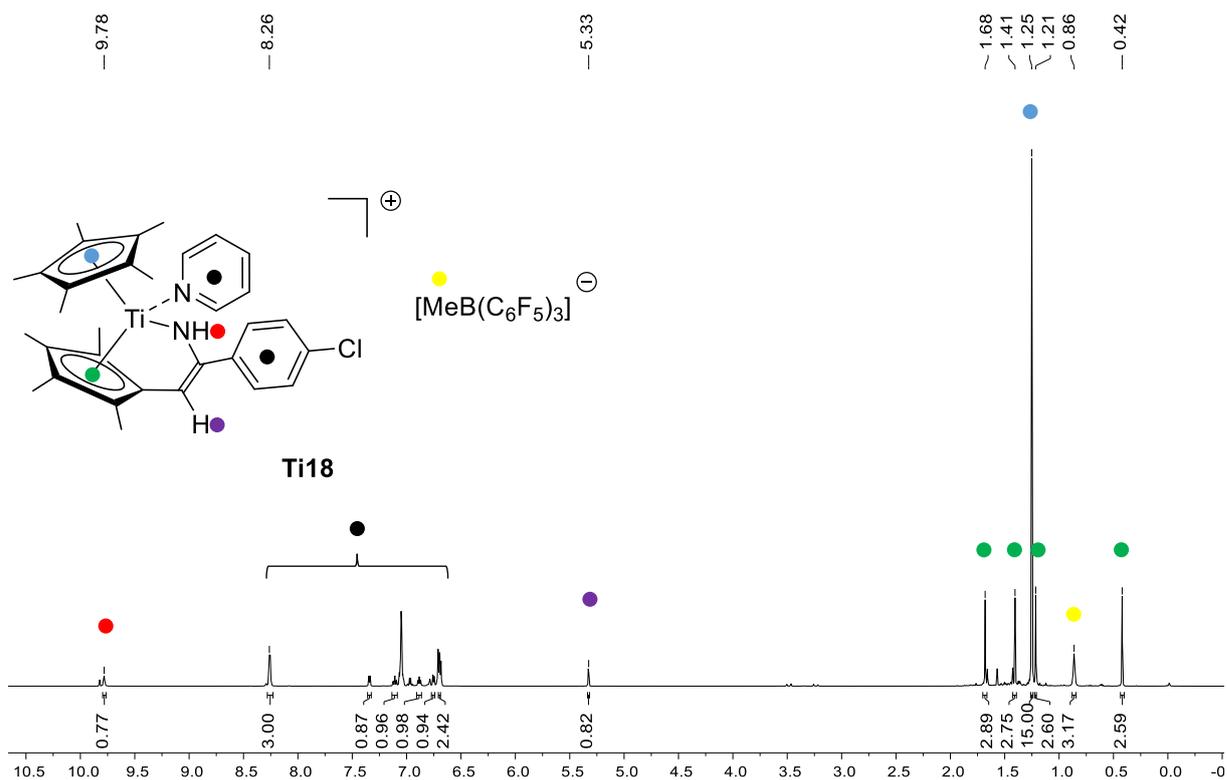
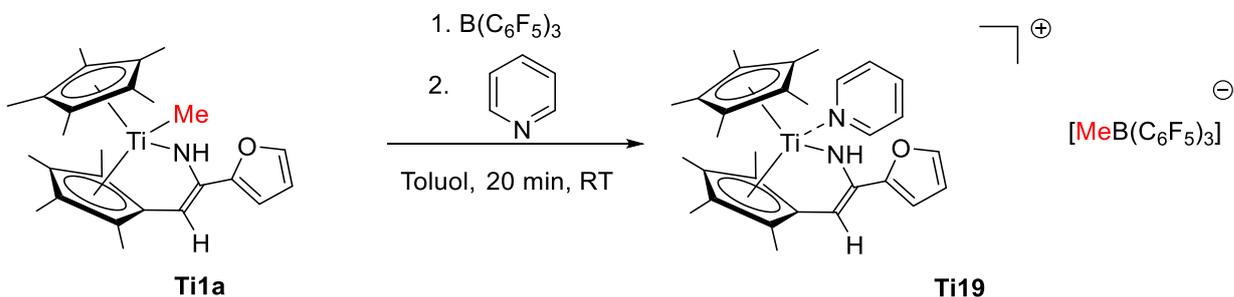


Abbildung 22: ^1H NMR-Spektrum (300 MHz, 305 K, Brombenzol- d_6) der Verbindung **Ti18**.

Das ^1H NMR-Spektrum zeigt in einem sehr geringen Prozentsatz das durch den 1,3-H-Shift entstandene Produkt **Ti10a**, da das Pyridin erst nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten dazugegeben worden ist. Auch nach längerer Messzeit kann keine weitere Veränderung des NMR-Spektrums beobachtet werden, sodass durch die Koordination der Base an das kationische Zentrum eine Stabilisierung des Komplexes stattgefunden hat. Auffallend ist auch, dass das vorher weit ins Tieffeld verschobene Signal der NH-Funktion (**Ti10**: $\delta = 12.64$ ppm) nun bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 9.78$ ppm liegt. Durch die Besetzung der freien Koordinationsstelle durch die Base sind die $\text{N}(\text{p}\pi) \rightarrow \text{Ti}(\text{d}\pi)$ Wechselwirkungen deutlich schwächer ausgeprägt, als im kationischen Komplex **Ti10**. Die chemische Verschiebung der NH-Einheit liegt im Bereich des Insertionsproduktes **Ti2** ($\delta = 9.46$ ppm) und des kationischen Komplexes **72** ($\delta = 9.63$ ppm). Das Signal des Protons am C_{exo} -Atom ($\delta = 5.33$ ppm) ist als Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz aufgelöst. Im ^{13}C NMR-Spektrum kann für das C_{exo} -Atom eine chemische Verschiebung von $\delta = 106.3$ ppm und für die ehemalige Nitrilfunktion eine chemische Verschiebung von $\delta = 166.5$ ppm ermittelt werden. Im $^1\text{H},^{15}\text{N}$ HMBC-Spektrum liegt die chemische Verschiebung des Stickstoffatoms bei $\delta = 310.0$ ppm und ist damit im Vergleich zum kationischen Komplex ohne Basenstabilisierung um $\delta = 30.0$ ppm in das Hochfeld verschoben, gleichzeitig im Vergleich zum Insertionsprodukt **Ti1a** ($\delta = 252.3$ ppm) deutlich in das Tieffeld verschoben. Das ^{19}F NMR-Spektrum und das ^{11}B NMR-Spektrum bestätigen den Erhalt des Methylborates als Anion. Neben dem eben beschriebenen kationischen Titankomplex **Ti18** konnte analog ein weiterer

Komplex durch die Stabilisierung mit Pyridin als Base eindeutig charakterisiert werden (s. Schema 49).



Schema 49: Synthese des Pyridin-stabilisierten kationischen Komplex **Ti19**.

Der kationische Komplex **Ti19** konnte in einer experimentell bestimmten Ausbeute von 72% erhalten werden. In der nachfolgenden Abbildung 23 ist das ^1H NMR-Spektrum der Verbindung **Ti19** dargestellt.

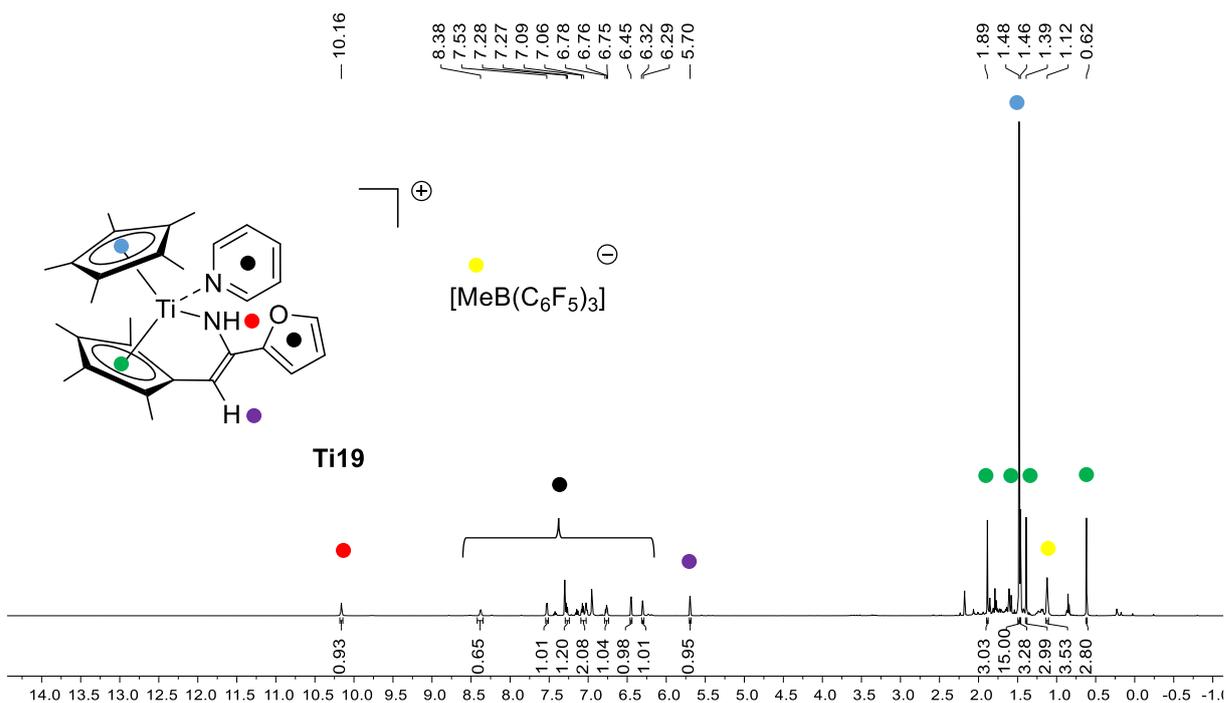


Abbildung 23: ^1H NMR-Spektrum (300 MHz, 305 K, Brombenzol- d_6) der Verbindung **Ti19**.

Der kationische Komplex **Ti19** ist durch die Pyridinanlagerung mehrere Tage in Lösung stabil. Weiterhin ist durch Besetzung der freien Koordinationsstelle durch das Pyridin eine signifikante Hochfeldverschiebung des Signals der NH-Funktion ($\delta = 10.16$ ppm) im Vergleich zum kationischen Komplex **Ti11** ($\delta = 14.45$ ppm) zu beobachten. Gleichzeitig liegt die chemische Verschiebung in guter Übereinstimmung mit dem Insertionsprodukt **Ti3** ($\delta = 9.46$ ppm). Diese Hochfeldverschiebung ist auch für das Signal im ^{15}N -Spektrum zu beobachten ($\delta = 301.6$ ppm;

Ti12: $\delta = 338.7$ ppm). Zum Vergleich sind in der nachfolgenden Tabelle 8 die wichtigsten Parameter der beiden Donor-stabilisierten kationischen Komplexe **Ti18** und **Ti19** aufgelistet.

Tabelle 8: Ausgewählte chemische Verschiebungen der kationischen Komplexe **Ti18** und **Ti19** in ppm (RT, C₆D₅Br).

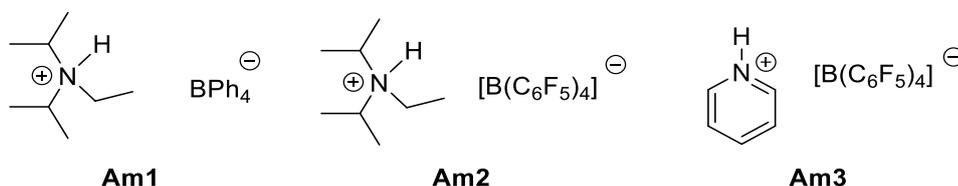
	Ti18	Ti19
δ (¹ H) C ₅ (CH ₃) ₄	0.42, 1.21, 1.41, 1.48	0.62, 1.39, 1.46, 1.89
δ (¹ H) C ₅ (CH ₃) ₅	1.25	1.48
δ (¹ H) B(CH ₃)	0.86	1.12
δ (¹ H) C _{exo} H	5.33	5.70
δ (¹ H) NH	9.78	10.16
δ (¹³ C) B(CH ₃)	10.9	10.7
δ (¹³ C) C _{exo} H	106.3	103.5
δ (¹³ C) CNH	166.5	157.5
δ (¹⁵ N) NH	310.0	301.6

Die Stabilisierung der kationischen Komplexe durch Pyridin kann durch die diskutierten Parameter bewiesen werden. Die Entstehung des Anions kann zusätzlich durch die ¹¹B und ¹⁹F NMR-Spektren bestätigt werden. Die kationischen Komplexe **Ti13**, **Ti14** und **Ti15-Ti17** konnten nicht durch Pyridin stabilisiert werden, da die Zersetzungsreaktionen zu schnell ablaufen, um eine Koordination möglich zu machen.

3.3 Synthese kationischer Zirconiumkomplexe mit Brönstedsäuren

Neben der Synthese kationischer Komplexe durch Umsetzung mit Lewissäuren, sind Brönstedsäuren ebenso in der Lage durch Protonenübertragung kationische Komplexe zu generieren. Zum Einsatz kommen in der Metallorganik häufig Ammoniumsalze, die durch Übertragung eines Protons auf eine Methyl- bzw. Phenylgruppe Methan oder Benzol generieren, die leicht aus der Reaktionslösung zu entfernen sind. Wie im Kapitel 2.2 bereits beschrieben, koordiniert das entstehende Amin dabei häufig an das kationische Metallzentrum und setzt damit dessen Aktivität herab. Deshalb werden häufig sterisch anspruchsvolle Amine eingesetzt. Ein klassischer Vertreter hierfür ist Diisopropylethylamin (HÜNIG Base), da aufgrund der sterischen Abschirmung keinerlei Koordination mit einem Metallzentrum möglich ist. Mögliche Auswirkungen einer Koordination des Amins auf die Stabilität der kationischen Zirconiumkomplexe sollten untersucht werden. Deshalb wurde zum einen die Hünig Base (**Am1/Am2**) eingesetzt, die aufgrund ihres hohen sterischen Anspruchs keinerlei Koordination

mit dem Metallzentrum eingehen kann. Bei der Umsetzung mit dem Ammoniumsalz **Am3** entsteht Pyridin, das wiederum gut an das Zirconiumzentrum koordinieren kann.

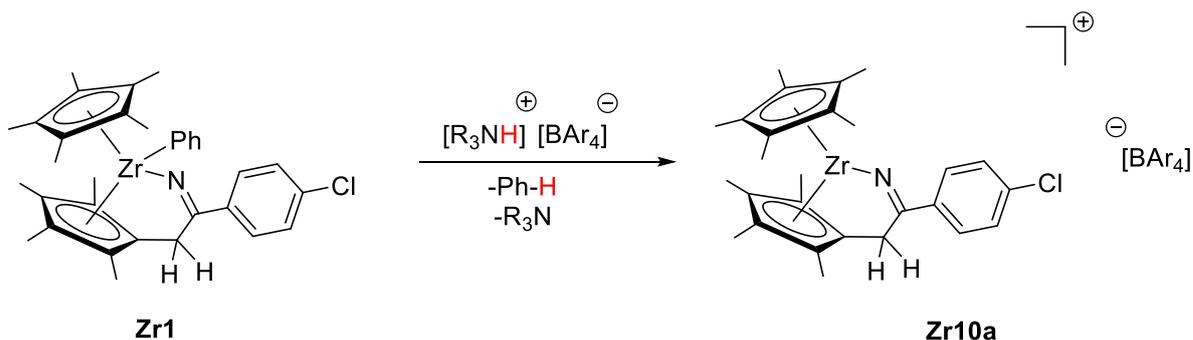


Schema 50: Eingesetzte Ammoniumsalze für die Synthese der kationischen Zirconiumkomplexe.

Neben einer möglichen Koordination des Amins an das Metallzentrum wurden auch die Eigenschaften des Anions untersucht. Das perfluorierte Anion ist im Vergleich zum Tetraphenylborat das weniger koordinierende Anion.

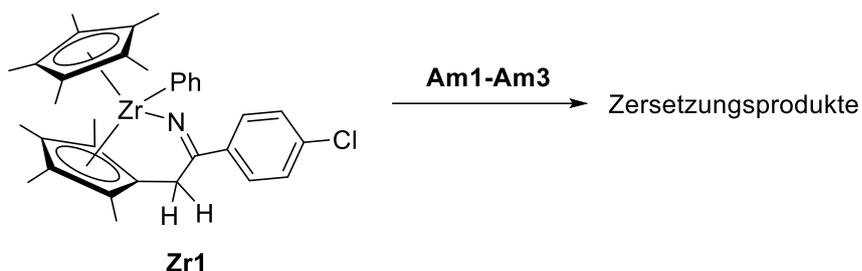
3.3.1 Synthese kationischer Zirconiumkomplexe durch Umsetzung der Insertionsprodukte **Zr1-Zr9**

Analog zu den synthetisierten kationischen Titankomplexen, die durch die Abstraktion der Methylgruppe dargestellt werden konnten, sollten die Zirconiumbasierten Insertionsprodukte durch Abstraktion des Phenylsubstituenten synthetisiert werden. Hierfür wurden die Insertionsprodukte **Zr1-Zr9** mit dem jeweiligen Ammoniumsalz **Am1-Am3** zur Reaktion gebracht. Unter Abspaltung von Benzol sollte dann ein kationischer Komplex synthetisiert werden (s. Schema 51).



Schema 51: Geplante Syntheseroute zur Darstellung der kationischen Zirconiumkomplexe am Beispiel des Insertionsproduktes **Zr1**.

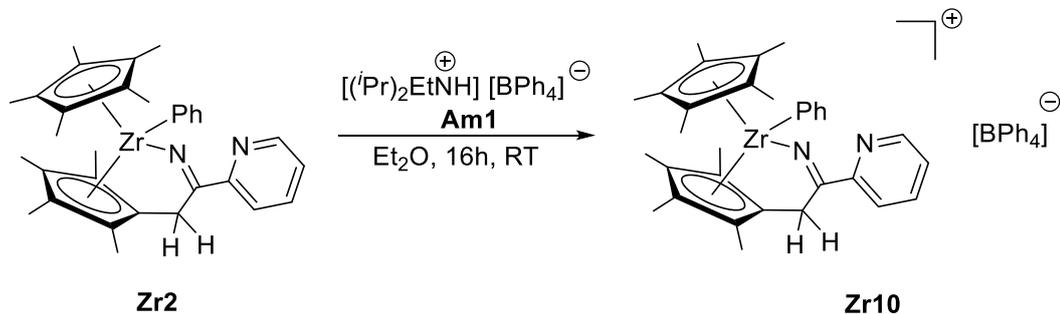
Anders als erwartet, konnte nur bei einem Beispiel die Abspaltung von Benzol beobachtet werden. Ansonsten wurde die Übertragung eines Protons vom Ammoniumsalz auf das Stickstoffatom der ehemaligen Nitrilfunktion beobachtet (s. Schema 53). Bei der Umsetzung des Insertionsproduktes **Zr1** mit den jeweiligen Ammoniumsalzen konnten NMR spektroskopisch lediglich Zersetzungsprodukte beobachtet werden (Schema 52).



Schema 52: Versuchte Umsetzung des Insertionsproduktes **Zr1** mit Ammoniumsalzen.

3.3.1.1 Synthese des kationischen Zirconiumkomplexes **Zr10**

Die Umsetzung der Insertionsprodukte **Zr2** und **Zr3** mit den Ammoniumsalzen führte zu unterschiedlichen Ergebnissen. Der Zirconiumkomplex **Zr2** wurde mit dem Ammoniumsalz **Am1** 16h bei Raumtemperatur in Diethylether gerührt und konnte anschließend als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 90% und einem Zersetzungspunkt von 110 °C erhalten werden (s. Schema 53).



Schema 53: Synthese des kationischen Komplexes **Zr10** durch Umsetzung des Insertionsproduktes **Zr2** mit dem Ammoniumsalz **Am1**.

Anders als erwartet konnte keine Übertragung des Protons auf die Phenylgruppe beobachtet werden. Durch die 1H bzw. ^{13}C NMR-Spektren lässt sich stattdessen die Übertragung des Protons auf das Stickstoffatom beobachten (s. Abbildung 24).

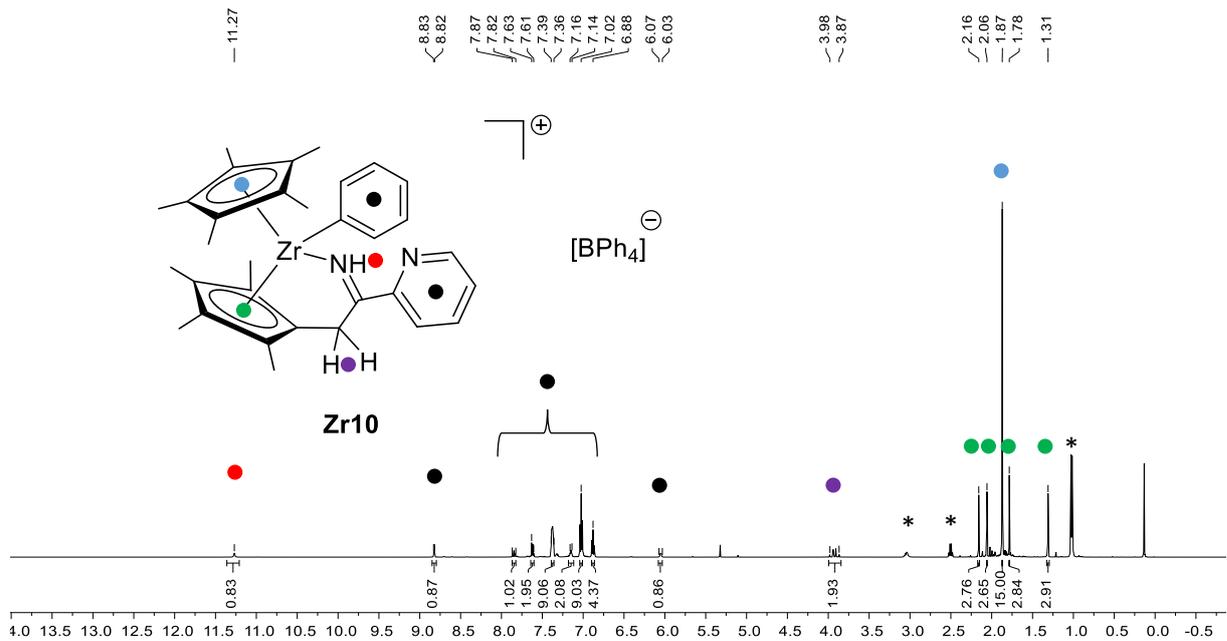


Abbildung 24: ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, 305 K, CD_2Cl_2) der Verbindung **Zr10** (* Diisopropylethylamin).

Das an das Stickstoffatom gebundene Proton ($\delta = 11.27$ ppm) zeigt im ^1H NMR-Spektrum ein weit ins Tieffeld verschobenes Signal. Diese im Vergleich zum Insertionsprodukt **Zr2** deutliche Tieffeldverschiebung der NH-Funktion kann durch $\text{N}(\text{p}\pi) \rightarrow \text{Zr}(\text{d}\pi)$ Wechselwirkungen begründet werden, die zu einer Entschirmung des Wasserstoffatoms am Stickstoffatom führt. Die gleiche Wechselwirkung führt im ^{13}C NMR-Spektrum zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung des Signals der $\text{C}_q=\text{NH}$ -Einheit ($\delta = 202.6$ ppm). Das *ipso*-Kohlenstoffatom des Phenylsubstituenten ($\delta = 196.9$ ppm) liegt (vgl. Abbildung 25), wie im Edukt (**Zr2**: $\delta = 195.1$ ppm) im gleichen chemischen Verschiebungsbereich. Anhand der diskutierten Parameter kann die Übertragung des Protons vom Ammoniumsalz auf das Stickstoffatom eindeutig beschrieben werden.

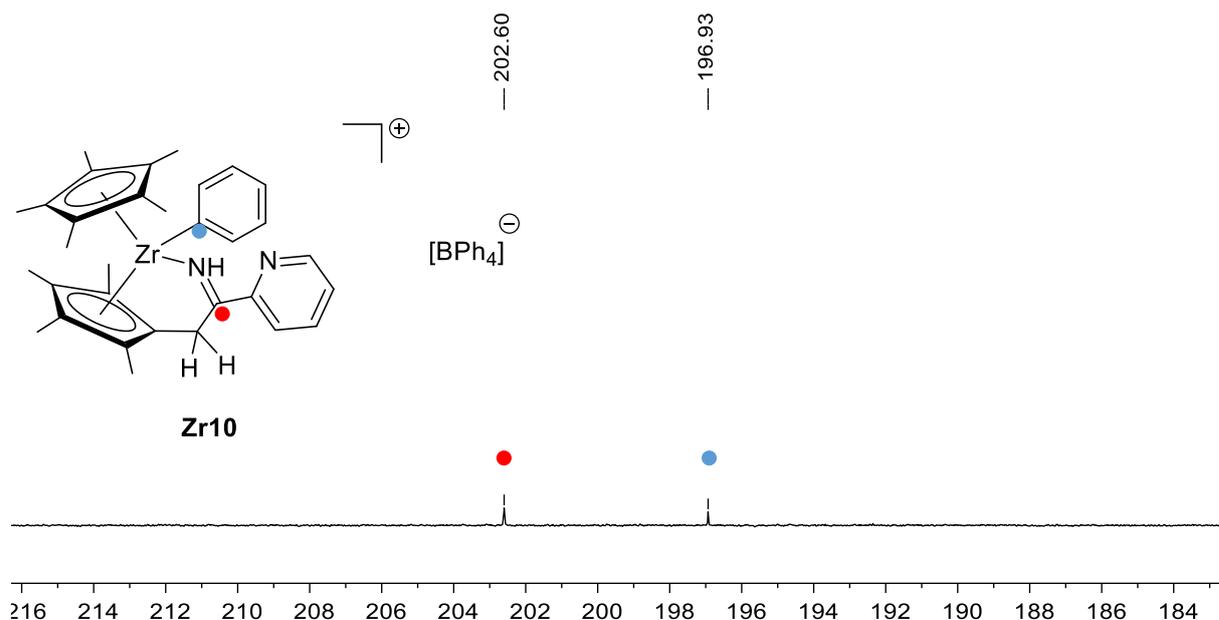


Abbildung 25: Ausschnitt aus dem ^{13}C NMR-Spektrum (126 MHz, 305 K, CD_2Cl_2) des Komplex **Zr10**.

Auch ein 1,3-H-Shift des Wasserstoffatoms vom C_{exo} -Atom zum Stickstoffatom kann ausgeschlossen werden, da die Methyleninheit des Komplexes **Zr10** weiterhin in den ^1H ($\delta = 3.87, 3.98$ ppm) und ^{13}C NMR-Spektren ($\delta = 32.3$ ppm) zu identifizieren ist.

Die Übertragung des Protons auf das Stickstoffatom kann weiterhin durch ^{15}N Spektroskopie bestätigt werden. Im $^1\text{H},^{15}\text{N}$ HMBC-Spektrum ist bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 248.5$ ppm das Signal der NH-Funktion zu erkennen (s. Abbildung 26).

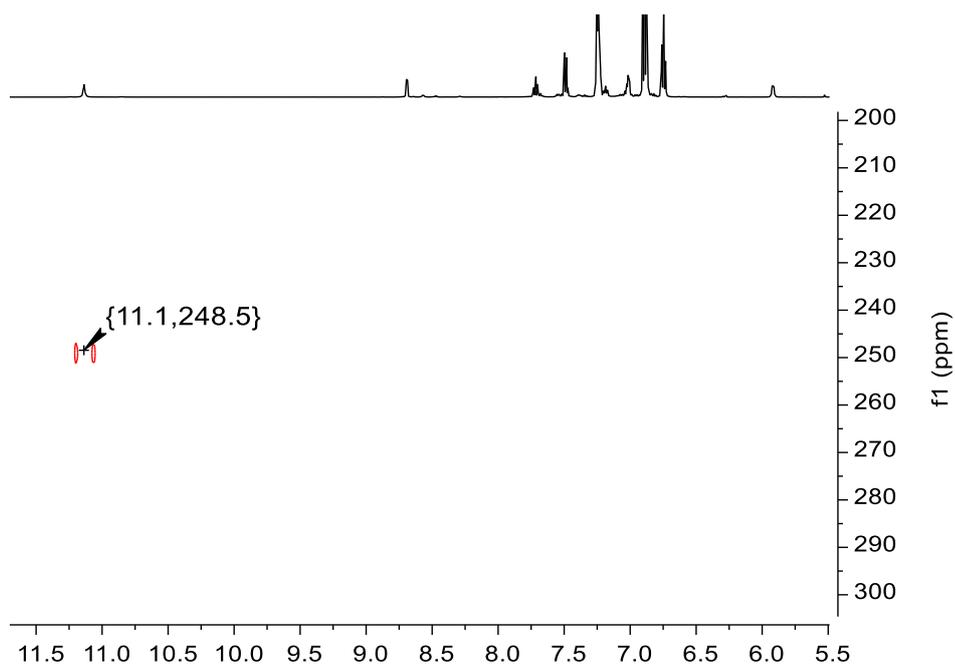
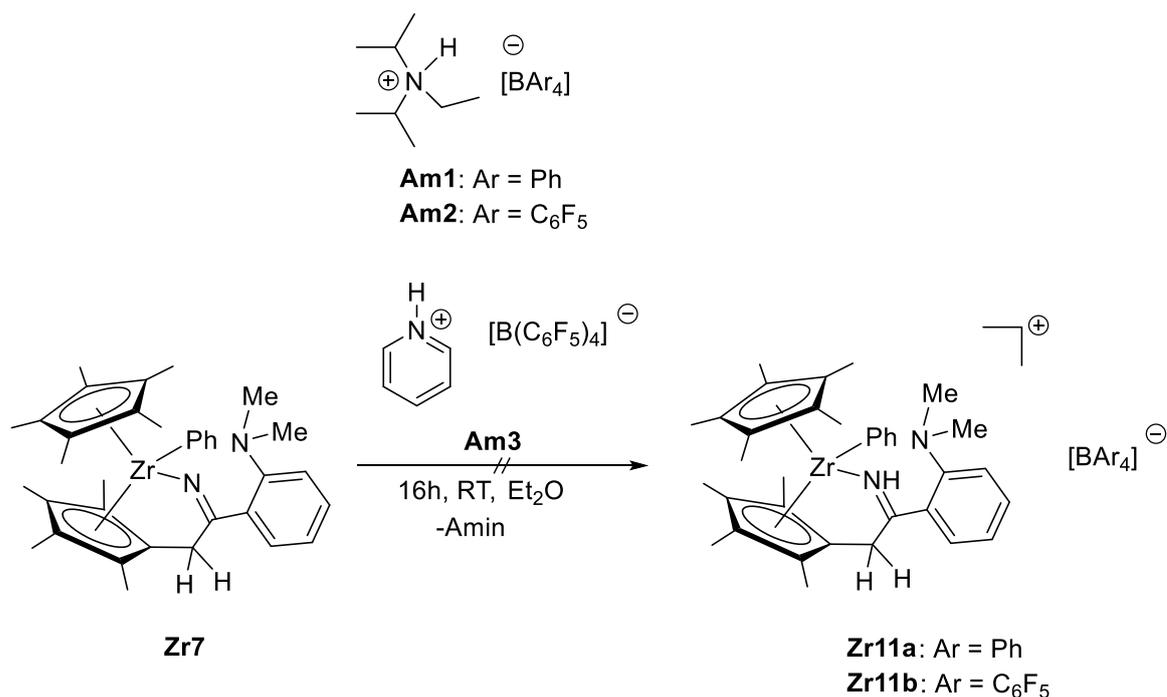


Abbildung 26: $^1\text{H},^{15}\text{N}$ HMBC-Spektrum (51 MHz, 300 K, CD_2Cl_2) des Zirconiumkomplexes **Zr10**.

Umsetzungen des Insertionsproduktes **Zr3** mit den perfluorierten Ammoniumsalzen **Am2** und **Am3** führten zu Produktgemischen, die nicht näher charakterisiert werden konnten. Daraus lässt sich schließen, dass neben der Verwendung des geeigneten Ammoniumsalzes auch das wenig koordinierende Anion eine Rolle spielt. Da Tetraphenylborat im Vergleich zu dem perfluorierten Anion eher Wechselwirkungen mit einem Kation eingeht, kann dies als Begründung für die höhere Stabilität des kationischen Komplexes **Zr10** angenommen werden.

3.3.1.2 Synthese der kationischen Zirconiumkomplexe **Z11-Zr13**

Die im vorherigen Kapitel beschriebene Übertragung des Protons auf das Stickstoffatom der ehemaligen Nitrilfunktion soll in diesem Kapitel auf andere *N,N*-bidentate Substrate übertragen bzw. ermittelt werden, ob eine Variation im Ligandendesign eine Übertragung des Protons auf den Phenylsubstituenten ermöglicht. Bei der Umsetzung des Insertionsproduktes **Zr7** mit den Ammoniumsalzen **Am1-Am3** konnten nicht die kationischen Zirconiumkomplexe **Zr11** synthetisiert werden (s. Schema 54).

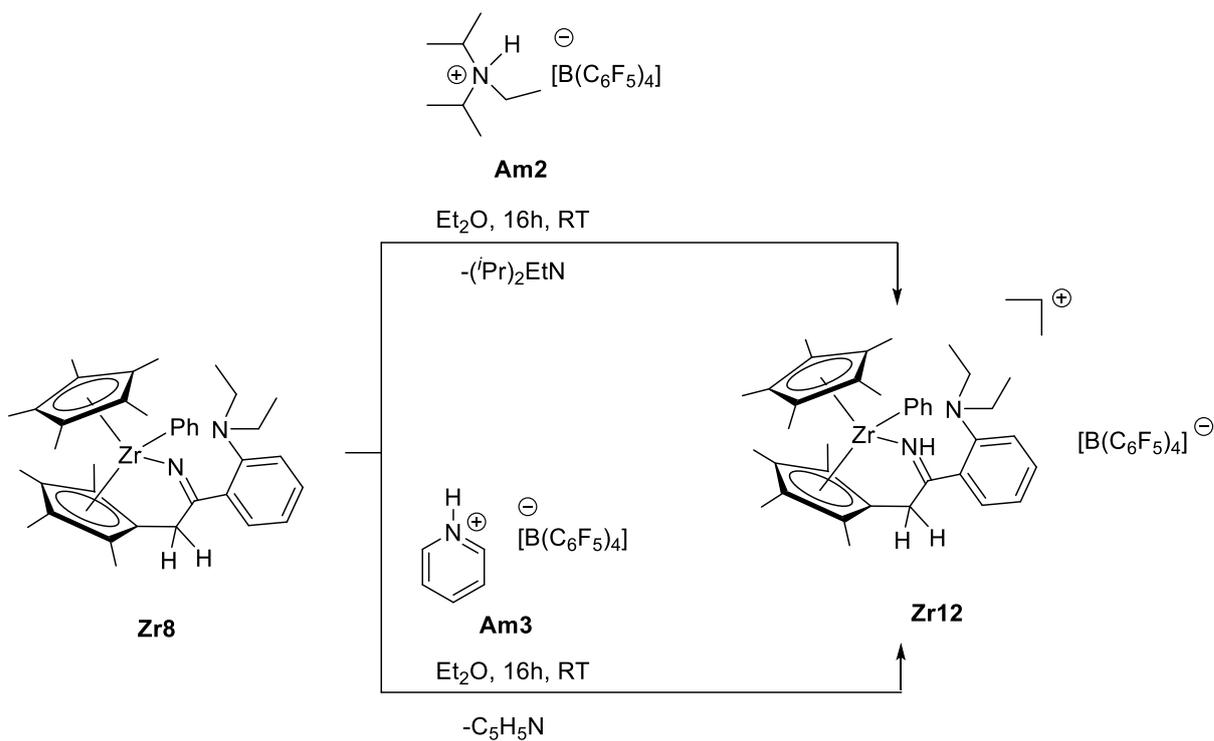


Schema 54: Geplante Synthesestrategie zur Umsetzung der Insertionsprodukte **Zr7-Zr9** mit Ammoniumsalzen.

Unabhängig von der Reaktionszeit konnten NMR spektroskopisch lediglich Zersetzungsprodukte beobachtet werden. Auch eine Variation der Reaktionstemperatur führte nicht zur Detektion der gewünschten Verbindung.

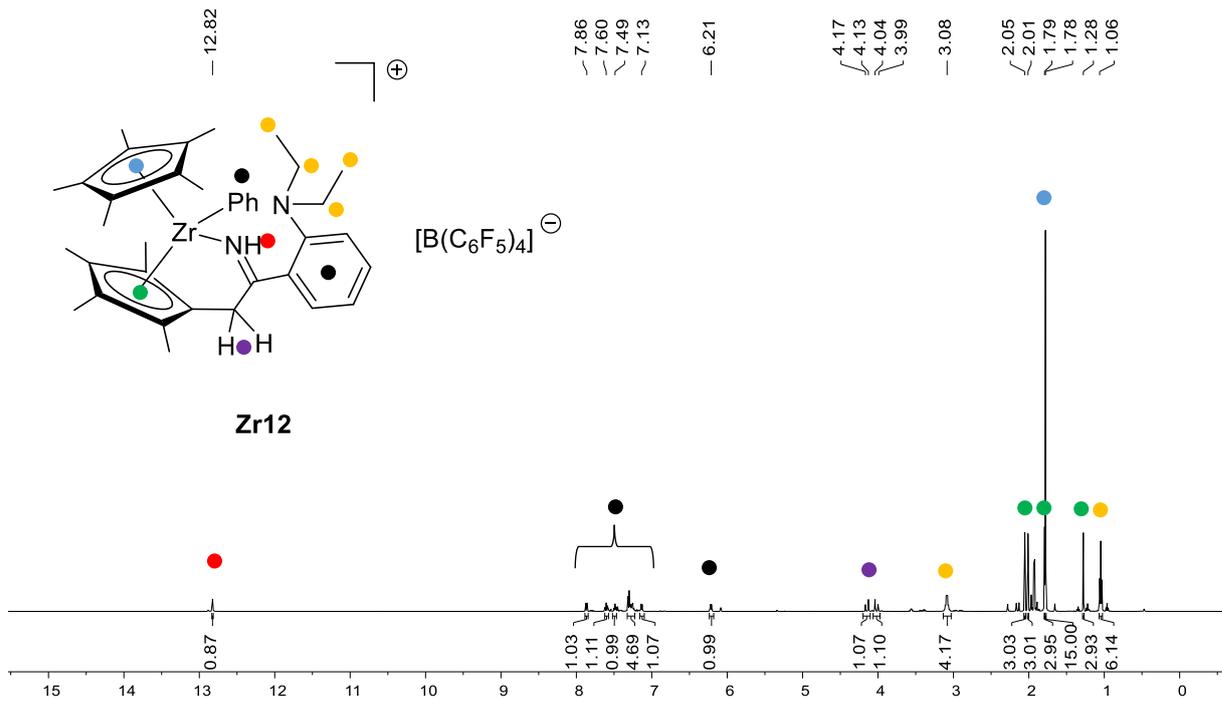
Die Umsetzung des Insertionsproduktes **Zr8** mit dem Ammoniumsalz **Am1** ergab ebenfalls ein Gemisch aus mehreren Produkten. Die Umsetzung des Insertionsproduktes **Zr8** mit den

perfluorierten Ammoniumsalzen **Am2** und **Am3** führte zur Isolierung einer kationischen Verbindung (s. Schema 55).



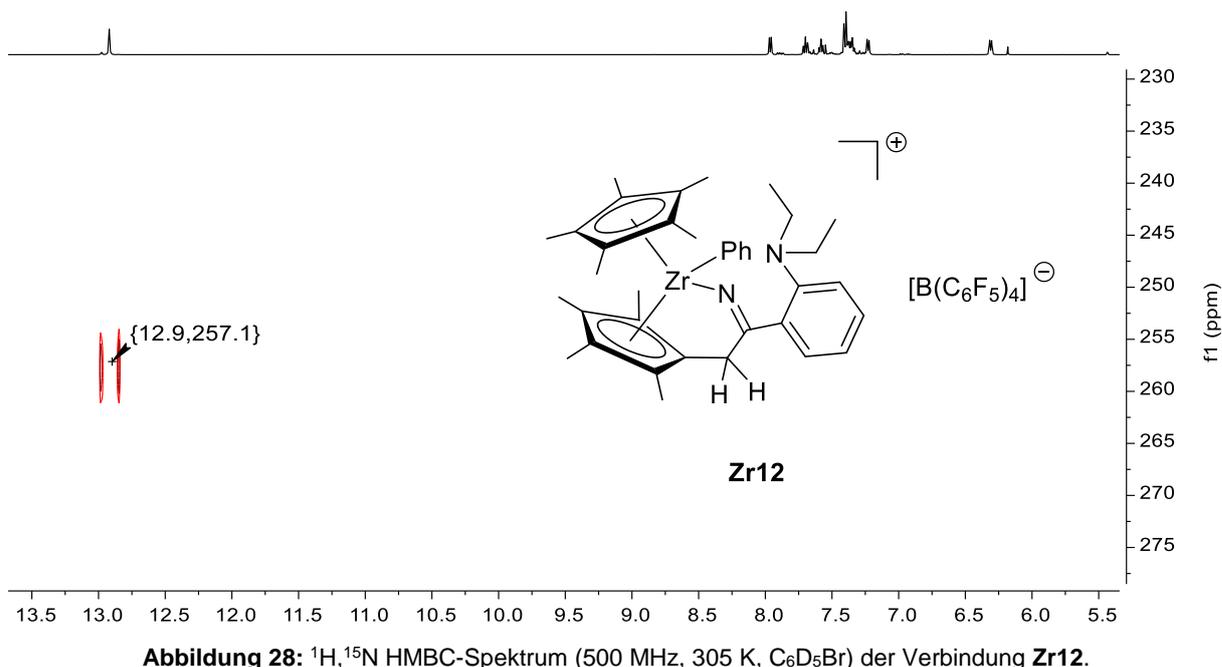
Schema 55: Synthese des kationischen Zirconiumkomplexes **Zr12** durch Umsetzung des Insertionsproduktes **Zr7** mit den Ammoniumsalzen **Am2** und **Am3**.

Der kationische Zirconiumkomplex konnte als hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 92% erhalten werden. In der nachfolgenden Abbildung 27 ist das ¹H NMR-Spektrum der Verbindung **Zr12** dargestellt.



Die durch die Protonierung neu gebildete NH-Funktion liegt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 12.82$ ppm und stimmt damit gut mit dem kationischen Zirconiumkomplex **Zr10** ($\delta = 11.27$ ppm) überein. Die gleichzeitig nicht stattgefundenen Protonierung des Phenylsubstituenten wird im ^1H NMR-Spektrum durch die Signale im aromatischen Bereich beschrieben, vor allem durch das Signal des *ortho*-Wasserstoffatoms des Phenylsubstituenten bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.20$ - 6.21 ppm. Im ^{13}C NMR-Spektrum deutet das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms des Phenylsubstituenten ($\delta = 196.2$ ppm) daraufhin, dass keine Übertragung des Protons stattgefunden hat. Das Signal der $\text{C}_q=\text{NH}$ -Einheit mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 203.6$ ppm kann über ein $^1\text{H},^{13}\text{C}$ HMBC-Spektrum zugeordnet werden und liegt damit in guter Übereinstimmung zu dem kationischen Zirconiumkomplex **Zr10** ($\delta = 202.6$ ppm).

Weiterhin kann über $^1\text{H},^{15}\text{N}$ Korrelationsspektren die Protonenübertragung auf das Stickstoffatom eindeutig beschrieben werden (s. Abbildung 28). Mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 257.1$ ppm stimmt diese gut mit dem kationischen Komplex **Zr10** ($\delta = 248.5$ ppm) überein. Wie beim kationischen Zirconiumkomplex **Zr10** kann auch in diesem Fall ein 1,3-H-Shift entlang der $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$ -Stickstoff-Bindung ausgeschlossen werden, da sowohl im ^1H NMR-Spektrum als auch im ^{13}C NMR-Spektrum das Vorhandensein der Methylengruppe beobachtet werden kann.



In der nachfolgenden Tabelle 9 sind die chemischen Verschiebungen der beiden kationischen Komplexe **Zr10** und **Zr12** vergleichend gegenübergestellt.

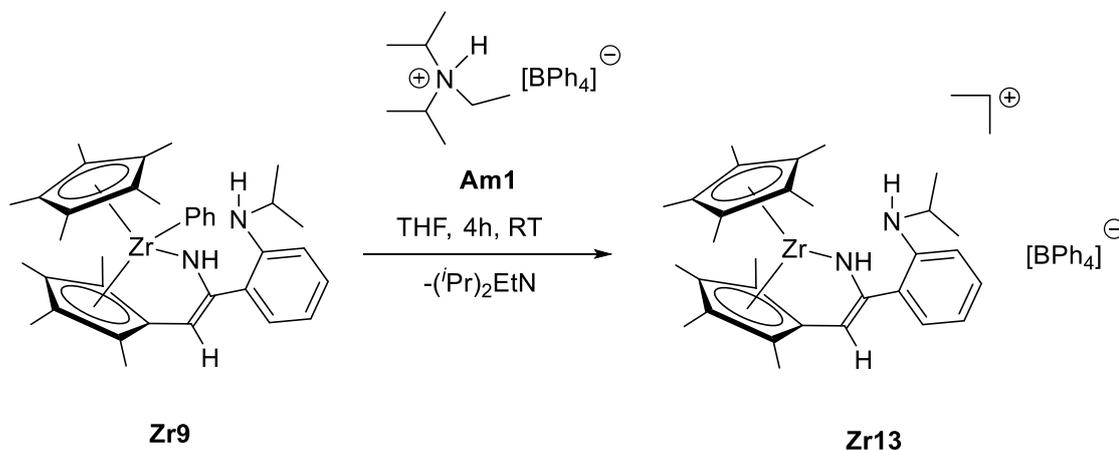
Tabelle 9: Zusammenfassung der wichtigsten NMR spektroskopischen Parameter der kationischen Zirconiumkomplexe **Zr10** und **Zr12** in ppm (RT, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$).

	Zr10	Zr12
δ (^1H) NH	11.27	12.82
δ (^1H) $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$	3.89 und 3.96	4.02 und 4.15
δ (^{13}C) $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$	32.3	34.8
δ (^{13}C) Zr- <i>ipso</i> - C_6H_5	196.9	196.2
δ (^{13}C) $\text{C}_q=\text{NH}$	202.6	203.6
δ (^{15}N) NH	248.5	257.1

Die chemischen Verschiebungen der beiden kationischen Zirconiumkomplexe liegen allesamt in guter Übereinstimmung zueinander. Die diskutierten NMR spektroskopischen Parameter beschreiben eindeutig die Protonenübertragung des Ammoniumsalzes auf das Stickstoffatom. Die Tieffeldverschiebung aller Signale kann durch das Auftreten von $\text{N}_{(\text{P}\pi)} \rightarrow \text{Zr}_{(\text{d}\pi)}$ Wechselwirkungen erklärt werden. Aufgrund der deutlich geringeren Tieffeldverschiebung der Signale in den NMR-Spektren treten diese im Vergleich zu den kationischen Titankomplexen

in deutlich abgeschwächter Form auf. Das wenig koordinierende Anion Tetrakis(pentafluorphenyl)borat wird durch ein Signal im ^{11}B NMR-Spektrum ($\delta = -15.8$ ppm) und drei Signale im ^{19}F NMR-Spektrum ($\delta = -165.7, -161.9$ und -131.3 ppm) beschrieben.

Um einen Protonentransfer auf den Phenylsubstituenten zu realisieren, wurde ein Ligandensystem verwendet, das bereits ein protoniertes Stickstoffatom aufweist. Dafür wurde das Insertionsprodukt **Zr9** mit den Ammoniumsalzen **Am1-Am3** umgesetzt. Hierbei konnte bei der Umsetzung mit dem nicht perfluorierten Ammoniumsalz eine charakterisierbare Verbindung erhalten werden (s. Schema 56). Im Falle der perfluorierten Ammoniumsalze konnten NMR spektroskopisch Zersetzungsprodukte unabhängig von der Reaktionszeit detektiert werden.



Schema 56: Synthese der kationischen Zirconiumkomplexes **Zr13**.

Das Produkt **Zr13** konnte als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 85% erhalten werden. Die NMR-Spektren zeigen einen geringen Prozentsatz an Zersetzungsprodukten. Eine kürzere Reaktionszeit zeigt in den NMR-Spektren einen nicht vollständigen Umsatz der eingesetzten Edukte. Dennoch kann anhand der aufgenommenen Daten einwandfrei der entstandene kationische Komplex nachgewiesen werden. Der Ausschnitt des ^1H NMR-Spektrums zeigt die beiden NH-Einheiten bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 4.66$ ppm und $\delta = 6.25$ ppm. Das weiter ins Tieffeld verschobene Signal ist der NH-Funktion in direkter Nachbarschaft zum Zirconiumatom zugehörig. Während das weiter im Hochfeld befindliche Signal der NH-Funktion des potentiell bidentaten Liganden zugeschrieben werden kann. Direkt neben dieser NH-Funktion ist das Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz des Protons am C_{exo} -Atom zu erkennen (s. Abbildung 29). Die Aufspaltung des Signals als Dublett kommt durch die Kopplung mit der NH-Funktion in direkter Nachbarschaft zum Zirconiumatom zustande.

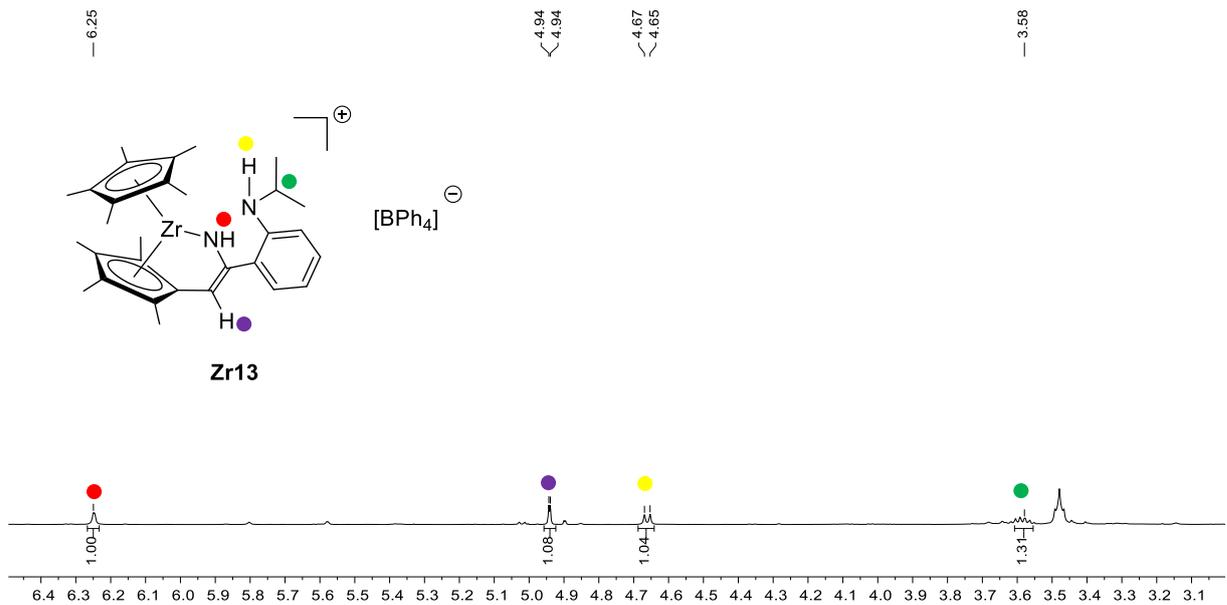
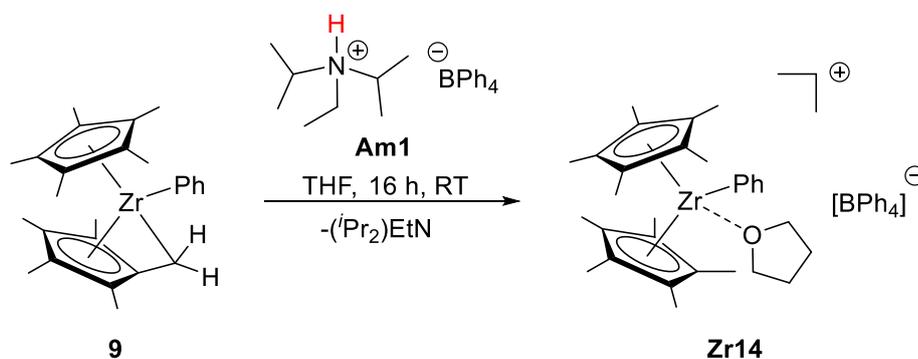


Abbildung 29: Ausschnitt aus dem ^1H NMR-Spektrum (500 MHz, 305 K, $\text{THF-}d_6$) der Verbindung **Zr13**.

Im ^{13}C NMR-Spektrum wird die C_{exoH} -Einheit durch für diese Komplexart typische chemische Verschiebung von $\delta = 95.9$ ppm beschrieben. Im Tieffeld des ^{13}C NMR-Spektrums ($\delta = 202.6$ ppm) ist lediglich ein Signal zu erkennen, das über 2D-Spektren dem ehemaligen Nitril Kohlenstoffatoms zugeordnet werden kann. Daraus folgt, dass der Phenylsubstituent nicht mehr an das Zirconiumatom gebunden ist, da sonst in diesem Bereich des Spektrums ein weiteres Signal vorhanden sein müsste. Demzufolge ist bei der Reaktion durch Protonierung der Phenylgruppe der kationische Komplex **Zr13** entstanden. Im ^{11}B NMR-Spektrum ist genau ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -5.8$ ppm zu erkennen.

3.3.2 Untersuchungen zur direkten Protonierung von Mono(pentafulven)zirconiumkomplexen

In diesem Kapitel der Arbeit wurden die Ammoniumverbindungen als Protonenquellen ausgenutzt, um kationische Komplexe analog zum JORDAN-Kation herzustellen. Da diese nicht durch ein zusätzliches Ligandensystem stabilisiert werden, sollten diese hochelektrophil sein und für eine Vielzahl von Folgereaktionen in Frage kommen. Die Übertragung von Protonen auf das exocyclische Kohlenstoffatom eines Pentafulvenkomplexes durch H-acide Verbindungen konnte in der Arbeitsgruppe BECKHAUS häufig beobachtet werden.⁶⁶ Da Ammoniumverbindungen ebenfalls als H-acide Verbindungen verstanden werden können, sollte die Übertragung des Protons auf das C_{exo}-Atom des Fulvenliganden möglich sein (s. Schema 57). Dabei konnte ausschließlich die Protonierung des Zirconiumkomplexes **9** beobachtet werden. Die analoge Reaktion des Mono(pentafulven)titankomplexes **8** führte zu einem Gemisch aus mehreren Verbindungen.



Schema 57: Synthese des kationischen Zirconiumkomplexes **Zr14**.

Der Komplex **Zr14** konnte in einer Ausbeute von 88% erhalten werden. Sowohl durch NMR spektroskopische Untersuchungen, als auch durch röntgenographische Untersuchungen, konnte eine Stabilisierung des kationischen Komplexes durch Tetrahydrofuran nachgewiesen werden (s. Abbildung 30).

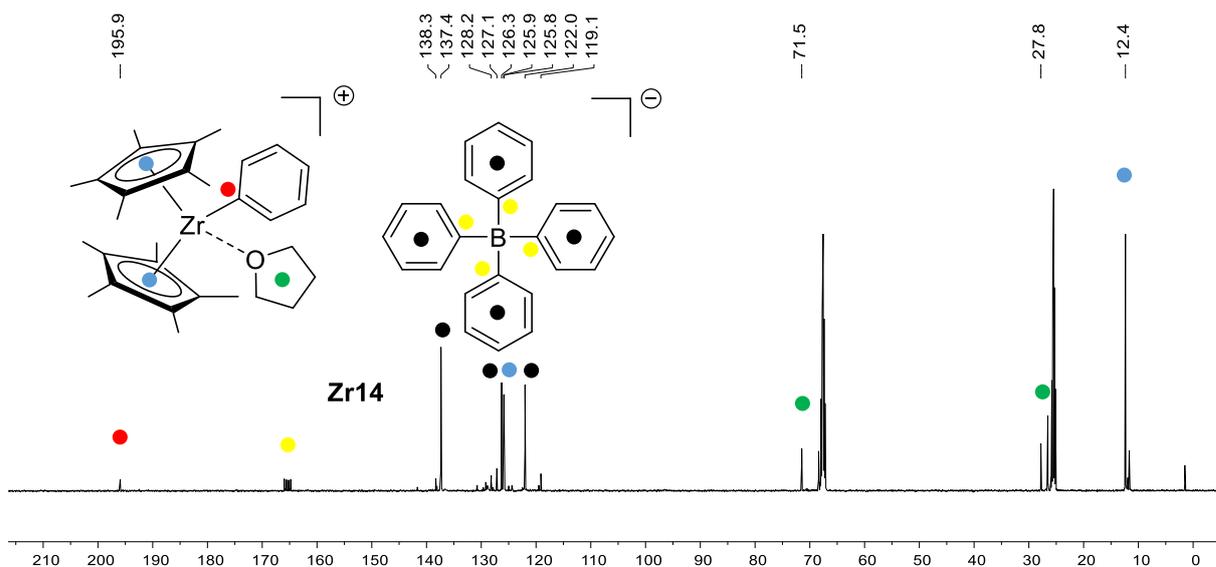


Abbildung 30: ^{13}C NMR-Spektrum (126.0 MHz, 305 K, THF- d_6) des kationischen Komplexes **Zr14**.

Durch die Übertragung des Protons auf das C_{exo} -Atom ist für die beiden Cp^* -Substituenten ein Signal in den NMR-Spektren zu beobachten ($\delta(^{13}\text{C})$: 12.4 ppm; $\delta(^1\text{H})$: 1.74 ppm). Entsprechend ist im ^{13}C NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung zwischen $\delta = 40$ -60 ppm kein Signal für die ehemalige Methyleneinheit zu erkennen. Im Tieffeld des Spektrums bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 195.9$ ppm ist das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatom des Phenylsubstituenten zu beobachten.

Die Struktur des kationischen Komplexes **Zr14** konnte darüber hinaus durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Für die Messung geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten THF-Lösung bei -75°C erhalten werden. Der kationische Komplex **Zr14** kristallisiert in Form gelber Nadeln mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur ist in der nachfolgenden Abbildung 31 dargestellt.

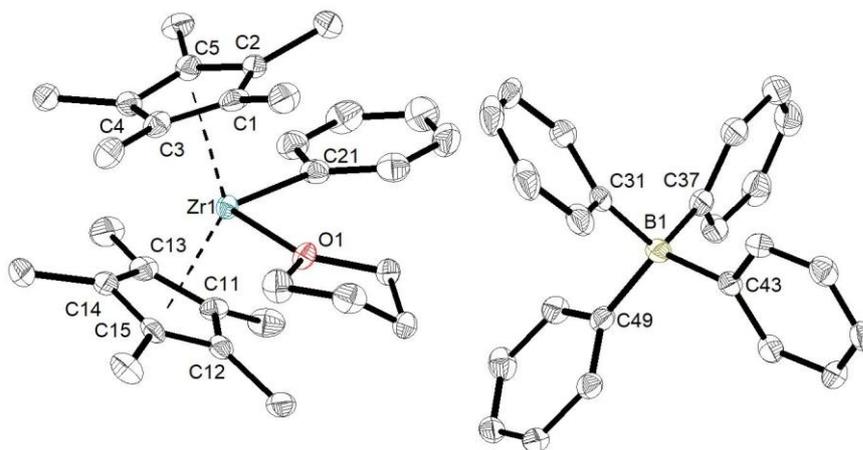


Abbildung 31: Molekülstruktur der Verbindung **Zr14** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Zr1–O1 2.266(2), Zr1–C21 2.301(4), Zr1–Ct1 2.2456, Zr1–Ct2 2.2385, O1–Zr1–C21 101.44(11), Ct1–Zr1–Ct2 136.410, (Ct1 = C1–C5, Ct2 = C11–C15).

Das Zirconiumzentrum ist verzerrt tetraedrisch umgeben, beschrieben durch den Ct1–Zr1–Ct2 Winkel mit 136.41°, sowie dem O1–Zr1–C21 Winkel mit 101.44(11)°.

Die Bindungslänge der Zr–C21 Bindung entspricht mit 2.301(4) Å einer Zr–C-Einfachbindung.⁸² Die Zr–O1-Bindung liegt mit 2.266(2) Å im Bereich einer dativen Bindung.¹⁰ Weiterhin ist aus der Molekülstruktur ersichtlich, dass zwischen Anion und Kation keine Wechselwirkungen vorliegen. Das synthetisierte Kation **Zr14** ist dem JORDAN-Kation **1** strukturell ähnlich. Die wichtigsten Daten sind in der nachfolgenden Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Bindungsparameter des kationischen Zirconiumkomplexes **Zr14** im Vergleich zum Jordan Kation **1** in ° und Å).¹⁰

	Zr14	1
M–C	2.301(4)	2.256(10)
M–O	2.266(2)	2.122(14)
Ct–Zr1–Ct	136.410	129.6
O1–M–C	101.44(11)	97.4(5)

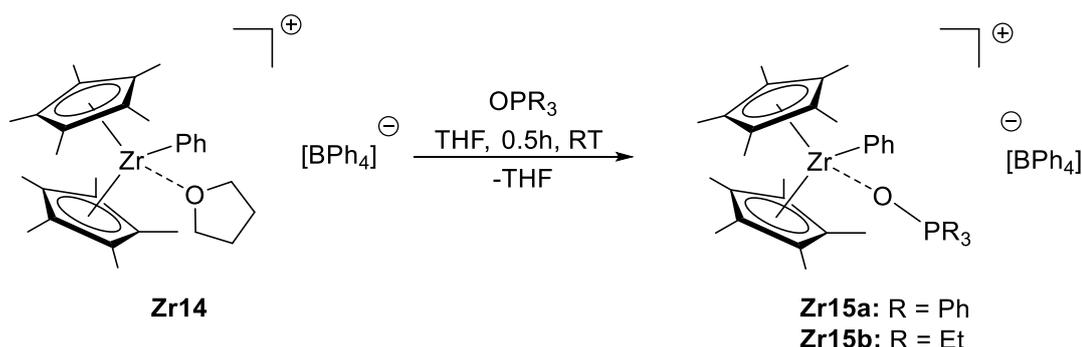
Die Koordination des THF-Moleküls an das Metallzentrum ist im kationischen Komplex **Zr14** schwächer, als im JORDAN-Kation **1**, dies kann durch die längere M–O-Bindung (**Zr14**: 2.266(2) Å, **1**: 2.122(14) Å) im synthetisierten Komplex beschrieben werden. Alle anderen Bindungslängen und -winkel liegen in guter Übereinstimmung zueinander.

Eine analoge Reaktion mit der HÜNIG Base und dem perfluorierten Anion konnte nicht beobachtet werden. Hierbei kam es lediglich zur Zersetzung des Mono(pentafulven)zirconiumkomplexes **9**. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das Tetraphenylborat aufgrund seiner stärker koordinierenden Eigenschaften das kationische Zirconiumzentrum stabilisiert. Sobald ein weniger koordinierendes Anion, wie das perfluorierte Tetraphenylborat eingesetzt wird, ist eine Darstellung des Kations nicht mehr möglich.

3.3.2.1 Charakterisierung des kationischen Komplexes **Zr14** auf seine Lewis Acidität mit der Gutmann-Beckett-Methode

1975 erfand VICTOR GUTMANN eine Methode, um verschiedene Lösungsmittel hinsichtlich ihrer Lewis Acidität zu charakterisieren und zu klassifizieren. Hierfür nutzte er die ^{31}P NMR-Spektroskopie und bestimmte damit für jedes Lösungsmittel eine Akzeptor Nummer. 1996 übertrug MICHAEL A. BECKETT diese Methode auf unterschiedliche Moleküle. Ursprünglich wurde Triethylphosphanoxid als Standard verwendet, heute wird häufig auch Triphenylphosphanoxid eingesetzt, da dieses als Feststoff vorliegt. Die Phosphanoxide reagieren als Lewis Base und interagieren mit Lewis Säuren. Diese Interaktion spiegelt sich in der ^{31}P NMR-Verschiebung wieder. Mithilfe der Gutmann-Beckett Methode lassen sich somit auch Metallkomplexe als starke oder schwache Lewis Säuren einteilen. Je größer die Tieffeldverschiebung im ^{31}P NMR-Spektrum ist, desto stärker ist die Lewis Acidität der Verbindung.^{83, 84}

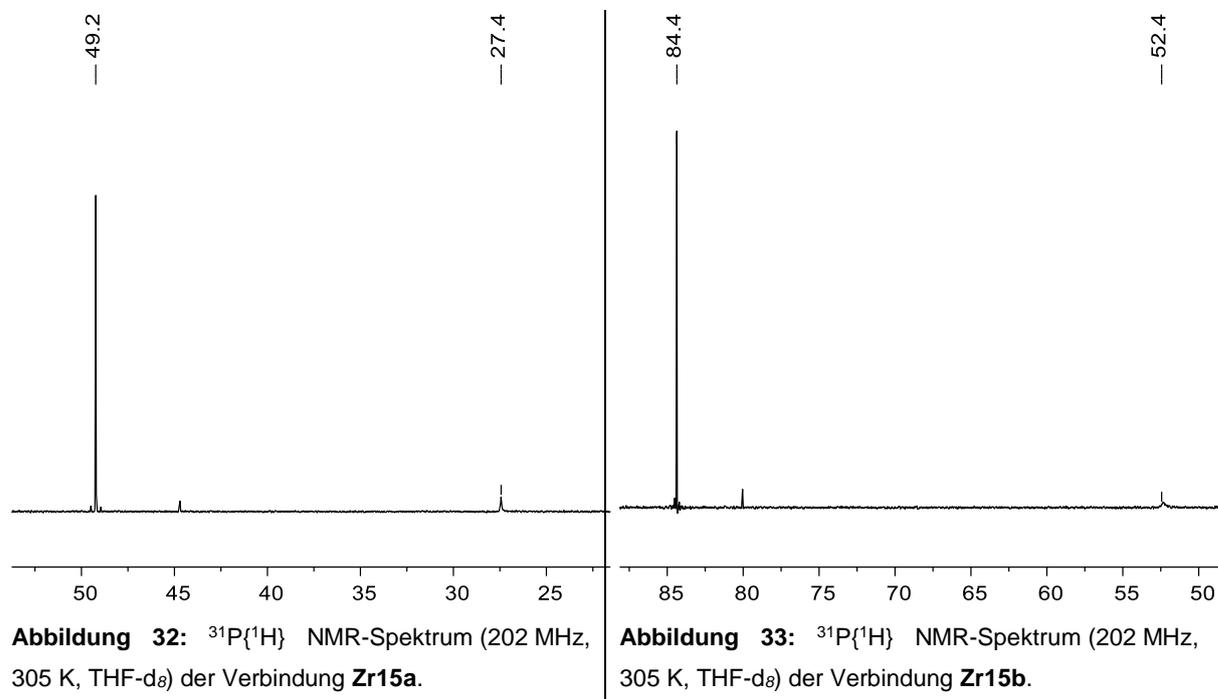
Um die Lewis Acidität der kationischen Komplexes **Zr14** zu bestimmen, wurde der Komplex **Zr14** mit den Phosphanoxiden für eine halbe Stunde in THF bei Raumtemperatur gerührt (s. Schema 58).



Schema 58: Bestimmung der Lewis Acidität des kationischen Zirconiumkomplexes **Zr14** nach der Gutmann-Beckett-Methode.

Die synthetisierten Phosphanoxidaddukte wurden als gelbe Feststoffe in Ausbeuten von 74% (**Zr15a**) und 78 % (**Zr15b**) erhalten. Die Zersetzungspunkte der Verbindungen lagen bei 75 °C (**Zr15a**) und 68 °C (**Zr15b**). Die Bildung der Komplexe **Zr15** kann durch Aufnahmen von NMR Spektren bestätigt werden. In den ^{31}P NMR-Spektren sind jeweils zwei Signale zu

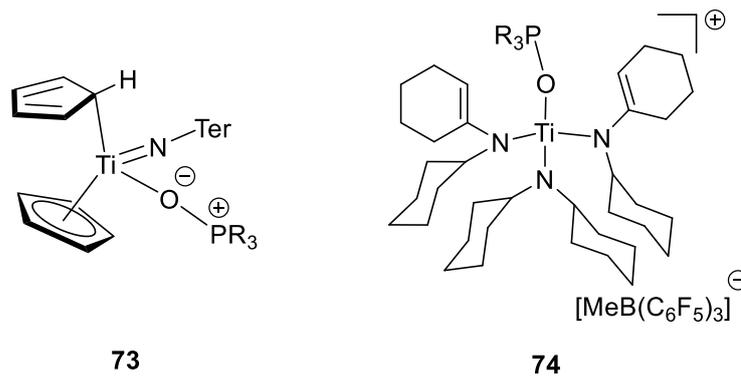
beobachtet, wobei eins davon dem jeweiligen gebildeten Komplex **Zr15** zugeordnet werden kann (s. Abbildung 32/33). Das zweite Signal ist dem überschüssigen Phosphanoxid zuzuordnen.



Im ^{31}P NMR-Spektrum werden die jeweiligen Phosphanoxide durch die Signale bei $\delta = 27.4$ ppm (**Zr15a**) und $\delta = 52.4$ (**Zr15b**) ppm beschrieben. Die gebildeten Addukte **Zr15** werden im ^{31}P NMR-Spektrum durch die tieffeldverschobenen Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 49.2$ ppm (**Zr15a**) und $\delta = 84.4$ ppm (**Zr15b**) beschrieben. Aufgrund der starken Tieffeldverschiebung der Signale kann die Verbindung **Zr14** als lewissauer charakterisiert werden.

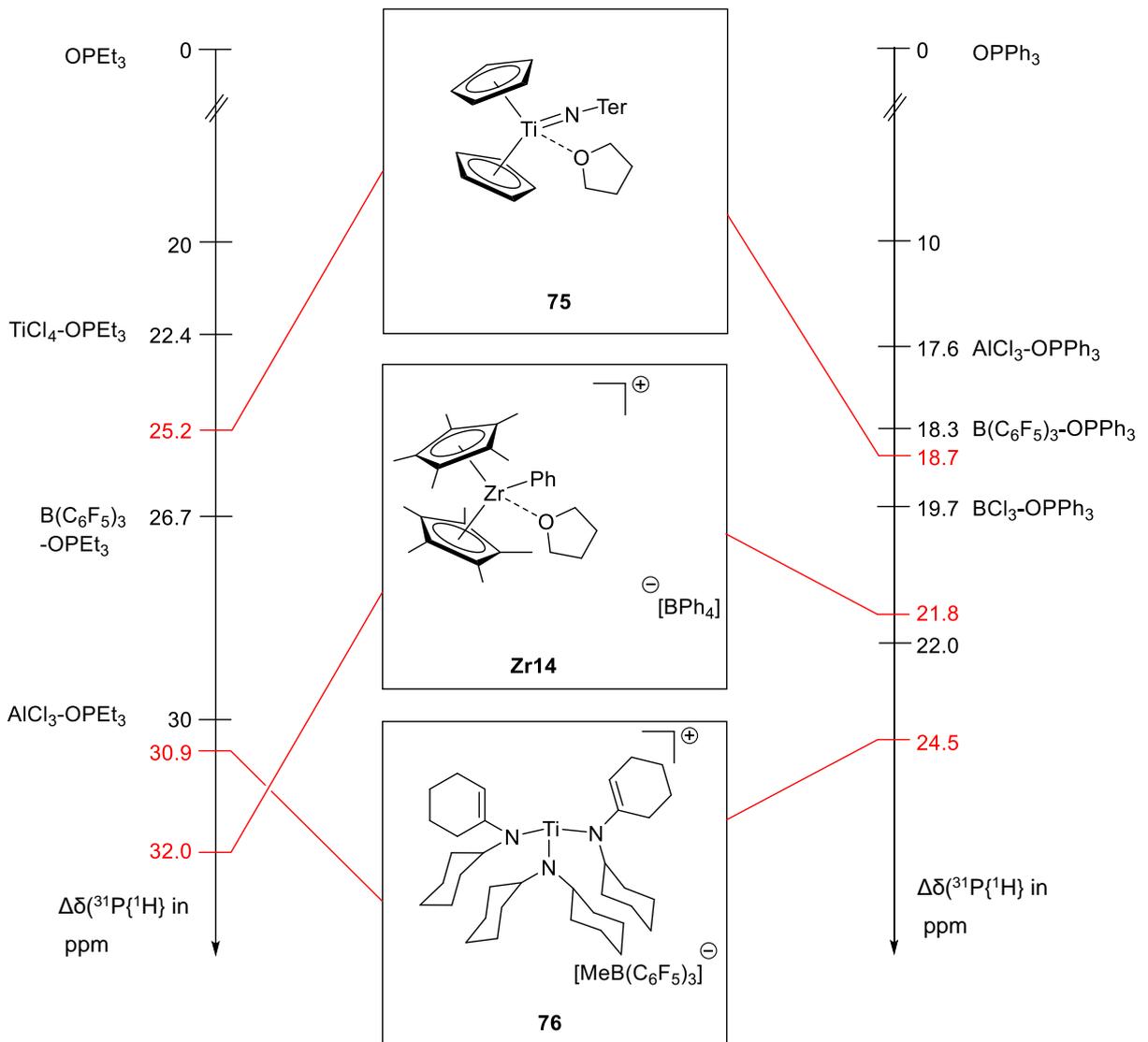
Der lewissaure Zirconiumkomplex **Zr14** soll im Folgenden mit literaturbekannten Lewissäure Phosphanoxidaddukten verglichen werden. Dafür werden zum einen starke Lewissäuren, wie Tris(pentafluorphenyl)boran oder Aluminiumtrichlorid zum Vergleich herangezogen. Aber auch in der Arbeitsgruppe Beckhaus synthetisierte Titankomplex Phosphanoxidaddukte werden mit dem synthetisierten kationischen Zirconiumkomplex **Zr14** verglichen (s. Schema 59).

Zu beachten ist allerdings, dass im Fall der Adduktbildung mit dem Titankomplex **75** ein Haptizitätsshift des Cp-Ligandens unter Bildung des Komplexes **73** erfolgt (s. Schema 59).



Schema 59: Literaturbekannte Titankomplex Phosphanoxidaddukte **73** und **74**.^{23, 85}

Das nachfolgende Schema 60 zeigt die beiden literaturbekannten Titankomplexe **75** und **76** und den in dieser Arbeit synthetisierten kationischen Zirkoniumkomplex **Zr14**. Rechts und links der abgebildeten Metallkomplexe sind zwei Zahlenstrahle zu sehen, die die ^{31}P NMR Verschiebungen darstellen. Auf der rechten Seite sind die Triphenylphosphanoxidaddukte und auf der linken Seite die Triethylphosphanoxidaddukte abgebildet. Die ^{31}P NMR Verschiebungen sind dabei lösungsmittelabhängig. Aus diesem Grund werden in dem Schema 60 die chemischen Verschiebungen ausgehend vom jeweiligen Phosphanoxid dargestellt. Die chemischen Verschiebungen des freien Phosphanoxids werden dabei mit 0 angegeben. Die hier dargestellten literaturbekannten Verbindungen sind entweder in Dichlormethan oder Benzol vermessen worden. In diesen beiden Lösungsmitteln war der kationischen Komplex **Zr14** aufgrund mangelnder Löslichkeit beziehungsweise Zersetzung nicht vermessbar.



Schema 60: Gegenüberstellung der ^{31}P NMR Verschiebungen der Lewisäure Phosphanoxidaddukten, den Verbindungen **75** und **76** und dem selbst synthetisierten Komplex **Zr14**.^{23, 85-89}

Der kationische Zirconiumkomplex **Zr14** ist stärker Lewis acid als die starken Lewisäuren Aluminiumtrichlorid und Trispentafluorphenylboran. Im Vergleich zu dem Titankomplex **75** zeigt der Zirconiumkomplex **Zr14** eine stärkere Lewis Acidität. Gleichzeitig besitzt der kationische Zirconiumkomplex **Zr14** je nach Phosphanoxid eine stärkere oder schwächere Lewis Acidität als der kationische Titankomplex **76**. Zusammenfassend kann der kationische Zirconiumkomplex **Zr14** nach der Gutmann-Beckett-Methode als stark Lewis acid Verbindung beschrieben werden.

3.3.2.2 Charakterisierung des kationischen Komplexes **Zr14** auf seine Lewis Acidität mit der *p*-Fluorbenzonnitril-Methode

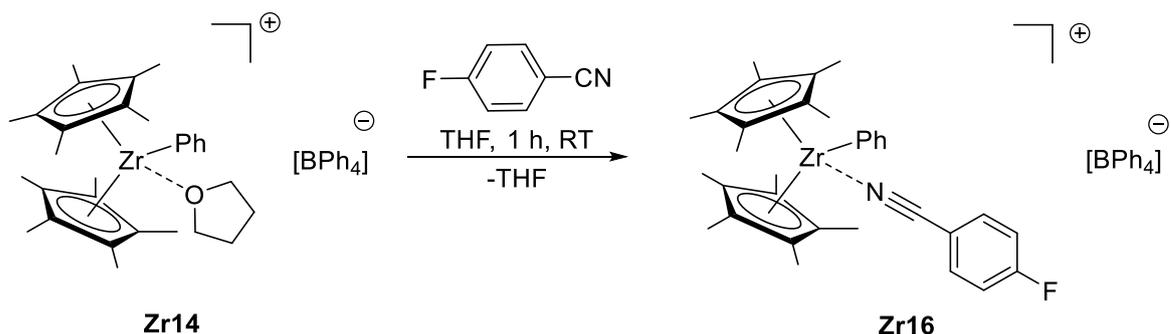
Aufgrund der unterschiedlichen Ergebnisse wurde eine weitere Methode zur Lewis Aciditätsbestimmung des kationischen Komplexes **Zr14** eingesetzt.

Die *p*-Fluorbenzonnitril Methode wurde entwickelt, um eine Vielzahl an verschiedenen Silyl-Kationen auf ihre Lewis Acidität zu untersuchen (s. Schema 61).



Schema 61: Resonanzstrukturen der Adduktbildung von *p*-Fluorbenzonnitril mit einer Lewissäure (LS).

Im Vergleich zu der Gutmann-Beckett-Methode lassen sich Verbindungen analysieren, die einen geringen Unterschied in ihrem Substitutionsmuster aufweisen.⁹⁰ Für die Synthese wurden der Komplex **Zr14** mit *p*-Fluorbenzonnitril in Tetrahydrofuran gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt (s. Schema 62).



Schema 62: Bestimmung der Lewis Acidität des kationischen Zirconiumkomplexes **Zr14** nach der *p*-Fluorbenzonnitril Methode.

Der Zirconiumkomplex **Zr16** konnte als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 78% und einem Zersetzungspunkt von 73 °C erhalten werden. Eine Koordination des Nitrils an das Metallzentrum wird durch eine signifikante Tieffeldverschiebung im ¹⁹F NMR-Spektrum beschrieben. Je stärker diese Tieffeldverschiebung ist, desto lewis acider kann ein Komplex beschrieben werden. Der synthetisierte kationische Zirconiumkomplex **Zr16** weist im ¹⁹F NMR-Spektrum im Vergleich zum freien *p*-Fluorbenzonnitril ($\delta = -103.4$ ppm) eine Tieffeldverschiebung von 9.0 ppm auf (s. Abbildung 34).

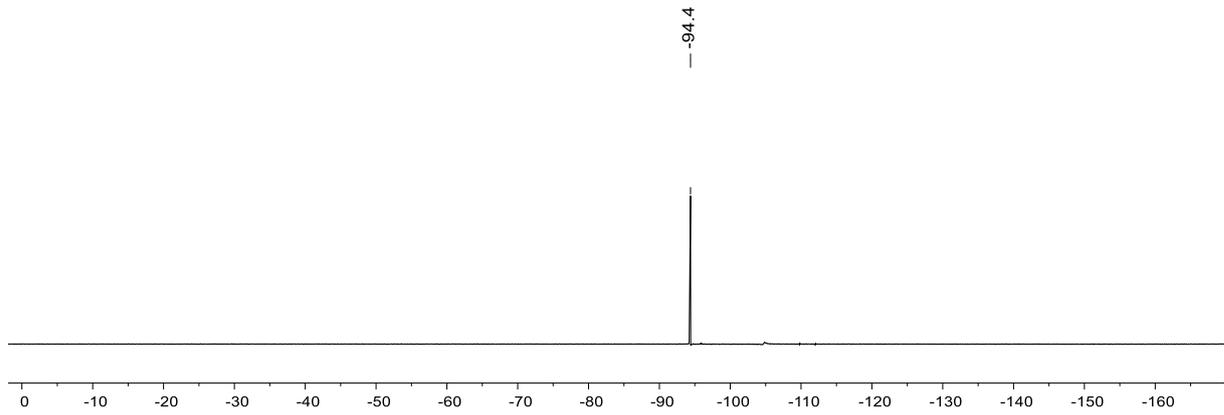
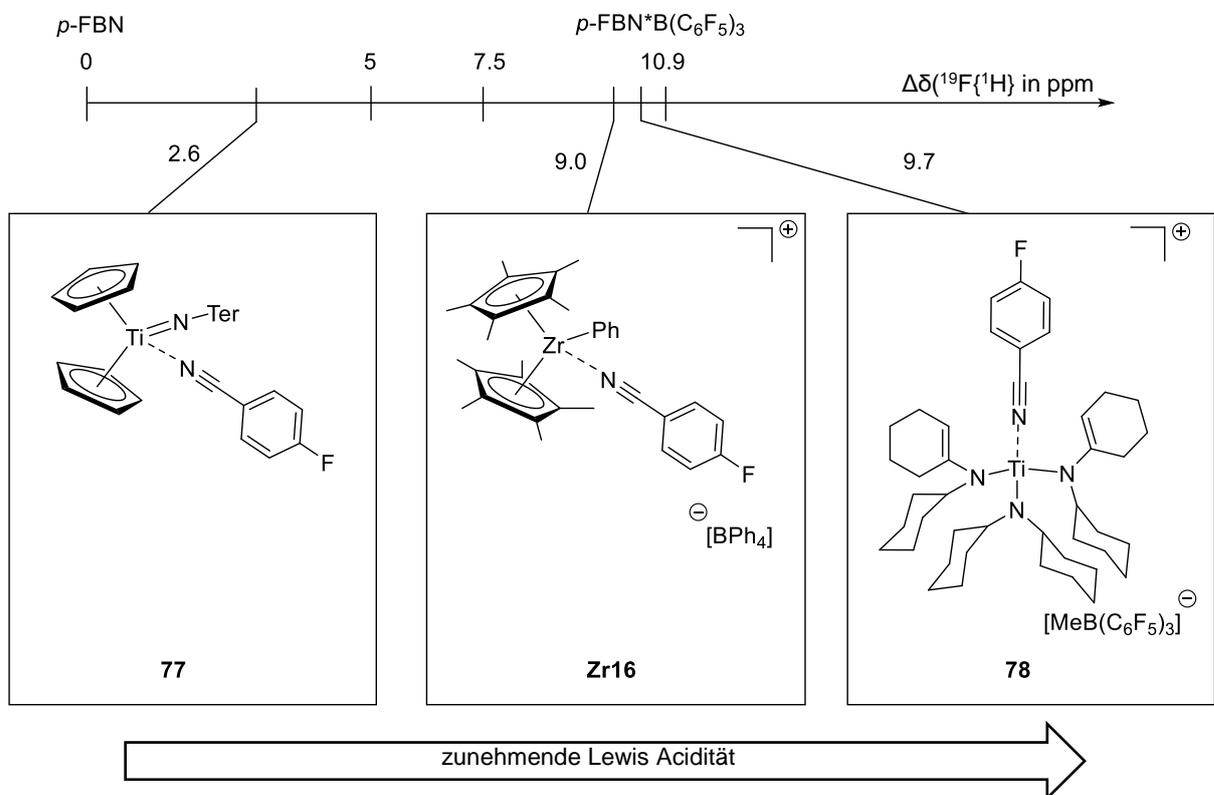


Abbildung 34: ^{19}F NMR-Spektrum (470.3 MHz, 305 K, THF- d_8) der Verbindung **Zr16**.

Eine Einordnung des Zirconiumkomplexes **Zr16** im Vergleich zu literaturbekannten Verbindungen ist im Schema 63 dargestellt.



Schema 63: Gegenüberstellung von ^{19}F NMR chemischen Verschiebungen der Lewisäure *p*-FBN-Addukten und den Verbindungen **77** und **78** und dem in dieser Arbeit synthetisierten Komplex **Zr16**.^{23, 85, 90}

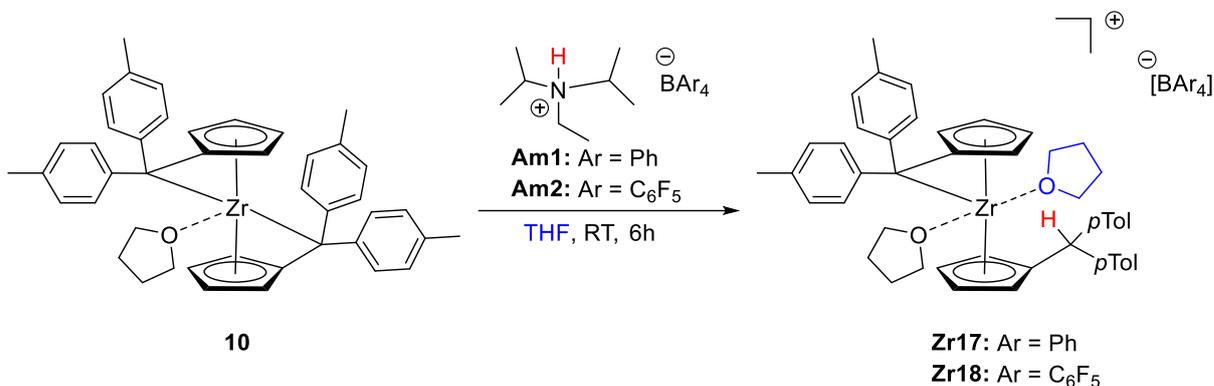
Der Cp-substituierte Titankomplex **77** hat im Vergleich zu den anderen beiden Metallkomplexen die geringste Lewis Acidität. Der in dieser Arbeit synthetisierte Zirconiumkomplex **Zr14** weist, wie bei der Bestimmung der Lewis Acidität durch Triphenylphosphanoxid, eine geringere Lewis Acidität auf, als der Cyclohexylsubstituierte Titankomplex **78**. Auffallend ist, dass der kationische Zirconiumkomplex **Zr14** bei der Bestimmung der Lewisacidität durch die Phosphanoxide als deutlich lewissaurer als die starke Lewisäure Trispentafluorphenylboran

beschrieben wird. Bei der Bestimmung durch die p -FBN Methode ist Trispentafluorphenylboran eine stärkere Lewisäure als der kationische Zirconiumkomplex **Zr14**.

Beide Messmethoden der Lewis Acidität zeigen jedoch, dass der kationische Zirconiumkomplex **Zr14** als stark lewisacide beschrieben werden kann.

3.3.3 Untersuchungen zur direkten Protonierung von Bis(pentafulven)zirconiumkomplexen

Der Bis(pentafulven)zirconiumkomplex **10** besitzt im Gegensatz zu dem Mono(pentafulven)zirconiumkomplex **9** zwei C_{exo} -Atome und damit auch zwei mögliche Protonenakzeptoren. Da die Metall- C_{exo} -Bindung für weitere Reaktionen von Interesse ist, sollte selektiv lediglich ein C_{exo} -Atom protoniert werden (s. Schema 64).



Schema 64: Umsetzung des Bis(pentafulven)zirconiumkomplex **10** mit Ammoniumsalzen zu den kationischen Verbindungen **Zr17** und **Zr18**.

Die Verbindungen **Zr17** und **Zr18** konnten als gelbe Feststoffe erhalten werden. Das ¹³C NMR-Spektrum der Verbindung **Zr17** zeigt die selektive Protonierung eines C_{exo} -Atoms ($\delta = 56.0$ ppm) (s. Abbildung 35).

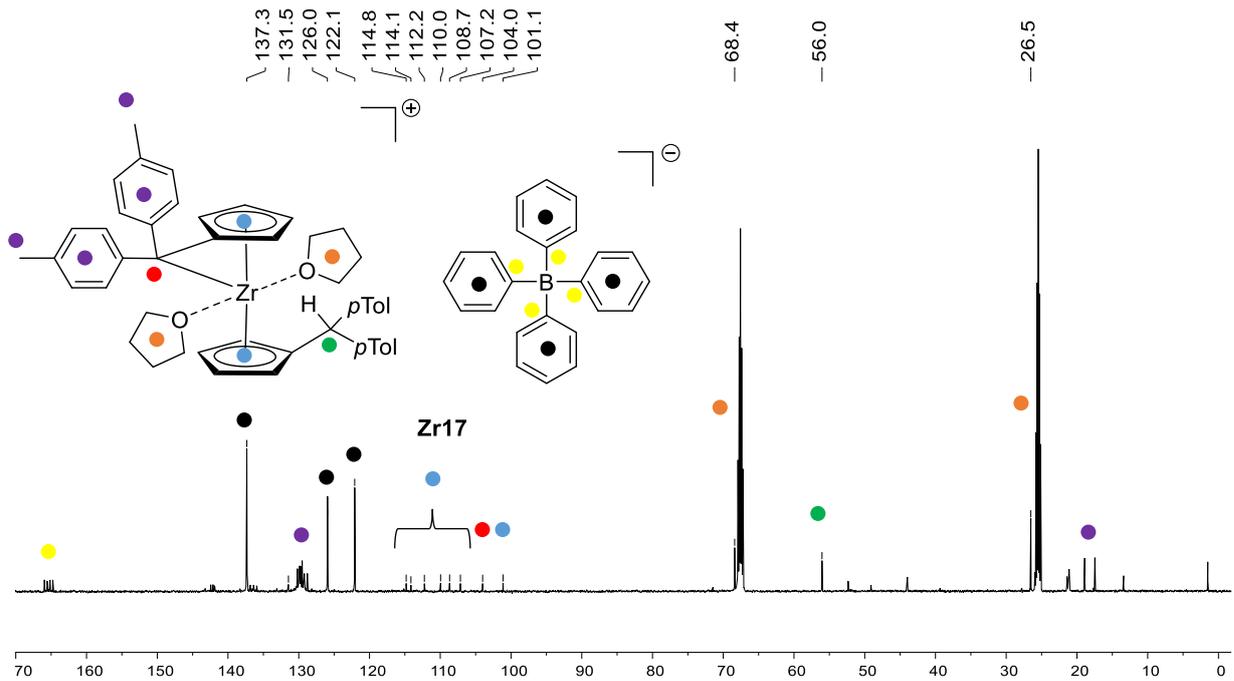
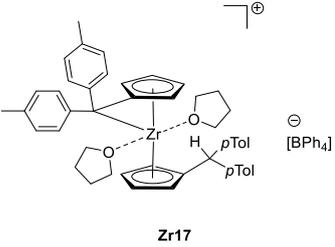
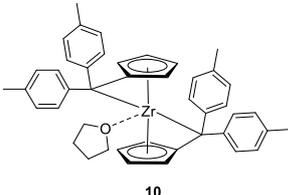
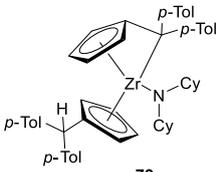


Abbildung 35: ^{13}C NMR-Spektrum (500 MHz, 298 K, THF-d_8) des kationischen Zirkoniumkomplexes **Zr17**.

Die sieben Signale der acht CH-Einheiten sind im ^{13}C NMR-Spektrum bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 101.1$ bis 114.8 ppm dargestellt. Durch Korrelationsspektren und einer Dept-Messung kann bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 104.0$ ppm das C_{exo} -Atom des noch intakten Fulvenliganden identifiziert werden. Um erste Einschätzungen hinsichtlich der Reaktivität des kationischen Komplexes **Zr17** im Vergleich zum Ausgangskomplex **10** zu erhalten, sind die wichtigsten NMR spektroskopischen Daten in der nachfolgenden Tabelle zusammenfassend gegenübergestellt. Die Verbindung **79** wurde zum Vergleich herangezogen, da wie im kationischen Komplex **Zr17** ein Fulvenligand protoniert vorliegt, während der zweite Fulvenligand weiterhin intakt ist.

Tabelle 11: Ausgewählte chemische Verschiebungen im ^1H - und ^{13}C NMR-Spektrum der Verbindung **Zr17** (THF- d_8 , ^1H : 500 MHz, 300 K, ^{13}C : 126 MHz, 300 K) im Vergleich zur Ausgangsverbindung **10** (C_6D_6 , ^1H : 500 MHz, 300 K, ^{13}C : 126 MHz, 300K) in ppm.¹⁰³

			
	Zr17	10	79
δ (^1H) C_5H_4	4.74, 5.30, 5.64, 5.87, 6.26, 6.41, 6.78	4.17, 4.29, 5.72, 6.43	4.70, 4.78, 5.04, 5.06, 5.79, 6.48, 6.57, 6.63
δ (^{13}C) C_5H_4	101.1, 107.2, 108.7, 110.0, 112.2, 114.1, 114.8	92.2, 99.1, 102.6, 114.7	107.4, 109.3, 109.5, 110.8, 111.1, 112.6, 112.8, 112.9
δ (^{13}C) C_{ipso}	131.5	129.2	123.8
δ (^{13}C) C_{exo}	104.0	103.4	103.4

Die ermittelten NMR spektrometrischen Parameter der C_{ipso} - und C_{exo} -Atome liegen in guter Übereinstimmung zueinander, sodass der synthetisierten Verbindung **Zr17** eine ähnliche Reaktivität, wie den literaturbekannten Zirconiumkomplexen zugeschrieben werden kann. Die Unterschiede in der Anzahl der Signale für die Cp-Liganden ist auf die Symmetrie zurückzuführen. So ist der synthetisierte kationische Zirconiumkomplex **Zr17**, wie die Verbindung **79** eine unsymmetrische Verbindung und wird durch sieben bzw. acht Signale beschrieben. Die Ausgangsverbindung **10** ist eine symmetrische Verbindung und wird deshalb lediglich durch vier Signale beschrieben.

Um weitere Parameter hinsichtlich der Reaktivität zu ermitteln, kann die Molekülstruktur des Komplexes herangezogen werden. Für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer bei Raumtemperatur mit *n*-Hexan überschichteten THF-Lösung des Zirconiumkomplexes **Zr17** erhalten werden. Der kationische Zirconiumkomplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in den nachfolgenden Abbildungen 36 dargestellt.

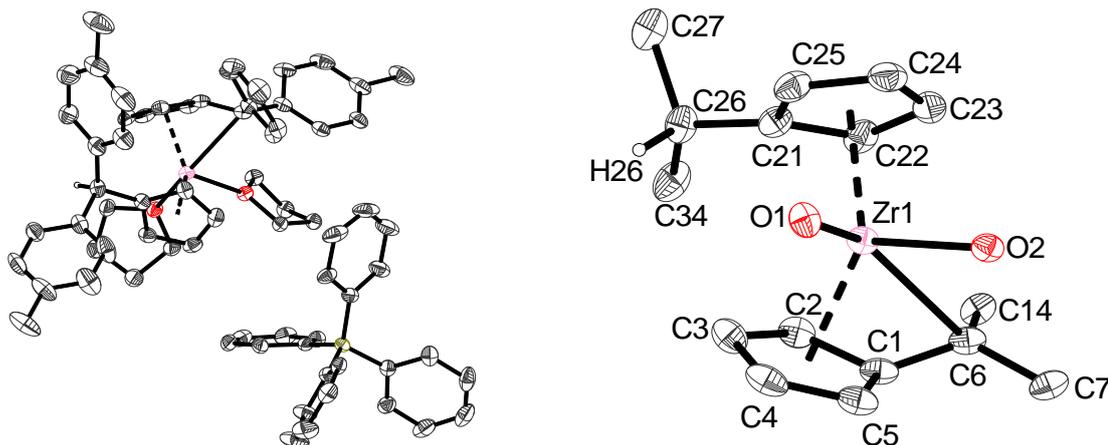


Abb. 36: Molekülstruktur der Verbindung **Zr17** (rechts ein Ausschnitt) im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide). Die *p*-Tolylgruppen, die THF-Liganden und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit Ausnahme von H26 nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Zr–O1 2.350(11), Zr–O2 2.300(10), Zr1–C6 2.672(16), C1–C6 1.436(2), C21–C26 1.522(2), O1–Zr1–O2 75.21(7), Ct1–Zr1–Ct2 131.402, Ct2–Zr1–C6 109.864, (Ct1 = C1–C5, Ct2 = C21–C25).

Das Zirconiumzentrum weist eine verzerrt trigonal bipyramidale Koordination auf, beschrieben durch den O1–Zr1–O2 Winkel mit 75.21(7)°, sowie dem Ct1–Zr1–Ct2 Winkel mit 131.40° und dem Ct2–Zr1–C6 Winkel mit 109.86°. Die Sauerstoff Zirconium Bindungslängen (2.350(11) Å und 2.300(10) Å) können als dative Bindungen beschrieben werden. Die Stärke der Metall-exocyclischen Kohlenstoffbindung π -Rückbindung kann unter anderem durch die *ringslippage* Δ und den Abknickwinkel θ bestimmt werden (s. Abbildung 37).

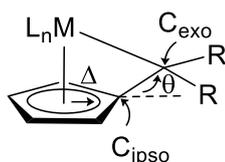
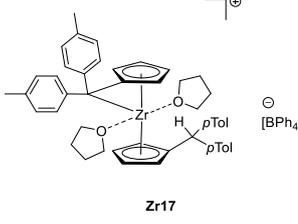
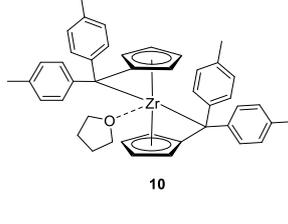
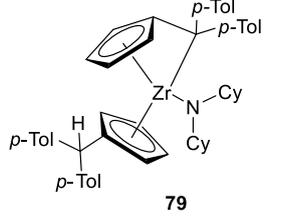


Abbildung 37: Abknickwinkel θ und *ringslippage* Δ eines Pentafulvenmetallkomplexes.

Der Abknickwinkel liegt mit 26.6° und die *ringslippage* Δ mit 0.232 Å in einem typischen Bereich für Pentafulvenzirconiumkomplexe.^{67, 91} Die Zirconium-C_{exo}-Bindung liegt mit 2.672(16) Å ebenfalls in einem typischen Bereich für diese Komplexart (Vergleich Tabelle 12).^{67, 82, 91-93}

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **Zr17** im Vergleich zu den Pentafulvenzirconiumkomplexen **10** und **79** (° und Å).¹⁰³

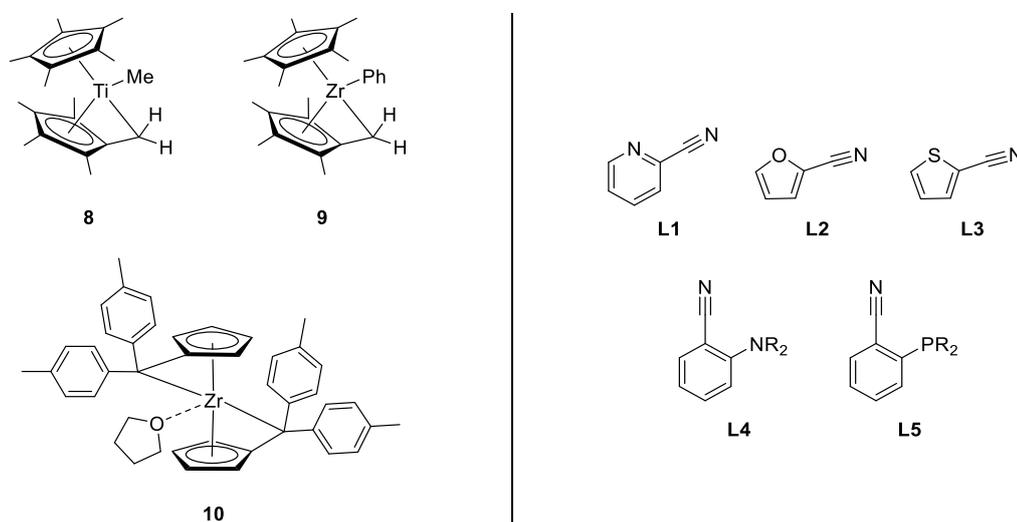
			
	Zr17	10	79
Zr–C_{exo}	2.672(16)	2.701(16), 2.708(17)	2.496(4)
C_{ipso}–C_{exo}	1.436(2)	1.450(2), 1.443(2)	1.459(5)
∠	26.6	26.9	33.3
Δ	0.232	0.262, 0.236	0.323

Genau wie die NMR spektroskopischen Parameter liegen auch die Werte, die aus der Röntgenstrukturanalyse der drei Verbindungen in guter Übereinstimmung. Vor allem die Werte der ringslippage und der Abknickwinkel geben Hinweise auf ein mögliches Reaktivitätsverhalten der Verbindung **Zr17**. Da vor allem die Werte des kationischen Komplexes **Zr17** mit der Ausgangsverbindung **10** lediglich geringe Abweichungen zeigen, sollte auch der synthetisierte Komplex **Zr17** für Insertions- bzw. Protonenübertragungsreaktionen geeignet sein.

Der gebildete kationische Komplex **Zr18** mit Tetrakis(pentafluorphenyl)borat als wenig koordinierendes Anion war deutlich reaktiver als die Zirconiumverbindung **Zr17** (BPh₄ als Anion). So konnte spontan die Polymerisation von THF beobachtet werden. Aus diesem Grund konnte von der Verbindung kein ¹³C NMR-Spektrum erhalten werden. Auch ein Wechsel des Lösungsmittels führte aufgrund der schlechten Löslichkeit zu keinen auswertbaren NMR-Spektren. Die Signale im ¹H NMR-Spektrum stimmen mit den Signalen in dem ¹H NMR-Spektrum der Verbindung **Zr17** überein, sodass die Bildung der Verbindung **Zr18** nahe liegt.

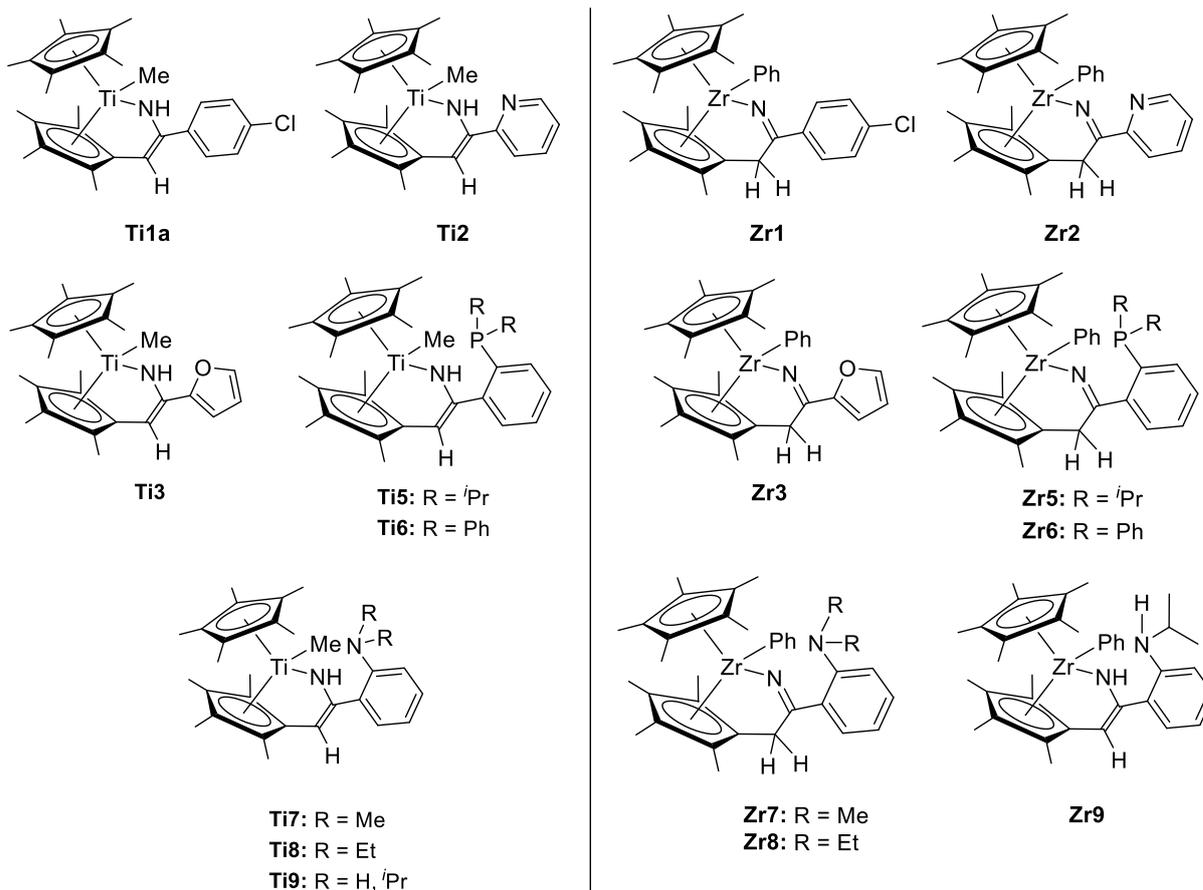
4. Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt verschiedene Möglichkeiten kationische Komplexe der Gruppe 4 ausgehend von Pentafulvenmetallkomplexen zu synthetisieren. Kationische Komplexe der Gruppe 4 zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität aus, die sich häufig in der Instabilität dieser Komplexe widerspiegelt. Durch den Einsatz unterschiedlicher potentiell bidentater Substrate wurde untersucht, ob diese einen Einfluss auf die Stabilität der kationischen Komplexe haben. Im Vergleich dazu wurde das *p*-Chlorbenzonnitril ebenfalls eingesetzt, um zu ermitteln, ob eine zusätzliche Koordination der bidentaten Substrate für die Stabilität der synthetisierten Komplexe eine Rolle spielt (s. Schema 65).



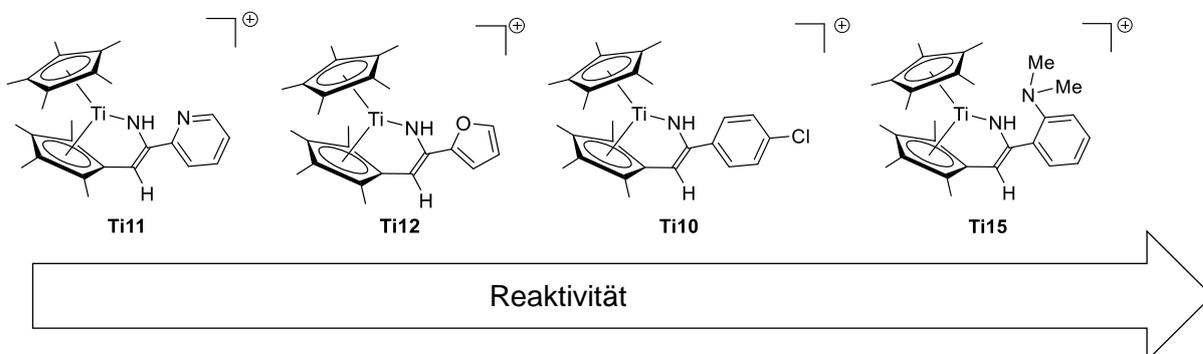
Schema 65: Eingesetzte Mono(pentafulven)metallkomplexe **8-10** und bidentate Moleküle **L1-L5** zur Synthese kationischer Komplexe.

Zunächst erfolgte die Insertion der bidentaten Substrate **L1-L5** in die Mono(pentafulven)metallkomplexe **8** und **9**, um bei der nachfolgenden Kationisierung den Einfluss des bidentaten Substraten auf die Stabilität des Komplexes beschreiben zu können. In dieser Arbeit konnten eine Vielzahl unterschiedlicher Insertionsprodukte synthetisiert und charakterisiert werden (s. Schema 66). Bei den Titankomplexen konnte dabei ein 1,3-H-Shift eines Protons des C_{exo}-Atoms auf das Stickstoffatom der ehemaligen Nitrilfunktion beobachtet werden. Eine Ausnahme bildet der Zirconiumkomplex **Zr9**, bei dem ebenfalls eine Protonenübertragung vom C_{exo}-Atom auf das Stickstoffatom der ehemaligen Nitrilfunktion beobachtet werden konnte.



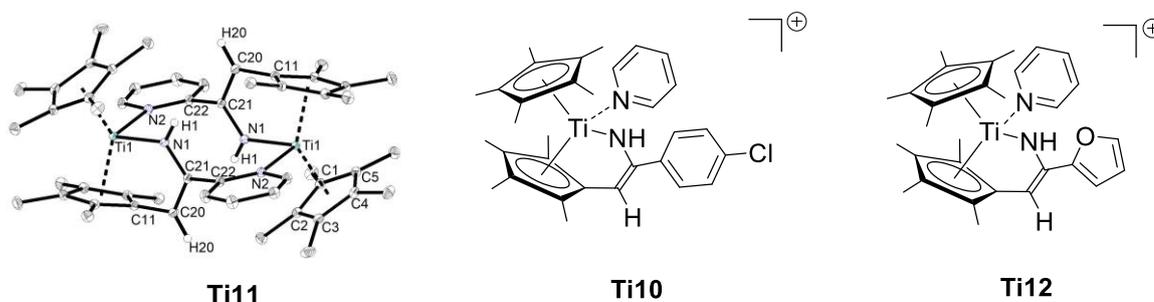
Schema 66: Synthetisierte Insertionsprodukte **Ti1a-Ti9** und **Zr1-Zr9**.

Für die Umsetzung der Insertionsprodukte zu den kationischen Komplexen wurden zwei verschiedene Reagenzien eingesetzt. Die Titankomplexe wurden mit der Lewisäure Tris(pentafluorphenyl)boran umgesetzt. Die synthetisierten kationischen Komplexe zeichnen eine hohe Reaktivität aus, die sich gleichzeitig in einer geringen Stabilität widerspiegelt. Dabei ist die Reaktivität der Komplexe abhängig vom insertierten Substrat (s. Schema 67).



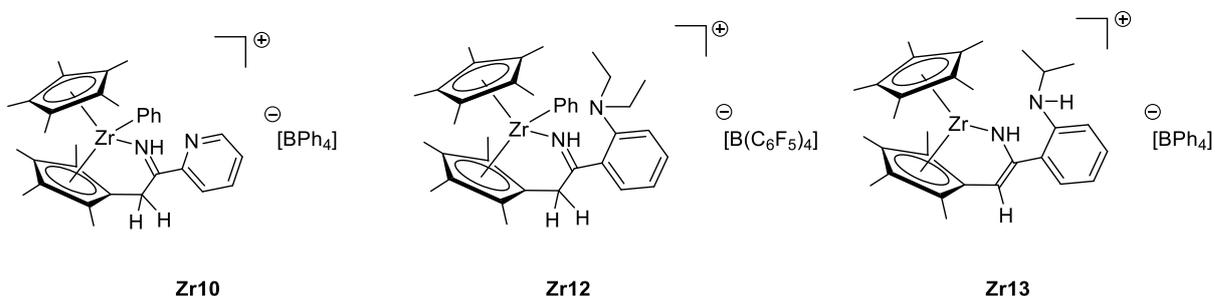
Schema 67: Darstellung der Reaktivität der kationischen Komplexe in Abhängigkeit von den insertierten Substraten.

Die im Schema 67 dargestellten Komplexe wurden durch NMR spektroskopische Methoden charakterisiert. Bei allen Verbindungen konnten spätestens nach einer halben Stunde Zersetzungsprodukte beobachtet werden. Anschließend erfolgte die Zersetzung der Verbindungen. Die kationischen Komplexe mit *N,P*-bidentaten Liganden konnten NMR spektroskopisch nicht charakterisiert werden, da ihre Stabilität nicht ausreichend war. Von der Verbindung **Ti11** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden, dabei zeigt sich, dass zumindest im Festkörper eine dimere Struktur vorliegt, bei der die Titanzentren über das 2-Cyanopyridin miteinander verbrückt sind (s. Schema 68). Im Anschluss wurden die kationischen Komplexe durch eine Base stabilisiert, um der beobachteten Zersetzung entgegenzuwirken. Um eine Reaktion des Pyridins mit dem Boran auszuschließen, wurde die Base erst nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten hinzugefügt. Die kationischen Komplexe **Ti10** und **Ti12** konnten dabei durch NMR spektroskopische Methoden vollständig charakterisiert werden (s. Schema 68).



Schema 68: Pyridin-stabilisierte kationische Komplexe **Ti10**, **Ti11** und **Ti12**.

Bei der Synthese der kationischen Zirconiumkomplexe durch Umsetzung der Insertionsprodukte **Zr1-Zr9** mit Ammoniumsalzen konnten drei Verbindungen NMR spektroskopisch vollständig untersucht werden (s. Schema 69).

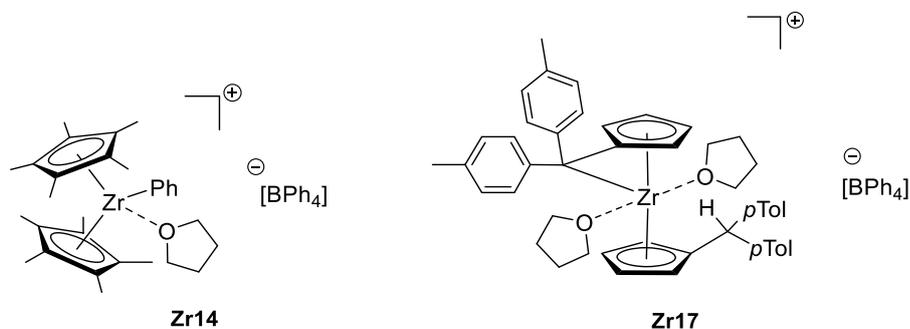


Schema 69: Synthetisierte kationische Zirconiumkomplexe **Zr10**, **Zr12** und **Zr13**.

Die Synthese der kationischen Zirconiumkomplexe konnte ausschließlich mit potentiell *N,N*-bidentaten Liganden realisiert werden. Bei den Verbindungen **Zr10** und **Zr12** wurde anders als erwartet nicht die Phenylgruppe protoniert und abgespalten, sondern die Übertragung des Protons erfolgte auf das Stickstoffatom. Eine Abstraktion der Phenylgruppe, wie bei

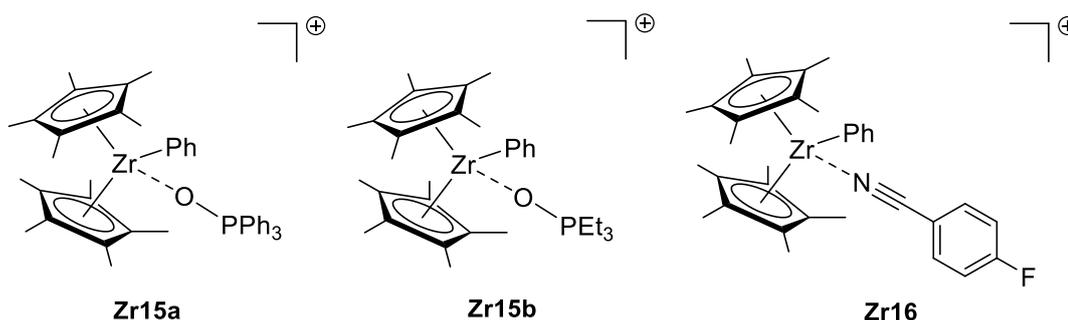
Verbindung **Zr13** kann durch eine vorherige Protonierung des Stickstoffatoms der ehemaligen Nitrilfunktion realisiert werden.

Im letzten Teil der Arbeit wurde eine direkte Protonierung C_{exo}-Atom des Fulvenliganden beschrieben, um dadurch kationische Komplexe des Zirconiums zu synthetisieren (s. Schema 70).



Schema 70: Synthese der kationischen Komplexe **Zr14** und **Zr17** durch Übertragung eines Protons auf das C_{exo}-Atom.

Dabei konnten ausschließlich die kationischen Zirconiumkomplexe mit Tetraphenylborat als Anion isoliert und vollständig charakterisiert werden. Im Falle des Zirconiumkomplexes **Zr17** konnte dabei unabhängig von der Anzahl der Äquivalente grundsätzlich nur die einfache Protonierung beobachtet werden. Weiterhin konnte die Lewis Acidität der Verbindung **Zr14** bestimmt werden. Dafür wurden sowohl die Gutmann-Beckett, als auch die *p*-FBN-Methode genutzt. Die bei der Reaktion entstehenden Addukte sind im Schema 71 dargestellt. Beide Methoden beschreiben den kationischen Zirconiumkomplex **Zr14** als ähnlich lewis acide, wie die starke Lewissäure Trispentafluorphenylboran.



Schema 71: Gebildete Addukte, die bei der Bestimmung der Lewis Acidität entstehen (Anion: [BPh₄]).

5. Experimenteller Teil

Spezielle Arbeitstechniken

Alle im Folgenden erläuterten Reaktionen wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter streng anaeroben Bedingungen unter Zuhilfenahme gängiger Schlenk- und Glovebox Techniken durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden bei 120 °C im Trockenschrank gelagert, heiß zusammengesetzt und vor Gebrauch dreimal im Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff (Reinheit 5.0) mit einem Überdruck von 200 mbar belüftet. Bei Präparationen in der Glovebox wurde in einer Argonatmosphäre (Reinheit 5.0, 8 mbar Überdruck) gearbeitet. Die in den Versuchen eingesetzten Lösungsmittel sowie flüssige Edukte wurden entsprechend bewährter Vorschriften getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre destilliert und gelagert. Alle verwendeten Chemikalien wurden von üblichen Chemikalienlieferanten bezogen oder über allgemein bekannte Syntheserouten dargestellt und analysenrein eingesetzt.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR Spektren wurden auf den Geräten *Bruker Avance DPX 300*, *Bruker AVANCE III 500*, *Bruker AVANCE DRX 500* und *Bruker ASCEND WB 500* aufgenommen (Messfrequenzen: ^1H NMR: 500.1 MHz, ^{13}C NMR: 125.8 MHz, ^{15}N NMR: 50.8 MHz, ^{11}B NMR: 160.4 MHz, ^{19}F NMR: 470.3 MHz, ^{31}P NMR: 202.3 MHz). Luftempfindliche Proben wurden entweder in NMR Röhren mit Glasschliff- und Stopfen (NS 5/13) oder in Young NMR-Röhren vermessen. Im ^1H NMR-Spektrum wurde das Restprotonensignal des verwendeten Lösungsmittels als interner Standard genutzt (Benzol- d_6 $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.16$, Brombenzol- d_5 $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_4\text{HBr}) = 7.02$, THF- d_8 $\delta^1\text{H}(\text{C}_4\text{D}_7\text{HO}) = 3.58$, Dichlormethan- d_2 $\delta^1\text{H}(\text{CDHCl}_2) = 5.32$). Die ^{13}C NMR-Spektren wurden gegenüber den Lösungsmittelsignalen als interner Standard referenziert. Es wurde die zentrale Linie des Signals dafür verwendet (Benzol- d_6 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.0$, Brombenzol- d_5 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}) = 129.3$, THF- d_8 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_4\text{D}_8\text{O}) = 25.4$, Dichlormethan- d_2 $\delta^{13}\text{C}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 54.0$). Für die ^{11}B , ^{19}F , ^{31}P und ^{15}N NMR-Spektren wurde der jeweilige externe Referenzstandard verwendet.

Tabelle 12: Verschiebungen der externen Standards

Kern	Standard (Extern)	δ
^{11}B	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	0.0
^{19}F	CFCl_3	0.0
^{31}P	$\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$ (85%)	141.0
^{15}N	MeNO_2	379.9

Die chemische Verschiebung des Stickstoffs wurde indirekt über ein ^1H , ^{15}N HMBC- bzw. HMQC-Experiment gemessen. Zur genauen Zuordnung der Signale wurden zweidimensionale NMR-Messungen (HMQC, HMBC und COSY), sowie DEPT135-Messungen durchgeführt. Bei Angabe der NMR-spektroskopischen Daten wurden die gängigen Abkürzungen verwendet: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, m: Multipllett.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer *Thermo Scientific DFS* gemessen. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoßionisation (EI) und „Liquid injection field desorption/ionisation“ (LIFDI). Die Probenvorbereitung erfolgte in der Glovebox.

IR-Spektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden mit einem *Bruker Tensor 27 Spektrometer* unter Verwendung der ATR („attenuated total reflection“) aufgenommen. Hierbei wurden die Feststoffe in der Glovebox abgefüllt und als Reinsubstanz direkt auf den Diamantmesskopf aufgetragen und vermessen. w: schwach, m: mittel, s: stark

Röntgenstrukturanalyse

Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte an einem *Bruker AXS Apex II* Diffraktometer (Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm, Kappa Vierkreisgoniometer, Bruker Apex II Detektor) oder am *Bruker AXS D8 Venture* Diffraktometer (Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm und $\lambda = 154.178$ pm Kappa Vierkreisgoniometer, Photon III C14 CPAD Detektor). Geeignete Kristalle wurden mit polyfluoriertem Öl auf einem Polyimid Mount (MiTeGen MicroMount) befestigt und im Stickstoffstrom standardmäßig auf 100 K gekühlt. Eine numerische Absorptionskorrektur basierend auf symmetriebezogenen Messungen (multi-scan) wurden mit dem Programm SADABS durchgeführt.⁹⁴ Die Strukturen wurden mit Hilfe der Programme SHELXS und SHELXL gelöst und verfeinert.⁹⁵ Die Molekülstrukturen wurden mit dem Programm Diamond dargestellt.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden auf einem *EuroEA Elemental Analyser* durchgeführt. Abweichungen bei den Werten für Kohlenstoff und Stickstoff begründen sich in der Bildung von Metallcarbiden bzw. -nitriden. Die Präparation luftempfindlicher Proben wurde in der Glovebox durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmungen wurden an einem „Mel-Temp“ Gerät der Firma *Laboratory Devices, Cambridge* bzw. an einem Mettler Toledo MP30 durchgeführt und nicht korrigiert. Luftempfindliche Proben wurden vor der Messung unter Schutzgasatmosphäre in Glaskapillaren abgeschmolzen.

5.1 Präparativer Teil

5.1.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

Synthese von Tris(pentafluorphenyl)boran

Darstellung aus Brompentafluorbenzol, einer 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung und Bortrichlorid.⁶¹

Synthese von Kaliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat

Darstellung aus Brompentafluorbenzol, einer 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung, Bortrichlorid und Kaliumchlorid.⁹⁶

Synthese von Pentamethylcyclopentadienyllithium (Cp*Li)

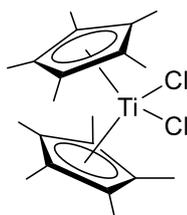
Darstellung aus Pentamethylcyclopentadien und einer 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung.⁹⁷

Synthese von TiCl₃(THF)₃

Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift aus Titan-tetrachlorid, THF und Aluminiumfolie.⁹⁸

Synthese von Decamethyltitanocendichlorid 80

Decamethyltitanocendichlorid wurde durch Umsetzung von Cp*Li und TiCl₃(THF)₃ nach literaturbekannter Synthese dargestellt.⁹⁹



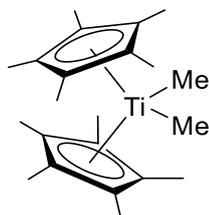
80

Ausbeute: 2.70 g (6.95 mmol, 51%).

¹H NMR (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 1.85 (s, 30H, C₅(CH₃)₅) ppm.

Synthese von Decamethyltitanocendimethyl **57**

Die Synthese des Decamethyltitanocendimethyls erfolgte nach literaturbekannter Synthese durch Umsetzung von Decamethyltitanocendichlorid mit einer 1.6 M Methyllithiumlösung.¹⁰⁰

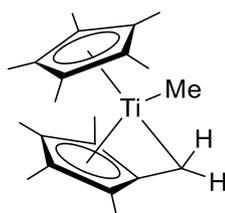


50

Ausbeute: 2.08 g (5.97 mmol, 76%).

¹H NMR (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = -0.85 (s, 6H, TiCH₃), 1.74 (s, 30H, C₅(CH₃)₅) ppm.

Synthese des Mono(pentafulven)titanokomplexes **8**



8

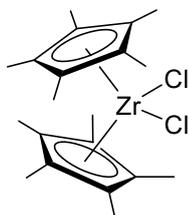
Der Mono(pentafulven)titanokomplex **1a** wurde ausgehend von Decamethyltitanocendimethyl **52** synthetisiert.¹⁰⁰

Ausbeute: 1.70 g (5.11 mmol, 86%).

¹H NMR (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = -1.07 (s, 3H, TiMe), 1.16 (d, ²J_{H,H} = 4.2 Hz, 1H, CH_{exo}), 1.26 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.43 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.67 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.77 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.95 (d, ²J_{H,H} = 4.2 Hz, 1H, CH_{exo}), 2.05 (s, 3H, C₅(CH₃)₄) ppm.

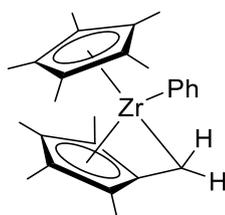
Synthese von Decamethylzirconocendichlorid 81

Decamethylzirconocendichlorid wurde durch Umsetzung von Cp*Li und Zirconiumtetrachlorid nach literaturbekannter Synthese dargestellt.¹⁰¹

**81**

Ausbeute: 5.12 g (11.84 mmol, 80%).

¹H NMR (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 1.97 (s, 30H, C₅(CH₃)₅) ppm.

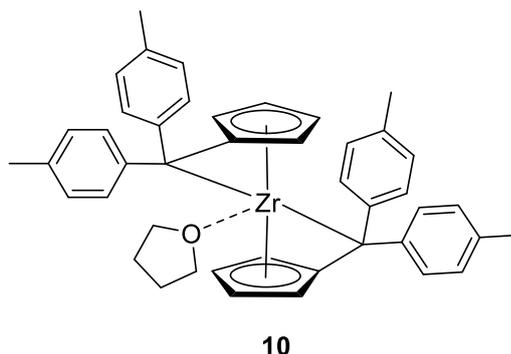
Synthese des Mono(pentafulven)zirconiumkomplexes 9**9**

Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.⁸² Es wurden 3.00 g (6.94 mmol) Decamethylzirconocendichlorid in 20 ml THF vorgelegt und über ein Kältebad (Aceton/Stickstoff) auf -50 °C gekühlt. Daraufhin wurden 7.6 ml (13.88 mmol) einer 1.9 M Phenyllithiumlösung in Dibutylether langsam hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen und über eine Umkehrfritte mit Celite filtriert. Das Filtrat wurde im Anschluss eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt und der Rückstand in 4 ml *n*-Hexan aufgenommen. Die erhaltene Lösung wurde über Nacht bei -78 °C gelagert und anschließend dekantiert. Das Produkt wurde im Feinvakuum getrocknet und als roter kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.43 g (5.55 mmol, 80%).

¹H NMR (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 0.96 (s, 3H, TiCH₃), 1.50 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.65 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.70 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.77 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 2.09 (d, ²J_{H,H} = 6.6 Hz, 1H, CH_{exo}), 2.27 (d, ²J_{H,H} = 6.6 Hz, 1H, CH_{exo}), 6.02 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 1H, C₆H₅), 6.99-7.10 (m, 4H, C₆H₅) ppm.

Synthese des Bis(pentafulven)zirconiumkomplexes 10

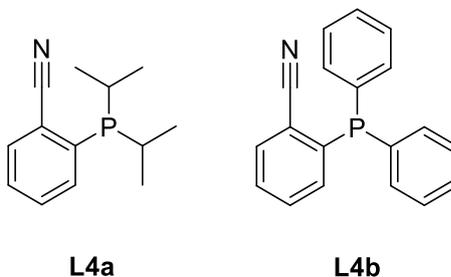


Ausgehend von Zirconiumtetrachlorid, 6,6-Di-*p*-tolylfulven und Natriumamalgam (20% Na) wurde der Zirconiumkomplex dargestellt.

Ausbeute: 1.82 g (2.68 mmol, 28%).

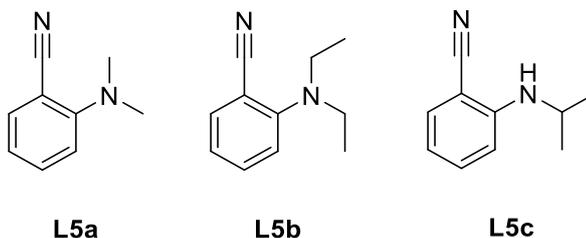
¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.42 (m, 2H, THF), 0.62 (m, 2H, THF), 2.11 (s, 6H, CH₃), 2.23 (s, 6H, CH₃), 2.53 (m, 2H, THF), 2.96 (m, 2H, THF), 4.17 (m, 2H, C₅H₄), 4.39 (m, 2H, C₅H₄), 5.72 (m, 2H, C₅H₄), 6.43 (m, 2H, C₅H₄), 6.84 (d, J = 7.5 Hz, 4H, C₆H₄), 7.04 (d, $J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 4H, C₆H₄), 7.51 (d, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 4H, C₆H₄), 7.63 (d, $J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 4H, C₆H₄) ppm.

Synthese der Phosphabenzonitrile L4a und L4b



(2-Cyanophenyl)diisopropylphosphan **L4a** wurde durch die Reaktion von 2-Brombenzonitril, einer 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung und Chlordiisopropylphosphan dargestellt. (2-Cyanophenyl)-diphenylphosphan **L4b** wurde ausgehend von Diphenylphosphan und 2-Fluorbenzonitril dargestellt.²⁴

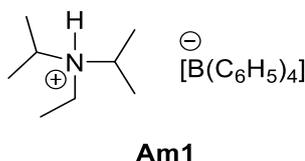
Synthese der Aminobenzonitrile L5a-c



2-(Dimethylamino)benzonitril **L5a** wurde nach Literaturvorschrift aus 2-Aminobenzonitril, Natriumhydrid (60%) und Methylodid synthetisiert.⁸¹

2-(Diethylamino)benzonitril **L5b** wurde analog zur Synthesevorschrift der Verbindung **L5a** aus 2-Aminobenzonitril, Natriumhydrid (60%) und Ethyliodid dargestellt. 2-(Isopropylamino)benzonitril **L5c** wurde ebenfalls analog zur Synthesevorschrift der Verbindung **L5a** aus 2-Aminobenzonitril, Natriumhydrid (60%) und Isopropyliodid dargestellt.

Synthese von Diisopropylethylammoniumtetrakisphenylborat Am1



In 250 ml Wasser werden 10.00 g Natriumtetraphenylborat (29.22 mmol) gelöst. 3.79 g Diisopropylethylamin (29.34 mmol) und 6 ml konzentrierte Salzsäure werden in 50 ml Wasser zum Hydrochlorid des Amins umgesetzt. Die Lösung mit dem Hydrochlorid des Amins wird zur wässrigen Lösung des Natriumtetraphenylborat gegeben, wodurch das Produkt als weißer Feststoff ausfällt. Nach einer Stunde wurde die Lösung filtriert und der weiße Feststoff mit Wasser gewaschen. Das Produkt wurde für 16 Stunden bei 120 C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

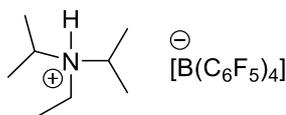
Ausbeute: 12.00 g (26.70 mmol, 91.4%).

¹H NMR (500 MHz, 305 K, Dichlormethan-*d*₂): δ = 1.09 (d, ³*J*_{H,H} = 6.7 Hz, 15H, CH₃), 2.68 (q, ³*J*_{H,H} = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 3.15 (p, ⁴*J*_{H,H} = 6.6 Hz, 2H, CH), 6.90 (t, ³*J*_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, B(C₆H₅)₄), 7.06 (t, ³*J*_{H,H} = 7.3 Hz, 8H, B(C₆H₅)₄), 7.38-7.46 (m, 8H, B(C₆H₅)₄), 16.00 (br, 1H, NH) ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, 305 K, THF-*d*₈): δ = 18.2 (CH₃), 122.0 (B(C₆H₅)₄), 128.3 (B(C₆H₅)₄), 135.9 (B(C₆H₅)₄) ppm

¹¹B NMR (160 MHz, 305 K, THF-*d*₈): δ = -6.5 ppm.

Synthese von Diisopropylethylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat **Am2**



Am2

Die Verbindung **Am2** wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift synthetisiert.¹⁰² In 250 ml Wasser wurden 10.00 g Kaliumtetrakis(pentafluorophenyl)borat (13.92 mmol) gelöst. 1.81 g Diisopropylethylamin (13.98 mmol) und 3 ml konzentrierte Salzsäure wurden in 30 ml Wasser zum Hydrochlorid des Amins umgesetzt. Die Lösung mit dem Hydrochlorid des Amins wurde zur wässrigen Lösung des Kaliumtetrakis(pentafluorophenyl)borat gegeben, wodurch das Produkt als weißer Feststoff ausgefallen ist. Nach einer Stunde wurde die Lösung filtriert und der weiße Feststoff mit Wasser gewaschen. Das Produkt wurde für 16 Stunden bei 120 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 10.00 g (12.35 mmol, 89%).

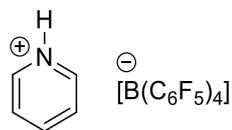
¹H NMR (500 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ = 1.10 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 15H, CH₃), 2.65 (q, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 3.15 (p, ⁴J_{H,H} = 6.7 Hz, 2H, CH), 6.90 (t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, B(C₆H₅)₄), 7.06 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 8H, B(C₆H₅)₄), 7.38-7.46 (m, 8H, B(C₆H₅)₄), 15.60 (br, 1H, NH) ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, 305 K, CD₂Cl₂): δ = 18.2 (CH₃), 122.0 (B(C₆H₅)₄), 128.3 (B(C₆H₅)₄), 135.9 (B(C₆H₅)₄) ppm.

¹¹B NMR (160 MHz, 305 K, CD₂Cl₂): δ = -16.5 ppm.

¹⁹F NMR (470 MHz, 305 K, CD₂Cl₂): δ = -168.9-(-168.3) (m, 8F, [B(C₆F₅)₄]), -164.8 (t, ³J_{F,F} = 20.8 Hz, 4F, [B(C₆F₅)₄]), -132.5-(-132.0) (m, 8F, [B(C₆F₅)₄]) ppm.

Synthese von Pyridiniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat



Am3

Die Verbindung **Am3** wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift synthetisiert.¹⁰² In 115 ml Wasser wurden 4.00 g Kaliumtetrakis(pentafluorophenyl)borat (5.90 mmol) gelöst. 0.47 g (5.90 mmol) Pyridin und 0.8 ml konzentrierte Salzsäure wurden in 15 ml destilliertem Wasser zum Hydrochlorid des Amins umgesetzt. Die Lösung des Hydrochlorids des Amins wurde zur Lösung des Kaliumtetrakis(pentafluorophenyl)borat gegeben, wodurch das Produkt als weißer Feststoff ausgefallen ist. Das Produkt wurde für 16 Stunden bei 120 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 3.83 g (5.10 mmol, 86%).

¹H NMR (500 MHz, 305 K, THF-*d*₈): δ = 8.15 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 2H, *m*-C₅H₅N), 8.70 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1H, *p*-C₅H₅N), 8.85-8.92 (tm, 2H, *o*-C₅H₅N), 14.56 (br, 1H, NH) ppm.

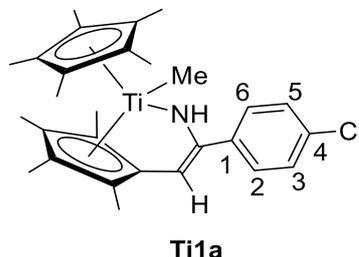
¹³C{¹H} NMR (126 MHz, 305 K, THF-*d*₈): δ = 127.6 (*m*-C₅H₅N), 141.8 (*p*-C₅H₅N), 147.5 (*o*-C₅H₅N) ppm.

¹¹B NMR (160 MHz, 305 K, THF-*d*₈): δ = -16.6 ppm.

¹⁹F NMR (470 MHz, 305 K, THF-*d*₈): δ = -168.6-(-168.0) (m, 8F, [B(C₆F₅)₄]), -165.1 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20.8$ Hz, 4F, [B(C₆F₅)₄]), -132.7-(-131.9) (m, 8F, [B(C₆F₅)₄]) ppm.

5.1.2 Einzelbeschreibung der Versuche

Synthese von Ti1a



In einem Schlenkkolben wurden 300 mg (0.90 mmol) des Mono(pentafulven)titanokomplexes **8** und 125 mg (0.90 mmol) *p*-Chlorbenzonitril in 10 ml *n*-Hexan gelöst, wobei sofort die Ausbildung eines roten Niederschlags beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Suspension für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines orangefarbenen Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 350 mg (0.75 mmol, 83%).

Schmelzpunkt: T = 143 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3400 (w), 3052 (w), 2962 (m), 2906 (m), 2863 (m), 1611 (w), 1594 (w), 1456 (w), 1378 (m), 1320 (m), 1260 (m), 1087 (m), 1019 (s), 878 (w), 797 (s), 770 (m), 740 (w), 705 (w), 657 (w), 640 (m), 620 (w), 605 (w), 579 (w), 560 (w) cm⁻¹.

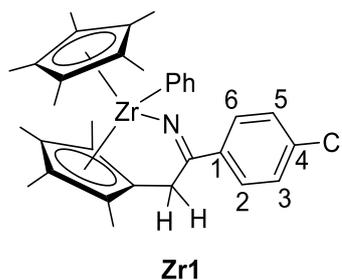
¹H NMR (500 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = -0.02 (s, 3H, TiMe), 1.46 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.73 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.78 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.89 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 2.20 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 5.23 (d, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, 1H, C_{exo}H), 7.09 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, H-2, H-6), 7.20-7.22 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H, H-3, H-5), 7.30 (s, 1H, NH) ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 9.9 (C₅(CH₃)₄), 10.0 (C₅(CH₃)₄), 11.7 (C₅(CH₃)₅), 11.9 (C₅(CH₃)₄), 13.4 (C₅(CH₃)₄), 37.8 (TiMe), 96.2 (C_{exo}H), 114.1 (C₅(CH₃)₄), 117.1 (C₅(CH₃)₄), 117.6 (C₅(CH₃)₅), 121.4 (C₅(CH₃)₄), 126.7 (C-3, C-5), 128.8 (C-2, C-6), 133.3 (C-4), 136.5 (C₅(CH₃)₄), 138.2 (C-1), 139.6 (*ipso*-C₅(CH₃)₄), 164.7 (CNH) ppm.

¹⁵N{¹H} NMR (51 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 252.3 ppm.

MS: berechnet: 469.90; gemessen (LIFDI): 469.23.

Synthese von Zr1



In einem Schlenkkolben wurden 200 mg (0.43 mmol) des Mono(pentafulven)zirconiumkomplexes **9** und 59 mg (0.43 mmol) *p*-Chlorbenzonitril in 10 ml *n*-Hexan gelöst, wobei sofort die Ausbildung eines orangenen Niederschlages beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Suspension für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines orangefarbenen Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 200 mg (0.35 mmol, 81%).

Schmelzpunkt: T = 153 °C.

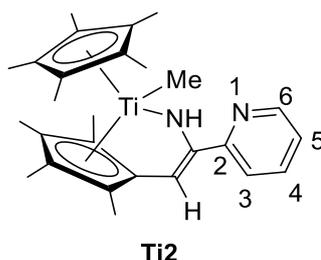
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3039 (w), 2982 (w), 2946 (w), 2905 (w), 1601 (m), 1585 (w), 1563 (m), 1483 (w), 1468 (w), 1448 (w), 1428 (w), 1413 (w), 1397 (w), 1378 (w), 1297 (w), 1283 (w), 1208 (w), 1167 (w), 1099 (w), 1086 (w), 1056 (w), 1025 (w), 1012 (w), 991 (w), 976 (m), 840 (w), 830 (m), 803 (w), 790 (w), 721 (m), 703 (s), 646 (w), 632 (w), 620 (w), 606 (m), 593 (s), 569 (w) cm^{-1} .

¹H NMR (500 MHz, 305 K, C₆D₆): δ = 1.37 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.67 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.75 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.76 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.84 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 3.38 (d, ²J_{H,H} = 17.1 Hz, 1H, C_{exo}H₂), 3.66 (d, ²J_{H,H} = 17.1 Hz, 1H, C_{exo}H₂), 7.06-7.07 (m, 1H, Zr-C₆H₅), 7.11-7.15 (m, 2H, C₆H₄Cl, Zr-C₆H₅), 7.18-7.20 (m, 3H, C₆H₄Cl, Zr-C₆H₅), 7.26-7.29 (m, 1H, Zr-C₆H₅), 7.73 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H, H-3, H-5) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, 305 K, C₆D₆): δ = 10.1 (C₅(CH₃)₄), 10.8 (C₅(CH₃)₄), 11.6 (C₅(CH₃)₅), 11.9 (C₅(CH₃)₄), 12.2 (C₅(CH₃)₄), 36.4 (C_{exo}H₂), 113.9 (C₅(CH₃)₄), 116.1 (C₅(CH₃)₄), 118.8 (C₅(CH₃)₄), 119.3 (C₅(CH₃)₅), 122.6 (C₅(CH₃)₄), 125.0 (Zr-C₆H₅), 126.3 (Zr-C₆H₅), 127.2 (C₆H₄Cl), 128.9 (C₆H₄Cl), 129.0 (Zr-C₆H₅), 130.0 (*ipso*-C₅(CH₃)₄), 136.4 (Zr-C₆H₅), 136.5 (C₆H₄Cl), 137.0 (Zr-C₆H₅), 138.1 (C-4), 154.4 (C-1), 187.8 (Zr-*ipso*-C₆H₅), 195.1 (C=N) ppm.

MS: berechnet: 573.17; gemessen (EI): 573.34.

Synthese von Ti2



In einem Schlenkcolben wurden 300 mg (0.90 mmol) des Mono(pentafulven)titanokomplexes **8** und 94 mg (0.90 mmol) 2-Cyanopyridin in 10 ml *n*-Hexan gelöst, wobei sofort die Ausbildung eines orangenen Niederschlages beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Suspension für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines orangefarbenen Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 320 mg (0.73 mmol, 81%).

Schmelzpunkt: T = 142 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3393 (w), 3114 (w), 2978 (m), 2961 (m), 2907 (m), 1489 (m), 1477 (m), 1433 (m), 1402 (m), 1377 (m), 1332 (m), 1287 (m), 1261 (m), 1215 (m), 1163 (m), 1084 (m), 1072 (m), 1009 (s), 931 (w), 883 (w), 866 (w), 797 (m), 743 (s), 731 (m), 664 (m), 654 (m), 570 (m) cm^{-1} .

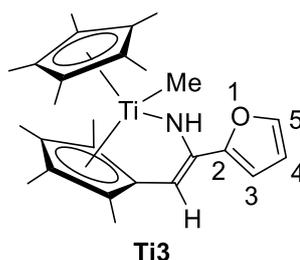
^1H NMR (500 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 0.03 (s, 3H, TiMe), 1.52 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 1.81 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 1.89 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.93 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 2.26 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 5.75 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 6.53-6.55 (m, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 6.96-7.00 (m, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.49 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 8.39-8.40 (m, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 9.48 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 10.0 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 11.8 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 11.9 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 12.1 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 13.5 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 37.2 (TiMe), 96.9 ($\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 113.6 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 116.8 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 117.8 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 120.2 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 121.2 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 121.7 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 135.8 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 135.8 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 139.3 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 148.7 (C-2), 153.7 (*ipso*- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 163.9 (CNH) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR (51 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 302.1 ppm.

EA: berechnet: C: 74.30, H: 8.31, N: 6.42; gemessen: C: 74.99, H: 8.73, N: 6.08.

Synthese von Ti3



In einem Schlenkcolben wurden 300 mg (0.90 mmol) des Mono(pentafulven)titanokomplexes **8** und 84 mg (0.90 mmol) 2-Cyanofuran in 10 ml *n*-Hexan gelöst, wobei sofort die Ausbildung eines orangefarbenen Niederschlages beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Suspension für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines orangefarbenen Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 325 mg (0.76 mmol, 85%).

Schmelzpunkt: T = 138 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3349 (m), 2977 (w), 2959 (w), 2904 (s), 1587 (m), 1559 (w), 1492 (m), 1465 (m), 1439 (m), 1380 (m), 1348 (s), 1301 (w), 1281 (w), 1263 (w), 1233 (w), 1153 (w), 1100 (m), 1073 (m), 1043 (m), 1023 (m), 989 (w), 891 (w), 823 (m), 800 (m), 746 (s), 706 (s), 655 (m), 636 (m), 621 (m), 598 (w), 563 (m) cm⁻¹.

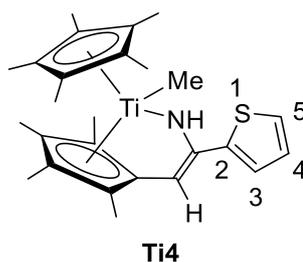
¹H NMR (500 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = -0.20 (s, 3H, TiMe), 1.49 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.80 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.84 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.85 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 2.10 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 5.49 (d, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, 1H, C_{exo}H), 6.19-6.22 (m, 2H, C₄H₃O), 7.16 (s, 1H, C₄H₃O), 7.41 (s, 1H, NH) ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = 8.4 (C₅(CH₃)₄), 8.5 (C₅(CH₃)₄), 10.2 (C₅(CH₃)₅), 10.4 (C₅(CH₃)₄), 11.9 (C₅(CH₃)₄), 36.5 (TiMe), 92.5 (C_{exo}H), 102.5 (C₄H₃O), 109.7 (C₄H₃O), 112.1 (C₅(CH₃)₄), 115.2 (C₅(CH₃)₄), 115.9 (C₅(CH₃)₅), 119.7 (C₅(CH₃)₄), 134.6 (C₄H₃O), 137.6 (*ipso*-C₅(CH₃)₄), 139.4 (C-2), 153.8 (CNH) ppm.

¹⁵N{¹H} NMR (51 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 243.8 ppm.

EA: berechnet: C: 73.40, H: 8.29, N: 3.29; gemessen: C: 73.59, H: 8.70, N: 2.22.

Synthese von Ti4



In einem Schlenkkolben wurden 150 mg (0.45 mmol) des Mono(pentafulven)titanokomplexes **8** und 50 mg (0.45 mmol) 2-Cyanothiophen in 10 ml *n*-Hexan gelöst, wobei sofort die Ausbildung eines orangenen Niederschlages beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Suspension für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines orangefarbenen Öls erhalten werden.

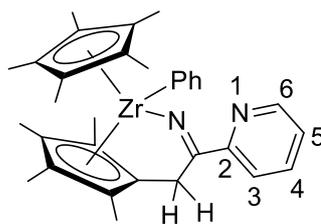
Ausbeute: 150 mg (0.34 mmol, 75%).

^1H NMR (500 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = -0.01 (s, 3H, TiMe), 1.44 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 1.75 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 1.76 (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 1.89 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 2.19 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 5.52 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 6.69-6.74 (m, 2H, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 6.98 (s, 1H, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 7.35 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 9.9 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 10.0 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 11.7 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 11.9 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 13.4 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 38.1 (TiMe), 95.2 ($\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 114.0 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 116.9 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 117.7 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 121.6 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 122.0 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 123.4 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 127.4 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 136.5 (C-2), 139.3 (*ipso*- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 158.8 (CNH) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR (51 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 252.4 ppm.

Synthese von Zr2



Zr2

In einem Schlenkkolben wurden 200 mg (0.43 mmol) des Mono(pentafulven)zirconiumkomplexes **9** und 45 mg (0.43 mmol) 2-Cyanopyridin in 10 ml *n*-Hexan gelöst, wobei sofort die Ausbildung eines orangenen Niederschlages beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Suspension für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines orangefarbenen Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 200 mg (0.37 mmol, 86%).

Schmelzpunkt: T = 83 °C.

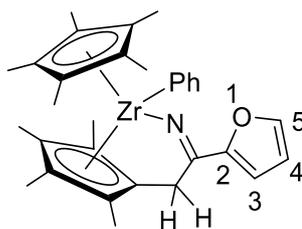
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 2964 (w), 2906 (w), 1590 (w), 1481 (w), 1437 (w), 1379 (w), 1347 (w), 1261 (w), 1162 (m), 1119 (m), 1092 (m), 1069 (m), 1026 (m), 803 (w), 746 (w), 723 (m), 703 (m), 694 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 305 K, C_6D_6): δ = 1.42 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 1.71 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 1.82 (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 1.83 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 1.94 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 4.05 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 18.2$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$), 4.70 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 18.2$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$), 6.24-6.28 (m, 1H, Zr- C_6H_5), 6.58-6.63 (m, 1H, Zr- C_6H_5), 7.08-7.14 (m, 1H, Zr- C_6H_5), 7.27-7.35 (m, 2H, Zr- C_6H_5), 8.04 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 2H, H-3, H-5), 8.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1H, H-4), 8.52 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz, 1H, H-6) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, 305 K, C_6D_6): δ = 10.1 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 10.8 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 11.6 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 11.9 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 12.2 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 36.9 ($\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$), 113.8 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 116.8 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 119.1 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 119.2 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 119.9 (C-3, C-5), 123.2 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 124.6 (C-4), 126.2 (Zr- C_6H_5), 131.6 (*ipso*- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 136.4 (Zr- C_6H_5), 137.0 (Zr- C_6H_5), 149.2 (C-6), 157.1 (C-2), 191.8 (Zr-*ipso*- C_6H_5), 195.5 (C=N) ppm.

MS: berechnet: 540.21; gemessen (EI): 540.37.

Synthese von Zr3



Zr3

In einem Schlenkkolben wurden 200 mg (0.43 mmol) des Mono(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumkomplexes **9** und 40 mg (0.43 mmol) 2-Cyanofuran in 10 ml *n*-Hexan gelöst, wobei sofort die Ausbildung eines gelben Niederschlages beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Suspension für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 185 mg (0.35 mmol, 81%).

Schmelzpunkt: T = 90 °C.

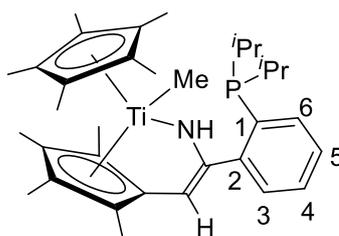
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 2900 (w), 1585 (w), 1481 (w), 1437 (w), 1350 (w), 1264 (w), 1150 (m), 1120 (m), 1090 (m), 1075 (m), 800 (w), 746 (w), 694 (m) cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, 305 K, C_6D_6): δ = 1.42 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 1.69 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 1.77 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 1.82 (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 1.86 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 3.56 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 17.4$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$), 3.92 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 17.4$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$), 6.12-6.13 (m, 1H, $\underline{\text{C}}_4\text{H}_3\text{O}$), 6.86-6.87 (m, 1H, $\underline{\text{C}}_4\text{H}_3\text{O}$), 7.05-7.13 (m, 4H, $\underline{\text{C}}_4\text{H}_3\text{O}$, Zr- C_6H_5), 7.24-7.29 (m, 2H, Zr- C_6H_5) ppm.

^{13}C NMR (126 MHz, 305 K, C_6D_6): δ = 10.1 ($\underline{\text{C}}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 10.8 ($\underline{\text{C}}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 11.5 ($\underline{\text{C}}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 11.9 ($\underline{\text{C}}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 12.1 ($\underline{\text{C}}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 36.9 ($\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$), 110.1 ($\underline{\text{C}}_4\text{H}_3\text{O}$), 112.1 ($\underline{\text{C}}_4\text{H}_3\text{O}$), 113.7 ($\underline{\text{C}}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 116.2 ($\underline{\text{C}}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 118.6 ($\underline{\text{C}}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 119.1 ($\underline{\text{C}}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 122.8 ($\underline{\text{C}}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 124.8 (Zr- C_6H_5), 126.2 (Zr- C_6H_5), 127.2 (Zr- C_6H_5), 130.1 (ipso- $\underline{\text{C}}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 136.3 (Zr- C_6H_5), 137.5 (Zr- C_6H_5), 143.6 ($\underline{\text{C}}_4\text{H}_3\text{O}$), 154.4 (C-2), 180.1 (Zr-*ipso*- C_6H_5), 195.1 (C=N) ppm.

MS: berechnet: 529.12; gemessen (EI): 529.34.

Synthese von Ti5



Ti5

In einem Schlenk Kolben wurden 150 mg (0.45 mmol) des Mono(pentafulven)titankomplexes **8** und 99 mg (0.45 mmol) (2-Cyanophenyl)diisopropylphosphan in 10 ml *n*-Hexan versetzt, wobei nach zehn Minuten ein Farbumschlag der Reaktionslösung von türkis nach rot beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Lösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines roten Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 71 mg (0.13 mmol, 29%).

Schmelzpunkt: T = 87 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3380 (w), 2962 (w), 2906 (w), 1489 (w), 1397 (w), 1378 (w), 1328 (w), 1286 (w), 1260 (m), 1089 (m), 1011 (s), 866 (w), 788 (s), 732 (w), 691 (w), 655 (w), 622 (w), 592 (w), 579 (w) cm^{-1} .

^1H NMR (500 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 0.08 (s, 3H, TiMe), 0.96 (dd, $^3J_{\text{P,H}} = 11.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 0.99 (dd, $^3J_{\text{P,H}} = 11.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.13 (dd, $^3J_{\text{P,H}} = 12.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.17 (dd, $^3J_{\text{P,H}} = 12.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 1.50 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 1.77 (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 1.84 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 2.14 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 2.39 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 5.03 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 1H, C_{exoH}), 7.10 (m, 2H, C_6H_4), 7.23 (s, 1H, NH), 7.37 (m, 2H, C_6H_4) ppm.

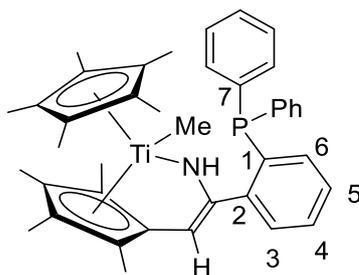
^{13}C NMR (126 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 10.0 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 10.4 (d, $J_{\text{C,P}} = 3.8$ Hz, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 11.8 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 12.0 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 20.4 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12.5$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 20.5 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12.7$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 20.7 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12.1$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 20.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12.6$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 25.4 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 16.4$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 16.5$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 38.1 (TiMe), 100.1 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 3.8$ Hz, C_{exoH}), 113.7 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 116.6 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 117.2 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 121.9 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 127.0 (C_6H_4), 128.6 (C_6H_4), 129.6 ($J_{\text{C,P}} = 6.0$ Hz, C_6H_4), 132.4 ($J_{\text{C,P}} = 2.4$ Hz, C_6H_4), 135.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 23.2$ Hz, C-2), 137.0 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 140.3 (*ipso*- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 149.4 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 30.8$ Hz, C-1), 167.4 (CNH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, 305 K, C_6D_6): δ = -2.7 ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR (51 MHz, 305 K, C_6D_6): δ = 271.5 ppm.

MS: Berechnet: 551.62; gemessen (LIFDI): 551.18.

Synthese von Ti6



Ti6

In einem Schlenkcolben wurden 150 mg (0.45 mmol) des Mono(pentafulven)titanokomplexes **8** und 129 mg (0.45 mmol) (2-Cyanophenyl)diphenylphosphan in 10 ml *n*-Hexan gelöst, wobei nach zehn Minuten ein Farbumschlag der Reaktionslösung von türkis nach rot beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Lösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 281 mg (0.35 mmol, 78%).

Schmelzpunkt: T = 72 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3052 (w), 2963 (w), 2906 (w), 2857 (w), 1583 (w), 1479 (w), 1433 (w), 1377 (w), 1321 (w), 1260 (m), 1089 (m), 1020 (s), 786 (s), 742 (m), 727 (w), 695 (w), 669 (w), 638 (w), 582 (w), 558 (w) cm⁻¹.

¹H NMR (500 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 0.05 (s, 3H, TiMe), 1.47 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.74 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.81 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 2.04 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 2.23 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 4.88 (s, 1H, C_{exo}H), 6.93 (m, 1H, CH_{ARYL}), 7.08 (m, 8H, CH_{ARYL}, CH_{PhP}), 7.21 (s, 1H, NH), 7.27 (m, 1H, CH_{ARYL}) 7.36 (m, 4H, CH_{PhP}) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 10.0 (C₅(CH₃)₄), 10.4 (d, $J_{C,P}$ = 4.0 Hz, C₅(CH₃)₄), 11.7 (C₅(CH₃)₅), 12.0 (C₅(CH₃)₄), 13.5 (C₅(CH₃)₄), 38.2 (TiMe), 101.0 (d, $^4J_{C,P}$ = 4.4 Hz, C_{exo}H), 113.8 (C₅(CH₃)₄), 116.7 (C₅(CH₃)₄), 117.4 (C₅(CH₃)₅), 121.9 (C₅(CH₃)₄), 127.9 (CH_{ARYL})^{*}, 128.6 (CH_{ARYL}), 128.7 (CH_{ARYL}), 135.2 (d, $^2J_{C,P}$ = 15.7 Hz, C-2), 136.6 (C₅(CH₃)₄), 139.8 (d, $J_{C,P}$ = 14.5 Hz, C-7), 140.3 (*ipso*-C₅(CH₃)₄), 147.7 (d, $^1J_{C,P}$ = 31.7 Hz, C-1), 166.1 (CNH) ppm.

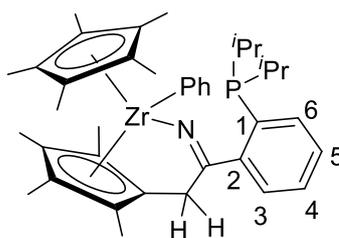
*Signal unter Lösungsmittel, über ¹H, ¹³C HMQC-Spektrum zugeordnet

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, 305 K, C₆D₆): δ = -14.2 ppm.

¹⁵N{¹H} NMR (51 MHz, 305 K, C₆D₆): δ = 266.3 ppm.

MS: Berechnet: 619.66; gemessen (LIFDI): 619.33.

Synthese von Zr5



Zr5

In einem Schlenkcolben wurden 200 mg (0.43 mmol) des Mono(pentafulven)-zirkoniumkomplexes **9** und 94 mg (0.43 mmol) (2-Cyanophenyl)diisopropylphosphan in 10 ml *n*-Hexan gelöst. Die Reaktionslösung färbte sich bei der Zugabe direkt orange. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wurde das Lösungsmittel entfernt und der orangene Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines orangenen Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 245 mg (0.37 mmol, 87%).

Schmelzpunkt: T = 71 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2904 (w), 1566 (w), 1281 (w), 1200 (w), 1023 (m), 801 (w), 722 (s), 695 (s), 635 (w), 616 (w), 580 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 0.98 (dd, $^3J_{\text{P,H}} = 12.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{PCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.01 (dd, $^3J_{\text{P,H}} = 12.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, $\text{PCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.18 (dd, $^3J_{\text{P,H}} = 11.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 3H, $\text{PCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.21 (dd, $^3J_{\text{P,H}} = 11.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 3H, $\text{PCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.67 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_4$), 1.75 (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_4$), 1.81 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_4$), 1.83 (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_5$), 2.15 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_4$), 3.76 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 16.7$ Hz, 1H, C_{exoH_2}), 4.13 (d, $^2J = 16.5$ Hz, 1H, C_{exoH_2}), 7.10-7.13 (m, 1H, CH_{ARYL}), 7.18-7.25 (m, 2H, CH_{ARYL}), 7.30-7.39 (m, 3H, CH_{ARYL}), 7.61 (m, 2H, CH_{ARYL}) ppm.

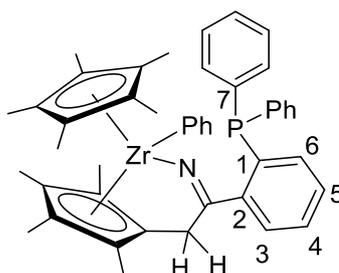
*ein weiteres CH_{ARYL} Signal unter den Lösungsmittelsignalen

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 10.5 (d, $J_{\text{C,P}} = 1.7$ Hz, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 11.0 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 11.7 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 12.3 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 12.4 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 20.8 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 25.7$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 21.2 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 21.5$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 26.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 13.6$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 26.5 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 15.1$ Hz, $\text{PCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 32.0 (C_{exoH_2}), 113.9 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 116.5 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 118.8 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 119.3 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 123.0 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 124.9 (CH_{ARYL}), 126.4 (CH_{ARYL}), 127.1 (CH_{ARYL}), 128.5 (CH_{ARYL}), 128.8 (CH_{ARYL}), 129.8 (CH_{ARYL}), 131.1 (*ipso*- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 132.9 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 18.5$ Hz, C-2), 135.1 (CH_{ARYL}), 136.4 (CH_{ARYL}), 137.3 (CH_{ARYL}), 153.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 33.8$ Hz, C-1), 195.1 (Zr-*ipso*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 195.6 (C=N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, 305 K, C_6D_6): δ = -1.5 ppm.

EA: berechnet: C: 71.29, H: 7.98, N: 2.13; gemessen: C: 72.66, H: 7.05, N: 1.44.

Synthese von Zr6



Zr6

In einem Schlenkkolben wurden 200 mg (0.43 mmol) des Mono(pentafulven)zirconiumkomplexes **9** und 123 mg (0.43 mmol) 2-(Cyanophenyl)diphenylphosphan in 10 ml n-Hexan gelöst, wobei nach zehn Minuten ein Farbumschlag der Reaktionslösung von türkis nach rot beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Lösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines roten Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 270 mg (0.37 mmol, 87%).

Schmelzpunkt: T = 76 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3047 (w), 1605 (w), 1412 (w), 1260 (w), 1056 (w), 872 (w), 706 (m), 695 (s), 593 (w) cm^{-1} .

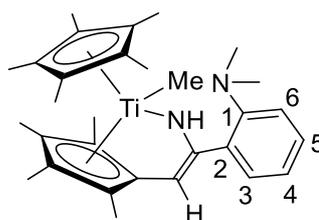
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 1.64 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 1.73 (s, 18H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 1.80 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 2.09 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 3.74 (d, $^2J = 17.6$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$), 4.06 (d, $^2J = 17.6$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$), 6.95-6.98 (m, 1H, CH_{ARYL}), 7.02-7.13 (m, 8H, CH_{ARYL}), 7.18-7.23 (m, 2H, CH_{ARYL}), 7.25-7.31 (m, 2H, CH_{ARYL}), 7.35-7.38 (m, 2H, CH_{ARYL}), 7.45-7.48 (m, 2H, CH_{ARYL}), 7.51 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1H, CH_{ARYL}), 7.59-7.62 (m, 1H, CH_{ARYL}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 10.3 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 11.0 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 11.5 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 12.3 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 14.3 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 32.0 ($\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$), 113.9 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 116.4 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 118.9 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 119.4 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 123.0 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 124.9 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 126.9 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 127.0 (CH_{ARYL}), 127.1 (CH_{ARYL}), 128.5 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 128.6 (CH_{ARYL}), 128.7 (CH_{ARYL}), 128.8 (CH_{ARYL}), 128.8 (CH_{ARYL}), 129.8 (CH_{ARYL}), 131.1 (*ipso*- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 133.9 (CH_{ARYL}), 134.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 18.5$ Hz, C-2), 134.2 (CH_{ARYL}), 135.1 (CH_{ARYL}), 136.4 (CH_{ARYL}), 137.0 (CH_{ARYL}), 138.7 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 13.1$ Hz, C-7), 138.9 (CH_{ARYL}), 151.4 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 33.8$ Hz, C-1), 193.1 (*Zr-ipso*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 195.6 (C=N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, 305 K, C_6D_6): δ = -13.3 ppm.

EA: berechnet: C: 74.54, H: 6.67, N: 1.93; gemessen: C: 73.45, H: 7.07, N: 0.95.

Synthese von Ti7



Ti7

In einem Schlenkkolben wurden 300 mg (0.90 mmol) des Mono(pentafulven)titanokomplexes **8** und 132 mg (0.90 mmol) 2-(dimethylamino)benzonnitril in 10 ml *n*-Hexan gelöst, wobei sofort die Ausbildung eines orangenen Niederschlages beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Suspension für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines roten Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 360 mg (0.75 mmol, 83%).

Schmelzpunkt: T = 82 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3358 (w), 2964 (m), 2906 (m), 1594 (m), 1481 (m), 1441 (m), 1377 (m), 1323 (s), 1292 (w), 1263 (w), 1240 (w), 1176 (w), 1146 (w), 1105 (m), 1084 (m), 1069 (m), 1041 (m), 1021 (m), 756 (s), 717 (s), 677 (w), 642 (m), 617 (w), 591 (w), 565 (w) cm⁻¹.

¹H NMR (500 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = -0.07 (s, 3H, TiMe), 1.50 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.76 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.82 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.99 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 2.22 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 2.48 (s, 6H, C₆H₄N(CH₃)₂), 5.34 (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H, C_{exo}H), 6.78 (d, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1H, H-3), 6.87 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1H, H-5), 7.09 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 1H, H-4), 7.71 (d, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 1H, H-6), 8.64 (s, 1H, NH) ppm.

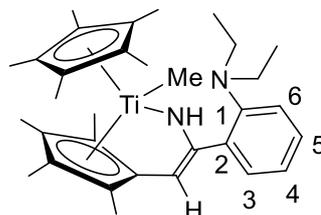
¹³C{¹H} NMR (126 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 9.9 (C₅(CH₃)₄), 11.6 (C₅(CH₃)₅), 12.0 (C₅(CH₃)₄), 13.5 (C₅(CH₃)₄), 36.8 (TiMe), 43.3 (C₆H₄N(CH₃)₂), 97.1 (C_{exo}H), 113.3 (C₅(CH₃)₄), 116.9 (C₅(CH₃)₄), 117.0 (C₅(CH₃)₅), 117.5 (C-4), 121.6 (C₅(CH₃)₄), 121.8 (C-3), 128.0 (C₅(CH₃)₄), 128.2 (C-5),* 130.2 (C-6), 136.6 (C-1), 139.1 (*ipso*-C₅(CH₃)₄), 150.6 (C-2), 168.3 (CNH) ppm.

*Signal unter Lösungsmittel, über ¹H, ¹³C HMBC-Spektrum zugeordnet

¹⁵N{¹H} NMR (51 MHz, 300 K, C₆D₆): δ = 267.6 ppm.

EA: berechnet: C: 74.30, H: 8.31, N: 6.42; gemessen: C: 74.99, H: 8.73, N: 6.08.

Synthese von Ti8



Ti8

In einem Schlenkkolben wurden 300 mg (0.90 mmol) des Mono(pentafulven)titankomplexes **8** und 157 mg (0.90 mmol) 2-(diethylamino)benzonitril in 10 ml *n*-Hexan gelöst, wobei sofort die Ausbildung eines orangenen Niederschlages beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Suspension für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines roten Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 400 mg (0.79 mmol, 87%).

Schmelzpunkt: T = 102 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3380 (w), 3042 (w), 2979 (w), 2956 (w), 2903 (w), 1411 (w), 1378 (m), 1332 (s), 1284 (w), 1261 (w), 1213 (m), 1153 (s), 1082 (m), 1057 (w), 1014 (w), 992 (w), 928 (w), 884 (w), 798 (w), 736 (w), 724 (s) 706 (s), 664 (w) cm^{-1} .

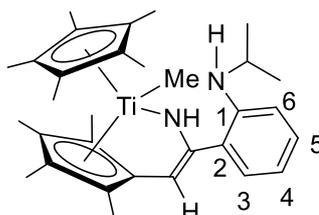
^1H NMR (500 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = -0.05 (s, 3H, TiMe), 0.92 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.0 Hz, 6H, 2 x $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$), 1.50 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 1.78 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.83 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 2.00 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 2.23 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 2.87 (dq, $^2J_{\text{H,H}}$ = 14.1 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.1 Hz, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$), 3.18 (dq, $^2J_{\text{H,H}}$ = 14.0 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.0 Hz, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$), 5.30 (d, $^4J_{\text{H,H}}$ = 2.3 Hz, 1H, C_{exoH}), 6.79 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.2 Hz, 1H, H-3), 6.87 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.4 Hz, 1H, H-5), 7.06-7.09 (m, 1H, H-4), 7.71 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.6 Hz, 1H, H-6), 8.45 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 9.9 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 11.3 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$), 11.7 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 12.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 13.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 37.1 (TiMe), 46.1 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$), 97.5 (C_{exoH}), 113.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 117.1 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 121.0 (C-3), 121.6 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 121.9 (C-4), 127.5 (C-5), 128.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 131.1 (C-6), 136.5 (C-1), 139.1 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_{4\text{ipso}}$), 146.3 (C-2), 168.7 (CNH) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR (51 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 268.5 ppm.

MS: berechnet: 506.36; gemessen (EI): 503.20.

Synthese von Ti9



Ti9

In einem Schlenk Kolben wurden 300 mg (0.90 mmol) des Mono(pentafulven)titan Komplexes **8** und 144 mg (0.90 mmol) 2-(isopropylamino)benzimidazol in 10 ml *n*-Hexan gelöst, wobei sofort die Ausbildung eines orangenen Niederschlages beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Suspension für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines roten Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 400 mg (0.81 mmol, 90%).

Schmelzpunkt: T = 97 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3369 (w), 2960 (w), 2910 (w), 2216 (w), 1600 (m), 1575 (w), 1512 (w), 1460 (m), 1379 (w), 1365 (w), 1321 (s), 1290 (w), 1261 (m), 1176 (w), 1154 (w), 1098 (m), 1036 (s), 1021 (s), 945 (w), 931 (w), 800 (s), 744 (s), 714 (m), 683 (m), 646 (w), 612 (w), cm^{-1} .

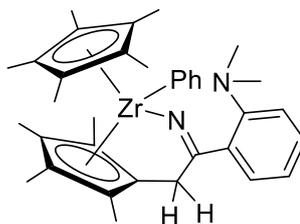
^1H NMR (500 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = -0.10 (s, 3H, TiMe), 1.08 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.43 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 1.66 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.78 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 1.95 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 2.18 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 3.43 (h, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.06 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 5.30 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 1H, C_{exoH}), 6.57 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H, H-3), 6.70 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1H, H-5), 7.08 (s, 1H, NH), 7.71 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H, H-4), 7.38 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1H, H-6) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 9.8 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 9.9 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 11.6 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 12.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 13.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 23.2 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 23.3 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 37.0 (TiMe), 44.1 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 98.6 (C_{exoH}), 111.0 (C-3), 113.7 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 116.1 (C-5, C-4), 117.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 121.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 126.9 (C-6), 129.3 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 133.0 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 133.9 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 136.6 (C_q , C-1), 139.4 (*ipso*- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 145.3 (C_q , C-2), 166.2 (CNH) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR (51 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 263.8 ppm.

EA: berechnet: C: 75.59, H: 9.00, N: 5.69; gemessen: C: 73.52, H: 9.21, N: 4.60.

Synthese von Zr7



Zr7

In einem Schlenkcolben wurden 200 mg (0.43 mmol) des Mono(pentafulven)-zirconiumkomplexes **9** und 62 mg (0.43 mmol) 2-(dimethylamino)benzonitril in 10 ml *n*-Hexan gelöst, wobei sofort die Ausbildung eines braunen Feststoffs beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionssuspension für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei konnte ein Farbumschlag von braun zu orange beobachtet werden. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines orangenen Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 113 mg (0.19 mmol, 45%).

Schmelzpunkt: T = 68 °C.

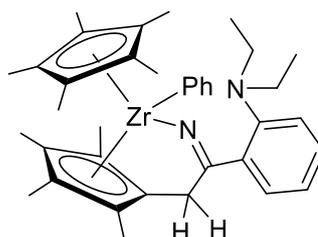
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3674 (w), 3043 (w), 2901 (m), 2779 (w), 1599 (s), 1484 (m), 1450 (m), 1431 (m), 1376 (w), 1320 (m), 1279 (w), 1261 (m), 1188 (m), 1095 (w), 1023 (s), 972 (s), 946 (m), 803 (m), 757 (m), 742 (m), 721 (m), 706 (s), 678 (w), 636 (s), 621 (m), 582 (w), 554 (w) cm⁻¹.

¹H NMR (500 MHz, 305 K, C₆D₆): δ = 1.54 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.73 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.80 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.83 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.02 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 2.62 (s, 6H, C₆H₄N(CH₃)₂), 4.00 (s, 2H, C_{exo}H₂), 6.91 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 1H, Zr-C₆H₅), 7.06 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1H, C₆H₄N(CH₃)₂), 7.14-7.19 (m, 3H, Zr-C₆H₅), 7.27-7.33 (m, 2H, Zr-C₆H₅, C₆H₄N(CH₃)₂), 7.52-7.54 (m, 1H, Zr-C₆H₅), 7.84 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, C₆H₄N(CH₃)₂) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, 305 K, C₆D₆): δ = 10.3 (C₅(CH₃)₄), 10.9 (C₅(CH₃)₄), 11.6 (C₅(CH₃)₅), 11.9 (C₅(CH₃)₄), 12.3 (C₅(CH₃)₄), 39.9 (C_{exo}H₂), 45.0 (C₆H₄N(CH₃)₂), 113.7 (C₅(CH₃)₄), 116.1 (C₅(CH₃)₄), 118.2 (C₆H₄N(CH₃)₂), 118.8 (C₅(CH₃)₄), 119.1 (C₅(CH₃)₅), 122.8 (C₆H₄N(CH₃)₂), 123.0 (C₅(CH₃)₄), 124.9 (Zr-C₆H₅), 126.4 (Zr-C₆H₅), 127.0 (C₆H₄N(CH₃)₂), 129.3 (Zr-C₆H₅), 129.6 (C₆H₄N(CH₃)₂), 132.1 (*ipso*-C₅(CH₃)₄), 136.5 (Zr-C₆H₅), 137.2 (Zr-C₆H₅), 138.2 (C_q, C₆H₄N(CH₃)₂), 151.7 (C_q, C₆H₄N(CH₃)₂), 195.0 (Zr-*ipso*-C₆H₅), 195.2 (C=N) ppm.

MS: berechnet: 582.25; gemessen (LIFDI): 581.73.

Synthese von Zr8



Zr8

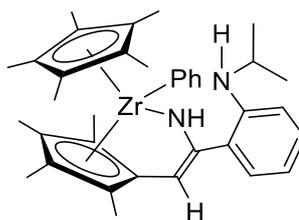
In einem Schlenkcolben wurden 200 mg (0.43 mmol) des Mono(pentafulven)-zirconiumkomplexes **9** und 75 mg (0.43 mmol) 2-(diethylamino)benzonitril in 10 ml *n*-Hexan gelöst, wobei sofort die Ausbildung eines braunen Feststoffs beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionssuspension für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei konnte ein Farbumschlag von braun zu orange beobachtet werden. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines orangenen, zähen Öls erhalten werden.

Ausbeute: 200 mg (0.33 mmol, 76%).

¹H NMR (500 MHz, 305 K, C₆D₆): δ = 0.94 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, C₆H₄N(CH₃CH₂)₂), 1.55 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.75 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.82 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.83 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.03 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 3.07-3.10 (m, 4H, C₆H₄N(CH₃CH₂)₂), 4.06 (s, 2H, C_{exo}H₂), 6.39-6.46 (m, 1H, C₆H₄N(CH₃CH₂)₂), 6.94 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H, Zr-C₆H₅), 7.08 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1H, C₆H₄N(CH₃CH₂)₂), 7.14-7.15 (m, 1H, Zr-C₆H₅), 7.16-7.18 (m, 1H, Zr-C₆H₅), 7.28-7.32 (m, 2H, Zr-C₆H₅, C₆H₄N(CH₃CH₂)₂), 7.51-7.53 (m, 1H, Zr-C₆H₅), 7.86 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, C₆H₄N(CH₃CH₂)₂) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, 305 K, C₆D₆): δ = 10.3 (C₅(CH₃)₄), 10.9 (C₅(CH₃)₄), 11.6 (C₅(CH₃)₅), 11.8 (C₆H₄N(CH₃CH₂)₂), 12.0 (C₅(CH₃)₄), 12.3 (C₅(CH₃)₄), 40.3 (C_{exo}H₂), 47.5 (C₆H₄N(CH₃CH₂)₂), 113.8 (C₅(CH₃)₄), 116.1 (C₅(CH₃)₄), 119.0 (C₅(CH₃)₅), 122.0 (C₆H₄N(CH₃CH₂)₂), 123.5 (C₅(CH₃)₄), 124.9 (Zr-C₆H₅), 126.4 (Zr-C₆H₅), 127.0 (C₆H₄N(CH₃CH₂)₂), 128.8 (C₆H₄N(CH₃CH₂)₂), 129.7 (Zr-C₆H₅), 132.3 (*ipso*-C₅(CH₃)₄), 136.5 (Zr-C₆H₅), 137.3 (Zr-C₆H₅), 140.5 (C_q, C₆H₄N(CH₃CH₂)₂), 148.8 (C_q, C₆H₄N(CH₃CH₂)₂), 195.1 (Zr-*ipso*-C₆H₅), 195.3 (C=N) ppm.

Synthese von Zr9



Zr9

In einem Schlenkkolben wurden 200 mg (0.43 mmol) des Mono(pentafulven)zirconiumkomplexes **9** und 68 mg (0.43 mmol) 2-(isopropylamino)benzimidazol in 10 ml *n*-Hexan gelöst, wobei sofort die Ausbildung eines grünen Niederschlags beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionssuspension für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei konnte ein Farbumschlag von grün zu gelb beobachtet werden. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel dekantiert und der gelbe Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 210 mg (0.35 mmol, 82%).

Schmelzpunkt: T = 152 °C.

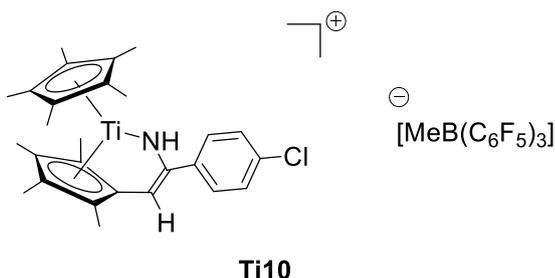
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3076 (w), 3040 (w), 2967 (m), 2901 (w), 1602 (m), 1578 (w), 1543 (s), 1515 (m), 1450 (m), 1428 (w), 1380 (w), 1365 (w), 1329 (w), 1310 (w), 1281 (w), 1261 (w), 1195 (w), 1169 (w), 1113 (m), 1055 (m), 1025 (w), 996 (m), 991 (w), 849 (w), 834 (w), 804 (w), 742 (s), 721 (s), 707 (s), 632 (s), 599 (w), 573 (s), 550 (w), 519 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 1.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 1.59 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 1.72 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 1.79 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.99 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 3.52 (h, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.74 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 5.09 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 1H, C_{exoH}), 6.38 (s, 1H, NH), 6.68 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.80 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.97-6.99 (m, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 7.11-7.14 (m, 1H, Zr- C_6H_5), 7.24-7.26 (m, 3H, Zr- C_6H_5), 7.41-7.43 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$, Zr- C_6H_5) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 9.7 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 11.3 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 11.9 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 12.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 23.2 (NHCH(CH_3)₂), 23.4 (NHCH(CH_3)₂), 44.5 (NHCH(CH_3)₂), 97.4 (C_{exoH}), 111.5 (C_6H_4), 114.3 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 116.5 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 117.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 117.7 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 122.4 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 124.4 (Zr- C_6H_5), 126.0 (Zr- C_6H_5), 127.5 (Zr- C_6H_5), 128.3 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 128.8 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 129.3 (Zr- C_6H_5), 132.8 (C_q , $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 136.5 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 137.9 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 140.6 (C_q , $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 145.1 (*ipso*- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 164.1 (CNH), 193.2 (Zr-*ipso*- C_6H_5) ppm.

$^{15}\text{N NMR}$ (51 MHz, 300 K, C_6D_6): δ = 85.4 (NHCH(CH_3)₂), 223.1 (NH_{Zr}) ppm.

Synthese von Ti10



In einem Schlenkkolben wurden 250 mg (0.53 mmol) **Ti1a** und 272 mg (0.53 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran in 10 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wurde 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines violetten Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 430 mg (0.42 mmol, 79%).

Schmelzpunkt: T = 36 °C (dec.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3640 (w), 2918 (w), 1640 (w), 1606 (w), 1509 (m), 1447 (s), 1383 (w), 1267 (w), 1080 (s), 950 (m), 757 (w), 659 (w), 602 (w) cm⁻¹.

¹H NMR (500 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = 0.84 (s, 6H, 2 x C₅(CH₃)₄), 1.04 (s, 3 H, BCH₃), 1.64 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.91 (s, 6H, C₅(CH₃)₄), 6.19 (d, ⁴J_{H,H} = 2.1 Hz, 1H, C_{exo}H), 7.19-7.27 (m, 2H, C₆H₄Cl), 7.29-7.37 (m, 2H, C₆H₄Cl)*, 12.64 (s, 1H, NH) ppm. *Signale unter dem Lösungsmittelsignal

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = 9.8 (C₅(CH₃)₄), 10.4 (C₅(CH₃)₄), 10.8 (BCH₃), 11.0 (C₅(CH₃)₅), 113.0 (C_{exo}H), 126.8 (C₆H₄Cl), 127.7 (C₆H₄Cl), 128.4 (C₅(CH₃)₄), 129.2 (C₅(CH₃)₄), 129.7 (C_{q,Ar}B), 131.6 (C₅(CH₃)₅), 133.4 (C₆H₄Cl), 135.5-136.3 (m, [MeB(C₆F₅)₃]), 137.4-137.7 (m, [MeB(C₆F₅)₃]), 147.6-148.4 (m, [MeB(C₆F₅)₃]), 148.3 (C_q, C₆H₄Cl), 149.6 (*ipso*-C₅(CH₃)₄), 153.8 (C_q, C₆H₄Cl), 170.7 (CNH) ppm.

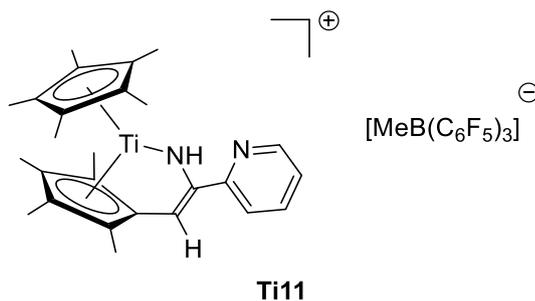
¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = -14.3 ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = -166.2 (m, 6F, *m*-F_{Ar}B), -163.6 (t, ³J_{F,F} = 20.8 Hz, 3F, *p*-F_{Ar}B), -131.3 (m, 6F, *o*-F_{Ar}B) ppm.

¹⁵N{¹H} NMR (51 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = 347.2 ppm.

EA: berechnet: C: 57.42, H: 4.23, N: 1.37; gemessen: C: 52.38, H: 3.66, N: 0.70.

Synthese von Ti11



In einem Schlenkcolben wurden 150 mg (0.34 mmol) **Ti2** und 176 mg (0.34 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran in 10 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wurde 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines violetten Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 307 mg (0.30 mmol, 88%).

Schmelzpunkt: T = 32 °C (dec.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3368 (w), 2919 (w), 1640 (w), 1593 (w), 1509 (m), 1449 (s), 1384 (m), 1312 (w), 1298 (w), 1267 (w), 1080 (s), 1057 (w), 966 (m), 951 (w), 888 (w), 833 (w), 738 (w), 643 (w), 583 (w) cm^{-1} .

^1H NMR (500 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ = 0.83 (s, 6H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_4$), 1.09 (s, 3H, BCH_3), 1.72 (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_5$), 1.92 (s, 6H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_4$), 6.63 (s, 1H, C_{exoH}), 7.14 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1H, *p*- CH_{ARYL}), 7.48 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H, *m*- CH_{ARYL}), 7.74 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H, *m*- CH_{ARYL}), 8.56 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, 1H, *o*- CH_{ARYL}), 14.45 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ = 9.9 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 10.5 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 10.9 (BCH_3), 11.2 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 112.7 (C_{exoH}), 120.0 (*p*-CH), 123.8 (*m*-CH), 125.3 (*m*-CH), 128.2 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 129.0 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 129.9 ($\text{C}_{\text{q,ArB}}$)*, 131.2 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$)*, 135.5-136.2 (m, $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$), 137.5-137.9 (m, $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$), 148.3 (*ipso*- $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 149.0 (*o*-CH), 149.6 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 238.5$ Hz, $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$), 153.4 (C_{q} , $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 168.7 (CNH) ppm. *Zuordnung über ^1H , ^{13}C HMBC-NMR-Spektrum

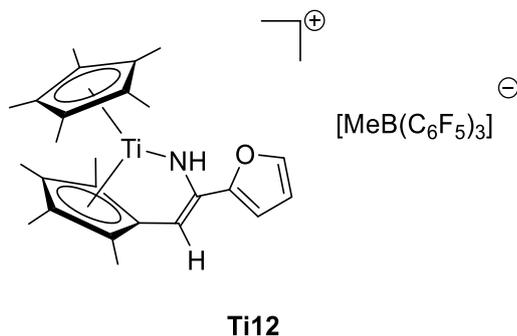
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ = -14.3 ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ = -166.3 (m, 6F, *m*- F_{ArB}), -163.8 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20.8$ Hz, 3F, *p*- F_{ArB}), -131.5 (m, 6F, *o*- F_{ArB}) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR (51 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ = 351.5 ppm.

EA: berechnet: C: 59.21, H: 4.87, N: 2.71; gemessen: C: 57.18, H: 4.05, N: 2.44.

Synthese von Ti12



In einem Schlenkkolben wurden 150 mg (0.35 mmol) **Ti3** und 181 mg (0.35 mmol) Trispentafluorphenylboran in 10 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wurde 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines violetten Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 296 mg (0.29 mmol, 82%).

Schmelzpunkt: T = 40 °C (dec.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3647 (w), 2920 (w), 1640 (w), 1607 (w), 1509 (m), 1449 (s), 1382 (w), 1266 (w), 1081 (s), 1035 (w), 965 (m), 839 (w), 757 (w), 642 (w) cm⁻¹.

¹H NMR (500 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = 0.97 (s, 6H, C₅(CH₃)₄), 1.26 (s, 3H, BCH₃), 1.83 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.08 (s, 6H, C₅(CH₃)₄), 6.80 (d, ⁴J_{H,H} = 3.5 Hz, 1H, C_{exo}H), 6.47 (s, 1H, C₄H₃O), 6.54 (s, 1H, C₄H₃O), 7.55 (s, 1H, C₄H₃O), 12.96 (s, 1H, NH) ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = 9.9 (C₅(CH₃)₄), 10.5 (C₅(CH₃)₄), 11.1 (C₅(CH₃)₅, BCH₃)*, 107.4 (C_{exo}H), 109.2 (C₄H₃O), 112.3 (C₄H₃O), 128.2 (C₅(CH₃)₄), 128.9 (C₅(CH₃)₄), 129.9 (C_{q,Ar}B)*, 131.4 (C₅(CH₃)₅)*, 135.5-136.0 (m, CF, [MeB(C₆F₅)₃]), 137.5-138.2 (m, CF, [MeB(C₆F₅)₃]), 143.2 (C₄H₃O), 146.8 (*ipso*-C₅(CH₃)₄), 147.7 (dm, ¹J_{C,F} = 237.0 Hz, CF, [MeB(C₆F₅)₃]), 149.6 (C_q, C₄H₃O), 161.2 (CNH) ppm. *Zuordnung über ¹H,¹³C HMBC-NMR-Spektrum

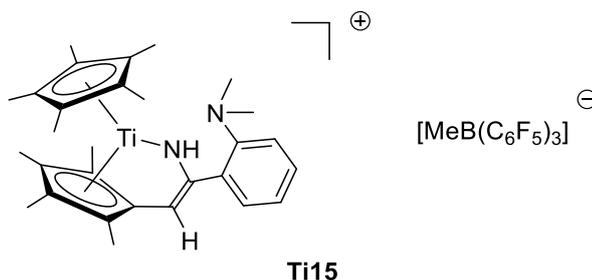
¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = -14.4 ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = -166.4 (m, 6F, *m*-F_{Ar}B), -163.9 (t, ³J_{F,F} = 20.8 Hz, 3F, *p*-F_{Ar}B), -131.5 (m, 6F, *o*-F_{Ar}B) ppm.

¹⁵N{¹H} NMR (51 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = 338.7 ppm.

EA: berechnet: C: 58.67, H: 4.83, N: 1.37; gemessen: C: 56.65, H: 4.09, N: 1.16.

Synthese von Ti15



In einem Schlenkkolben wurden 100 mg (0.21 mmol) **Ti7** und 107 mg (0.21 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran in 10 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wurde 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines dunkelroten Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 198 mg (0.19 mmol, 90%).

Schmelzpunkt: T = 29 °C (dec.).

¹H NMR (500 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = 1.04 (s, 6H, C₅(CH₃)₄), 1.23 (s, 3H, B(CH₃)), 1.78 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.07 (s, 6H, C₅(CH₃)₄), 2.57 (s, 6H, N(CH₃)₂), 6.37 (d, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, 1H, C_{exo}H), 7.10-7.17 (m, 1H, C₆H₄N(CH₃)₂), 7.40-7.45 (m, 2H, C₆H₄N(CH₃)₂), 7.72-7.73 (m, 1H, C₆H₄N(CH₃)₂), 14.01 (s, 1H, NH) ppm.

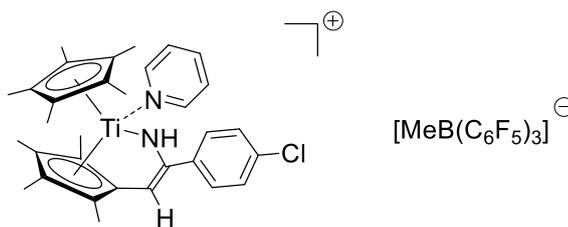
*aufgrund der schnellen Zersetzung der Verbindung war es nicht möglich ein zur Auswertung geeignetes ¹³C NMR-Spektrum aufzunehmen

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = -14.0 ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = -166.0 (m, 6F, *m*-F_{Ar}B), -163.6 (t, ³J_{F,F} = 20.9 Hz, 3F, *p*-F_{Ar}B), -131.2 (m, 6F, *o*-F_{Ar}B) ppm.

¹⁵N{¹H} NMR (51 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = 366.4 ppm.

Synthese von Ti18



Ti18

In einem Schlenkkolben wurden 140 mg (0.30 mmol) **Ti1a** und 153 mg (0.30 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran in 10 ml Toluol gelöst. Nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten wurde Pyridin (1 eq) langsam dazu getropft. Nach weiteren 20 Minuten wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines dunkelroten Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 220 mg (0.20 mmol, 87%).

Schmelzpunkt: T = 69 °C (dec.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3646 (w), 2916 (w), 1639 (w), 1605 (w), 1509 (m), 1493 (s), 1443 (m), 1383 (s), 1321 (m), 1295 (w), 1267 (w), 1216 (w), 1012 (s), 993 (m), 950 (m), 837 (w), 802 (w), 758 (w), 735 (w), 708 (w), 642 (w) cm^{-1} .

^1H NMR (500 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ = 0.42 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 0.86 (s, 3 H, BCH_3), 1.21 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 1.25 (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 1.41 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 1.48 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 5.33 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 6.93-6.96 (m, 2H, 2 x $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$),* 7.00 (m, 1H, *m*- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 7.12-7.15 (m, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 7.20-7.24 (m, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 7.28-7.32 (m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)*, 7.34-7.37 (m, 1H, *o*- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 7.58-7.60 (m, 1H, *o*- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 9.78 (s, 1H, NH) ppm. *zwei weitere Pyridinsignale unter Lösungsmittel, über 2D-Spektren zugeordnet

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ = 8.9 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 9.6 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 10.7 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 10.9 (BCH_3), 11.1 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 12.0 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 106.3 ($\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 117.6 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 123.3 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 124.8 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 126.7 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 126.8 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 127.4 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 129.2 ($\text{C}_{\text{q,Ar}}\text{B}$)*, 130.0 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 134.2 (C_{q} , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 135.0 (C_{q} , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 135.4-135.7 (m, CF, $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$), 137.4-137.9 (m, CF, $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$), 138.7 (*p*- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 145.3 (*ipso*- $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 146.0 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 147.6 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 238.5$ Hz, CF, $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$), 148.1 (*m*- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 152.4 (*o*- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 166.5 (CNH) ppm.

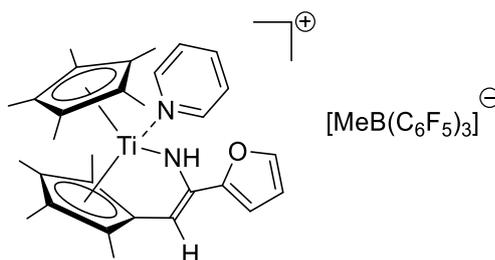
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ = -14.1 ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (470 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ = -166.0 (m, 6F, *m*- $\text{F}_{\text{Ar}}\text{B}$), -163.4 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20.8$ Hz, 3F, *p*- $\text{F}_{\text{Ar}}\text{B}$), -131.2 (m, 6F, *o*- $\text{F}_{\text{Ar}}\text{B}$) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR (51 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ = 310.0 ppm.

EA: berechnet: C: 58.74, H: 4.38, N: 2.54; gemessen: C: 58.72, H: 3.60, N: 2.24.

Synthese von Ti19



Ti19

In einem Schlenkkolben wurden 80 mg (0.19 mmol) **Ti3** und 96 mg (0.19 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran in 10 ml Toluol gelöst. Nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten wurde Pyridin (1 eq) langsam dazu getropft. Nach weiteren 20 Minuten wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines violetten Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 150 mg (0.14 mmol, 72%).

Schmelzpunkt: T = 70 °C (dec.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3372 (w), 2961 (w), 2915 (w), 1639 (w), 1604 (w), 1509 (m), 1443 (s), 1383 (m), 1323 (m), 1298 (w), 1265 (w), 1217 (w), 1156 (w), 1080 (s), 1014 (m), 980 (m), 965 (m), 951 (m), 933 (w), 884 (w), 840 (w), 802 (w), 748 (w) 733 (w) cm⁻¹.

¹H NMR (500 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = 0.62 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.12 (s, 3H, BCH₃), 1.39 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.46 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 1.48 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.89 (s, 3H, C₅(CH₃)₄), 5.70 (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H, C_{exo}H), 6.30 (m, 1H, C₄H₃O), 6.45 (d, ³J_{H,H} = 3.5 Hz, 1H, C₄H₃O), 6.77 (t, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 1H, *m*-C₅H₅N), 7.03 (m, 1H, C₄H₃O), 7.07 (t, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 1H, *p*-C₅H₅N), 7.28 (m, 1H, C₅H₅N), 7.53 (d, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 1H, *o*-C₅H₅N), 10.16 (s, 1H, NH) ppm.

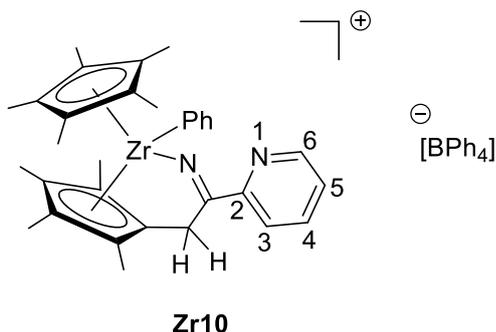
¹³C{¹H} NMR (126 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = 8.9 (C₅(CH₃)₄), 9.7 (C₅(CH₃)₄), 10.7 (BCH₃), 11.1 (C₅(CH₃)₅), 12.0 (C₅(CH₃)₄), 103.5 (C_{exo}H), 106.3 (C₄H₃O), 111.9 (C₄H₃O), 117.3 (C₅(CH₃)₄), 123.3 (C₅(CH₃)₅), 125.1 (C₅H₅N), 126.8 (C₅H₅N), 128.2 (C₅(CH₃)₄), 129.0 (C₅(CH₃)₄), 129.3 (C_{q,Ar}B)*, 135.5 (m, CF, [MeB(C₆F₅)₃]), 137.4 (m, CF, [MeB(C₆F₅)₃]), 138.6 (C₅H₅N), 142.0 (C₄H₃O), 142.6 (C₅H₅N), 146.0 (C₅(CH₃)₄), 148.2 (dm, ¹J_{C,F} = 239.7 Hz, CF, [MeB(C₆F₅)₃]), 149.6 (*ipso*-C₅(CH₃)₄), 152.7 (C_q,C₄H₃O), 157.5 (CNH) ppm. *Zuordnung über ¹H, ¹³C HMBC-NMR-Spektrum

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = -14.1 ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (470 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = -166.1 (m, 6F, *m*-F_{Ar}B), -163.6 (t, ³J_{F,F} = 20.8 Hz, 3F, *p*-F_{Ar}B), -131.4 (m, 6F, *o*-F_{Ar}B) ppm.

¹⁵N{¹H} NMR (51 MHz, 300 K, C₆D₅Br): δ = 301.6 ppm.

Synthese von Zr10



In einem Schlenk Kolben wurden 120 mg (0.22 mmol) **Ti2** und 96 mg (0.21 mmol) des Diisopropylethylammoniumtetraphenylborat **Am1** in 10 ml THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 170 mg (0.20 mmol, 90%).

Schmelzpunkt: T = 110 °C (dec.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3500 (w), 2975 (w), 1606 (w), 1457 (s), 1082 (m), 977 (s), 749 (w), 724 (w), 706 (w), 683 (w), 660 (w), 609 (w) cm^{-1} .

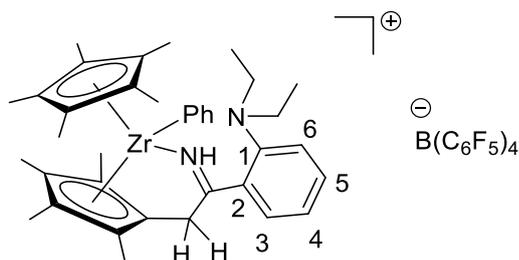
^1H NMR (500 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ = 1.31 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_4$), 1.78 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_4$), 1.87 (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_5$), 2.06 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_4$), 2.16 (s, 3H, $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_4$), 3.89 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 20.2$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$), 3.96 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 20.3$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$), 6.05 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 1H, Zr-*o*- C_6H_5), 6.86-6.90 (m, 4H, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 7.00-7.04 (m, 9H, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, Zr- C_6H_5), 7.14-7.16 (m, 2H, Zr- C_6H_5), 7.36-7.39 (m, 9H, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, H-6), 7.61-7.63 (m, 2H, H-4, H-5), 7.85 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, Zr- C_6H_5), 8.83 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 1H, H-3), 11.27 (NH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ = 10.4 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 11.2 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 11.6 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 12.0 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 12.4 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 32.3 ($\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$), 118.8 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 119.2 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 119.3 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 122.4 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 123.6 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 124.2 (Zr-*o*- C_6H_5), 124.5 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 126.3 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 126.6 (Zr- C_6H_5), 126.7 (Zr- C_6H_5), 126.8 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 128.0 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 128.9 (Zr- C_6H_5), 130.3 (Zr- C_6H_5), 135.1 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 136.5 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 139.9 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 145.2 (*ipso*- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 151.3 (*ipso*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 164.7 ($^1J_{\text{C,B}} = 46.6$ Hz, B-*ipso*- C_6H_5), 196.9 (Zr-*ipso*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 202.6 (C=NH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ = -6.5 ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR (51 MHz, 300 K, CD_2Cl_2): δ = 248.5 ppm.

Synthese von Zr12



Zr12

In einem Schlenk Kolben wurden 120 mg (0.20 mmol) **Zr8** und 148 mg (0.20 mmol) Pyridiniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat **Am3** in 10 ml THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 238 mg (0.18 mmol, 92%).

Schmelzpunkt: T = 98 °C (dec.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3614 (w), 3054 (w), 3034 (w), 2995 (m), 2910 (w), 1818 (w), 1593 (w), 1558 (m), 1480 (w), 1449 (w), 1424 (m), 1380 (m), 1261 (s), 1084 (m), 1063 (m), 1022 (m), 800 (m), 732 (m), 702 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ = 1.06 (t, $^2J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 6H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$), 1.28 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 1.78 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.79 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 2.01 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 2.05 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 3.05-3.12 (q, $^2J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$), 4.02 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 19.6$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$), 4.15 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 19.6$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$), 6.21 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 1H, Zr-*o*- C_6H_5), 7.13 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1H, Zr-*o*- C_6H_5), 7.24-7.32 (m, 4H, Zr- C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$), 7.49 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1H, Zr- C_6H_5), 7.60 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1H, 4-H), 7.86 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, H-5), 12.82 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ = 9.3 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 10.3 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2)_2$), 10.4 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 10.8 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 11.3 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 11.5 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 34.8 ($\text{C}_{\text{exo}}\text{H}_2$), 49.2 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2$), 117.5 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 118.9 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 121.1 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 122.1 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 122.8 (*o*- C_6H_5), 124.6 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 125.5 (C_6H_5), 126.6 (C_6H_5), 127.1 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$), 128.2 (*ipso*- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 128.7 (Zr- C_6H_5), 132.0 (Zr- C_6H_5), 135.0 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$), 135.4 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$), 136.5 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 231.3$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 138.2 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 236.1$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 149.0 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 250.1$ Hz, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 150.2 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 196.2 (Zr-*ipso*- C_6H_5), 203.6 (C=NH) ppm. *B-*ipso*- $(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ liegt unter den Lösungsmittelsignalen

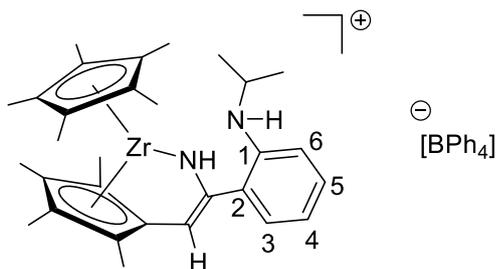
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ = -15.8 ppm.

^{19}F NMR (470 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): $\delta = -165.7$ (m, 8F, *m*- F_{ArB}), -161.9 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 21.0$ Hz, 4F, *p*- F_{ArB}), -131.3 (m, 8F, *o*- F_{ArB}) ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR (51 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): $\delta = 257.1$ ppm.

EA: berechnet: C: 57.57, H: 4.23, N: 2.10; gemessen: C: 57.45, H: 3.91, N: 2.10.

Synthese von Zr13



Zr13

In einem Schlenkcolben wurden 111 mg (0.18 mmol) **Zr9** und 80 mg (0.20 mmol) Diisopropylethylammoniumtetraphenylborat **Am1** in 10 ml THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 150 mg (0.16 mmol, 88%).

Schmelzpunkt: T = 104 °C (dec.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3400 (w), 2916 (w), 1642 (w), 1600 (w), 1513 (m), 1457 (s), 1375 (w), 1310 (w), 1293 (w), 1272 (w), 1205 (w), 1175 (w), 1082 (m), 900 (s), 848 (w), 809 (w), 724 (w), 683 (w) cm^{-1} .

^1H NMR (500 MHz, 300 K, THF- d_6): δ = 1.15 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.3 Hz, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.21 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.3 Hz, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 1.60 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.73 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 1.81 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 1.99 (s, 3H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4$), 3.58 (h, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.4 Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.66 (s, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.94 (d, $^4J_{\text{H,H}}$ = 2.2 Hz, 1H, C_{exoH}), 6.39 (s, 1H, NH), 6.25 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.6 Hz, 1H, Zr- σ - C_6H_5), 6.86-6.90 (m, 4H, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 7.00-7.04 (m, 9H, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, Zr- C_6H_5), 7.14-7.16 (m, 2H, Zr- C_6H_5), 7.36-7.39 (m, 9H, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, Zr- C_6H_5), 7.61-7.63 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 7.85 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.8 Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 8.82-8.83 (m, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 11.27 (NH) ppm.

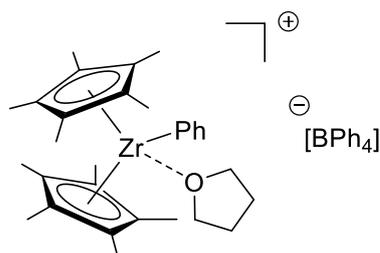
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 300 K, THF- d_6): δ = 10.4 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 11.2 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 11.6 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 12.0 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 12.4 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_4$), 95.9 (C_{exoH}), 118.8 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 119.2 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 119.3 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 122.4 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 123.6 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 124.2 (Zr- σ - C_6H_5), 124.5 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 126.3 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 126.6 (Zr- C_6H_5), 126.7 (Zr- C_6H_5), 126.8 (Zr- C_6H_5), 128.0 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 128.9 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 130.3 ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), 135.1 (Zr- C_6H_5), 136.5 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 139.9 (C-1), 145.2 (*ipso*- $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_4$), 151.3 (C-2), 164.7 ($^1J_{\text{C,B}}$ = 46.6 Hz, B-(*ipso*- C_6H_5)), 202.6 (C=NH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ = -5.8 ppm.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR (51 MHz, 300 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ = 84.8 (NHⁱPr), 248.5 (ZrNH) ppm.

EA: berechnet: C: 77.51, H: 7.76, N: 3.17; gemessen: C: 77.48, H: 8.27, N: 2.06.

Synthese von Zr14



Zr14

In einem Schlenkkolben wurden 391 mg (0.83 mmol) **9** und 372 mg (0.83 mmol) Diisopropylethylammoniumtetraphenylborat **Am1** in 10 ml THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 600 mg (0.73 mmol, 88%).

Schmelzpunkt: T = 75 °C (dec.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 2983 (w), 2907 (w), 1580 (w), 1479 (w), 1427 (w), 1380 (w), 1261 (w), 1182 (w), 1095 (w), 1065 (w), 1031 (m), 842 (w), 806 (w), 732 (m), 703 (s), 612 (m) cm⁻¹.

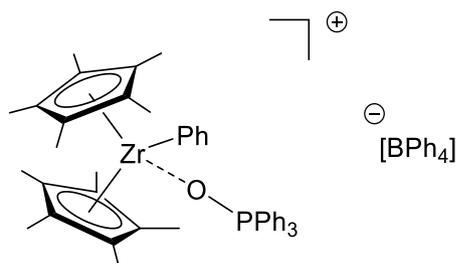
¹H NMR (500 MHz, 300 K, THF-*d*₈): δ = 1.74 (s, 30H, C₅(CH₃)₅), 1.53-1.58 (m, 4H, C₄H₈O), 3.31-3.35 (m, 4H, C₄H₈O), 6.67-6.70 (m, 5H, B(C₆H₅)₄, Zr-C₆H₅), 6.81-6.84 (m, 9H, B(C₆H₅)₄, Zr-C₆H₅), 7.08-7.11 (m, 1H, Zr-C₆H₅), 7.25-7.28 (m, 10H, B(C₆H₅)₄, Zr-C₆H₅) ppm.

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, 300 K, THF-*d*₈): δ = 12.4 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 27.8 (C₄H₈O), 71.5 (C₄H₈O), 119.1 (Zr-C₆H₅), 122.0 (B(C₆H₅)₄), 125.8 (B(C₆H₅)₄), 126.3 (C₅(CH₃)₅), 127.2 (Zr-C₆H₅), 128.2 (Zr-C₆H₅), 137.4 (B(C₆H₅)₄), 138.3 (Zr-C₆H₅), 165.4 (¹J_{C,B} = 47.7 Hz, B-*ipso*-(C₆H₅)₄), 195.9 (Zr-*ipso*-C₆H₅) ppm.

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, 300 K, THF-*d*₈): δ = -6.5 ppm.

EA: berechnet: C: 78.51, H: 7.20; gemessen: C: 72.53, H: 7.26.

Synthese von Zr15a



Zr15a

In einem Schlenkkolben wurden 100 mg (0.14 mmol) **Zr14** und 40 mg (0.14 mmol) Triphenylphosphanoxid in 5 ml THF gelöst. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 110 mg (0.11 mmol, 74%).

Schmelzpunkt: T = 75 °C (dec.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 2953 (w), 1579 (w), 1437 (w), 1261 (w), 1162 (s), 1024 (s), 799 (m), 723 (m), 702 (s), 612 (w) cm^{-1} .

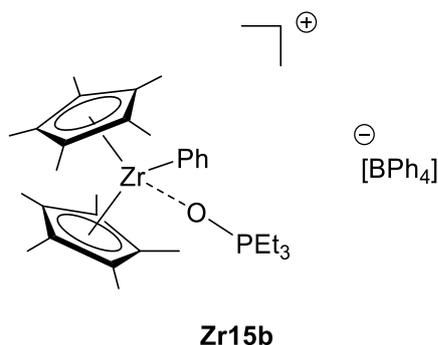
^1H NMR (500 MHz, 300 K, THF- d_8): δ = 1.70 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 6.66 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 4H, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 6.81 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 8H, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 7.00-7.04 (m, 1H, Zr- C_6H_5), 7.08 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1H, Zr- C_6H_5), 7.17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, Zr- C_6H_5), 7.27-7.30 (m, 8H, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 7.40-7.44 (m, 2H, Zr- C_6H_5 , $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7.56-7.60 (m, 6H, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7.67-7.76 (m, 8H, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 300 K, THF- d_8): δ = 12.4 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 121.8 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 125.2 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 125.6 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 126.4 (Zr- C_6H_5), 126.8 (Zr- C_6H_5), 128.6 (Zr- C_6H_5), 129.4 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 130.4 (d, $J_{\text{C,P}} = 13.1$ Hz, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 134.5 (d, $J_{\text{C,P}} = 11.1$ Hz, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 135.3 ($\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 136.0 (Zr- C_6H_5), 137.3 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 137.9 (Zr- C_6H_5), 165.1 ($^1J_{\text{C,B}} = 49.5$ Hz, $\text{B}(\text{ipso-}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$), 193.1 (Zr- $\text{ipso-}\text{C}_6\text{H}_5$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 300 K, THF- d_8): δ = -6.5 ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, 305 K, THF- d_8): δ = 49.2 ppm.

Synthese von Zr15b



In einem Schlenkkolben wurden 100 mg (0.14 mmol) **Zr14** und 20 mg (0.14 mmol) Triethylphosphanoxyd in 5 ml THF gelöst. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 100 mg (0.11 mmol, 78%).

Schmelzpunkt: T = 68 °C (dec.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2906 (w), 1580 (w), 1437 (w), 1158 (m), 1117 (m), 702 (s) cm^{-1} .

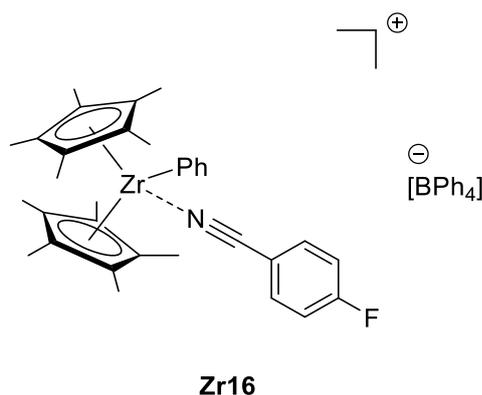
^1H NMR (500 MHz, 300 K, THF- d_8): δ = 1.05-1.12 (m, 9H, $\text{OP}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.77 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.04-2.11 (m, 6H, $\text{OP}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 6.68 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 4H, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 6.77 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 1H, $\text{Zr}-\text{C}_6\text{H}_5$), 6.82 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 8H, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 6.93 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1H, $\text{Zr}-\text{C}_6\text{H}_5$), 6.96-7.00 (m, 1H, $\text{Zr}-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.06-7.17 (m, 2H, $\text{Zr}-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.24-7.27 (m, 8H, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 300 K, THF- d_8): δ = 7.3 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 4.5$ Hz, $\text{OP}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 12.6 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 22.0 ($\text{OP}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 122.0 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 124.3 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 125.8 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 126.1 ($\text{Zr}-\text{C}_6\text{H}_5$), 127.4 ($\text{Zr}-\text{C}_6\text{H}_5$), 128.2 ($\text{Zr}-\text{C}_6\text{H}_5$), 134.2 ($\text{Zr}-\text{C}_6\text{H}_5$), 137.4 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 138.6 ($\text{Zr}-\text{C}_6\text{H}_5$), 165.2 ($^1J_{\text{C,B}} = 46.8$ Hz, $\text{B}(\text{ipso}-\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 193.8 ($\text{Zr}-\text{ipso}-\text{C}_6\text{H}_5$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 300 K, THF- d_8): δ = -6.5 ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, 305 K, THF- d_8): δ = 84.4 ppm.

Synthese von Zr16



In einem Schlenkkolben wurden 100 mg (0.14 mmol) **Zr14** und 18 mg (0.14 mmol) *p*-Fluorbenzonitril in 5 ml THF gelöst. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 98 mg (0.11 mmol, 78%).

Schmelzpunkt: T = 73 °C (dec.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 1591 (w), 1480 (w), 1158 (m), 800 (w), 745 (m), 702 (s) cm⁻¹.

¹H NMR (500 MHz, 300 K, THF-d₈): δ = 1.83 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 6.68 (t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 4H, B(C₆H₅)₄), 6.83 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 8H, B(C₆H₅)₄), 7.08-7.13 (m, 2H, Zr-C₆H₅), 7.23-7.26 (m, 2H, Zr-C₆H₅), 7.28-7.32 (m, 10H, B(C₆H₅)₄, C₆H₄CNF), 7.75-7.80 (m, 1H, Zr-C₆H₅), 7.94-7.97 (m, 2H, C₆H₄CNF) ppm.

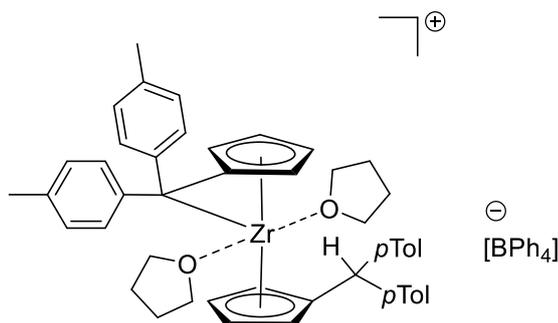
¹³C{¹H} NMR (126 MHz, 300 K, THF-d₈): δ = 12.0 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 119.6 (d, J_{C,F} = 23.5 Hz, C₆H₄CNF), 119.8 (Zr-C₆H₅), 122.0 (B(C₆H₅)₄), 124.7 (C₅(CH₃)₅), 125.9 (B(C₆H₅)₄), 127.1 (Zr-C₆H₅), 128.4 (Zr-C₆H₅), 129.7 (C₆H₄CNF), 136.2 (Zr-C₆H₅), 137.4 (B(C₆H₅)₄), 137.6 (C_qC₆H₄CNF), 138.6 (d, J_{C,F} = 11.0 Hz, C₆H₄CNF), 165.3 (¹J_{C,B} = 49.1 Hz, B-(*ipso*-(C₆H₅)₄)), 168.9 (d, ¹J_{C,F} = 262.6 Hz, C_qC₆H₄CNF), 199.5 (Zr-*ipso*-C₆H₅) ppm.

* das Signal der C_qCN-Einheit konnte bei Raumtemperatur in THF nicht beobachtet werden

¹¹B{¹H} NMR (160 MHz, 300 K, THF-d₈): δ = -6.5 ppm.

¹⁹F NMR (470 MHz, 300 K, THF-d₈): δ = -94.4 ppm.

Synthese von Zr17



Zr17

In einem Schlenkkolben wurden 200 mg (0.29 mmol) der Verbindung **10** und 132 mg (0.29 mmol) Diisopropylethylammoniumtetraphenylborat **Am1** in 12 ml THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan (3 x 5 ml) gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 194 mg (0.19 mmol, 64%).

Schmelzpunkt: T = 178 °C (dec.).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2916 (w), 1457 (s), 1205 (w), 1082 (m), 977 (s), 809 (w), 774 (w), 706 (w), 683 (w), 639 (w), 573 (w) cm^{-1} .

^1H NMR (500 MHz, 300 K, THF- d_8): δ = 0.95 (m, 4H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 1.05 (s, 3H, *p*Tol CH_3), 1.06 (s, 3H, *p*Tol CH_3), 1.07 (s, 3H, *p*Tol CH_3), 1.09 (s, 3H, *p*Tol CH_3), 1.69 (m, 4H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 2.73 (m, 2H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 3.35 (m, 2H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 3.54 (m, 4H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 4.65 (s, 1H, $\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 4.74 (m, 1H, C_5H_4), 5.30 (m, 1H, C_5H_4), 5.64 (m, 1H, C_5H_4), 5.87 (m, 1H, C_5H_4), 6.26 (m, 1H, C_5H_4), 6.41 (m, 1H, C_5H_4), 6.66 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 4H, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 6.78 (m, 2H, C_5H_4), 6.85 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 8H, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 7.01-7.13 (m, 12H, *p*Tol CH), 7.25-7.31 (m, 8H, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 7.38 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, *p*Tol CH), 7.57 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, *p*Tol CH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 300 K, THF- d_8): δ = 17.5 (*p*Tol CH_3), 18.9 (*p*Tol CH_3), 26.5 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 43.9 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 56.0 ($\text{C}_{\text{exo}}\text{H}$), 68.4 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 101.1 (C_5H_4), 104.0 (C_{exo}), 107.2 (C_5H_4), 108.7 (C_5H_4), 110.0 (C_5H_4), 112.2 (C_5H_4), 114.1 (C_5H_4), 114.8 (C_5H_4), 122.1 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 126.0 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 128.8 (*p*Tol CH), 129.2 (*p*Tol CH), 129.5 (*p*Tol CH), 129.7 (*p*Tol CH), 129.9 (*p*Tol CH), 130.2 (*p*Tol CH), 131.5 (*ipso*-Fv), 135.9 (C_q , *p*Tol), 136.4 (C_q , *p*Tol), 137.3 ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$), 137.4 (*ipso*- C_5H_4), 138.9 (C_q , *p*Tol), 141.4 (C_q , *p*Tol), 142.4 (C_q , *p*Tol), 142.4 (C_q , *p*Tol), 167.9 ($^1J_{\text{C,B}} = 49.7$ Hz, $\text{B}(\text{ipso}-\text{C}_6\text{H}_5)_4$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 300 K, THF- d_8): δ = -6.5 ppm.

6. Kristallographischer Anhang

Tabelle 6.1: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Ti1a

Summenformel	C ₂₈ H ₃₆ CINTi
Molmasse	469.93
Temperatur [K]	100(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.350 x 0.200 x 0.150
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pna</i> 2 ₁
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 19.7157(9) α = 90 b = 12.9425(5) β = 90 c = 9.6082(4) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2451.73(18)
Z	4
Berechnete Dichte [mg/m ³]	1.273
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.473
F(000)	1000
Gemessener θ-Bereich [°]	1.882 bis 34.971
Anzahl der gemessenen Reflexe	104510
Unabhängige Reflexe	10768 (R(int) = 0.0437)
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	9831
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max., min)	0.9593; 0.8667
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10768 / 1 / 294
Goodness of fit an F ²	1.055
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0456, wR2 = 0.0853
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0885
Restelektronendichte (max., min) [e/Å ³]	1.055; -0.385

Tabelle 6.2: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Zr1

Summenformel	C ₃₃ H ₃₈ CINTi
Molmasse	575.31
Temperatur [K]	100(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.120 x 0.100 x 0.030
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 14.0893(7) α = 90 b = 12.1314(5) β = 108.7205(19) c = 17.3940(8) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2815.7(2)
Z	4
Berechnete Dichte [mg/m ³]	1.357
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.507
F(000)	1200
Gemessener θ-Bereich [°]	1.627 bis 34.971
Anzahl der gemessenen Reflexe	122101
Unabhängige Reflexe	12358 (R(int) = 0.0712)
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	10363
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max., min)	1.0000; 0.8854
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	12358 / 0 / 334
Goodness of fit an F ²	1.138
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0459, wR2 = 0.0857
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0605, wR2 = 0.0898
Restelektronendichte (max., min) [e/Å ³]	0.621; -1.349

Tabelle 6.3: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Ti2

Summenformel	C ₂₇ H ₃₆ N ₂ Ti	
Molmasse	436.48	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.100 x 0.050 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.1406(8)	α = 90
	b = 8.8453(5)	β = 103.510(3)
	c = 20.6005(4)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2328.2(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg/m ³]	1.245	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.384	
F(000)	936	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.517 bis 34.971	
Anzahl der gemessenen Reflexe	98654	
Unabhängige Reflexe	10232 (R(int) = 0.0513)	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	8032	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	1.0000; 0.9348	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10232 / 0 / 285	
Goodness of fit an F ²	1.127	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0914	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1096	
Restelektronendichte (max., min) [e/Å ³]	0.538; -0.490	

Tabelle 6.4: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Ti3

Summenformel	C ₂₆ H ₃₅ NOTi	
Molmasse	425.45	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.110 x 0.070 x 0.070	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.8220(10)	α = 90
	b = 17.1421(19)	β = 90.994(4)
	c = 14.6461(15)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2214.6(4)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg/m ³]	1.276	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.403	
F(000)	912	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.829 bis 36.316	
Anzahl der gemessenen Reflexe	165203	
Unabhängige Reflexe	10742 (R(int) = 0.0558)	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	9014	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	1.0000; 0.9499	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	10232 / 0 / 285	
Goodness of fit an F ²	1.074	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0834	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0455, wR2 = 0.0929	
Restelektronendichte (max., min) [e/Å ³]	0.554; -0.424	

Tabelle 6.5: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Ti5

Summenformel	C ₃₄ H ₅₀ NPTi (95%) C ₃₃ H ₄₇ NPTiCl (5%)
Molmasse	552.64
Temperatur [K]	100(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.350 x 0.250 x 0.150
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.6690(3) α = 90 b = 19.7639(6) β = 102.7008(16) c = 14.9100(5) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3067.01(16)
Z	4
Berechnete Dichte [mg/m ³]	1.197
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.358
F(000)	1194
Gemessener θ-Bereich [°]	1.738 bis 36.317
Anzahl der gemessenen Reflexe	204875
Unabhängige Reflexe	14859 (R(int) = 0.0397)
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	12648
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission (max., min)	0.9788; 0.9044
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	14859 / 0 / 357
Goodness of fit an F ²	1.060
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0786
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0841
Restelektronendichte (max., min) [e/Å ³]	0.627; -0.299

Tabelle 6.6: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Ti6

Summenformel	C ₄₀ H ₄₆ NPTi
Molmasse	619.65
Temperatur [K]	100(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.170 x 0.130 x 0.010
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 15.9983(16) α = 90 b = 8.7264(8) β = 91.791(4) c = 23.642(2) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3299.0(6)
Z	4
Berechnete Dichte [mg/m ³]	1.248
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.337
F(000)	1320
Gemessener θ-Bereich [°]	2.488 bis 30.034
Anzahl der gemessenen Reflexe	15637
Unabhängige Reflexe	15637 (R(int) = ?)
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	14057
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Transmission (max., min)	1.000000; 0.828974
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	15637 / 0 / 399
Goodness of fit an F ²	1.207
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0769, wR2 = 0.1376
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0871, wR2 = 0.1414
Restelektronendichte (max., min) [e/Å ³]	0.815; -0.592

Tabelle 6.5: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Ti8

Summenformel	C ₃₂ H ₄₆ N ₂ Ti	
Molmasse	506.61	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.100 x 0.025 x 0.010	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 18.8781(7)	α = 90
	b = 8.5257(4)	β = 114.709(3)
	c = 19.0078(8)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2779.2(2)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg/m ³]	1.211	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.757	
F(000)	1096	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.576 bis 58.893	
Anzahl der gemessenen Reflexe	29584	
Unabhängige Reflexe	3991 (R(int) = 0.1011)	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	3102	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000; 0.8414	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	3991 / 0 / 332	
Goodness of fit an F ²	1.026	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0413, wR2 = 0.0922	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0628, wR2 = 0.1027	
Restelektronendichte (max., min) [e/Å ³]	0.289; -0.404	

Tabelle 6.6: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Ti9

Summenformel	C ₃₁ H ₄₄ N ₂ Ti	
Molmasse	492.58	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.100 x 0.030 x 0.010	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.0771(4)	α = 78.151(3)
	b = 15.4064(6)	β = 84.912(3)
	c = 36.1054(17)	γ = 89.546(3)
Zellvolumen [Å ³]	5464.1(4)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg/m ³]	1.198	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.791	
F(000)	2128	
Gemessener θ-Bereich [°]	2.511 bis 50.432	
Anzahl der gemessenen Reflexe	47923	
Unabhängige Reflexe	11429 (R(int) = 0.1739)	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	7176	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000; 0.7926	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	11429 / 0 / 1297	
Goodness of fit an F ²	0.975	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0574, wR2 = 0.1203	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1101, wR2 = 0.1430	
Restelektronendichte (max., min) [e/Å ³]	0.456; -0.410	

Tabelle 6.7: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Zr9

Summenformel	C ₃₆ H ₄₆ N ₂ Zr	
Molmasse	597.97	
Temperatur [K]	170(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.090 x 0.070 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.3649(4)	α = 92.8707(13)
	b = 11.0759(4)	β = 95.3442(15)
	c = 15.2070(6)	γ = 99.5727(13)
Zellvolumen [Å ³]	1545.16(11)	
Z	2	
Berechnete Dichte [mg/m ³]	1.285	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.382	
F(000)	632	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.348 bis 34.971	
Anzahl der gemessenen Reflexe	133663	
Unabhängige Reflexe	13577 (R(int) = 0.0375)	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	12431	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000; 0.9453	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	13577 / 0 / 367	
Goodness of fit an F ²	1.104	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0755	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0780	
Restelektronendichte (max., min) [e/Å ³]	0.820; -0.393	

Tabelle 6.8: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Ti11

Summenformel	C ₁₀₂ H ₈₂ B ₂ Br ₂ F ₃₀ N ₄ Ti ₂	
Molmasse	2210.95	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.130 x 0.110 x 0.080	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> -1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 13.1533(4)	α = 92.0709(12)
	b = 14.0947(5)	β = 116.9437(11)
	c = 14.1725(4)	γ = 105.7298(12)
Zellvolumen [Å ³]	2215.51(12)	
Z	1	
Berechnete Dichte [mg/m ³]	1.657	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.200	
F(000)	1116	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.527 bis 40.248	
Anzahl der gemessenen Reflexe	306636	
Unabhängige Reflexe	27880 (R(int) = 0.0342)	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	24298	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000; 0.9390	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	27880 / 0 / 654	
Goodness of fit an F ²	1.018	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0807	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0838	
Restelektronendichte (max., min) [e/Å ³]	0.936; -1.359	

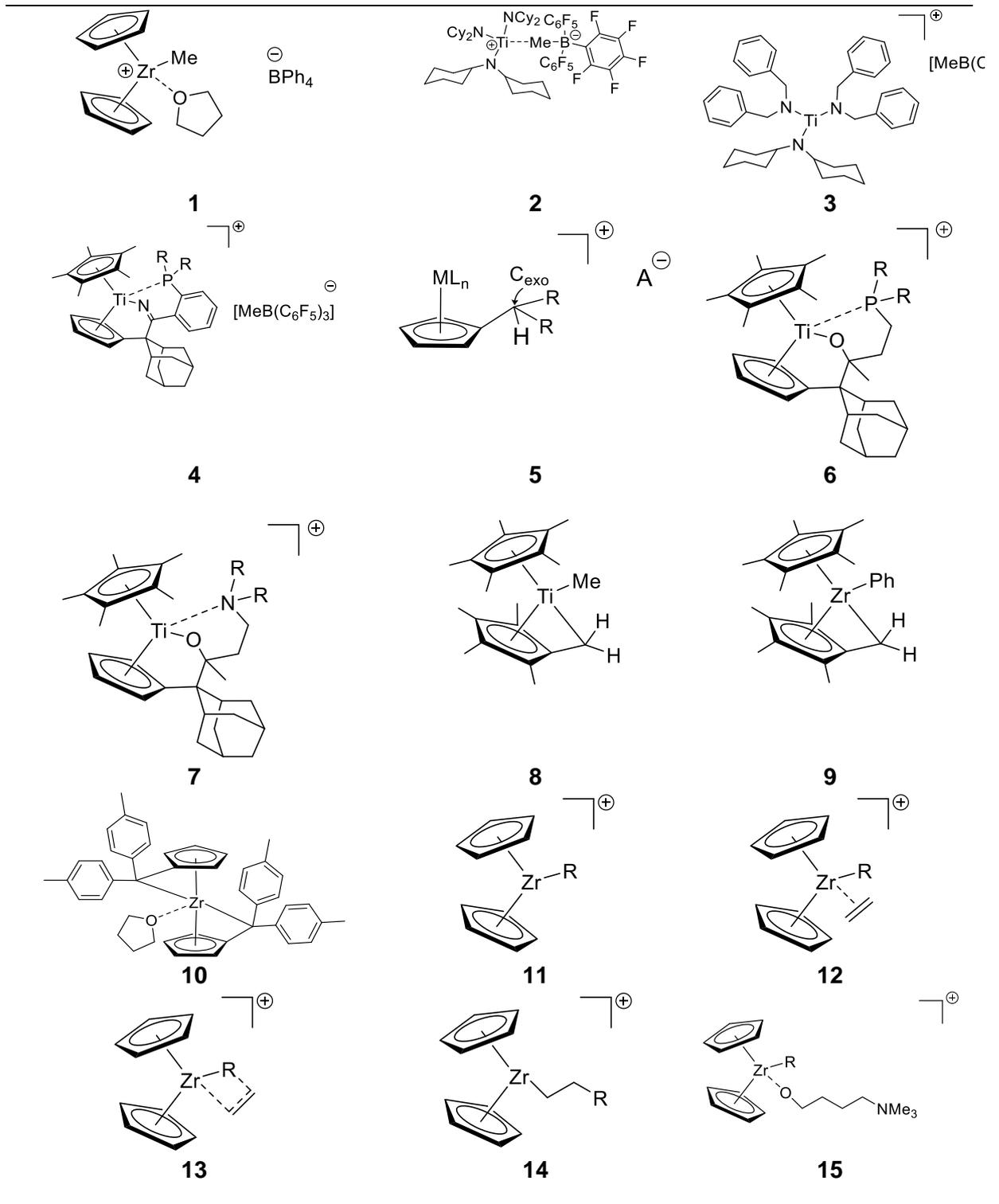
Tabelle 6.9: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Zr14

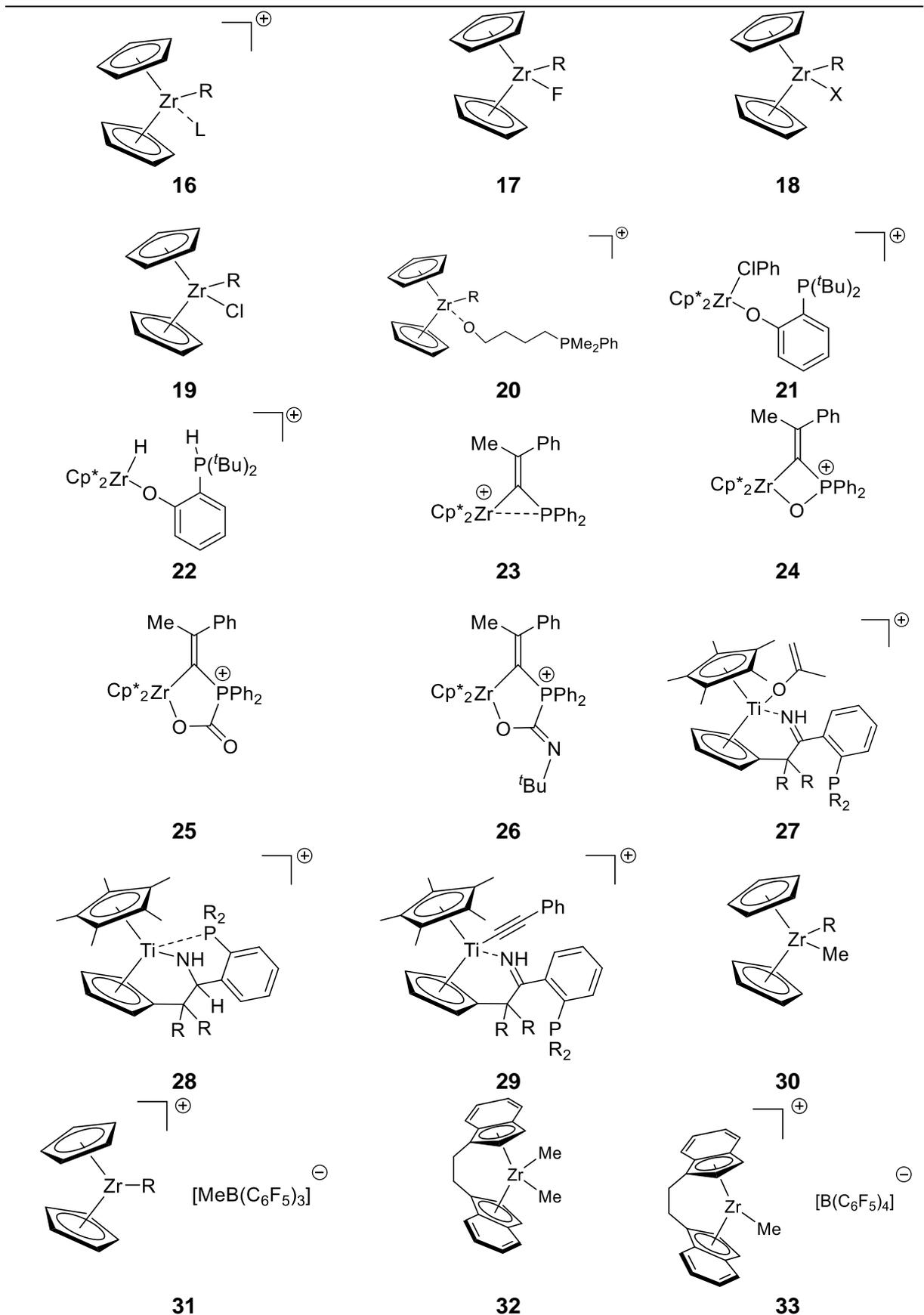
Summenformel	C ₆₂ H ₇₉ BOZr	
Molmasse	974.28	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.120 x 0.080 x 0.080	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.5835(6)	α = 90
	b = 23.1396(13)	β = 101.4084(19)
	c = 21.7604(12)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	5223.8(15)	
Z	4	
Berechnete Dichte [mg/m ³]	1.239	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.255	
F(000)	2080	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.909 bis 25.026	
Anzahl der gemessenen Reflexe	81156	
Unabhängige Reflexe	9234 (R(int) = 0.1179)	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	6911	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Transmission (max., min)	1.0000; 0.9358	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	9234 / 0 / 614	
Goodness of fit an F ²	1.090	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1131	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0778, wR2 = 0.1229	
Restelektronendichte (max., min) [e/Å ³]	0.634; -0.423	

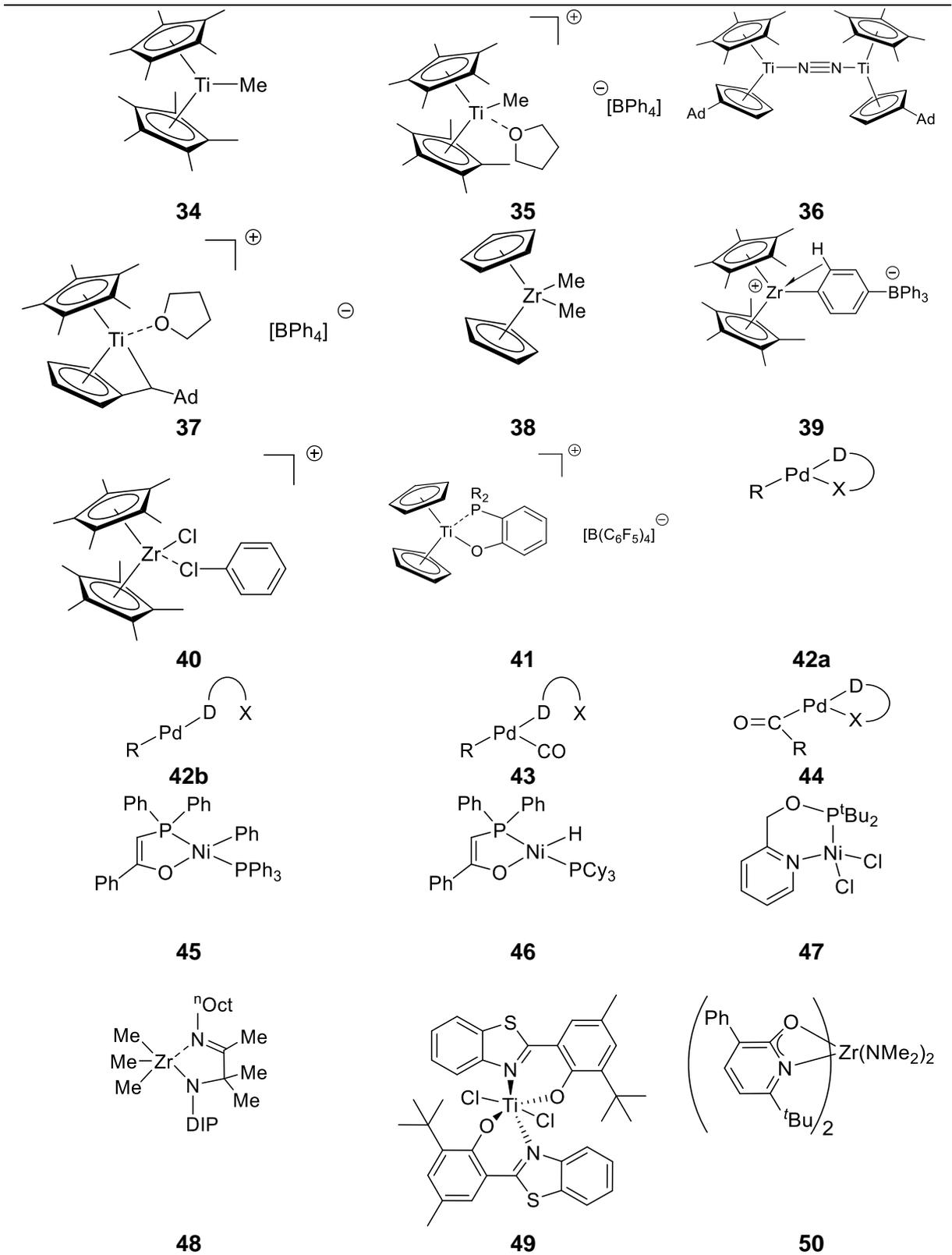
Tabelle 6.10: Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturlösung von Zr17

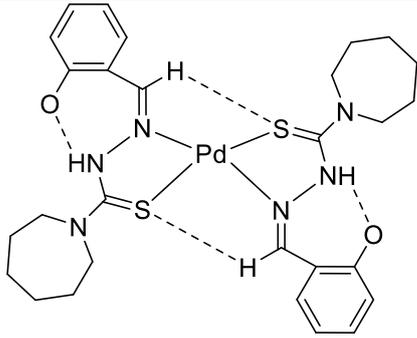
Summenformel	C ₈₁ H ₉₄ BO ₂ Zr	
Molmasse	1201.59	
Temperatur [K]	100(2)	
Kristallgröße [mm ³]	0.400 x 0.240 x 0.050	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>C</i> 2/ <i>c</i>	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 17.1473(16)	α = 90
	b = 20.781(2)	β = 93.4406(16)
	c = 36.701(4)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	13054.0(2)	
Z	8	
Berechnete Dichte [mg/m ³]	1.223	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.216	
F(000)	5128	
Gemessener θ-Bereich [°]	1.541 bis 30.034	
Anzahl der gemessenen Reflexe	197081	
Unabhängige Reflexe	19094 (R(int) = 0.0775)	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	14252	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission (max., min)	0.9997; 0.9272	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	19094 / 0 / 689	
Goodness of fit an F ²	1.029	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0970	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1067	
Restelektronendichte (max., min) [e/Å ³]	0.611; -0.511	

7. Verzeichnis der nummerierten Verbindungen





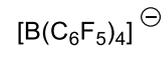




51



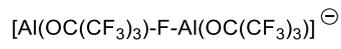
52



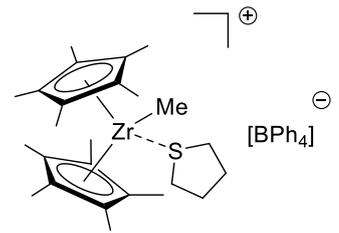
53



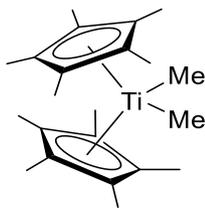
54



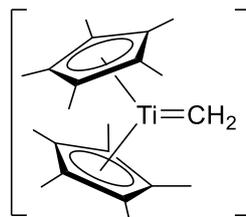
55



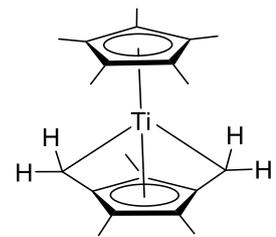
56



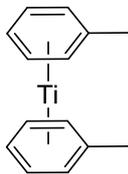
57



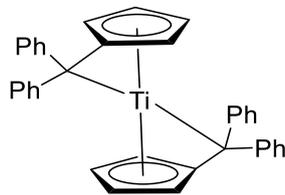
58



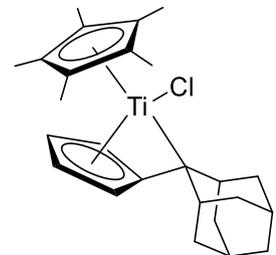
59



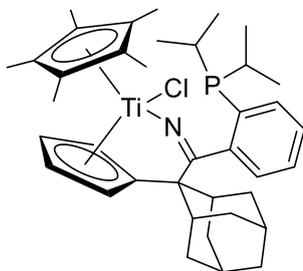
60



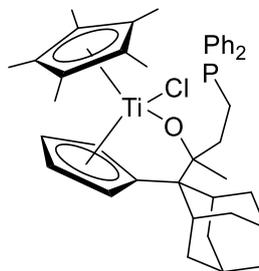
61



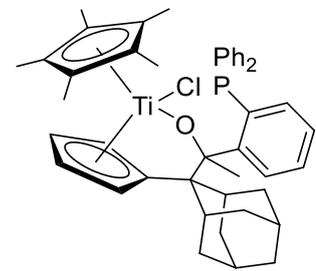
62



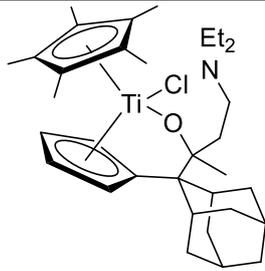
63



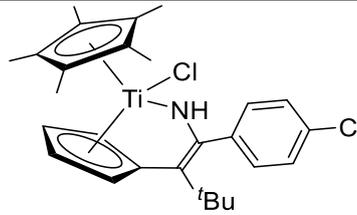
64



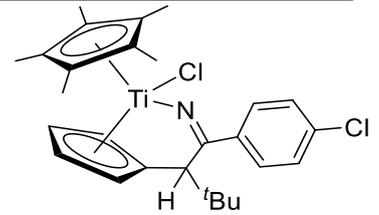
65



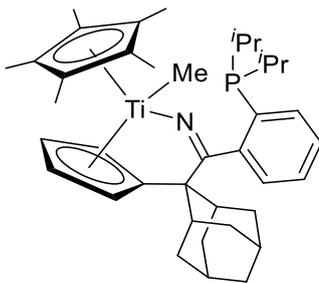
66



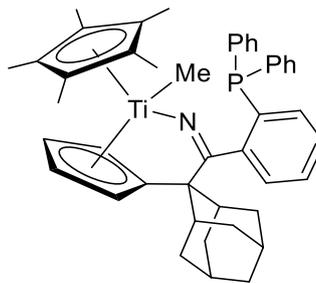
67



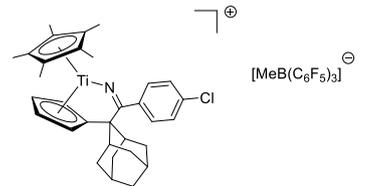
68



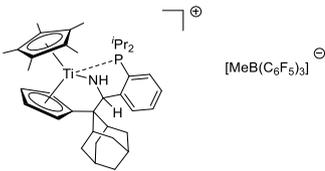
69



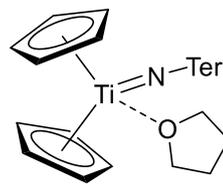
70



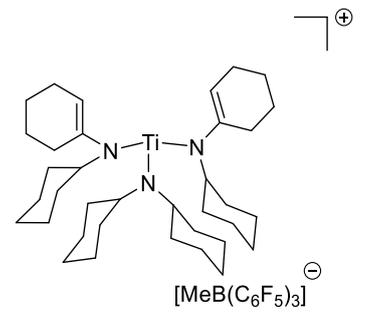
71



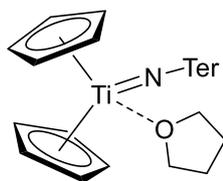
72



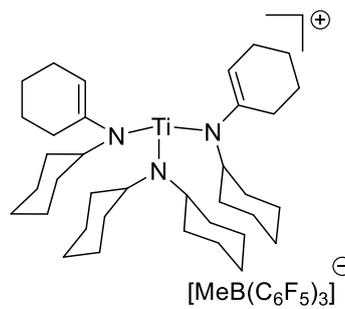
73



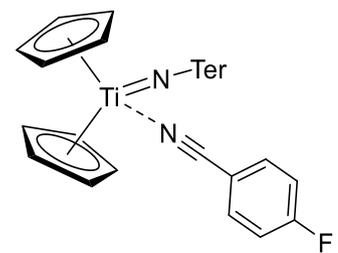
74



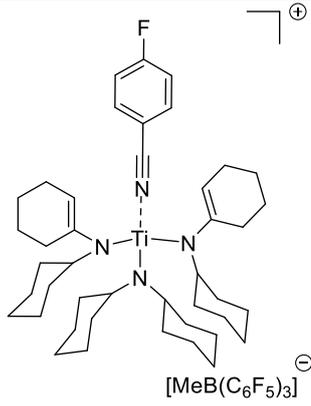
75



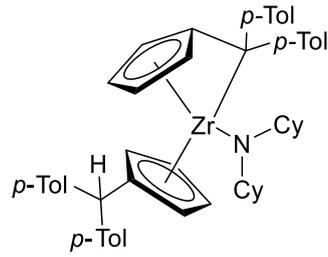
76



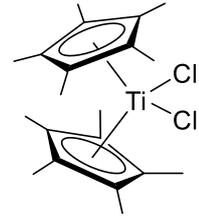
77



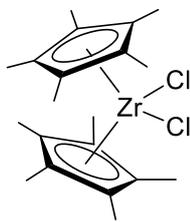
78



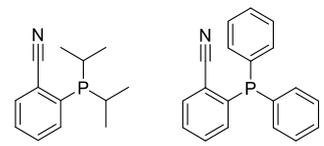
79



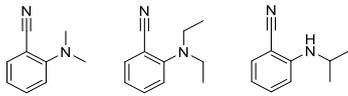
80



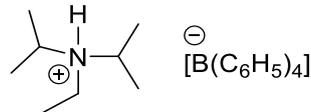
81



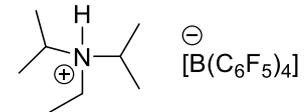
L4a und L4b



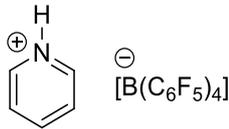
L5a, L5b und L5c



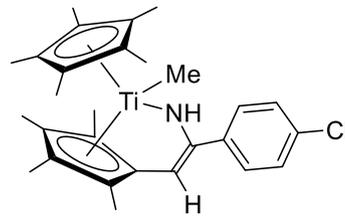
Am1



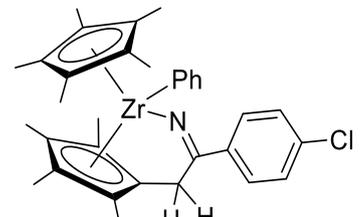
Am2



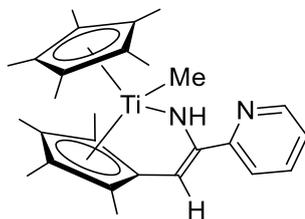
Am3



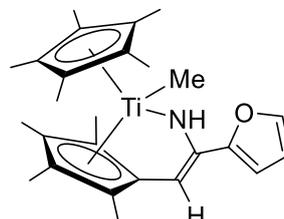
Ti1a



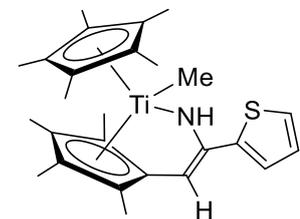
Zr1



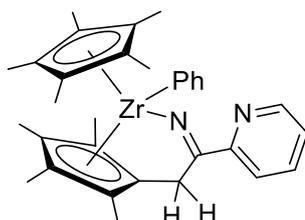
Ti2



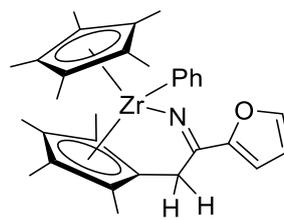
Ti3



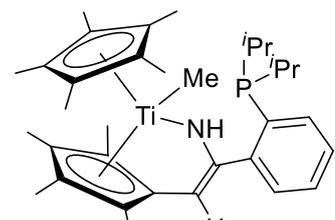
Ti4



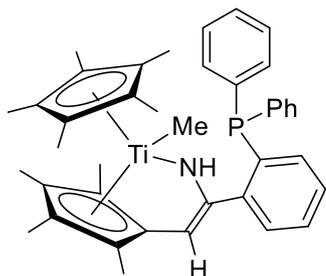
Zr2



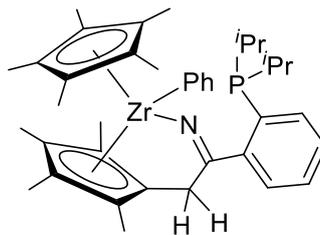
Zr3



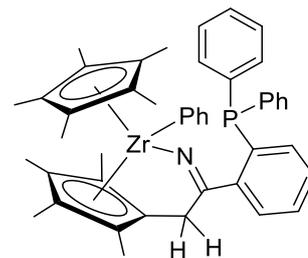
Ti5



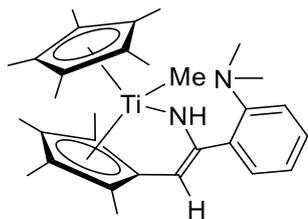
Ti6



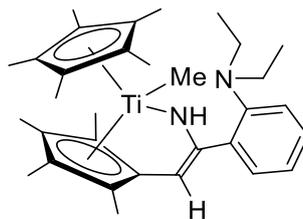
Zr5



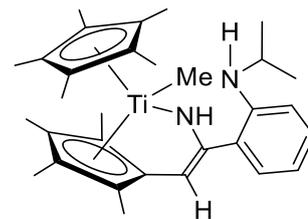
Zr6



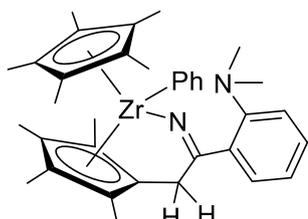
Ti7



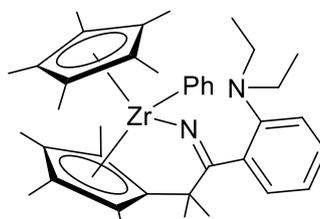
Ti8



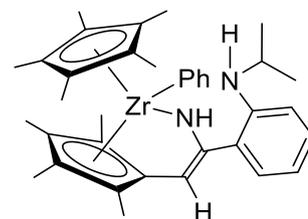
Ti9



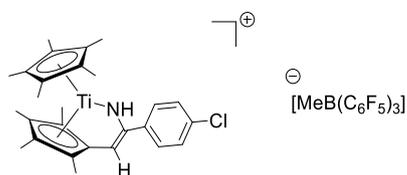
Zr7



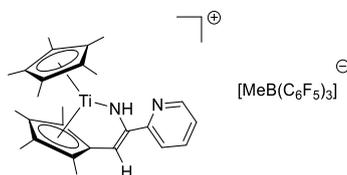
Zr8



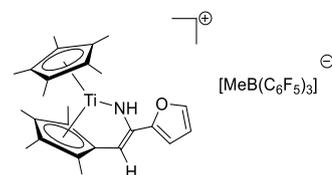
Zr9



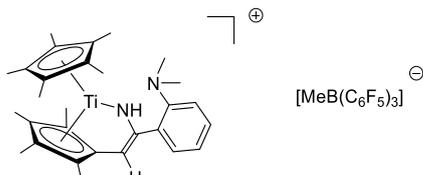
Ti10



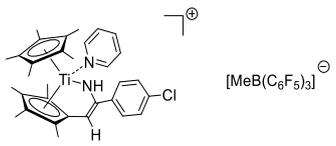
Ti11



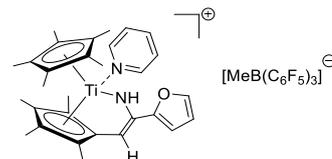
Ti12



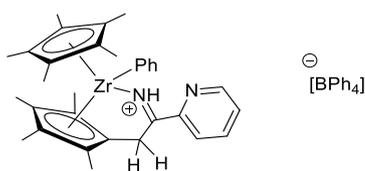
Ti15



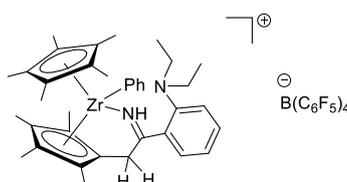
Ti18



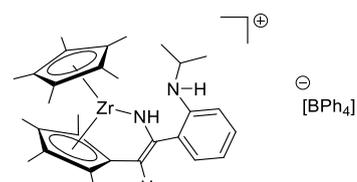
Ti19



Zr10

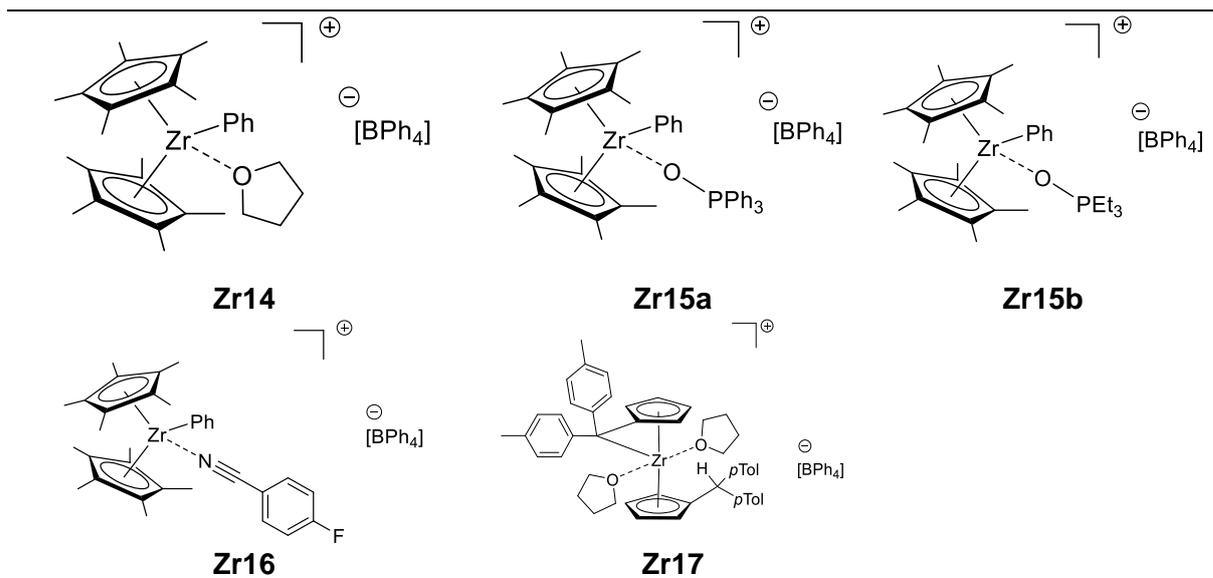


Zr12



Zr13

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen



8. Literaturverzeichnis

1. "Key Concepts in Ligand Design" in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis (Eds.: M. Stradiotto, R. J. Lundgren, *Wiley-VCH, Weinheim* **2016**, 1, 1-14.
2. D. W. Stephan, *Organometallics* **2005**, 24, 2548-2560.
3. V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* 2003, 103, 283-315.
4. V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1745-1776.
5. M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, 29, 4711-4740.
6. C. Elschenbroich, A. Salzer, *Wiley-VCH, Weinheim* **1992**, 2, 421-423.
7. G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5000-5008.
8. G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 12, 393-424.
9. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541-547.
10. R. F. Jordan, C. S. Bajgur., R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410-7411.
11. R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1718-1719.
12. E. Hollink, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, 23, 1562-1569.
13. L. Cabrera, E. Hollink, J. C. Stewart, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2005**, 24, 1091-1098.
14. M. T. Reetz, G. Mehler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3889-3890.
15. J. I. v. d. Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 363-375.
16. W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12492-12496.
17. M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics* **1983**, 2, 594-597.
18. R. Lindner, B. v. d. Bosch, M. Lutz, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, *Organometallics* **2011**, 30, 499-510.
19. H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1814-1818.
20. R. A. Collins, A. F. Russell., P. Mountford, *Appl. Petrochem. Res.* **2015**, 5, 153-171.
21. E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391-1434.
22. C. Adler, N. Frerichs, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Organometallics* **2016**, 35, 3728-3733.
23. N. Frerichs, *Dissertation Universität Oldenburg* **2021**.
24. M. Fischer, D. Barbul, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Organometallics* **2018**, 37, 1979-1991.
25. M. A. Tarselli, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 546.
26. D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Chem. Soc.* **1959**, 81, 81-86.
27. K. Clauss, H. Bestian, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 654, 8-19.
28. H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205-1221.

29. H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Müllhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143-1170.
30. P. J. Chirik, *Organometallics* **2010**, *29*, 1500-1517.
31. S.-Y. Yang, T. Ziegler, *Organometallics* **2006**, *25*, 887-900.
32. M. S. W. Chan, T. Ziegler, *Organometallics* **2000**, *19*, 5182-5189.
33. R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325-387.
34. A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8826-8829.
35. X. Xu, G. Kehr, C.G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6465-6476.
36. X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623-3625.
37. M. Bochmann, A. J. Jaggar, L. M. Wilson, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1838-1843.
38. A. Scherer, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, A. Meetsma, M. W. Bouwkamp, *Organometallics* **2009**, *28*, 6969-6974.
39. J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 8555-8561.
40. M. Bochmann, A. J. Jaggar, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, C5-C7.
41. I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066-2090.
42. G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. F. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728-2729.
43. A. D. Horton, J. H. G. Frijns, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1181-1183.
44. F. Wu, A. K. Dash, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15360-15361.
45. M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255-270.
46. P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680-699.
47. A. M. Chapman, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9067-9072.
48. M. Fischer, M. Jaugstetter, R. Schaper, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 5146-5159.
49. M. Fischer, K. Schwitalla, S. Baues, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1516-1523.
50. J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658-2666.
51. P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (13), 2516-2519.
52. W.-H. Zhang, S. W. Chien, T.S. A. Hor, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1991-2024.
53. H. Mu, L. P., D. Song, Y. Li, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12091-12137.
54. C. Zhang, H. Pan, J. Klosin, S. Tu, A. Jaganathan, P. P. Fontaine, *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 1383-1391.
55. M. Bassetti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4473-4482.
56. J. A. Bexrud, L. L. Schafer, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 361-363.
57. A.-Q. Jia, G.-X. Jin, *Dalton Trans.* **2009**, 8838-8845.
58. I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14178-14221.

59. A. Martens, P. Weis, M. C. Krummer, M. Kreuzer, A. Meierhöfer, S. C. Meier, J. Bohnenberger, H. Scherer, I. Riddlestone, I. Krossing, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7058-7068.
60. E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696-4705.
61. A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245-250.
62. J. J. W. Eshuls, Y. Y. Tan, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1992**, *11*, 362-369.
63. J. W. Pattiasina, C. E. Hissink, J. L. de Boer, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7758-7759.
64. C. McDade, J. C. Green, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, *1*, 1629-1634.
65. J. A. Bandy, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, J. C. Green, C. E. Davies, M. L. H. Green, N. J. Hazel, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2037-2049.
66. R. Beckhaus, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *376*, 467-477.
67. M. Dieckmann, G. Bockstiegel, A. Lützen, M. Friedemann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Organometallics* **2006**, *25*, 339-348.
68. M. Fischer, T. Oswald, H. Ebert, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Organometallics* **2018**, *37*, 415-421.
69. M. Manßen, S. d. Graaff, M.-F. Meyer, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Organometallics* **2018**, *37*, 4506-4514.
70. M. Manßen, N. Lauterbach, T. Worriescheck, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Organometallics* **2017**, *36*, 867-876.
71. J. Stroot, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Z. anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 755-761.
72. K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, M. Bochmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 149-152.
73. T. Janssen, R. Severin, M. Dieckmann, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, S. Doye, R. Beckhaus, *Organometallics* **2010**, *29*, 1806-1817.
74. T. Oswald, *Dissertation Universität Oldenburg* **2018**.
75. M. B. Smith, J. March, *J. Advanced Organic Chemistry, Wiley: New York* **2007**, *6*.
76. M. Manßen, C. Kahrs, I. Töben, J.-H. Bölte, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15827-15833.
77. W. A. Herrmann, M. Denk, R. W. Albach, J. Behm, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1990**, *124*, 683-689.
78. A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1-83.
79. W. J. Grigsby, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 173-180.
80. A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *Organometallics* **2000**, *19*, 2621-2624.
81. T. Torigoe, T. Ohmura, M. Suginome, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14272-14276.

82. L. E. Schock, C. P. Brock, T. J. Marks, *Organometallics* **1987**, 6, 232-241.
83. U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatshefte für Chemie* **1975**, 106 (6), 1235-1257.
84. M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, *Polymer* **1996**, 37 (20), 4629-4631.
85. M. Fischer, M. C. Wolff, E. d. Horno, M. Schmidtman, R. Beckhaus, *Organometallics* **2020**, 39, 3232-3239.
86. M. Mewald, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 9406-9414.
87. N. Burford, B. W. Royan, R. E. v. H. Spence, T. S. Cameron, A. Linden, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1521-1528.
88. R. J. Blagg, T. R. Simmons, G. R. Hatton, J. M. Courtney, E. L. Bennett, E. J. Lawrence, G. G. Wildgoose, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 6032-6043.
89. M. A. Beckett, D. S. Brassington, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 530-533.
90. S. Künzler, S. Rathjen, A. Merk, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 15123-15130.
91. J. Stroot, A. Lützen, M. Friedemann, W. Saak, R. Beckhaus, *Z. Anor. Allg. Chem.* **2002**, 628, 797-802.
92. E. Novarino, I. G. Rios, S. v. d. Veer, A. Meetsma, B. Hessen, M. W. Bouwkamp, *Organometallics* **2011**, 30, 92-99.
93. B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, 21, 727-731.
94. G. M. Sheldrick, *SADABS, Universität Göttingen, Germany* **2014**.
95. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, 71, 3-8.
96. P. Romanato, S. Duttwyler, A. Linden, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11844-11846.
97. U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 743-752.
98. N. Lauterbach, *Dissertation Universität Oldenburg* **2014**.
99. T. T. Nguyen, G. D. Kotman, K. L. Hull, *Organometallics* **2016**, 35, 1713-1725.
100. K. Mach, V. Varga, V. Hanuš, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 415, 87-95.
101. J. M. Manriquez, D. R. McAlister, E. Rosenberg, A. M. Shiller, K. L. Williamson, S. I. Chan, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 3078-3083.
102. B. Bahlmann, *Dissertation Universität Oldenburg* **2001**.
103. H. Ebert, *Dissertation Universität Oldenburg* **2014**.

Eidesstaatliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Dissertation hat weder in Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Kerstin Fitschen
Geburtstag / -ort:	11. Februar 1994 / Kiel
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Werdegang

seit 12.2018	Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Promotion, Abschlussziel: Dr. rer. nat.
10.2016 – 10.2018	Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Masterstudium, Abschluss: Master of Science
10.2013 – 09.2016	Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Bachelorstudium, Abschluss: Bachelor of Science
08.2012 – 06.2013	Freiwilliges Soziales Jahr in Southampton (Großbritannien)
02.2005 – 06.2012	Evangelisches Schulzentrum Leipzig Abschluss: Abitur

Publikationen / Konferenzbeiträge

2021	3. Oldenburger Symposium, Posterpräsentation
2019	22. Norddeutsches Doktorandenkolloquium (Oldenburg), Posterpräsentation
	M. Fischer, K. Fitschen, M. Schmidtman, R. Beckhaus, <i>Organometallics</i> 2019 , 38, 3760 - 3767
